

# 河川等の水域에 있어서 酸化還元電位値의 評價 및 그 要因에 관한 考察

(연재Ⅲ)

金甲守\*

## 6.3 Eh值, rH值의 평가척도

하천에 있어서 물 및 底泥에 대한 산화환원계 레벨과 BOD, COD 및 H<sub>2</sub>S值의 관계는<그림

7>과 같다. 또한 이것들의 값은 하천의 一時點의 레벨평가 뿐만 아니라 하천의 經時的變化에 있어서의 酸化還元性向을 추측하는 하나의 수단이 될 수 있다.

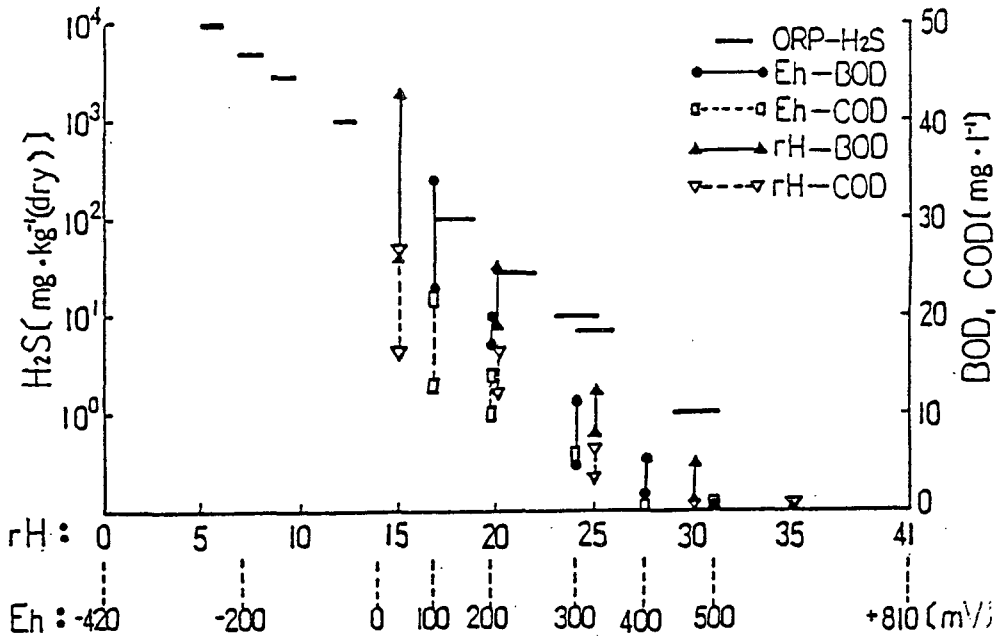


Fig. 7 ORP evaluation by BOD and COD in the river waters and H<sub>2</sub>S in the river sediments

\* 金甲守 / 工學博士, 日本 關東學院大學 大學院 修了. 日本 東洋施設(株), 日本水處理技研(株) 등에서 재직. 지금은 우리나라 「韓國建設技術研究院」의 先任研究員

## 7. 산화환원전위치에 영향을 미치는 요인

### 7.1 수온

#### (1) 실험방법

시료수는 증류수, 하천수, Glucose 용액 및 BOD用希釋水의 4종류로서, 검체량은 각각 0.4 l이다. 또 Glucose 용액의 농도는 1000 및 30,000 mg/l이다. 수온은 각 시료수에 대해서 35℃, 30℃, 25℃, 20℃, 15℃ 및 10℃로 변화시키면서 수온치가 안정된 후 pH 및 ORP 등의 측정을 행했다.

pH 및 ORP측정은 대기와 차단한 조건하에서 교반시키면서 행했다. 또 앞에서 논한 것처럼 본실험에서는 전부 포화염화은전극과 백금전극을 사용했기 때문에 각 수온에 대해서 수소전극기준전위치(Eh)를 구했다.

#### (2) 결과 및 고찰

수온과 ORP와 관계는 <표7> 및 <그림 8 및 9>와 같다. 즉, ORP는 각 시료수 다 수온이 높아짐에 따라 점점 낮아지고 있는 것을 알 수 있다. 이 경우 수온(X)와 ORP(Y)와의 관계는 <표-7> 및 <그림 8 및 9>에서 보이

는 것처럼 식(7)의 형태로 나타낼 수 있다. (a, b는 정수)

$$Y = a + bX \dots\dots\dots (7)$$

즉, <표-7>에서와 같이 수온과 Eh와의 관계에 대한 a値는 1.06~1.14이며 b値(ΔEh/ΔTemp)는 -0.005~-0.012이다. 또 수온과 rH와의 관계에 대해서도 a値는 1.05~1.08이며, b値(ΔrH/ΔTemp)는 -0.005~-0.008이다.

따라서 본실험에 사용한 시료수는 증류수로부터 하천수에 이르기까지 4종류를 사용했지만 그것들의 수온과 ORP値(Eh, rH)에 대해서는 b値가 거의 동등한 값인 것이 인정되었다.

이것은 수온이 상승되면 ORP値가 같이 높아지게 되는 Nernst식[식(8)]과는 一見 모순을 주는 결과이다. 그래서 얻어진 수온, pH 및 ORP値 등을 식(8)에 대입시켜 이론적 검토를 행했다.

$$Eh = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]} + \frac{RT}{F} \ln [H^+] \dots (8)$$

그 결과, 증류수의 Run1에 대해서 정리하면 <표-8>과 같다. 즉, 지면관계로 식의 유도

**Table. 7 Relationship between temperature and ORP in each sampling water**

$$Y = a + bX \quad X = \text{Temp} \cdot [^\circ\text{C}], \quad Y = Eh(t)/Eh(10), rH(t)/rH(10)$$

	Temp. - Eh(t)/Eh(10)			Temp. - rH(t)/rH(10)		
	a	b	r	a	b	r
1	1.062	-0.006	-0.986	1.056	-0.005	-0.995
2	1.076	-0.008	-0.992	1.071	-0.007	-0.998
3	1.139	-0.012	-0.956	1.082	-0.008	-0.982
4	1.074	-0.007	-0.976	1.054	-0.005	-0.991
5	1.052	-0.005	-0.962	1.052	-0.005	-0.976

(Note)

- |  |              |
|--|--------------|
| 1. Distilled water                     | (pH 5.9~6.8) |
| 2. Glucose 1000 (mg·l <sup>-1</sup> )  | (pH 5.3~5.7) |
| 3. River water                         | (pH 8.2~8.6) |
| 4. Dilution solution for BOD meas      | (pH 7.0~7.1) |
| 5. Glucose 30000 (mg·l <sup>-1</sup> ) | (pH 5.3~5.9) |

Table. 8 Relationship between temperature and ORP in case of change temperature in distilled water

$$C = 2.303 \cdot RT/F, A = \log([Ox]/[Red])$$

Temp. [°C]	$E_{AgCl}$ [mV]	pH	C [mV]	A	C · A [mV]	C · pH [mV]	C · A - C · pH [mV]
10	236	6.84	56.19	11.04	620.34	384.34	236.0
15	225	6.82	57.13	10.76	614.72	389.63	225.1
20	220	6.72	58.17	10.50	610.79	390.90	219.9
25	209	6.75	59.16	10.28	608.16	399.33	208.8
30	204	6.67	60.15	10.06	605.11	401.20	203.9
35	188	6.62	61.15	9.69	592.54	404.81	187.7

Table. 9 Relationship between temperature and ORP in case of change of temperature in anaerobic sludge

$$C = 2.303 \cdot RT/F, A = \log([Ox]/[Red])$$

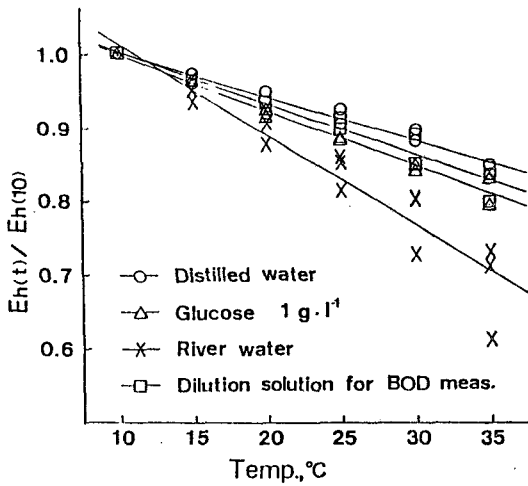
Temp. [°C]	$E_{AgCl}$ [mV]	pH	C [mV]	A	C · A [mV]	C · pH [mV]	C · A - C · pH [mV]
5	-386	7.03	55.19	0.036	1.987	387.99	-386
10	-372	6.99	56.19	0.370	20.79	392.77	-372
15	-366	6.96	57.13	0.553	31.59	397.62	-366
25	-357	6.96	59.16	0.925	54.72	411.75	-357
35	-350	6.91	61.15	1.186	72.52	422.55	-350
45	-345	6.88	63.13	1.415	89.33	434.33	-345

과정을 생략하지만 <표-8>에서 보이는 것과 같이 수온의 상승에 따라서  $\log([Ox]/[Red])$  値의 저하의 영향이 C 値 ( $2.303 \cdot RT/F$ )의 상승에 비교해 크기 때문에 결국 ORP 値는 낮아진다.

지금까지의 검토결과에서 ORP 値 ( $E_{AgCl}$ )가 대강 -150mV 이상인 수질의 경우에는 수온의 상승함에 따라 ORP 値가 감소되는 경향을 보이는 것을 알았다. 이것과는 별도로 <표-9>와

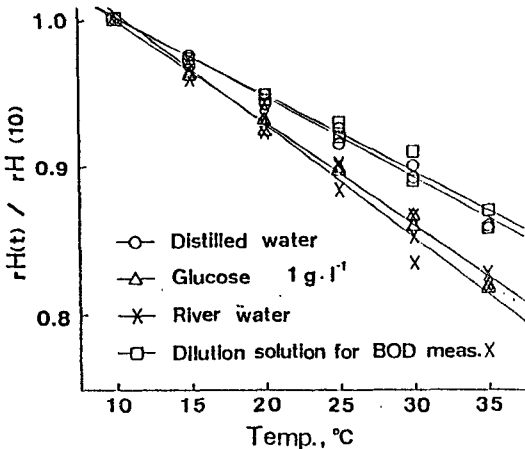
같이 완전한 혐기성상태라고 想定되어지는 환원성물질(혐기성오니)에 대해서 별도실험을 한 결과 수온의 상승에 따라서 ORP 値 ( $E_h, rH$ )가 같이 상승되는 것을 알았다.

따라서 Nernst에 있어서 ORP와 온도조건(T 値, 절대온도)과의 관계는 자연환경하에 있어서의 범위로는 상대적으로 보아 실질적으로 그렇게 크지 않고 ORP 値의 영향은 pH는 물론 오히려  $[Ox]/[Red]$  즉 그 系의 산화·환



**Fig. 8 Relationship between water temperature and Eh**

$Eh(t)$  : Eh at temperature  $t^{\circ}C$   
 $Eh(10)$  : Eh at  $10^{\circ}C$



**Fig. 9 Relationship between water temperature and rH**

$rH(t)$  : rH at temperature  $t^{\circ}C$   
 $rH(10)$  : rH at  $10^{\circ}C$

원 레벨에 좌우되는 것을 알 수 있다.

## 7.2 pH

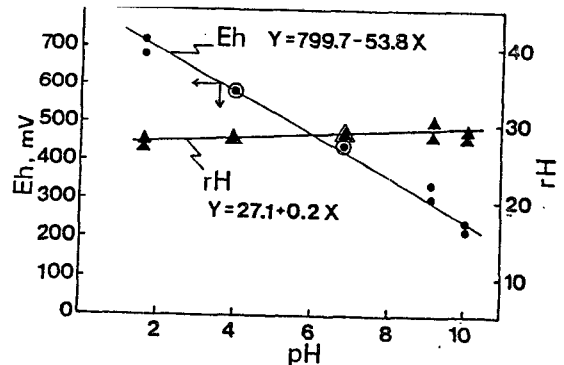
### (1) 실험방법

pH 표준액은 일본하수도협회편 : 「하수시험방법」(1974)에 의한 調製方法에 준해서 pH1.68, 9.18 및 10.02의 액을 만들고, 또 pH4.01 및 6.86 액은 시판의 표준액을 사용하여 각액에 대

해서 ORP를 측정했다. 수온은  $25^{\circ}C$ 에 행하고 측정시간은 20분으로 하고 동일시료에 대해서 2회씩 행했다.

### (2) 결과 및 고찰

pH와 ORP와의 관계는 <그림-10>과 같다.  $\Delta Eh/\Delta pH$  및  $\Delta rH/\Delta pH$ 의 이론치는  $25^{\circ}C$ 에서 전자는  $-59mV$ , 또 후자는 0이지만 실험결과  $\Delta Eh/\Delta pH = -54mV$ ,  $\Delta rH/\Delta pH = 0.2$ 이기 때문에 실험치는 이론치에 거의 흡사했다. 즉, Eh值에는 이와 같이 pH의 영향을 받기 때문에 Eh로서 표시할 때는 필히 pH를 첨가할 필요가 있다. 또 rH표시는 pH의 영향을 사실상 받지 않는다. 그러나 실제에는 각종의 유기물, 무기물을 포함한 복합된 물을 대상으로 하는 경우가 많기 때문에 일반적으로 Eh와 같이 pH를 첨가하는 것이 좋다.



**Fig. 10 Relationship between pH and ORP in pH standard solutions**

## 7.3 DO

### (1) 실험방법

시료수는 수도수, 하수처리장의 방류수, BOD용 회석수 및 하천수의 4종류로 하고 檢體量은  $0.4l$ 이다. 온도조건은  $25^{\circ}C$ 로 하기 위해서 恒溫槽에서 약 2시간에 걸쳐서 충분히 폭기시켜 둔다. 그 후  $25^{\circ}C$ 의 恒溫室에서 pH, DO, 수온 및 ORP의 측정을 행했다.

다음에 각 시료병에 질소가스를  $6[l/min]$ 의 속도로서 넣어 DO를 서서히 단계적으로 제거하면서 DO計에 의해서 DO를 읽으면서 동시에 수온, pH 및 ORP의 측정을 행했다.

또 이 DO-ORP의 관계의 재현성을 확인하기 위해서 그 위에 자연계에 있어서의 DO변화를 상징해서 前記와는 반대로 DO가 없는 물을 폭기시키면서 서서히 증가되는 DO와 ORP 등의 측정을 행했다.

(2) 결과 및 고찰

DO와 ORP와의 관계에 대한 수도수의 한 예를 나타내면 <표-10>와 같다. 이 경우의 DO(X)와 Eh 및 rH(Y)와의 관계는 [그림-11]과 같기 때문에 식(9)와 같이 나타낼 수 있다. (A, B는 정수)

$$Y = A + B \cdot \ln X \quad \dots\dots(9)$$

이 관계로부터 수도수를 포함한 대상시료수에 대해서 정리해 보면 <표-10>과 같다. 여기에서 B値는  $\Delta Eh / \Delta DO$  및  $\Delta rH / \Delta DO$ 이며, 전자의 값은 수도수, 하천수, 하수처리방류수 및 BOD用希釋水가 12~15mV로 되며, 후자의 rH의 값은 0.2~0.3 (수소압 [H<sub>2</sub>] 으로서  $10^{-0.2} \sim 10^{-0.3}$  기압)이 되는 것을 알았다. 이 경우의 상관계수(r)은 0.75 이상이다.

또한 측정에 사용된 하천수의 性狀은 DO 4.6 mg/l, SS 32 mg/l, COD 13 mg/l, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 4 mg/l이며, Cl<sup>-</sup>은 感潮水域이기 때문에 2116~8104 mg/l 이 되었다. 또 하수처리방류수의 性狀은 DO 0.4 mg/l, SS 3 mg/l, COD 8.3

**Table 10. Relationship between DO and ORP in tap water**  
Aqueous solution at 25°C

DO (mg·l <sup>-1</sup> )	Eh (mV)	pH	rH
0.4	222	8.36	24.2
1.4	226	8.35	24.4
2.5	231	8.34	24.5
3.4	237	8.32	24.7
4.3	241	8.31	24.8
6.2	251	8.28	25.1
7.4	257	8.24	25.2
8.4	261	8.17	25.2

**Table 10. Relation between DO and ORP in case of gradual DO increasing**

$$Y = A + B \cdot \ln X \quad X = DO(\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}), \quad Y = Eh(\text{mV}), \quad rH$$

ORP	Initial	DO-ORP			B(ΔEh/ΔDO, ΔrH/ΔDO)			
		A	B	r	Avg.	σ	n	
1	Eh	222~261	226~258	11.8~12.9	0.837~0.910	12.46	0.508	3
	rH	24.2~25.5	24.4~25.4	0.25~0.35	0.871~0.942	0.316	0.046	
2	Eh	220~268	223~263	14.2~14.7	0.791~0.876	14.50	0.231	3
	rH	24.2~25.9	24.2~25.9	0.14~0.34	0.835~0.930	0.223	0.082	
3	Eh	213~246	216~249	9.07~15.2	0.799~0.910	12.04	2.320	5
	rH	24.1~24.8	24.2~25.5	0.18~0.47	0.785~0.899	0.312	0.094	
4	Eh	313~441	305~429	7.02~15.8	0.793~0.947	12.74	3.473	4
	rH	25.1~29.6	25.0~29.3	0.17~0.51	0.754~0.951	0.320	0.123	

(Note)

1. Tap water (pH 6.8~7.2)
2. River water (pH 7.6~8.1)
3. Effluent of sewage treatment plant (pH 6.5~6.7)
4. Synthetic dilution solution for BOD meas. (pH 7.1~7.2)

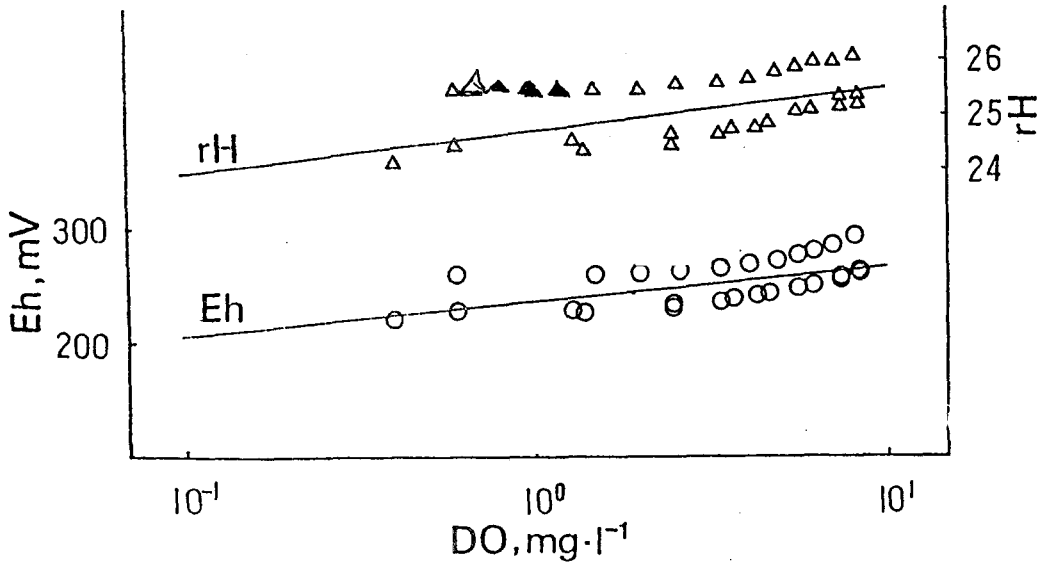


Fig. 11 Relationship between DO and ORP in case of gradual DO increasing in tap water

mg/l,  $\text{NH}_4^+$  8.6 mg/l 및  $\text{Cl}^-$  61 mg/l 이 되었다.

지금까지 서술한 내용은 DO 値의 上昇過程時에 있어서의 결과 및 고찰이지만 DO 値의 下降過程時에 있어서도 ORP 와의 관계는 거의 비슷한 경향이 얻어지고 있다. 즉, DO와 ORP 値와의 관계에 대해서 총괄하면 다음과 같다.

DO와 ORP 値와의 관계는, 이번 실험에 사용된 4 종류의 시료수에 대해서 상관성은 높고, 양자의 관계는 식(9)로서 나타낼 수 있으며 또한 이 경우의 B 値로부터  $\Delta \text{Eh} / \Delta \text{DO}$  및  $\Delta \text{rH} / \Delta \text{DO}$ 의 값을 상당히 높은 精度로서 알 수 있

었다. <표-11>

다음에 식(9)에 있어서의 DO(X)와 Eh, rH(Y)와의 관계에 대해서 Nernst 식과의 관계를 검토하면 다음과 같다.

즉, <표-11>에 있어서의 각 DO 値에 대응되는 Eh 値를 Nernst 식에 대입시켜  $\log \left( \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \right)$ 의 값을 구했다. 이 결과 수도수에 대한 DO 0.2~9 mg/l의 범위에 있어서는 12.0~13.0이 되었으며 그 외의 3시료수에 대해서도  $\log \left( \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \right)$ 의 값은 12~16이 되었다. 즉,  $[\text{Ox}] / [\text{Red}]$ 의 값은  $10^{12} \sim 10^{16}$ 이 된다. <다음호에 계속>

- 訂 正 -

Table 5 Relation between BOD, COD and ORP in the Jiju River and Miya River waters  
 $Y = A + BX$   $X = \text{Eh, rH}$   $Y = \text{BOD, COD}$

	Eh — BOD			rH — BOD		
	A	B	r	A	B	r
Jiju River	29.43	-0.06	-0.83	48.12	-1.45	-0.72
Miya River	48.43	-0.14	-0.82	95.25	-3.48	-0.72
	Eh — COD			rH — COD		
	A	B	r	A	B	r
Jiju River	17.81	-0.04	-0.78	29.80	-0.88	-0.71
Miya River	30.22	-0.08	-0.87	58.37	-2.09	-0.79

(Note): at pH 6.5~8.8

지난 8월 15일자(144호)에 게재된「기술광장」(하천등 수역에 있어서...)중 「Table-5」는 「Table-6」으로 정정합니다. 누락된 「Table-5」는 좌측과 같습니다.

- 편집자注 -