

서울지역 산성강우 현상 및 강수시료의 음이온에 관한 조사

환경조사과

조석주 · 최윤섭 · 임재영 · 김광진 · 신재영

Studies on the Characteristic of pH and Anion of Acid Rain in Seoul Aera

Division of Environmental Research

Seog-Ju Cho, Yun-Sup Choi, Jae-Young Lim
Kwang-Jing Kim and Jai-Young Shin

= Abstracts =

To investigate characteristics of rain in Seoul area in 1995, pH and anion (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^-) were analyzed.

The results were as follows.

1. The annual average of pH in rain was 5.35 and monthly differences were showed high in May (6.1) and low in July (4.8), Aug. (4.9) and Nov. (4.9).
2. The seasonal variations of pH in rain were spring > winter > fall > summer.
3. The range of pH value in rain were largely from 4.6 to 5.5 and the percent of below 5.6, standard for acid rain, was 73.7%.
4. The annual average of Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} were 7.057, 3.800, 8.830 mg/l respectively. The ratio of NO_3^- to SO_4^{2-} were 0.4 in spring and winter, 0.5 in summer and fall.

서 론

인구의 증가와 산업발전에 따라 각종 자원과 에너지 사용량의 증가로 대기 중에 방출된 황산화물과 질소산화물 등의 영향으로 생성된 산성우는 국지오염을 벗어난 지역간, 국가간의 환경문제가 되고 있다.

산성우는 대기 중의 이산화탄소와 평형을 이룬 순수의 pH 5.6 보다 낮은 강수라 정의하지만 연구자 마다 다소 차이가 있다.

1960년대에는 습성 대기오염이라는 용어가 널리 사용되었고 최근에는 산성우, 산성침착, 산성강하물 등도 일

부 사용이 확대되고 있으며 이는 Acid rain, Acid deposition, Acidic deposition 등을 번역한 것으로 볼 수 있고 강수는 강우(비), 강설(눈), 우박 등을 포함하게 된다.¹⁾

산성우에 관한 연구는 1950년대에 스칸디나비아 반도에서 pH 3.5의 우수가 관측된 이래 산성우의 관심도가 높아지게 되었다.²⁾

그 후 자연생태계 및 농작물 생육에의 영향, 예측모델의 개발, Risk Assessment & Management Model 개발, 생성기전에 대한 모델개발과 원인규명 및 대책을 중심으로 진행되고 있으며,³⁾ 국내에서는 인공산성우에 대한 조경수목의 내성비교⁴⁾와 산성우의 성분분석⁵⁾과 성

분간 통계적 특성,⁶⁾ 강우산도에 대한 모델개발,⁷⁾ 원인물질 규명⁷⁾ 등에 관한 연구가 이루어지고 있다.

본 연구원에서는 1986년 부터 서울시 5개지역에 산성우 자동측정기를 설치하여 산성우 실태를 파악하여 왔으며 또한 강우중의 이온성분분석을 매년 원보를 통하여 발표하여 왔다.

본 연구는 1995년 1월 부터 12월 까지 서울 5개 지역의 강우에 대한 전기전도도, 강우량, pH를 월별, 계절별에 따른 변화 추이를 조사하고 이온성분(음이온)의 분석을 통하여 산성비에 대한 특성을 파악하고자 한다.

조 사 방 법

1. 측정지점 및 강수채취지점

1995년 서울시내 5개 지점에서 1년간의 전강우를 대상으로 하였으며 대상지점은 표 1과 같으며, 주거지역, 공업지역, 녹지지역 등으로 구분하였다.

Table 1. Sample Site.

Sample Site	Area	Distance from the Kwangwhamoon
Hannamdong	Residential	3.9 km
Yangjaedong	Residential	6.5 km
Ssangmundong	Residential	10.5 km
Kurodong	Industrial	12.5 km
Bangidong	Greenbelt	14.0 km

2. 조사기간 및 분석방법

1995년 1월 부터 12월까지 서울지역에 내린 강우를 대상으로 pH, 전도도, 강우량을 자동측정기 (Acid Rain Monitor : OGASAWARA, R-1600P형)를 이용하여 자동분석하였으며 매 1 mm 단위마다 측정된 후 분취된 강우를 실험실로 운반하여 Ion Chromatograph (Dionex 4000i)로 음이온을 분석하였다 (pH, 전도도, 강우량의 측정방법은 1986년 본 연구원 소보 참조, IC분석조건 및 Standard Solution 농도 조건은 1994년 본 연구원보 참조).

결과 및 고찰

1. 월별 pH변화

그림 1에 나타난 바와 같이 측정기간 중의 pH는 평균 5.36으로 산성우로 정의되는 5.6보다 낮게 나타났으며

월별 pH는 5월 및 12월이 6.3, 6.1로 가장 높게 나타났으며 7월, 8월, 11월이 각각 4.8, 4.9, 4.8로 가장 낮게 나타났다. 이는 예년의 6, 7월이 높고 11, 12월이 낮았던 특성이 12월에 6.1의 높은 pH로 인하여 다른 특성을 보였다. 또한 예년평균 5.15 보다 높은 수치를 나타냈으며 전반적으로 산성우가 중성에 가까워지고 있음을 알 수 있다.

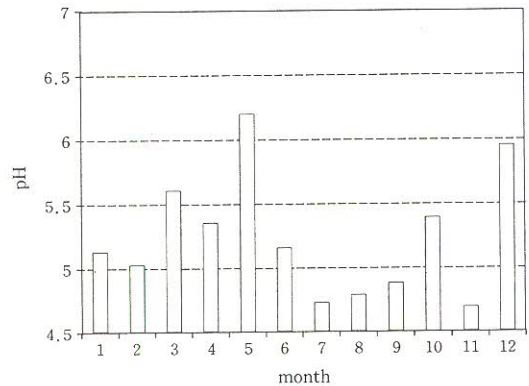


Fig. 1. Monthly average of pH in 1995.

외국의 경우는 1988년에 일본 동경에서 관측된 4.8 ~ 5.0 (JEA, 1990) 보다 높고 중국 북경의 6.74 (D. Zhao, 1988) 보다는 낮은 값을 보였다. 이는 지구상의 바탕지역에서 관측된 pH의 강수가 5.0임을 고려한다면 (Galloway, J.N. etc, 1982) 매우 높은 값을 알 수 있다. 계절별 pH는 봄, 5.83 > 겨울, 5.47 > 가을, 5.10 > 여름, 5.00으로 나타났으며 예년의 계절별 특성인 여름 > 봄 > 가을, 겨울순 보다는 특이한 양상을 보였다. 구 등⁷⁾이 조사한 대전지역은 봄 > 여름 > 겨울 > 가을과 소백산⁸⁾은 여름 > 겨울 > 봄 > 가을 순으로 대체로 여름이 높은 pH를 나타냈으나 서울지역에선 여름이 가장 낮은 수치를 나타냈다. 보통 여름철의 강우량이 6, 7, 8월에 년강우량의 70% 이상이 내려 Wash out 현상에 의해 pH가 높은 것으로 사료되나 서울지역의 여름 pH가 다른 계절에 낮아진 원인은 산성침착물에 의해 기인한 것으로 사료된다. 또한 봄철의 pH가 5.83로 높은 것은 적은 강우강도와 중국에 의한 황사현상시 산성침착물을 중화시키는 양이온(NH₄⁺, Ca⁺⁺, Mg⁺⁺ 등)에 의해 중성염 등으로 변화됨에 기인할 것이다. 실제로 이 등¹¹⁾에 의해 서울지역의 NH₄⁺이온, Ca⁺⁺이온농도가 북미나 유럽에 비하여 매우 높은 것으로 보고 되었다.

표 2에 초우인 경우보다 3 mm에서 pH가 낮게 나타난 것은 예년과 비슷한 양상이며 초우는 양이온 성분이 높은 것을 의미하며 중우(3 mm)가 가장 낮은 pH를 나타낸 것은 상대적으로 음이온 농도가 많이 포함되었음을 의미한다. 후속우는 점차 pH가 상승하며 이는 건성침착물 중 양이온 성분이 점차 용해되는 과정에서 기인한 것으로 보인다.

Table 2. Variation of pH, EC value in early and succeeding rain.

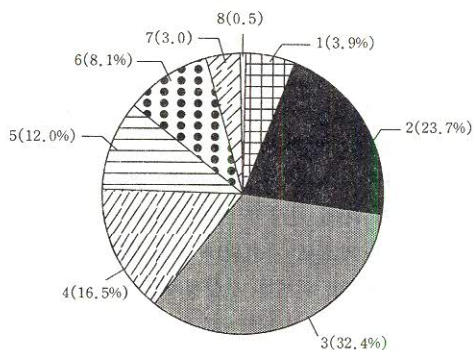
		pH	EC
Early rain water	1 mm	5.4	33
	2 mm	5.3	23
	3 mm	5.0	20
	4 mm	5.1	17
	5 mm	5.3	17
Succeeding water	6 mm	5.2	18

Table 3. Seasonal variation of pH in rain water.

	pH	EC
spring	5.8	16
summer	5.0	20
fall	5.1	20
winter	5.5	19

2. 계급별 pH출현율

계급별 pH출현율은 그림 2와 같이 pH 4.6~5.5 사



1. pH 3.6~4.0 2. pH 4.1~4.5 3. pH 4.6~5.0
 4. pH 5.1~5.5 5. pH 5.6~6.0 6. pH 6.1~6.5
 7. pH 6.6~7.0 8. pH 7.1~

Fig. 2. The rate of pH value in rain water.

이가 전체 강수 중 56.6%를 점유하고 있으며 pH 5.6이하의 산성우는 년강우중 73.7%로 대부분의 강우가 산성우인 것으로 나타났다. 그러나 예년의 pH 출현율에서 pH 5.6 이하인 산성강우는 71.4%로 예년에 비해 약간 높아진 양상을 보였다. 또한 전체적 pH 출현율에서도 예년에 비해 약간씩 상승된 것으로 나타났다.

3. 강우의 연간 변동

본 연구원에서 1987부터 1995년 까지 서울 5개 지역의 산성우를 단순 평균치로 환산하여 연간 pH의 변화를 보면 그림 3과 같이 1989년의 pH 4.5 이후로 점점 pH가 상승하고 있다. 이는 산성물질을 중화시켜 중성염을 만드는 알칼리성 물질의 증가로 볼 수 있으며 또한 청정 연료의 사용으로 아황산 가스 등의 농도감소에 기인한 것으로 볼 수 있다.

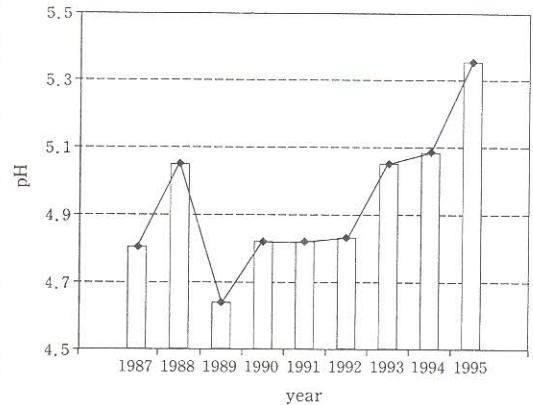


Fig. 3. The variation of pH annual average from '87 to '95 in Seoul.

4. 강우중 음이온에 대한 고찰

Table 4에 나타난 바와 같이 Cl⁻의 연평균치는 7.057 mg/l이고 1월, 2월, 8월, 10월~12월은 연평균치보다 높게 나타났으며 특히 11월에 10.549 mg/l로 가장 높은 농도를 보였으며 5월에 4.519 mg/l로 년중 가장 낮은 농도를 나타냈다. NO₃⁻의 연평균은 3.800 mg/l이며 대체로 고른 분포의 농도를 나타냈으며 11월에 5.279mg/l로 가장 높고 4월에 2.186 mg/l로 가장 낮은 농도를 보였다.

SO₄²⁻는 연평균이 8.830 mg/l로 1월에 13.214 mg/l로 가장 높고 여름철인 6월에 4.119 mg/l로 가장 낮게

나타났다. 서울지역 강수의 산성도에 가장 크게 기여한 SO_4^{2-} 이온과 NO_3^- 이온에서 NO_3^- 은 계절적 변동폭이 적지만 SO_4^{2-} 는 계절적 변동폭이 다소 크게 나타났으며 SO_4^{2-} 이온의 계절적 변동폭이 큰 원인은 겨울철의 난방 연료 사용에 기인한 것으로 볼 수 있고 NO_3^- 이온의 변동폭이 적은 이유는 NO_3^- 을 배출하는 오염원이 주로 이동

오염원으로 계절적으로 일정함에 기인한다. NO_3^- 와 SO_4^{2-} 비 (N/S비)는 봄 0.4, 여름, 0.5, 가을 0.5, 겨울 0.4로 여름과 가을이 봄과 겨울보다는 높았다. 이는 계절적 변동과 같은 요인에 기인 하지만 또다른 요인으로 여름에는 남동풍이 불어 상대적으로 NO_3^- 의 비중이 큰 일본으로부터의 대기유입이 강하고 겨울에는 북서풍이 불어 상대적으로 SO_4^{2-} 가 지배적인 중국 대기의 유입이 활발한 때문으로 해석할 수 있다. 또한 음이온은 NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- 의 농도가 전체 음이온의 백분율 중 19.3%, 44.9%, 35.9%로 나타나 예년의 18.4%, 42.5%, 39%와 유사한 경향을 보였으며 이는 황산화물이 질소산화물보다 경우에 더 큰 영향을 주고 있음을 알 수 있다.

Table 4. Monthly data of pH and anion concentration in 1995.

Month	pH	Cl^- (mg/l)	NO_3^- (mg/l)	SO_4^{2-} (mg/l)
1	5.20	9.511	4.911	13.214
2	5.14	7.327	3.586	10.502
3	5.72	4.563	3.018	7.514
4	5.44	5.298	2.186	6.509
5	6.34	4.519	2.389	5.918
6	5.26	6.872	3.327	4.119
7	4.83	5.185	4.715	8.328
8	4.90	8.210	3.024	11.402
9	5.00	5.383	4.110	8.925
10	5.50	8.147	5.120	8.841
11	4.78	10.549	5.279	12.078
12	6.08	9.119	3.932	8.611
Average	5.35	7.057	3.800	8.830

Table 5. Matrix of correlation coefficients for each item.

	pH	EC	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}
pH	1.0000				
EC	-0.0901**	1.0000			
Cl^-	0.0089	0.2012**	1.0000		
NO_3^-	-0.1491**	0.3540**	0.3108**	1.0000	
SO_4^{2-}	-0.0572	0.2047**	0.3714**	0.5154**	1.0000

: $p < 0.1$, *: $p < 0.01$

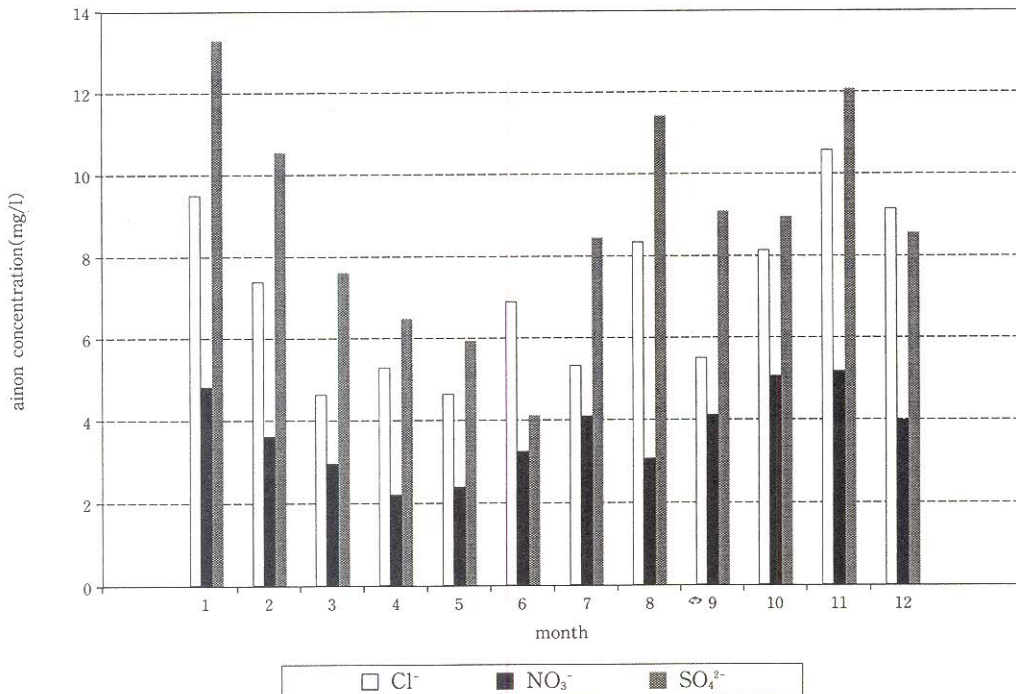


Fig. 4. Monthly mean variation of anion concentration.

Table 5에 나타난 바와 같이 pH, 전기전도도(EC)와 음이온간의 상관성은 전반적으로 높게 나타났으며 pH와 EC, NO_3^- , SO_4^{2-} 사이에 음의 상관관계를 나타내 황산이온, 질산이온, 전기전도도가 높을수록 pH는 산성에 가깝다는 것을 알 수 있다. 또한 음이온과 전기전도도는 유의한 양의 관계를 나타내 이들 물질이 많을수록 전기전도도가 높아지는 것을 알 수 있으며 음이온간에는 양의 높은 상관성을 나타냈다.

결 론

서울지역의 강우의 특성을 파악하기 위하여 1995년도에 내린 강우를 한남, 양재, 구로, 방이, 쌍문측정소에서 자동으로 pH를 분석하고 1mm마다 분취한 955개의 강우시료를 분석(SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^-)하였으며 월별, 계절별, 연도별, pH와 음이온간의 상관성을 살펴보았다.

1. 월간 pH는 5월 및 12월이 각각 6.3, 6.1로 가장 높게 나타났으며 7월, 8월, 11월이 각각 4.8, 4.9, 4.8로 가장 낮게 나타났으며 연평균 pH는 5.35로 상당히 높은 수치를 나타냈다.
2. 계절별 pH변화는 봄 5.83 > 겨울 5.47 > 가을 5.10 > 여름 5.00 순으로 나타났으며 예년의 여름 5.5 > 봄 5.2 > 가을, 겨울 4.8 보다는 높게 나타났다.
3. 계급별 pH출현율은 pH 4.6~5.5 사이가 전체 강수중 56.6%로 가장 높은 출현율을 보였으며 산성우라 정의되는 pH 5.6 이하의 출현율은 73.7%로 대부분의 강우가 산성우라 할 수 있다.
4. 연간 pH변화는 1989년 pH 4.61 이후로 점차 상승하고 있으며 1995년에는 pH 5.35로 산성우의 의미를 나타내는 5.6에 근접하고 있다. 이는 산성 물질을 중화시켜 중성염을 만드는 알카리성 물질의 증가로 볼 수 있으며 또한 청정연료의 사용으로 아황산가스 등의 농도감소에 기인한 것으로 볼 수 있다.

5. Cl^- 의 연평균치는 7.057 mg/l, NO_3^- 는 3.800 mg/l, SO_4^{2-} 는 8.830 mg/l로 나타났으며 NO_3^- 와 SO_4^{2-} 의 비(N/S비)는 봄 0.4, 여름 0.5, 가을 0.5, 겨울 0.4로 NO_3^- 의 주요 오염원인 자동차 운행 등의 계절적 변동은 적으나 SO_4^{2-} 의 주요 오염원인 난방연료의 사용이 많은 겨울, 봄에 낮게 나타났다.
6. pH와 전기전도도(EC), NO_3^- , SO_4^{2-} 은 음의 상관성을 나타냈으며 EC와 음이온간에는 모두 양의 유의한 상관성을 나타냈다.

참 고 문 헌

1. 대기환경연구회 : 대기오염개론 동화기술, p.244(1995).
2. Edward Kaplan, *et al.*, : Environmental Science & Technology, 15(5):539(1981).
3. Cooper. H.H. & J.A. Lopez : Chemical Composition of Acid Precipitation in Central Texas. WASP, 6(1976).
4. 정용문 : 인공산성우에 대한 조경수목의 내성비교, 한국대기보전학회지, 7(3):208(1991).
5. 이민희 : 황사현상시 강우의 화학적 특성에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 5(2):1(1989).
6. 김익수, 최윤섭, 최종욱, 임귀철, 이길화, 김홍주, 김민영, 이규남 : 강우시료의 이온평형에 관한 연구, 서울시 보건환경연구원보, 30:207(1994).
7. 구자공, 유동준 : 대기질-강우산도 관계식의 개발, 한국대기보전학회지, 2(3):42(1986).
8. 신희배, 이상배, 안규홍 : 서울시 산성비의 원인물질에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 2(2):66(1989).
9. 최재천, 이민영, 이선기 : 고산지 강수의 화학적 특성에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 10(1):64(1994).
10. 박성배, 김민영, 김광진, 이승천, 이상열, 임채국 : 서울 지역의 산성강우 현상에 관한 조사, 서울시보건환경연구원보, 30:182(1994).
11. 이동수, 이보경, 옥순호 : 1993~1995년 서울강수의 화학적 조성, 한국대기보전학회 춘계학술대회요지집, 115(1996).