

雨水採取器가 雨水成分에 미치는 影響

Effects of Rain Water Sampler on the Results of Analysis.

李 敏 熙, 韓 義 正, 辛 燦 基, 韓 振 錫
Min-Hee Lee, Eui-Jung Han, Chan-Ki Shin, Jin-Suk Han

ABSTRACT

Automatic and manual rain samplers were installed at the roof of National Institute of Environmental Research (NIER), and the rain sampling and measurement were conducted during the period April to August 31, 1987. The rain sampling and measurement were carried out in the following manners:

The 1st : Acidity and conductivity were measured entirely by automatic rain sampler (continuous measurement)

The 2nd : Acidity and conductivity were measured in the laboratory with the sample that was taken out of automatic rain sampler.

The 3rd : Acidity and conductivity were measured in the laboratory with the sample that was taken out of manual rain sampler.

Afterwards, those different measurement values were compared each other and the following conclusions were obtained:

- 1) The pH of the continuous measurement by the automatic sampler was lower than that of the laboratory measurement, and it was reversed in case of the conductivity.
- 2) The significance was recognized at 5% risk ratio for the population mean of difference of the measurement values of the pH and conductivity from both samplers.
- 3) The significance was not recognized at 5% risk ratio by the analysis of variance by one way layout for the pH and conductivity.
- 4) The significance was recognized at 5% risk ratio by the analysis of variance by two way layouts for the pH and conductivity.

- 5) The significance was recognized at 5% risk ratio for the differences of the pH values obtained by oboth samplers, and no significance was recognized for conductivity.
- 6) In comparison of the measurement values from the two samplers were shown a good correlation for pH; correlation coefficient (r) = 0.63, and regression equation $Y=0.53X + 2.78$. For conductivity, the correlation was also excellent; correlation coefficient (r)=0.53 and regression equation $Y = 0.63X + 5.65$.

1. 結 論

酸性雨 문제가 各國에서 注目됨에 따라 우리나라에서도 1970年代 後半期부터 雨水成分에 對한 調査가 各地에서 實施되었으나¹⁾ 이러한 調査는 斷片的이었으며 長期에 걸쳐 組織的으로 測定이 이루어진 例는 많지 않은 것 같다.

酸性雨로 代表되어지는 雨水의 汚染現象을 正確히 把握하고 汚染의 機構를 明確히 하기 위하여는 科學的이고도 엄밀한 統一性 있는 測定法의 確立이 要求되어진다.²⁾ 그러나 지금까지의 雨水에 關한 調査研究는 斷片的으로 이루어졌기 때문에 試料의 採取裝置로부터 分析에 이르기까지 統一된 方法에 의한 것이 아니어서 그 測定值를 相互比較하기에는 어려움이 많은 것 같다.

또한 雨水 試料採取法은 그 目的에 따라 다르기 때문에 하나의 方法으로 모든 目的을 充足시키는 어려운 것으로 生覺된다.

一般的으로 雨水 試料採取法은 그 目的에 따라 一滴, 時間別分取, 容量別分取, 自動開閉, 一雨全量採取, Wet 또는 Bulk Sampling (W.S 또는 B.S) 등으로 分類되어진다.

이러한 狀況에서 環境廳에서는 1983年 8月부터 標準化된 雨水手動採取器(容量別分取)를 製作하여 서울을 비롯한 全國에 配置하여 雨水成分을 測定하기 始作하였다.³⁾ 또한 國立環境研究院에서는 1984年부터 雨水에 對한 常時監視의 目的으로 降水時 뚜껑이 自動開閉되어 pH, 傳導度(E.C) 등을 自動連續測定할 수 있는 雨水自動連續測定器를 導入運營하고 있다.

그러므로 雨水 試料採取方法과 이에 따른 裝置의 形狀이나 그 크기 및 材質 등이 다르므로 이에 따른 統一된 方法이나 裝置의 必要性이 있게 된다. 이러한 背景에서 本 研究는 雨水自動連續測定器에서 測定된 pH 및 傳導도와 標準化된 雨

水手動採取器에서 採取된 試料를 分析室에서 測定한 pH 및 傳導도를 相互比較 試料採取에 對한 檢討를 하였기 報告하는 바이다.

2. 實 驗

2.1 雨水採取器

1) 自動雨水採取器⁴⁾

本 裝置(日本 小笠原 R-1500)는 비가 오기 始作하면 自動으로 뚜껑이 열려 雨水採取와 同時에 pH, 傳導度, 溫度, 降雨量 등을 測定하게 되어 있고 그 構成은 그림 1에 나타난 것처럼 感雨器, 受水器, 測定槽, 採水瓶, 降雨計, 自動記錄計로 되어 있다.

가. 感雨器

한 邊이 98 mm의 三角錐의 三面(底面은 除外)에 銅箔이 닿으면 短絡되어 電流가 흘러 program timer을 作動시킨다.

나. 受水器

円型(直徑 35.7 cm)의 硬質鹽化 Vinyl 로 되어 있으며 降下粉塵의 影響을 除去시키기 위하여 降雨時 以外에는 뚜껑으로 덮혀져 있다. 이 뚜껑은 感雨器의 信號로 自動的으로 開閉되어 있다. 더욱 뚜껑의 部分에서 洗淨水가 放出되도록 設計되어 있다.

다. 測定槽

아크릴樹脂로 되어 있어 이속에 pH 電極, 傳導度電極, 溫度 sensor 가 있다. 測定槽 가까이에는 寒期의 保溫을 위한 lamp가, 夏期에는 通風을 위한 fan 이 装着되어 있다.

라. 採水瓶

pH, 傳導度 以外의 成分濃度を 分析하기 위한 것으로 降雨量 1 mm 마다 100ml 씩 5檢體를 採水할 수 있게 되어 있다.

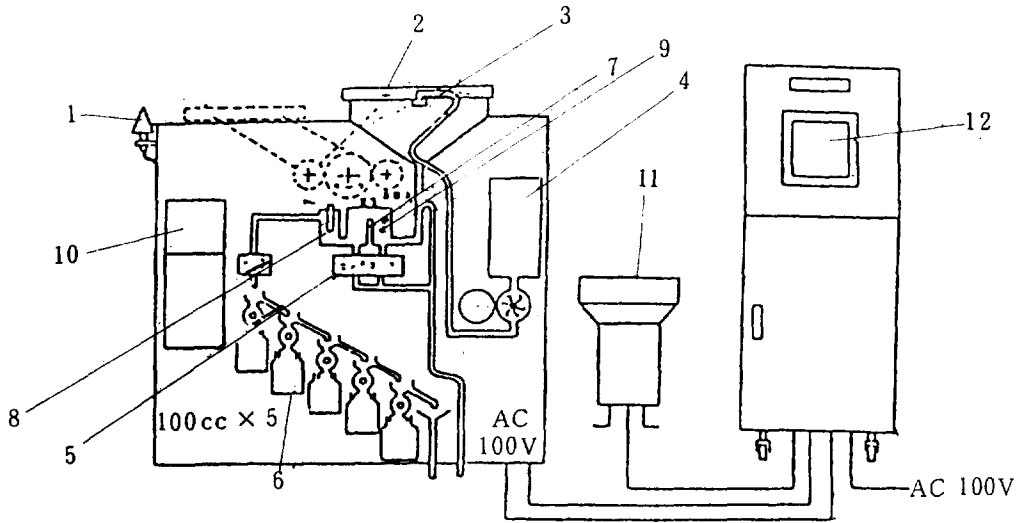


Fig.1 Apparatus of automatic rain water sampler

- 1) Rain sensor 2) Lit for orifice 3) Cleaning water pipe
- 4) Cleaning water tank 5) Sampling bottles 6) Measuring bath
- 7) pH electrode 8) Conductivity measuring cell
- 9) Rain temperature sensor 10) Warmth keeping lamp and fan
- 11) Precipitation meter 12) Recoder

마. 降雨計(雨量計)

降雨量 0.1 mm에 대하여 1轉倒하는 轉倒式 降雨計이다.

바. 自動記錄計

pH, 傳導度, 水溫, 降雨量, 感雨의 各測定值를 5打點 記錄한다.

2) 手動雨水採取器

雨水의 採取는 環境廳에서 製作한 採取器를 使用하였으며 그 構成은 그림2에 나타난 것 처럼 受水器와 採水瓶으로 되어 있다.¹⁾

가. 受水器

円型(直徑 20 cm)의 硬質유리製로 되어 있고 降下粉塵의 影響을 除去시키기 위하여 降雨時 以外는 두껍이 덮혀져 있다. 비가 내리기 始作하면 빠른 時間내에 손으로 두껍을 열어 雨水를 採水한다.

나. 採水瓶

pH, 傳導度 및 成分濃度를 分析하기 위한 것으로 降雨量 4.6 mm마다 145ml 씩 5檢體를 採水할 수 있게 되어 있다.

2.2 雨水採取

自動雨水採取器와 手動雨水採取器를 當 研究院 屋上(4層)에 並置해 놓고 雨水를 採取하였다.

2.3 試驗方法 및 試驗項目

1) 自動雨水採取器

pH, 傳導度, 水溫, 降雨量, 感雨(受水器 뚜껑의 自動開閉)의 項目에 對하여 20秒마다 各 1回의 頻度로 自動測定되며 測定方式과 測定範圍는 表1과 같다. 또한 採水瓶에 採水된 雨水를 手動雨水採取器에서 採取된 試料와 같은 方法으로 pH, 傳導度를 測定하였다.

2) 手動雨水採取器

容量別로 分取된 試料를 바로 冷暗所(4℃)에 保管하여 分析室에 連搬하여 一雨全量으로 混合한 後 pH, 傳導度, 水溫을 다음 方法에 依하여 測定하였다.

pH : 유리 電極法

傳導度 : 25℃에서 傳導度計

水溫 : 水銀溫度計

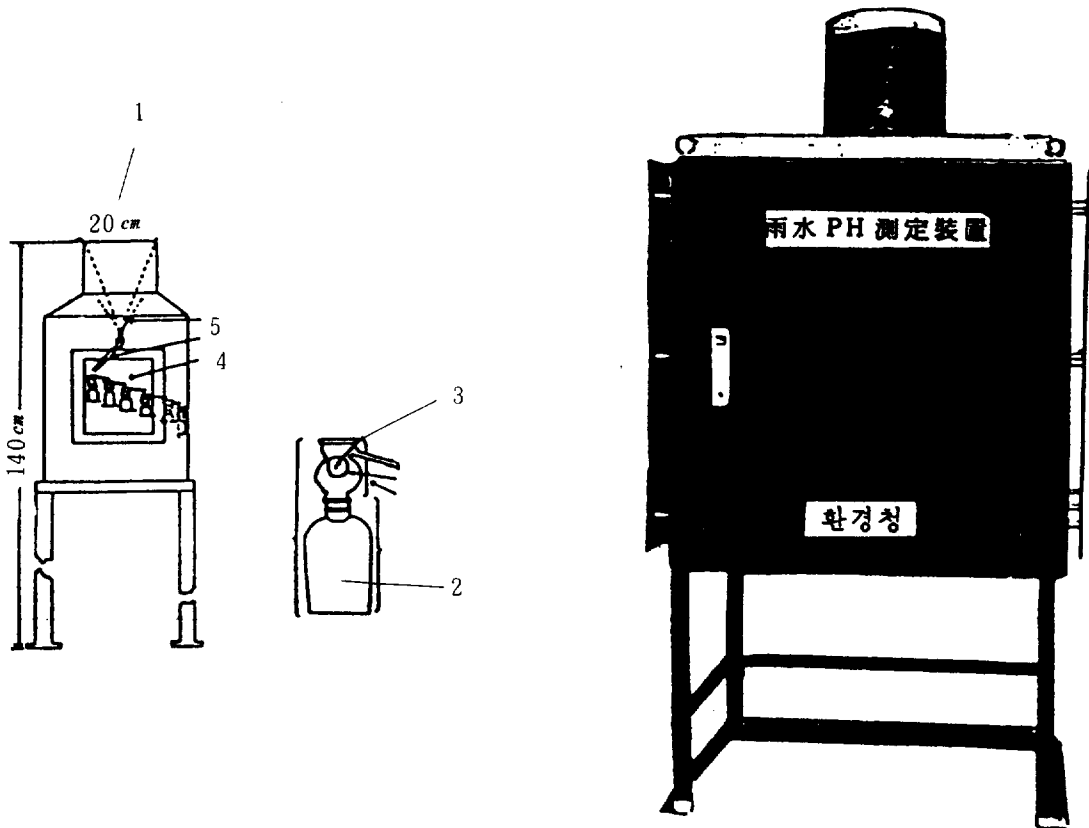


Fig.2 Apparatus of manual rain water sampler
 1) Funnel 2) 135ml sampling bottle 3) Glass float
 4) Sampling bottles 5) Teflon tube

Table 1. Continuous measuring composition of rain water in automatic rain water sampler.

	Analytical method	Measuring range
pH	Glasselectrode	0 to 10
Electric conductivity	Electric conductivity meter	0 to $50\mu\text{S}/\text{cm}$
Rain temperature	Pt-100 ohm Resistance	0 to 40°C
Precipitation amount	Tipping bucket rain gauge	0 to $10\text{mm}/10\text{min}$

3. 研究方法

3.1 測定資料

1987年 4月부터 8월까지 自動雨水採取器에서 自動連續測定된 pH, 傳導度와 自動雨水採取器에서 採水瓶에 集水된 一雨全量의 試料을 分析室에서 測定한 pH 傳導度 및 手動雨水採取器에서 採取된 雨水를 分析室에서 測定한 pH, 傳導度 測定值 21個 試料에 對하여 比較하였다.

3.2 比較方法

測定值의 異常值 有無의 處理는 Grubbs의 方法에 의하여 整理하여 自動雨水採取器에서 測定된 測定值를 X로 놓고 分析室에서 測定한 測定值를 Y로 하여 各 測定值 差로부터 不偏分散에 依한 統計量을 求하여 比較하였으며 一元配置法에 依한 分散分析結果에 따라 平均値의 均一性 檢定도 하였다. 또한 二元配置法에 依한 分散分析에 依한 解析으로 比較하였으며 이 以外에 回歸分析을 하여 測定值의 差를 比較하였다.⁵⁾

Table 2-1. The result of statistical analysis for pH

Item	Sample	Sample No.	Mean	Sum of square	Mean square	Statistic
Comparison of sample mean	X ₁	21	0.02	1.39	0.07	t-test 1.67
	X ₂	21	4.84	10.01	0.50	
Analysis of variance	X ₃	21	4.87	12.02	0.60	F-test 1.20
	X ₂	21	4.84	10.01	0.50	
Comparison of means	X ₃	21	4.87	12.02	0.60	t-test 0.13

X₁) The difference between the pH values of the continuous measurement by the automatic sampler and of the laboratory measurement

X₂) The pH of the continuous measurement by the automatic sampler

X₃) The pH of the laboratory measurement of sample obtained by the automatic sampler

Table 2-2. The result of statistical analysis for pH

Item	Sample	Sample No.	Mean	Sum of square	Mean square	Statistic
Comparison of sample mean	X ₁	21	0.48	3.74	0.02	t-test 22.62
Analysis of variance	X ₂	21	4.87	12.02	0.60	F-test 2.15
	X ₃	21	5.35	7.06	0.35	
Comparison of mean	X ₂	21	4.87	12.02	0.60	t-test 2.09
	X ₃	21	5.35	7.06	0.35	

X₁) The difference between the pH values of the laboratory measurement for automatic sample and manual sample

X₂) The pH of the laboratory measurement for automatic sample

X₃) The pH of the laboratory measurement for manual sample

Table 2-3. The result of statistical analysis for pH

Item	Sample	Sample No.	Mean	Sum of square	Mean square	Statistic
Comparison of sample mean	X ₁	21	0.499	6.56	0.33	t-test 18.48
	X ₂	21	4.84	10.01	0.50	
Analysis of variance	X ₃	21	5.35	7.06	0.35	F-test 1.42
	X ₂	21	4.84	10.01	0.50	
Comparison of mean	X ₃	21	5.35	7.06	0.35	t-test 2.48

X₁) The difference between the pH values of the continuous measurement by the automatic sampler and of the laboratory measurement for manual sample

X₂) The pH of the continuous measurement by the automatic sampler

X₃) The pH of the laboratory measurement for manual sample

4. 結果 및 考察

그림 3과 5에 各 採取方法에 의해 測定된 結果를, 그림 4와 6에는 回歸分析結果를, 表 2와 4에는 統計分析結果를, 表 3과 5에는 二元配置法에 의한 分散分析結果를 나타냈다.

4.1 pH

그림 3에서 보는 것처럼 自動雨水採取器에서 自動測定된 測定平均値는 4.84, 自動雨水採取器에서 採水된 雨水를 分析室에서 分析한 測定值 平均은 4.87, 手動雨水採取器에서 測定된 平均値는 5.35로 分析室에서 測定된 測定值가 높은 傾向을 보이고 있으나 自動雨水採取器에서 測定된 測定值는 거의 一致된 傾向을 보이고 있다. 牧野⁶⁾ 등의 酸性雨 自動測定器의 檢討에서도 自動雨水採取器에서 自動測定된 測定值보다 手動雨水採取器에서 測定된 測定值가 平均 0.8만큼 높게 나타났다고 報告하고 있다.

各 測定值의 差로부터 t分布檢定을 한 結果를 表 2에 나타냈다. 表 2에서 보는 것처럼 自動雨水採取器에서 自動測定된 測定值와 手動雨水採取器에서 測定된 測定值 差에서 危險率 5%로 有意한 差가 認定되었다. 그러나 自動雨水採取器에서 測定된 測定值 差에서는 危險率 5%로 有意한 差가 認定되지 않아 雨水中の pH는 採水方法에 의해 影響을 받는 것으로 思料된다. 分析值의 精度에 差가 있는지를 알기 위하여 分散 分析을 한 結果를 表 2에 나타냈다. 表 2에서 보는 것처럼 各 分析結果의 測定值 사이에는 危險率 5%에서 有意한 差가 認定되지 않아 反復精度에는 差가 없음을 알 수 있다. 分散分析結果 有意性이 認定되지 않아 平均値의 差를 t分布에 의해 檢定한 結果를 表 2에 나타냈다. 表 2에서 보는 것처럼 自動雨水採取器에서 自動測定된 測定值와 手動雨水採取器에서 測定된 測定值의 平均値 差는 危險率 5%에서 有意性이 認定되었으나 自動雨水採取器에서 測定된 測定值의 平均値의 差에서는 危險率 5%에서 有意性이 認定되지 않았다.

採取方法에 따른 誤差의 要因效果를 알기 위하여 二元配置에 의한 分散分析을 한 結果를 表 3

에 나타냈다. 表 3에서 보는 것처럼 危險率 5%에서 有意한 差가 認定되었다. 이와 같이 有意性이 認定된 것은 雨水의 採水方法에 따른 採取裝置의 形狀과 그 크기가 統一되어 있지 않은 것과 試料의 蒸發 捕集效率를 考慮한 受水器의 크기 角度 等の 差에 의한 要因으로 生覺되어진다. 採取方法에 따른 測定值의 平均値로부터 回歸分析을 한 結果를 그림 4에 나타냈다. 그림 4에서 보는 것처럼 危險率 5%로 有意한 相關關係가 認定되어 相關係數 $(r) = 0.63$ 이었으며 回歸式은 $Y = 0.53X + 2.78$ 이었다.

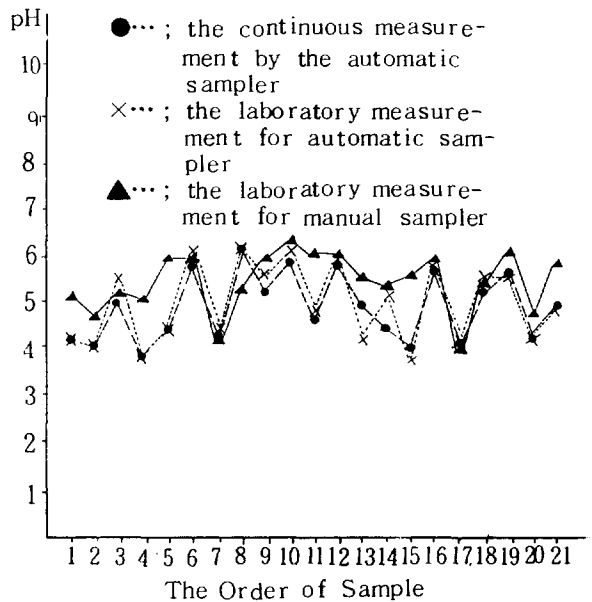


Fig. 3 The measured pH conc. each rainfall

Table 3. Variance table of pH

	Variation	DF	Variance	F Ratio
Variation due to regression	1061.77	2	530.885	29.20
Variation due to error	1090.85	60	18.181	
Total variation	2152.62	62		

Table 4-1. The result of statistical analysis for EC

Item	Sample	Sample No.	Mean	Sum of square	Mean square	Statistic
Comparison of sample mean	X ₁	21	2.82	397.25	19.86	t-test 2.90
Analysis of variance	X ₂	21	27.39	3051.95	152.60	F-test 1.54
	X ₃	21	24.61	1981.69	99.08	
Comparison of mean	X ₂	21	27.39	3051.95	152.60	t-test 0.8
	X ₃	21	24.61	1981.69	99.08	

X₁) The difference between the EC values of the continuous measurement by the automatic sampler and of the laboratory measurement

X₂) The EC of the continuous measurement by the automatic sampler

X₃) The EC of the laboratory measurement of sample obtained by the automatic sampler

Table 4-2. The result of statistical analysis for EC

Item	Sample	Sample No.	Mean	Sum of square	Mean square	Statistic
Comparison of sample mean	X ₁	21	10.08	3085.95	154.30	t-test 13.80
Analysis of variance	X ₂	21	24.61	7107.07	355.35	F-test 1.28
	X ₃	21	23.07	4317.90	215.90	
Comparison of means	X ₂	21	24.61	7107.07	355.35	t-test 1.93
	X ₃	21	23.07	4317.90	215.90	

X₁) The difference between the EC values of the continuous measurement by the automatic sampler and of the laboratory measurement for manual sample

X₂) The EC of the continuous measurement by the automatic sampler

X₃) The EC of the laboratory measurement for manual sample

Table 4-3. The result of statistical analysis for EC

Item	Sample	Sample No.	Mean	Sum of square	Mean square	Statistic
Comparison of sample mean	X ₁	21	4.37	3075.54	153.78	t-test 12.80
	X ₂	21	27.39	3051.95	152.60	
Analysis of variance	X ₃	21	23.07	4317.90	215.90	F-test 1.19
	X ₂	21	27.39	3051.95	152.60	
Comparison of mean	X ₃	21	23.07	4317.90	215.90	t-test 1.03

X₁) The difference between the EC values of the laboratory measurement for automatic sample and manual sample

X₂) The EC of the laboratory measurement for automatic sample

X₃) The EC of the laboratory measurement for manual sample

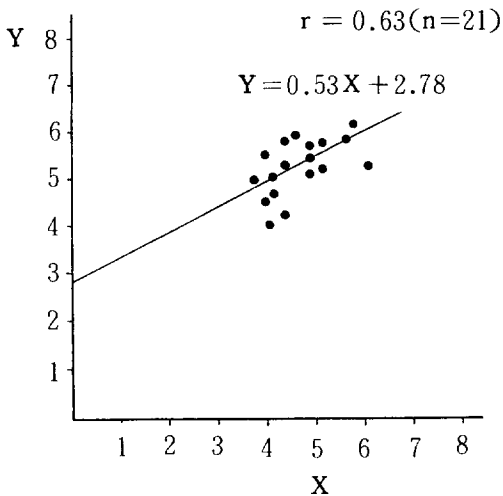


Fig.4 Relation between pH measured by automatic and manual rain water sampler

X : Continuously measured pH conc. with automatic rain water sampler
 Y : The measured rain water pH conc. in Lab sampling with manual rain water sampler

4.2 傳導度 (E.C)

그림 5에서 보는 것처럼 자동雨水採取器에서自動測定된 測定平均値는 27.39 $\mu\text{v}/\text{cm}$ 자동雨水採取器에서 採水된 雨水를 分析室에서 分析한 測定値平均은 24.61 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 手動雨水採取器에서 測定된 平均値는 23.07 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 로 分析室에서 測定된 測定値가 낮은 傾向을 나타냈다. 分析室에서 測定된 測定値는 거의 一致된 傾向을 보이고 있다. 그러나 牧野等⁶⁾의 酸性雨自動測定器의 檢討에서는 自動雨水採取器에서 自動測定된 測定値보다 낮은 傾向을 나타내고 있다고 報告하고 있다.

各 測定値의 差로부터 t 分布檢定을 한 結果를 表4에 나타냈다. 表4에서 보는 것처럼 採取方法에 相關없이 測定値 差에서 危險率 5%로 有意한 差가 認定되었다. 分析値의 精度에 差가 있는지를 알기 위하여 分散分析을 한 結果를 表3에 나타냈다. 表4에서 보는 것처럼 各 分析結果의 測定値 사이에는 危險率 5%에서 有意한 差가 認定되지 않아 反復精度에는 差가 없음을 알

수 있다. 分散分析結果 有意性이 認定되지 않아 平均値의 差를 t 分布에 의해 檢定한 結果를 表4에 나타냈다. 表4에서 보는 것처럼 各 測定平均値에는 危險率 5%에서 有意한 差가 認定되지 않았다. 二元配置에 의한 分散分析結果를 表5에 나타냈다. 表5에서 보는 것처럼 危險率 5%에서 有意한 差가 認定되었다. 回歸分析結果를 그림 6에 나타냈다. 自動雨水採取器에서 自動測定된 測定値와 手動採取器에서 採取된 試料의 測定値와의 사이에 危險率 5%로 有意한 相關關係가 認定되어 相關係數 (r)=0.53이었으며 回歸式은 $Y=0.63X + 5.65$ 였다.

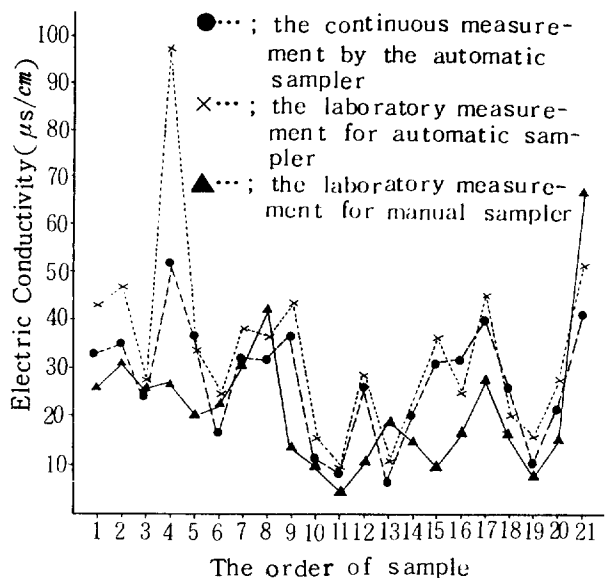


Fig 5. The measured EC conc. each rainfall

Table 5. Variance table of EC

	Variation	DF	Variance	F ratio
Variation due to regression	33570.31	2	16785.155	69.19
Variation due to error	14556.63	60	242.611	
Total variation	48126.94	62		

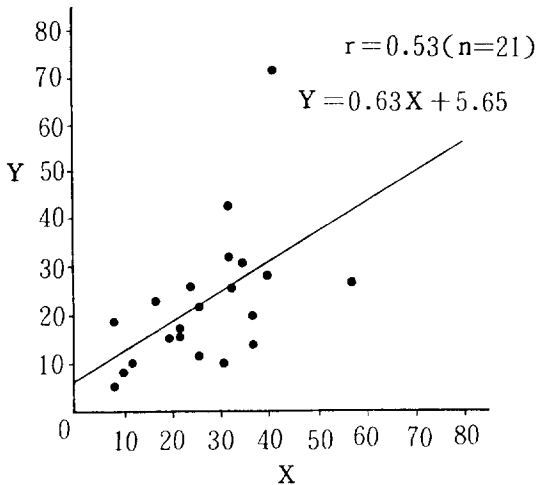


Fig.6 Relation between EC measured by automatic and manual rain water sampler.

X : Continuously measured EC conc. with automatic rain water sampler
 Y : The measured rain water EC conc. in Lab. sampling with manual rain water sampler

5. 結 論

1987年 4月부터 8月 31日까지 自動雨水採取器와 手動雨水採取器를 國立環境研究院 4層屋上에 並置해서 雨水를 自動雨水採取器에서 自動連續測定되는 pH 및 傳導度와 同·採取器에서 採取된 雨水를 分析室에서 pH와 傳導度를 또 手動雨水採取器에서 採取된 雨水를 分析室에서 pH와 傳導度를 測定한 結果를 各各 比較檢討하여 다음과 같은 結論을 얻었다.

1) pH는 自動雨水採取器에서 自動連續測定된 測定值가 分析室에서 測定한 測定值보다 낮았으며 傳導率은 높았다.

2) pH와 傳導度 다같이 兩採取器에서 測定된

測定值의 差의 母平均에서 危險率 5%에서 有意性이 認定되었다.

3) pH와 傳導度가 다같이 一元配置法에 依한 分散分析에서는 危險率 5%에서 有意性이 認定되지 않았다.

4) pH와 傳導度 다같이 二元配置法에 依한 分散分析에서는 危險率 5%에서 有意性이 認定되었다.

5) pH는 兩採取器에서 測定된 平均值의 差에는 危險率 5%에서 有意한 差가 認定되었으나 傳導度에서는 有意性이 認定되지 않았다.

6) 兩採取器에서 測定된 測定值의 比較에서는 pH는 相關關係가 良好하여 相關係數 $(r)=0.63$ 回歸式은 $Y=0.53X+2.78$ 이었고 傳導度에서는 相關關係가 良好하여 相關係數 $(r)=0.53$ 回歸式은 $Y=0.63X+5.65$ 였다. (原稿接受 '87.10.15)

參 考 文 獻

1. 李敏熙 (1985) : 酸性雨 現象에 關한 考察, 全國保健研究所長 會議資料集.
2. 李敏熙 (1987) : 雨水成分의 分析機器에 關한 海外出張歸國報告書, 國立環境研究院,
3. 李敏熙, 韓義正, 元良洙 (1986) : 濕性大氣成分에 對한 統計的 解析, 韓國大氣保全學會誌, Vol 2. No.1 41-54.
4. Rain Compositions Analyzing Systems Instruction Manual (type R-1500) by Ogasawara Keiki Co., LTD.
5. N.H.NIE, C.H.HULL, J.G.JENKINS:(1975): Statistical Package for the Social Sciences Second Edition (SPSS) McGraw-Hill.
6. 牧野宏, 金子幹宏, 永見康二 (1983) : 分析의 自動化에 關する 研究, S57年度 環境廳委託業務報告書 61 ~ 75.