

## 서울 地域에 내린 雨水 pH 特性

李敏熙·平井英二<sup>1)</sup>·宮崎元一<sup>2)</sup>·丁子哲治<sup>3)</sup>·全浩<sup>4)</sup>

(株)三友技術團·日本北陸大學<sup>1)</sup>

日本富山工業高等專門學校<sup>3)</sup>·中國 國家環境保護局中央友好保護中心<sup>4)</sup>

## pH Characteristics of Precipitation in Seoul Area

Min-Hee Lee, Eiji, Hirai<sup>1)</sup>, Motoichi, Miyazaki<sup>2)</sup>, Tetsuri, Chahji<sup>3)</sup>, Hao, Quan<sup>4)</sup>

*SamWoo Engineering Co., LTD., Hokuriku Univ., Japan<sup>1)</sup>*

*Kanazawa Univ. Japan<sup>2)</sup>*

*Toyama National College of Technology, Japan<sup>3)</sup>*

*China-Japan Friendship Center for Environ. Protection China<sup>4)</sup>*

### Abstract

Rainwater was collected in Seoul area from January 1991 to December 1993(over 3years) and by the analysis of the chemical components contained in rainwater, investigated the components that effect on rainwater pH. Through the above studies the following conclusions were obtained.

#### 1) Method for Averaging pH

Volume weighted method is considered to be acceptable providing that precipitation is measured at the same time when the samples are taken, without precipitation data a simple averaging method should be the next choice.

2) Annual average rainwater pH was 4.98 in 1991, 4.80 in 1992, 4.67 in 1993, measurement range was 3.6-8.1.

3) In the relationship between rainwater pH and rainfall amount, rainwater pH for light rain(<15mm rainfall) was existent in the wide range(pH 4-7), but for heavy rain was corresponded to the annual average values.

4) Annual frequency of pH was Bimodal, the frequency( $< \text{pH } 5$ ) was 40% in 1991, 34% in 1992, 54% in 1993.

5) In the correlation coefficient( $\gamma$ ) between the density of the  $[H^+]$  and pH in the rain-water(over 3years),  $NO_3^-$  was excellent and the obtained results was 0.62 in 1992. Also In the correlation coefficient( $\gamma$ ) according to the pH range  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$  were 0.85, 0.68 at  $3.6 < \text{pH} < 4.0$  respectively(1992),  $Cl^-$  was 0.99(1993). At  $4.1 < \text{pH} < 4.5$ ,  $NO_3^-$ ( $\gamma=0.48$ ) in 1992,  $SO_4^{2-}$ ( $\gamma=0.54$ ),  $NO_3^-$ ( $\gamma=0.72$ ),  $Cl^-$ ( $\gamma=0.49$ ) in 1993.

6) pH values gradually increased with increase in  $Ca^{2+}/SO_4^{2-}$ .

## I. 서 론

우리나라에서 우수에 포함된 화학성분에 관한 연구는 1978년 서울 울산공업지역에 내린 우수의 산성도를 측정된 것이 처음이다(B.K. Park, 1993). 그후 1980년 서울지역에 내린 우수를 18개 지점에서 채취, 그 성분을 조사하였다(D.I. Choi, 1980). 그러나 이러한 조사는 단편적인 것으로 장기간에 걸쳐 조직적으로 이루어지지 못하였다. 이리하여 환경청(현 환경처)에서는 1983년 8월부터 표준화된 우수 수동채취기를 제작하여 서울을 비롯하여 전국에 배치해 기초적 검토를 포함하는 계통적인 우수성분을 조사하기 시작하였다(환경처, 1984). 그러나 연관을 통한 우수성분의 조사연구에 관한 논문이나 보고는 별로 없는 것 같다. 본 연구는 1991년 1월부터 1993년 12월까지(3년간) 서울지역에 내린 우수를 채취, 우수중에 포함되는 화학적 성분을 조사 검토한 결과를 이에 보고하는 바이다.

## II. 연구재료 및 연구방법

### 1. 연구재료

1991년 1월부터 1993년 12월까지 3년간

서울시 불광동 3층 옥상에 설치한 수동 우수 채취기에서 우수를 채취 pH, EC와 3종의 음이온( $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $Cl^-$ ) 및 5종의 양이온( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $NH_4^+$ ) 농도를 각각 측정된 자료를 이용하였다(I.G. Kang, 1991, 1992, 1993). 시료의 분석방법은 pH는 유리 전극법(Corning pH ion meter 150) EC는 EC meter계(CM-07), 음이온은 이온크로마토그래프법(DIONEX 2010i), 양이온은 원자흡광 광도계(IL-P51),  $NH_4^+$ 은 Indophenol 법에 의해 각각 정량하였다.

### 2. 연구방법

3년간의 우수성분의 측정값으로부터 pH와 각 성분의 값과의 상호관계를 조사, 우수 pH 변동에 영향을 미치는 기여성분을 규명코자 하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 1. pH의 평균치

우수의 정상 및 산성화의 지표로 pH가 주로 사용되어진다. 이러한 우수 pH의 평균치는 우수의 채취법과 평균치 산출방법에 의해 다르다(M.H. Lee, 1986; I.G. Kang, 1992). 이러

한 산출방법은 pH 그 자체와 또한 pH를 수소 이온농도  $[H^+]$ 로 변환하여 평균한 후 다시 pH로 변환시키는 두가지 방법이 고려된다. 그러나 우수의 pH는 강우량에 의해 변화되므로 기술한 방법에 강우량을 가중하는 방법이 있어 다음과 같은 4가지 방법이 있게 된다.

(1)  $[H^+]$ 의 가중평균

$$pH = -\log \frac{\sum 10^{-pH} \theta_i}{\sum \theta_i}$$

(2)  $[H^+]$ 의 단순평균

$$pH = -\log \frac{\sum 10^{-pH}}{N}$$

(3) pH의 가중평균

$$pH = \frac{\sum pH \theta_i}{\sum \theta_i}$$

(4) pH의 단순평균

$$pH = \frac{\sum pH}{N}$$

$\theta_i$ : 강우량(채수기의 채수조에 저수된 양)으로부터 구한 값)

N: 시료수

위 방법에 의해 계산한 월간 평균치를 표 1에 나타냈다. 표 1에서 보는 것처럼 산출방법식(3)과 (4)는 식(1)과 (2) 방법보다 높은 값을 나타내며 식(2) 방법이 최소값을 나타내고 식(4)가 가장 높은 값을 나타낸다. 즉 단순 평균보다 가중 평균쪽이 pH평균치는 낮게 나타나며  $[H^+]$ 의 평균보다 pH의 평균이 높은 값을 나타낸다. 또한 강우량에 의한 가중 평균을 하면 그 차는 적어지는 것을 알 수 있다. 이와 같은 차는 강우량과 강우시간 및 높은 pH부근의 값  $[H^+]$ 의 평균은 계산상 무시되는 경향이 있는 등에 의한 것으로 생각되어진다. 이와 같은 사실에 비추어 강수의 pH 평균치 산출방법은 일반적으로 식(1)의 방법에 의하고 있다. 만일 강수량의 재료를 얻을 수 없는 경우는 식(2)의 방법에 의한 것이 타당하다고 생각된다.

Table 1. The Result of Averaging pH Data of Rainwater from January 1991 to December 1993

Year Averaging Method Month	1991					1992					1993				
	H <sup>+</sup>		pH		Rainfall Amount (mm)	H <sup>+</sup>		pH		Rainfall Amount (mm)	H <sup>+</sup>		pH		Rainfall Amount (mm)
	(1)	(2)	(1)	(2)		(1)	(2)	(1)	(2)		(1)	(2)			
1	4.09	4.43	4.15	4.50	12.6	4.22	4.20	4.58	4.70	11.3	5.05	4.97	5.41	5.30	1.7
2	4.35	4.39	4.51	4.72	23.5	3.94	4.19	4.44	5.06	36.7	5.12	5.50	6.16	5.60	61.1
3	4.47	4.58	4.52	4.69	65	4.72	4.76	5.39	5.60	9.9	5.11	5.27	5.79	5.59	27.6
4	5.22	5.27	6.29	6.42	23.9	5.45	5.58	6.09	6.24	76.3	6.63	6.43	7.40	7.03	86
5	6.46	6.41	6.56	6.48	77	4.70	4.97	5.11	5.73	154.1	4.94	5.04	5.12	5.36	69.9
6	5.29	5.55	5.78	6.16	69.5	6.50	6.45	6.58	6.55	47.8	5.17	4.87	5.53	5.51	183.9
7	5.09	5.07	5.20	5.20	346.2	4.59	4.61	5.04	5.17	228.2	4.74	4.63	4.87	4.71	402.5
8	5.64	5.69	5.65	5.70	65.9	5.23	4.88	5.58	5.34	407.9	4.41	4.39	4.53	4.63	196.7
9	4.92	4.76	5.42	5.38	744	5.95	5.65	6.25	5.77	130.2	4.29	4.28	4.47	4.48	52.1
10	6.10	6.10	6.10	6.10	195	5.16	5.00	5.78	5.60	28.1	4.49	4.45	5.29	4.93	13.8
11	5.56	5.54	5.58	5.57	24.1	4.70	4.91	4.78	5.15	81	4.59	4.74	4.75	4.84	60.3
12	4.18	4.11	4.27	4.28	33.7	4.64	4.70	5.11	5.13	49.2	3.94	4.09	4.60	4.78	11.8
Mean	4.98	4.72	5.46	5.43	1680.4	4.80	4.70	5.45	5.50	1260.7	4.67	4.61	5.18	5.26	1167.4

(1): Volume Weighted (2): Simple

## 2. 월별 pH 평균치

식(1)의 방법에 의해 계산된 pH의 월별 평균치는 표 1에서 보는 것처럼 1991년, 1992년 다같이 강우의 pH는 겨울철에 낮고 그외는 거의 pH 5-6 정도의 범위를 나타내고 있으나 1993년에는 7월부터 12월까지 pH값이 낮고 1월에서 6월까지 pH 5-6 범위를 나타내고 있다. 연간을 통하여 평균 pH값은 1991년 4.98, 1992년 4.80, 1993년 4.67로 1993년이 낮게 관측되었다. 관측기간중에 가장 산성이 높은 강우는 1991년은 1, 2, 12월과 1992년은 1, 2월 및 1993년에는 7월부터 12월까지였으며 그 범위는 pH 3.6-4.1이었다. 또한 가장 높은 pH값이 관측된 것은 1991년 4월의 pH 7.7과 1993년 4월의 pH 8.1이었다.

이와 같이 강우 pH의 계절변동은 화석연료 사용량이 급증하는 겨울철에는 Washout에 기인하여 pH가 낮아지고 여름철에는 편서풍과 태풍 등에 의한 Rainout으로 산성을 중화시키는 물질이 대기중에 적었다는 것을 의미할 수 있다.

## 3. pH와 강우량과의 관계

그림 1에 강우 pH와 강우량과의 관계를 나타냈다. 그림에서 보는 것처럼 강우량이 적은 15mm 이하의 강우에서는 pH 4-7의 값을 나타내는 넓은 범위로 나타나고 있으나 강우량이 많은 강우에서는 pH 5.0 정도의 값을 갖는 일정한 값으로 묶어지는 경향을 보여주고 있다. 일정한 값으로 묶어지는 pH의 값은 연간 pH 평균치보다 약간 높은 값의 경향을 보여준다. 그림 2에 pH단위를 0.5간격으로 분급하여 pH 출현빈도를 전강우수에 대한 백분율로

연간 pH 출현빈도를 나타냈다. 그림에서 보는 것처럼 가장 높은 빈도에서 출현되는 pH 범위는 1991년에  $4.0 < \text{pH} < 5.0$ 와  $5.5 < \text{pH} < 6.0$ 이고 1992년에  $4.5 < \text{pH} < 5.0$ 와  $6.5 < \text{pH} < 7.0$ 이고 1993년에는  $4.5 < \text{pH} < 5.0$ 와  $5.5 < \text{pH} < 6.0$ 로 전체로서의 pH 출현빈도는 2산형(Bimodal)이었다. 미국의 NAPAP가 대상으로 하는 미국, 캐나다지역에 대한 산성우로 정의되어진 연평균 pH 5 미만인 산성우 분포는 1991년이 전체의 40%, 1992년이 34%, 1993년이 54%로 나타났다.

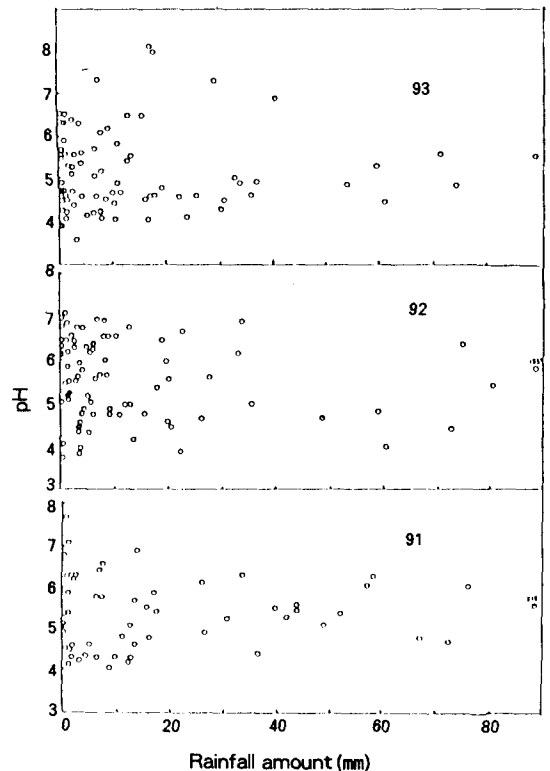


Fig 1. Relationship between the rainwater PH and rainfall amount from January 1991 to December 1993

## 4. 강수중의 수소이온 농도와 다른 성분과의 관계

가 낮아지는 원인물질을 규명하는 방법은 널리 이용되어지고 있다(Kano et al, 1983). 1991년부터 1993년까지 얻어진 자료중 pH에 영향을 미칠 수 있는  $H^+$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Ca^{2+}$  및  $NH_4^+$ 의 각 성분간의 상관관계를 표 2에 나타냈다.

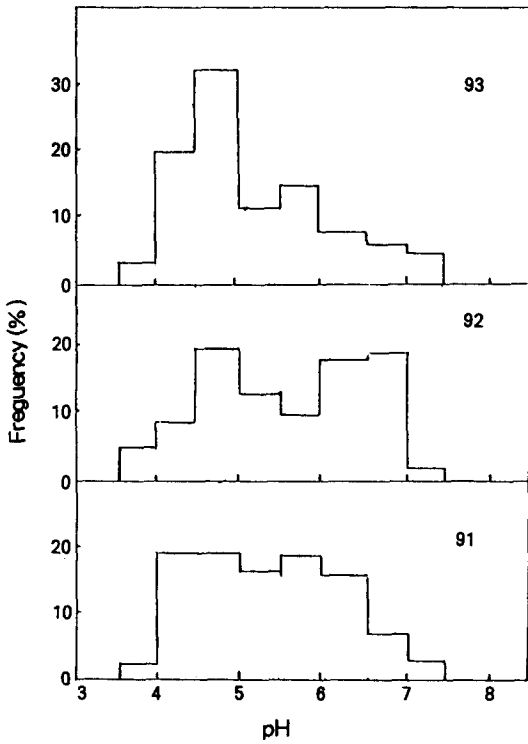


Fig 2. Frequency histograms of PH in the rainwater

표에서 보는 것처럼  $H^+$ 과  $NO_3^-$ 사이 상관관계는  $\gamma=0.62$ 로 유의수준 5%로 유의하였으나 1991년과 1992년에는  $H^+$ 과의 상관관계가 있는 성분은 나타나지 않았다. 그러나 그외 성분간에는 양호한 상관관계를 나타내 대기중 산으로 존재하는 양은 아주 적은 것으로 보여 주어 이를 명확히 하기 위하여 pH 범위별

Table 2. Correlation Coefficient of Major Chemical Composition of the Rainwater

	$H^+$	$Cl^-$	$NO_3^-$	$SO_4^{2-}$	$Ca^{2+}$	$NH_4^+$
1993	$H^+$					
	$Cl^-$	0.18				
	$NO_3^-$	-0.18	0.93			
	$SO_4^{2-}$	-0.28	0.69	0.93		
	$Ca^{2+}$	-0.33	0.31	0.87	0.95	
	$NH_4^+$	-0.20	0.87	0.98	0.91	0.83
1992	$H^+$					
	$Cl^-$	0.37				
	$NO_3^-$	0.62	0.60			
	$SO_4^{2-}$	0.48	0.50	0.61		
	$Ca^{2+}$	0.24	0.54	0.24	0.93	
	$NH_4^+$	-0.10	0.02	0.35	0.54	0.51
1991	$H^+$					
	$Cl^-$	-0.03				
	$NO_3^-$	-0.12	0.68			
	$SO_4^{2-}$	-0.03	0.86	0.69		
	$Ca^{2+}$	-0.03	0.77	0.84	0.37	
	$NH_4^+$	-0.18	0.84	0.84	0.75	0.79

$H^+$ 과 음이온 성분간의 상관관계를 표 3에 나타냈다. 표에서 보는 것처럼 pH범위별 상관계수( $\gamma$ )는 1992년  $SO_4^{2-}$ 와  $NO_3^-$ 은 각각 0.85와 0.68이었고 1993년에는  $Cl^-$ 과의  $\gamma$ 가 0.99로 각각 강산성에 기여함을 알 수 있다. 또한  $4.1 < pH < 4.5$ 에서는 1992년에는  $NO_3^-$ 과의  $\gamma$ 가 0.48이고 1993년에는  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $Cl^-$ 과의  $\gamma$ 가 각각 0.54, 0.72, 0.49로 pH 저하에 기여하고 있다. 1991년의 강우의 산성화의 원인물질은 불명하나  $H^+$ 농도가 낮아짐에 따라  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $Cl^-$ 과의 상관관계는 1991년, 1993년 다같이 역상관성을 나타냈다. 이와 같이 어떤 시료는  $Cl^-$ 과  $NO_3^-$  농도가 pH값을 낮게 하는 요인으로 나타난다. 그렇지만 전체적으로는  $SO_4^{2-}$  농도는  $Cl^-$ 이나  $NO_3^-$

Table 3. Correlation Coefficients a Relationship between Various pH and Anions in Rainwater

Anions Range of pH	Year				1991				1992				1993			
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	N	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	N	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	N				
3.6 < pH < 4.0	—	—	—	2	0.85	0.68	-0.24	5	0.29	-0.10	0.99	4				
4.1 < pH < 4.5	-0.02	-0.09	-0.11	12	0.26	0.48	-0.03	8	0.54	0.72	0.49	16				
4.6 < pH < 5.0	0.32	0.35	0.43	10	0.30	0.10	0.02	17	0.13	0.34	0.07	23				
5.1 < pH < 5.5	-0.17	0.58	0.13	12	0.38	0.19	-0.12	11	-0.15	-0.29	-0.01	10				
5.6 < pH < 6.0	-0.47	-0.32	-0.23	7	0.24	-0.22	0.11	8	-0.65	-0.64	-0.54	10				
6.1 < pH < 6.5	-0.67	-0.56	-0.53	9	-0.10	-0.19	-0.26	17	-0.01	-0.11	-0.02	9				
6.6 < pH	0.75	0.60	-0.28	6	-0.08	-0.06	0.05	12	0.05	0.83	0.98	6				

농도보다 많은 양의 농도가 존재하며 또한 H<sup>+</sup> 농도보다 높다. 이와 같은 사실은 H<sup>+</sup>이 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 과 충분히 결합하여 존재할 수 있음을 시사한다. 그러므로 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>은 Cl<sup>-</sup>이나 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>보다 산성화에 대한 기여가 큰 것으로 보인다. 1991년의 강우의 산성화의 원인물질은 불명하나 H<sup>+</sup>농도가 낮아짐에 따라 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>과 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 및 Cl<sup>-</sup>과의 상관관계는 1991년, 1993년 다 같이 역상관성으로 나타났다. 이와 같이 강우의 pH가 높아지는 경우는 강우중의 암모늄염 [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>]과 중성염(NaCl, CaSO<sub>4</sub>, CaCO<sub>3</sub>) 등에 의해 결정된다(Matsumoto et al, 1985)고 보고하고 있어 그림 3에 강우중의 황산이온농도에 대한 금속농도비를 그 시료의 pH에 대하여 나타냈다. 그림에서 보는 것처럼 Mg, Na, K은 pH값에 관계없이 거의 일정치를 나타내고 있으나 Ca은 pH값이 거의 6을 넘는 범위에서는 pH값이 높아질수록 황산이온농도에 대한 칼슘이온농도비가 높아지는 경향이 있다. 이와 같은 사실로 칼슘이온이 pH값을 높이는데 기여한다는 것을 알 수 있다. 칼슘염은 CaCO<sub>3</sub>, CaSO<sub>4</sub>, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 등이 고려되나 pH값에 직접 영향을 미치는 것은 CaCO<sub>3</sub>으로 강우중에서 다음과 같은 해리반응에 의해 pH값을 높이는데 기여하나 CaSO<sub>4</sub>이나 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>은 중성염으로 pH값에는 영향을 미치지 않는다.

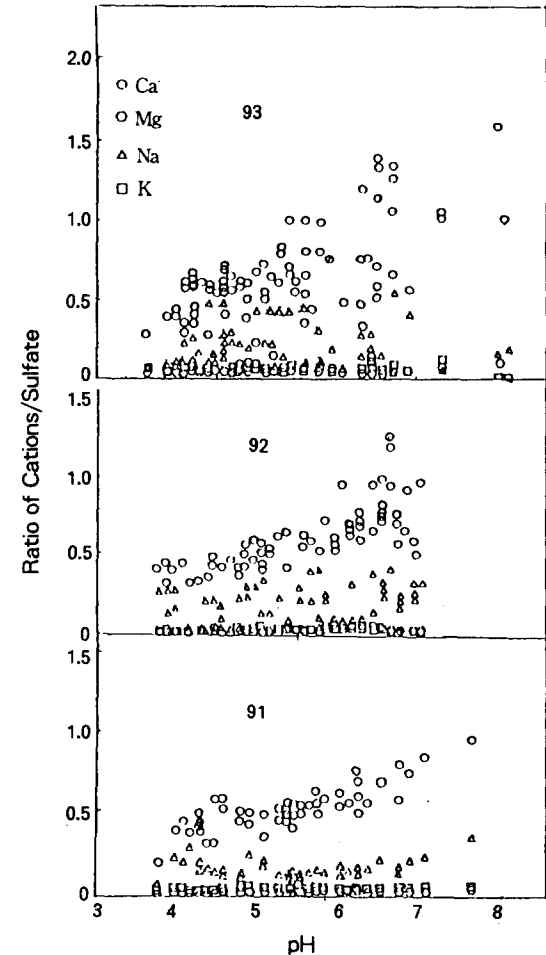
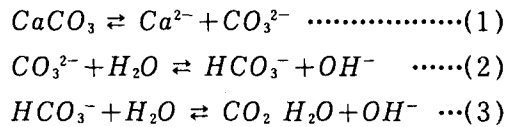


Fig 3. Relationship between PH abd ratio of Cations/Sulfate in the rainwater from to 1993

#### IV. 결 론

1991년 1월부터 1993년 12월까지(3년간) 서울지역에 내린 우수를 채취, 우수중에 포함하는 화학성분을 분석, 우수 pH에 영향을 미치는 성분에 대하여 검토하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) pH의 평균치 산출방법은  $[H^+]$ 의 기중 평균 방법이 좋고 이때 강우량을 측정해야 한다. 만일 강우량 측정치가 없을 때는  $[H^+]$ 의 단순평균 방법이 좋다.

2) 연간 우수 pH 평균치는 1991년 4.98, 1992년 4.80, 1993년 4.67이었고 측정범위는 3.6-8.1이었다.

3) 우수의 pH와 강우량과의 관계에서는 강우량 15mm 이하의 우수 pH는 4-7의 넓은 범위로 나타나나, 강우량이 많은 강우의 pH 값은 연평균치에 가까운 값으로 묶어진다.

4) 연간을 통한 pH 분포는 Bimodal로 pH 5 이하의 분포는 1991년이 전체의 40%, 1992년이 34%, 1993년이 54%였다.

5) 3년간 우수중  $H^+$  농도와의 상관계수( $\gamma$ )는  $NO_3^-$ 이 0.62(1992)로 가장 양호하였다. 또한 pH 범위별 상관계수( $\gamma$ )는  $3.6 < pH < 4.0$ 에서 1992년에  $SO_4^{2-}$ 과  $NO_3^-$ 이 각각 0.85와 0.68이었다. 또한 1993년에는  $Cl^-$ 이 0.99였다.  $1.4 < pH < 4.5$ 에서는 1992년에  $NO_3^-$ 이  $\gamma=0.48$ , 1993년에는  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,

$Cl^-$ 이 각각  $\gamma=0.54$ ,  $\gamma=0.72$ ,  $\gamma=0.49$ 였다.

6)  $Ca^{2+}/SO_4^{2-}$ (당량농도) 비가 커지면 pH값이 증가하는 경향이 있다.

#### 참고문헌

1. B.K.Park : A Study on Acid Rain in the Special Area of Korea Environmental Research Abstracts Vol 1, pp.100(1983).
2. D.I.Choi, E.J.Han : A Study on Analysis of the Air Pollution in Precipitation. The Report of NEPI Vol 1,2, pp.59-61 (1980).
3. M.H.Lee, E.J.Han, et al : Statistical Analysis of Ion Components in Rainwater Journal K.A.P.R.A Vol 2, No 1 pp.41-54 (1986).
4. I.G.Kang, E.J.Han, et al : A Study on the Assessment of Damage by Air Pollutants and Acid Rain( I, II, III ). The Report of NIER(1991), (1992), (1993)
5. K.Sekiguchi, K.Kano, et al : Acid Rain (pH 2.86) in Maebashi J. Japan Soc. Air Pollut. 18.1 pp.1-7(1983).
6. M.Matsumoto, T. Itano : Statistical Analysis of Ion Components in Rainwater. J. Japan Soc. Air Pollut. 20.(1) pp.12-22 (1985).