

# 서울地域의 酸性降雨現象에 關한 研究

Studies on the Present State of Acid Precipitation in Seoul Area

朴 聖 培\*      朴 相 賢\*      金 旻 永\*      姜 熙 坤\*  
Sung-Bae Park, Sang-Hyun Park, Min-Young Kim, Hee-Gon Kang,  
金 英 光\*      李 相 烈\*  
Young-Gwang Kim, Sang-Yeoul Lee

## ABSTRACT

This study was carried out to investigate the phenomena of acid precipitation.

The pH value, electro conductivity and major anions (sulfate, nitrate and chloride) were measured by automatic acid rain monitor and ion chromatography at 5 points in Seoul area from Jan. to Dec. 1988.

1. The acidity of rainfall was in order of winter (4.31) spring (4.77) fall (4.94) summer (5.31). Rainfall with a pH of less than 5.6 was appeared 83.2 percent.
2. The range of the highest appearance frequency rate both at Hannam-dong and Songsu-dong was from pH 4.6 to 5.0 and appeared 30.7 percent and 38.3 percent respectively, Bang-i-dong was 36.3 percent in the ranged from pH 4.1 to 4.5 and Guro and Ssangmun-dong were 26 percent and 30.3 percent in the ranged from pH 5.1 to 5.5 respectively.
3. The sulfate and nitrate ion concentration in earlier rainwater ranged from 0.1 ppm to 50.2 ppm and from 0.01 ppm to 15.8 ppm respectively.

The earlier rainwaters were generally more acidic than the after rainwaters.

4. The order of the major anion concentration in rainwater was  $SO_4^{2-} > Cl^- > NO_3^-$  and the acidity of it was more effective by sulfate ion than others.

The correlation between pH value and anions concentration was shown positive correlation at Guro-dong and Bang-i-dong and negative correlation at Hannam-dong but not at the other sites.

### 1. 緒 論

酸性雨란 大氣中 모든 형태의 酸性降下物,

즉 비, 눈뿐 아니라 dry deposition, 이슬, 안개, 서리 등을 모두 포함하여 급속한 産業發達에 따른 大氣汚染物質의 增加와 더불어 重大한

\* 서울특별시 보건환경연구원(Seoul Metropolitan Government Institute of Health and Environment)

問題로 대두되고 있으며 황산화물, 질소산화물 등이 酸性雨의 主된 要因으로 報告되어왔다.<sup>1-5</sup>

Gorham<sup>6-8)</sup>은 10여년에 걸친 酸性雨에 對한 手차례 報告끝에 이의 原因物質과 이들의 水生 態係에 미치는 影響을 發表하였으며, 特히 이 汚染物質들이 風向 Pattern에 따라 差異는 있으나 100~2,000km까지 이동하여 인근 주변국 가들까지도 피해를 주고 있어 各國에서 이에 對한 共同對策 方案을 마련하고 있다.<sup>3)</sup>

酸性雨에 관한 研究<sup>9)</sup>는 Hales가 大氣가 酸과 硫黃粒子로 가득차 있으며 비에 硫黃이 포함되어 있다고 發表하였고 Smith가 Acid Rain이란 用語를 처음 使用하였으며 Crowther등<sup>10)</sup>은 酸性雨가 石炭燃焼와 관계가 깊다고 하였다. MacIntyre<sup>11)</sup> 등은 미국에서의 酸性 降下物質을 상세히 研究하였으며 1955年 以後 여러 國家에서 同時에 酸性雨를 測定하였다. Oden<sup>12)</sup>은 酸性雨가 유럽에서의 地域的 時間的 變化와 스칸디나비아 반도의 산성우가 주로 영국에서 放出되는 尤황에서 기인했다고 發表하였다.

이밖에도 各 國家間에 酸性雨에 따른 汚染源 對策과 除去過程에 관한 Modeling 등의 研究가 進行되고 있는 실정이다.<sup>13-15)</sup>, 우리나라에서는 1980년 최<sup>16)</sup> 등이 강수물 성분 변화에 의한 대기오염 측정 및 평가에 관한 연구외에도 손<sup>17)</sup> 등 산성우에 대한 관련연구가 있으나 아직 이에 대한 정확한 實態把握과 原因物質 究明 및 Monitoring Program 등이 미흡한 실정이다. 本 研究에서는 1988年 1월부터 12월까지 서울市內 5개地域에서 酸性雨에 對한 調査를 實施하였다.

## 2. 調査方法

### 2.1 調査期間 및 對象

1988年1월부터 12월까지 한남동, 쌍문동, 방이동, 성수동, 구로동 등 5個地域의 降水를 測

定對象으로 하였고 測定地點은 표 1과 같다.

### 2.2 測定機器 및 條件

- 1) 自動雨雪分析計 : (株) 小笠原計器製作所, R-1,600P型
- 2) Ion Chromatograph : Dionex Model 4000i
  - ① Anion Suppressor Column : AFS
  - ② Anion Seperator Column : HPIC-AS<sub>4</sub>
  - ③ Chart Speed ; 0.25cm/min
  - ④ Flow Rate : 2.0ml/min(150psi)
- 3) SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, Wind Speed, Wind Direction ; KIMOTO社 MCSAM-1 System.

### 2.3 測定方法

- 1) pH, EC, 降水量 : 자동 산성우 모니터에 의하여 分析하였으며 서울市保健環境研究院 報를 參照<sup>18)</sup>
- 2) SO<sub>2</sub>分析은 용액전도율법, NO<sub>x</sub>分析은 화학발광법, 풍향 풍속은 각각 Cup anemometer와 plate wind vane에 의하여 측정하였다.
- 3) SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> : 이들 무기이온에 대한 分析은 Ion chromatography를 使用하였으며 전년도와는 달리 후속강우에 對한 포집 장치를 별도로 부착하여 5mm 以上の 후속강우도 채취 實驗하였다.

Table 1. Sampling sites

Sampling site	Area	Distance from the Kwangwhamoon
Hannamdong	Residential	3.9km
Songsudong	Industrial	7.3km
Ssangmundong	Residential	10.5km
Gurodong	Industrial	12.5km
Bangidong	Residential	14 km

### 3. 結果 및 考察

測定된 pH濃도를 季節別로 보면 표 2와 같다.

季節別 pH는 最低値가 쌍문동에서 겨울철에 平均 4.31이었으며 겨울(4.31)>봄(4.77)>가을(4.94)>여름(5.31)의 順으로 나타났다.

쌍문동 地域에서, 겨울철에 낮은 pH를 보이는 것은 이 地域 주위에 연탄을 主燃料로 使用하는 주택이 密集되어 있고 또한 大型工場들이 많이 있어 이들 排出源으로부터 多量の 汚染物質이 배출되어 이들 汚染物質들이 降水에 의하여 濕性沈着(wet deposition)되어 pH에 영향을 미쳤다고 생각되며, 이 地域이 冬節期에 정온(0.2m/sec 以下)이 68.8%를 차지하고 있는 것<sup>30)</sup>으로 미루어 볼 때 大氣의 擴散이 이루어지지 않아 汚染이 加重된 것으로 생각된다.

그림 4에서와 같이 겨울철 이 지역의 SO<sub>2</sub> 농도가 타지역보다 매우 높은 200ppb를 나타내는 것으로 보아 이의 영향을 받았을 것으로 본다. 그리고 가장 높은 pH값을 나타낸 地域은 구로동으로 가을에 pH 5.98이 있다. 公業단지인 이 地域이 pH값이 높은 現象은 가을철에 뚜렷한 主風이 없는 狀態로서 정온이 41.1%를 차지하고 있다.<sup>30)</sup> 이 地域 또한 쌍문동과 같이 擴散이 充分히 이루어지지 않은 狀態에서 工場에서 排出된 汚染物質中 H<sup>+</sup>농도를 감소시키는 작용을 하는 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>나 CaO 같은 물질이 washout 現象에 의한 영향으로 추정되나 차후 더욱 상세한 연구가 수반되어야 할 것으로 사료된다.

각지점별 pH값의 월간변동상황은 그림 1에 나타난 것과 같이 한남동의 경우는 5월중에 조사대상지점중 최저치를 나타내고 있으나, 1~4월, 그리고 8월에는 pH 5.5 이상으로 나타나 평균치로보아 정상강우로 나타났으며, 년간을 통하여 pH값의 범위는 3.78~5.95였다.

이러한 pH변동 현상은 우수내 성분 변화에 따른 pH변화를 일으키는 주요인자의 규명은 어려운 것으로 계속적인 연구가 뒤따라야 될 것으로 사료된다.

1기압의 대기에서 평형을 이룬 淸淨한 雨水는 탄산가스로서 포화되어 pH는 25℃에서 약 5.6으로 계산된다. 따라서 산성우는 일반적으로 pH 5.6이하라고 할 수 있으므로 쌍문동의 경우는 8월만이 정상강우이며 그 이외의 달은 모두 산성강우로 볼 수 있으나 실제로 8월중의 pH측정범위는 4.5~7.9로서 산성과 알칼리성의 영역도 있음을 확인할 수 있었다.

성수동에서도 1월중 평균치는 pH5.68로 나타났다으나 실제 측정범위는 4.8~6.0이었다. 따라서 월평균치는 대체적인 농도로 이해하면 될 것 같다. 특히 6월과 10월에서 각각 4.30, 4.22로서 극히 낮은 pH값을 나타내고 있으며 이를 제외한 이외의 달에서는 변동폭이 적음을 알 수 있었다.

공업지역인 구로지역에서는 1, 3 및 8월에(2월은 결측) 각 4.17, 5.38, 5.10으로 산성우로 나타났으나 그 이외의 달에서는 모두 정상이거나 CO<sub>2</sub>에 의한 평형상태 이상으로 pH가 높음을 알 수 있으며 이는 전술한 바와 같이 알칼리성 오염물질에 의한 영향이라고 의심되는 부분이다. 변동폭 또한 2.16으로 매우 큼을 알 수 있었다. 방이동의 경우는 조사대상지역중 가장 오염이 안된 지역임에도 산성우의 pH값은 낮은 편이었으나 이는 전술한 오염원의 영향때문인 것으로 사료된다.

산성화된 雨水의 성상을 파악하려면 雨水를 초기강우(강우 1~5mm, early rain water)와 후속강우(강우 6mm이상 succeeding rain water)로 나누어 行하는 것이 바람직 한 바<sup>19)</sup> 모든 지점에서 초기강우중에서도 처음의 1mm에서 pH값은 가장 높았고, 5mm로 갈수록 대체로 점차 낮아지고 있음을 알 수 있었다.

Table 2. pH concentration in early and succeeding rain waters

Season	Site	Hannam			Songsu			Guro			Bangi			Ssangmun		
		Mean	Max	Min	Mean	Max	Min	Mean	Max	Min	Mean	Max	Min	Mean	Max	Min
SPR.	1 ㎞	5.01	7.10	3.60	5.35	7.40	3.60	6.15	7.60	4.70	5.09	7.30	3.80	5.04	6.70	3.50
	2 ㎞	4.95	6.40	3.60	4.87	6.20	3.70	5.67	6.70	4.60	5.03	7.30	3.70	5.04	7.10	3.30
	3 ㎞	5.02	6.40	3.20	4.61	5.60	3.90	5.60	6.30	5.00	4.63	6.30	3.70	4.47	7.10	3.20
	4 ㎞	4.83	6.00	3.30	4.53	5.00	4.00	5.53	5.80	5.10	4.64	6.40	3.60	4.72	6.60	3.30
	5 ㎞	4.87	6.00	3.30	4.57	5.10	4.20	5.43	5.70	5.10	4.30	4.90	3.60	4.58	6.40	3.40
	5 ㎞ ↑	4.78	6.40	3.80	4.50	6.40	3.70	5.40	6.00	4.90	4.12	5.20	3.40	4.82	6.40	3.20
	Mean	4.92			4.79			5.66			4.64			4.77		
SUM.	1 ㎞	5.05	6.60	3.30	5.30	7.80	4.10	5.62	7.90	4.30	5.27	7.90	3.90	5.64	7.90	4.00
	2 ㎞	5.00	6.30	3.90	5.06	6.50	4.10	5.51	7.20	4.30	4.97	7.20	3.90	5.48	6.70	4.00
	3 ㎞	5.05	6.00	4.00	5.06	6.50	4.10	5.42	7.50	4.20	4.98	6.60	4.10	5.16	6.10	4.50
	4 ㎞	5.04	5.90	4.00	5.12	6.60	4.10	5.38	7.60	4.30	4.86	7.00	3.90	5.15	6.10	3.20
	5 ㎞	5.00	6.10	4.00	4.96	6.10	4.10	5.41	7.50	4.30	4.79	6.20	3.90	5.22	6.60	3.7
	5 ㎞ ↑	5.06	6.60	3.30	4.95	7.60	4.10	5.43	7.60	4.10	4.73	6.40	3.70	5.17	6.70	3.6
	Mean	5.03			5.08			5.47			4.93			5.31		
FAL.	1 ㎞	4.60	5.60	3.90	4.87	5.60	4.00	7.09	8.10	6.20	4.76	5.90	3.60	5.24	6.00	4.10
	2 ㎞	4.52	5.50	3.70	4.80	5.40	4.00	6.56	8.20	4.90	4.49	5.60	3.70	4.94	5.90	4.10
	3 ㎞	4.77	6.10	4.00	4.53	5.20	3.90	5.99	7.80	4.80	4.38	5.40	3.70	4.84	5.90	4.10
	4 ㎞	4.57	5.40	4.20	4.45	4.80	4.00	5.70	7.50	4.50	4.34	5.40	3.80	4.88	5.90	4.10
	5 ㎞	4.47	4.90	4.20	4.45	5.10	4.20	5.26	7.00	4.30	4.27	4.60	4.00	4.90	6.00	4.50
	5 ㎞ ↑	4.53	6.10	3.90	4.50	4.70	4.30	5.28	8.70	3.90	4.35	4.80	3.80	4.84	6.00	4.50
	Mean	4.58			4.63			5.78			4.43			4.94		
WIN.	1 ㎞	5.87	6.50	5.10	5.46	6.00	4.50	4.59	6.90	4.20	4.97	5.80	3.60	4.71	5.40	3.30
	2 ㎞	5.40	5.50	5.20	4.63	5.20	4.20	5.00	6.70	4.10	5.02	5.90	4.00	3.75	4.80	3.30
	3 ㎞	5.30	5.40	5.20	4.57	5.70	4.20	5.20	6.30	4.60	4.85	6.30	4.00	4.10	5.30	3.20
	4 ㎞	—	—	—	4.60	4.70	4.60	4.90	5.00	4.80	5.05	5.20	4.70	4.60	4.80	3.90
	5 ㎞	—	—	—	4.80	4.90	4.70	5.00	5.10	4.80	4.95	5.20	4.80	4.70	5.30	4.50
	5 ㎞ ↑	—	—	—	—	—	—	5.00	5.10	5.00	4.70	5.20	4.30	4.00	4.80	3.30
	Mean	5.52			4.81			5.80			4.93			4.31		
Annual mean*	1 ㎞	5.05 ± 0.14			5.31 ± 0.14			5.90 ± 0.14			5.09 ± 0.11			5.19 ± 0.11		
	2 ㎞	4.95 ± 0.13			4.93 ± 0.13			5.70 ± 0.15			4.89 ± 0.12			5.11 ± 0.14		
	3 ㎞	5.02 ± 0.14			4.81 ± 0.12			5.56 ± 0.15			4.81 ± 0.11			4.83 ± 0.15		
	4 ㎞	4.93 ± 0.14			4.83 ± 0.14			5.45 ± 0.15			4.75 ± 0.12			4.97 ± 0.14		
	5 ㎞	4.90 ± 0.15			4.77 ± 0.11			5.36 ± 0.16			4.65 ± 0.11			4.98 ± 0.17		
	5 ㎞ ↑	4.93 ± 0.14			4.78 ± 0.10			5.38 ± 0.16			4.58 ± 0.09			4.97 ± 0.12		
	Mean	4.97			4.94			5.60			4.83			5.03		

\*mean ± SE

공업지역인 구로동의 강우 년평균치는 pH 5.6으로 나타났으나 측정범위가 3.9~8.7로서 변동폭이 매우 크며 최저농도로 보아 강산성의 강우현상도 일시적으로 있음을 알 수 있다.

년간을 통하여 초기강우의 pH는 3.7~7.9(평균치 5.00)이며 후속강우는 3.6~7.6(평균치 4.91)로서 후속강우편이 pH변동폭이 적지만 현저한 차이는 아니며, 또한 우수중 pH가 최다빈도를 나타내는 계급은 4.6~5.0으로서, t검정<sup>21)</sup> 결과 초기강우와 후속강우의 pH의 평

균치는 1%의 유의수준에서 유의차가 인정되었다.

pH 5.5이하의 강우빈도를 보면 한남동이 86.6%, 구로동 58.9%, 쌍문동 85.9%, 방이동 90.7%, 성수동 85.6%, 등이며 전체강우의 83.2%가 이에 해당하였다.

이는 전강우의 97%가 해당하는 일본의 경우<sup>22)</sup>에 훨씬 미달하는 수준임을 알 수 있으나 공업지역인 구로동의 중성강우가 영향을 미쳤을 것으로도 생각된다. 또한 年平均 농도는 표 2

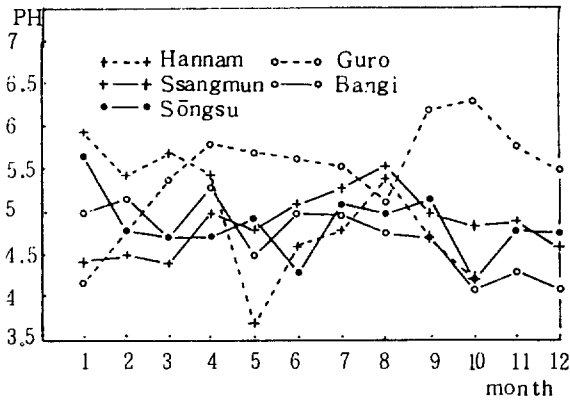


Fig.1 Monthly variation of pH value in each sites

에서와 같이 가장 낮은 곳은 방이동(4.83), 가장 높은 곳은 구로동(5.60)으로 나타났다. 방이동은 녹지지역인데 pH가 낮은 이유는 이 지역의 風配圖<sup>30)</sup>에서 夏節期를 제외한 전계절에 걸쳐 북서풍이 강하게 나타났는데 방이동 북서쪽엔 都心이 위치하고 있어 이들 汚染源에 영향을 받은 것으로 思料된다. 그리고 구로동이 pH 5.6에 가깝게 나타난 것은 전술한 바와 같이 배출원에서의 Alkali에 의한 영향으로 사료된다.

그림 2는 각 조사지점에서 1년간 월간변동을 도시한 것이다. 한남은 7월, 구로는 7,9월, 방이는 4, 7월, 쌍문은 3,7,8월, 성수는 3,4,8월이 비교적 pH의 변동 폭이 큼을 알 수 있었다.

그림 3은 pH에 대하여 계급별 출현율을 각 지점별로 총괄하여 도시한 것으로 한남동과 성수동지역에서 pH 4.6~5.0의 범위가 각각 30.

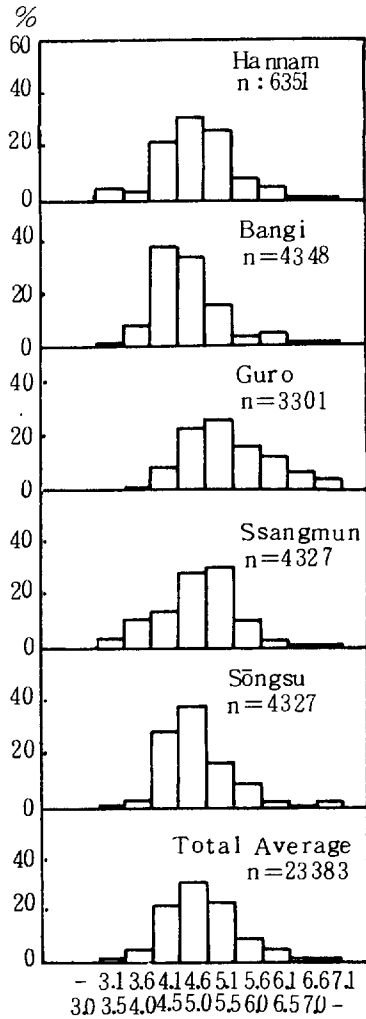


Fig.3 Frequency ratio pH value

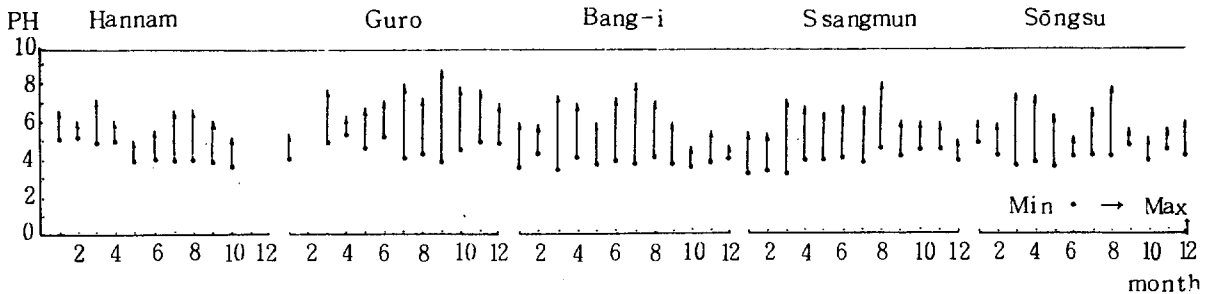


Fig.2 Monthly variation of pH at each site.

38.8% 방이동은 pH 4.1 ~ 4.5의 범위가 36.6%, 구로와 쌍문에서 pH 5.1~5.5의 범위가 26.0%, 30.3%의 최다빈도율을 나타내고 있고, 5개지역을 총괄하면 pH 4.6~5.0의 범위가 31.0%로서 최다빈도율을 나타내고 있고 5.1~5.5의 범위가 23%, 4.1~4.5의 범위 22.1%, 5.6~6.0의 범위가 9.0%, 6.1~6.5의 범위와 3.6~4.0의 범위는 각각 4.8%로 동일한 빈도율을 나타내고 있었다.

일반적으로 초기강우는 주로  $\text{NH}_4^+$ 鹽과 中性鹽을 함유하므로서 pH는  $\text{NH}_4^+$ 과  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ 의 관계에 의하여 결정되는 반면에 후속강우는 rain out로 부터 雨水가 산성화되던가, 大氣中の  $\text{NH}_3$ 로서 中和하는 方向으로 진행되므로 pH도 초기강우와 같이  $\text{NH}_4^+$ 와  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ 의 관계에 의하여 결정되는 것으로 알려져 있다.

따라서 初期降雨와 後續降雨의 pH 평균값에 차이가 없는 것으로 생각된다.

電氣傳導率은 雨水中에 함유되어 있는 양이온과 음이온의 함유량과 관계가 있고, 대체로 pH 5~9의 범위에서 용해성물질과 근사적으로 비례하며, 전기전도율과 용해성물질과의 비는 1:0.5~0.8의 범위인 경우가 많다.<sup>23)</sup>

우수의 전기전도율에 대한 分析 결과 전반적으로 초기 강우보다 후속강우가 전기전도율의 변동 폭도 좁고 평균치도 낮아 대기중의 각종 이온성물질은 초기강우에 의하여 많이 取入이 된다는 것을 시사하였다. 또한 초기 강우라 하더라도 나중에 내리는 강우쪽이 전도율이 현저히 감소함을 알 수 있었다. 전기전도율의 크기는 조사지점과 계절에 따라 크게 다르나 대체로 겨울이 높고 여름이 낮은 양상으로 나타났다.

이는 배출량과 기상인자 등의 계절적인 차로 인하여 여름보다 겨울이 오염정도가 훨씬 높

고, 입자상물질은 후속강우보다도 초기강우에 의한 wash out의 取入 기회가 크기 때문으로 사료된다.

표 3은 雨水中 황산이온함량을 초기강우와 후속강우를 분급 채취하여 분석한 것이다.

이온성분의 분석은 시료를 채취하여 실험실에서 실험한 것이므로 봄철에는 후속강우 포집장치가 없었으므로 분석치 못하였고, 초기강우에 대하여만 분석하였으며 여름철부터 후기강우 포집장치를 부착하여 포집할 수 있었으나 겨울철의 경우는 강우량이 적어 6mm 이상의 후속강우까지 포집된 경우는 쌍문동뿐이었다.

지점별 연평균치를 보더라도 초기강우에서 후속강우로 갈수록  $\text{SO}_4^{2-}$  농도는 대체로 낮아졌으며 연간평균치로서는 성수동이 7.75mg/l로 가장 높고 쌍문동이 5.24mg/l로서 가장 낮았다.

水溶性 無機化合物中 산성우와 밀접한 관련이 있는 음이온은  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  등으로 推定되고 있다.<sup>22)</sup> 이들 이온중에서  $\text{SO}_4^{2-}$ 는 化石燃料源의  $\text{SO}_2$ 가 酸化되어  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 가 生成되고 生成된  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 가  $\text{NH}_3$ 와 反應하여  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 로 生成되는 메카니즘이 밝혀진 바 있다.<sup>24)</sup> 또한 전술한 바와 같이 초기강우는 주로

washout에 의하고 후속강우는 rainout의 영향을 받는 것으로 생각<sup>20)</sup> 되므로 초기강우의 발생원 즉  $\text{SO}_4^{2-}$ 와  $\text{NH}_4^+$ 은 주로  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 인위적 발생으로 명확히 구분되어 있다.

東京<sup>25)</sup>이나 京都<sup>26)</sup>에서의 분석 결과와 비교하여도 서울지방의 우수중  $\text{SO}_4^{2-}$ 농도가 매우 높은 바 이는 대기중 아황산가스 농도에 차이가 있는 것과 연관이 큰 것으로 사료된다.

그림 4는 환경대기중 아황산가스와 강우중  $\text{SO}_4^{2-}$ 농도의 계절별 농도를 각 측정지역을 대상으로 도시한 것으로서 한남지역의 경우 모든 계절에서 두 성분간에 매우 유사한 pattern을

Table 3. Sulfate ion concentration in early and succeeding rain waters (mg/ℓ)

Season	Site	Hannam			Songsu			Guro			Bangil			Ssangmun		
		Mean	Max	Min	Mean	Max	Min	Mean	Max	Min	Mean	Max	Min	Mean	Max	Min
SPR.	1 雨	12.37	26.91	1.65	11.77	50.25	0.63	16.03	35.11	2.81	12.79	25.80	5.09	5.55	10.38	1.39
	2 雨	13.78	34.02	3.27	13.09	26.71	4.47	18.02	28.71	10.87	10.97	15.85	3.90	13.03	20.51	2.29
	3 雨	12.50	20.97	1.35	12.00	20.46	4.52	10.20	14.73	7.73	10.19	26.02	2.27	10.48	14.43	3.43
	4 雨	12.60	22.37	5.47	12.54	30.15	4.03	8.53	10.21	6.85	9.19	19.51	2.21	10.99	18.11	6.64
	5 雨	9.78	13.23	6.11	13.97	39.00	4.52	10.37	10.37	10.37	4.10	6.45	2.02	9.01	15.78	3.38
	5 雨 ↓	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Mean	12.21			12.67			12.68			9.45			9.81		
SUM.	1 雨	7.22	17.63	0.23	5.06	12.36	1.12	5.33	23.60	0.18	4.99	10.47	1.01	4.45	17.92	0.98
	2 雨	5.54	17.67	0.25	8.57	40.77	1.07	5.27	20.24	1.20	4.52	14.62	0.10	4.31	17.06	0.56
	3 雨	6.06	18.58	0.25	8.01	48.16	1.21	6.19	23.47	1.03	4.66	15.45	0.03	3.95	12.24	0.39
	4 雨	3.96	11.71	0.21	5.34	17.11	1.11	3.91	10.26	1.01	4.12	10.83	1.02	3.50	14.33	0.13
	5 雨	3.48	8.26	0.10	5.01	18.87	1.02	3.72	8.25	1.01	3.92	10.81	0.55	3.40	14.09	0.78
	5 雨 ↓	2.65	4.71	0.87	2.59	4.66	0.98	7.36	18.19	2.42	2.65	4.91	1.76	—	—	—
	Mean	4.82			5.76			5.30			4.14			3.93		
FAL.	1 雨	5.15	7.10	1.31	3.56	6.37	1.63	16.93	46.15	1.63	3.51	8.10	1.39	4.10	13.27	0.35
	2 雨	4.38	8.21	1.97	3.38	5.21	2.01	7.32	10.36	3.20	2.91	7.03	1.08	3.27	10.12	0.12
	3 雨	3.10	7.13	1.21	4.34	5.04	3.41	4.88	8.27	1.02	2.93	6.10	0.33	3.80	9.73	2.01
	4 雨	2.49	4.11	1.88	3.26	3.26	3.26	2.96	5.12	2.12	1.48	4.12	0.27	4.02	10.13	1.21
	5 雨	1.56	3.17	0.19	5.03	5.03	5.03	2.49	6.12	0.40	2.28	4.10	0.97	4.00	5.57	1.51
	5 雨 ↓	2.93	5.21	1.20	0.62	—	—	2.38	3.02	1.21	3.50	—	—	4.42	8.26	1.14
	Mean	3.27			3.37			6.16			2.77			3.94		
WIN.	1 雨	6.43	14.49	1.98	7.30	21.33	1.40	8.03	41.09	0.88	2.51	4.01	0.75	8.76	38.18	1.25
	2 雨	3.01	3.94	2.09	7.60	24.56	1.02	6.06	10.28	0.91	3.58	6.08	1.88	4.86	11.85	0.89
	3 雨	1.76	1.76	1.76	4.57	6.77	2.40	1.42	1.42	1.42	12.01	18.97	5.05	2.09	4.20	0.73
	4 雨	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4.24	4.24	4.24	4.91	11.67	0.65
	5 雨	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.51	1.82	1.21
	5 雨 ↓	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.97	—	—
	Mean	3.73			6.49			4.17			5.59			3.85		
Annual mean	1 雨	8.11 ± 1.16*			7.36 ± 1.57			9.10 ± 1.80			6.55 ± 0.80			5.68 ± 0.96		
	2 雨	7.49 ± 1.22			9.06 ± 1.61			6.33 ± 1.03			5.46 ± 0.68			5.79 ± 0.92		
	3 雨	6.86 ± 1.23			8.13 ± 1.81			6.17 ± 1.05			6.18 ± 1.01			4.81 ± 0.80		
	4 雨	5.46 ± 1.07			7.64 ± 1.55			4.12 ± 0.69			4.98 ± 0.89			5.20 ± 0.96		
	5 雨	4.01 ± 0.77			7.12 ± 2.23			3.76 ± 0.79			3.69 ± 0.58			4.25 ± 0.97		
	5 雨 ↓	2.73 ± 0.46			2.10 ± 0.91			5.23 ± 2.21			2.76 ± 0.38			3.55 ± 1.70		
	Mean	6.39			7.75			6.42			5.50			5.24		

\*mean ± SE

나타내고 있음을 알 수 있다.

성수동의 경우는 가을철, 구로지역에서는 겨울철에서 두성분간에 상이한 변화패턴을 나타내었으나 그 이외의 계절에서는 모두 매우 유사한 양상을 나타내고 있었다. 반면에 방이동의 경우 전 계절에 걸쳐 서로 상이한 변화를 나타내어 환경대기중 SO<sub>2</sub> 농도와 강우중 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 농도간에는 대체로 유사한 변화 양상을 나타내나 지역과 계절에 따라 변화양상에 다소 차이가 있음을 알 수 있었다.

降水中 질산이온함량의 측정결과 지점별 연평균 농도를 보면 초기강우에서 후속강우로 갈수록 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 농도는 낮아지는 경향을 보였으며 가장 높은 농도를 보인 지역은 성수동으로 1.87mg/l이었으며 가장 낮은 지역은 방이동에서 1.55mg/l로 나타났으나 전지역에서 농도차가 별로 크지 않았다.

松本<sup>19)</sup> 등은 1mm마다 20mm까지 우수를 분취하여 실험한 결과 강우가 20mm까지 계속되어도 농도가 상승하는 성분이 나타난다고 보고

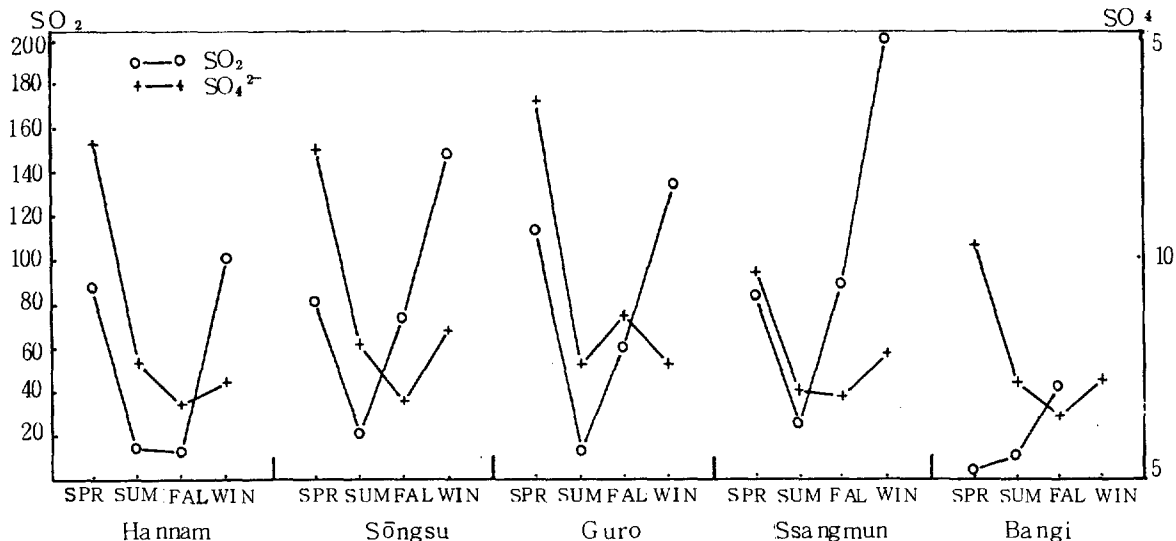


Fig. 4 Seasonal variation of  $\text{SO}_2$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  in each site

하고 있으며 古明地哲人<sup>27)</sup> 등은 강우중의 농도 상승을 강우강도와와의 관계로 설명하고 있으나 쌍문동 지역의 후속강우에 대한 농도상승은 더욱 자세한 연구가 수반되어야 할 것이다.

질산이온의 존재 형태를 보면  $\text{NO}_3^-$ 는  $\text{NO}_2$ 의 反應生成物인  $\text{HNO}_3$ 가  $\text{NaCl}$ 과 反應하여 生成되는  $\text{NaNO}_3$  또는  $\text{NH}_3$ 와 反應하여 生成되는  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 의 형태로 알려지고 있다.<sup>28)</sup>

기초통계량, 히스토그램, 상관분석, 인자분석, 및 중회귀분석 등의 통계적 수법에 의하여 성분간의 관계를 구하여 pH에 기여하는 이온은  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ 가 크다는 보고가 있는데 松本<sup>22)</sup> 등은 重回歸分析결과 pH에 영향을 주는 것은  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  등이라고 지적하고 있다.

雨水中의 anion中  $\text{SO}_4^{2-}$  농도는 계절적 혹은 지역적으로도 변동이 적고,  $\text{NO}_3^-$ 농도는 변동이 크다는 지적도 있지만<sup>29)</sup> 서울의 경우 현저한 차이를 보이지 않고 있다.

이와 관련하여 大氣中 질소산화물과 강우중  $\text{NO}_3^-$ 이온의 계절별 농도를 그림 5와 같이 각 측정지점별로 비교하여 보았다. 한남동과 쌍문

동 그리고 방이지역에서는 모든 계절에서 두 성분간에 매우 유사한 pattern을 나타내고 있었다. 성수와 구로지역에서는 겨울철에 두 성분간에 서로 상이한 변화 양상을 나타내었으나 그 이외의 계절에서는 매우 유사한 pattern을 나타내고 있음을 알 수 있었다.

이것으로 보아 대기중  $\text{NO}_x$  농도와 降雨中  $\text{NO}_3^-$ 농도 사이에는 지역과 계절에 따라 다소 차이는 있지만 대체로 유사한 변화양상이 있었음을 알 수 있었다.

그림 6은 5개 測定地點에 對한 季節別 음이온 점유율을 나타낸 것으로서 방이동을 제외한 全地域이  $\text{SO}_4^{2-}$ 가 50% 이상 차지하였으며 특히 성수지역의  $\text{SO}_4^{2-}$  점유율이 가장 높게 나타났다. 季節別로 볼 때 방이동을 제외한 全地域의  $\text{SO}_4^{2-}$ 이온 점유율이 봄철에 63% 이상 차지하고 있어 봄철은 酸性降雨에 가장 영향을 많이 미치는  $\text{SO}_4^{2-}$ 가 多量 含有되어 있음을 알 수 있다. 그리고 방이동에서  $\text{Cl}^-$ 이 가을과 겨울에 각각 53%와 55%로 높은 점유분포를 보이고 있는 것이 特徵이었으며 각 이온別 점유율은  $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ 의 順으로 나타나서



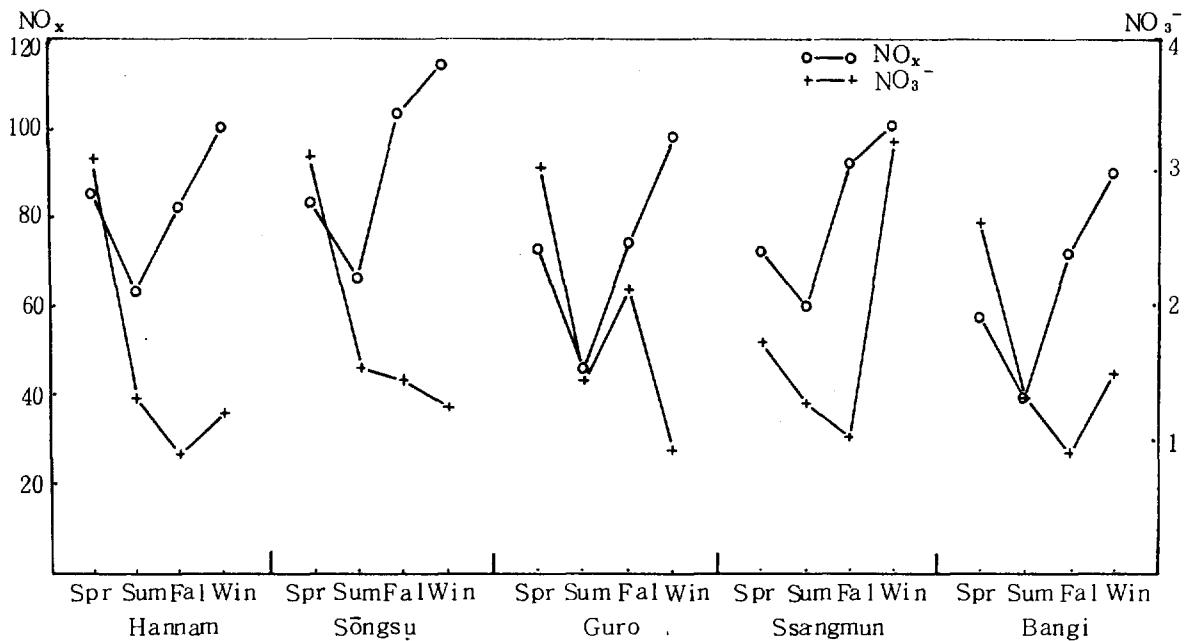


Fig.5 Seasonal variation of NO<sub>x</sub> and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> in each site

울지방에 내리는 雨水中の pH값에 영향을 주는 인자는 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>농도가 매우 큼을 알 수 있으

며, 서울 지역의 酸性雨 對策은 대기중 SO<sub>2</sub> 농도의 저감대책에 주안점이 주어져야 할 것으

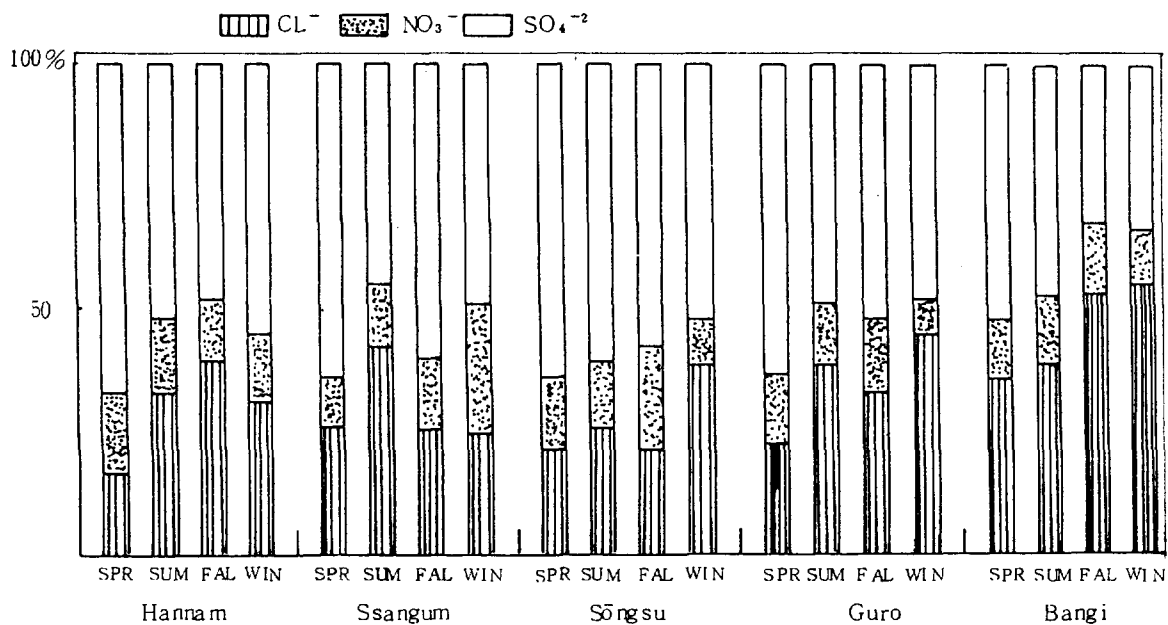


Fig.6 Occupancy rate of anions in season and each sites

로 사료된다. 各 地域別 pH 값과 成分間의 회귀분석결과와 상관관계를 구한 結果 表4~表6과 같았다.

한남동지역은 pH 값과  $\text{NO}_3^-$  농도( $r=-0.282$ ),  $\text{SO}_4^{2-}$  농도( $r=-0.232$ )와는 각각 逆相關關係를 나타냈고, EC와  $\text{SO}_4^{2-}$  농도( $r=0.325$ ),  $\text{NO}_3^-$  농도와  $\text{SO}_4^{2-}$  농도( $r=0.772$ )와는 고도로 有意한 正의 상관( $p<0.01$ )을 나타냈다. 성수동은  $\text{Cl}^-$ 과  $\text{NO}_3^-$  농도( $r=0.334$ ),  $\text{SO}_4^{2-}$  농도( $r=0.392$ )와의 사이 그리고  $\text{NO}_3^-$  농도와  $\text{SO}_4^{2-}$  농도

( $r=0.801$ ) 사이에서는 높은 상관성( $p<0.01$ )을 보였고, 쌍문지역에서는 EC와  $\text{NO}_3^-$  ( $r=0.529$ ),  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $r=0.397$ ) 사이,  $\text{Cl}^-$ 과  $\text{NO}_3^-$  ( $r=0.257$ ),  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $r=0.343$ ) 사이, 그리고  $\text{NO}_3^-$ 와  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $r=0.667$ )가 각각 1% 위험율에서 높은 상관성을 보였다.

구로동은 pH와 EC( $r=0.301$ ),  $\text{Cl}^-$  ( $r=0.280$ ),  $\text{NO}_3^-$  ( $r=0.239$ )와 각각 상관성이 있었고 EC와  $\text{Cl}^-$  ( $r=0.504$ ),  $\text{NO}_3^-$  ( $r=0.368$ ),  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $r=0.552$ ) 이온간에 상관성이 인정되었

Table 4. Correlation coefficients for each item in Hannam

Item	pH	EC	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$
pH	—	—	—	5.052-0.688X	16.271-1.942X
EC	0.132	—	—	—	5.311+0.061X
$\text{Cl}^-$	-0.003	0.102	—	—	5.344+0.301X
$\text{NO}_3^-$	-0.282**	0.233	—	—	0.146+0.224X
$\text{SO}_4^{2-}$	-0.232**	0.325**	0.175*	0.772*	—

\*  $p < 0.05$     \*\*  $p < 0.01$

Table 5. Correlation coefficients for each item in Guro

Item	pH	EC	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$
pH	—	-27.968+9.924X	-2.900+1.319X	-1.169+0.516 X	-2.433+1.917 X
EC	0.301**	—	2.513+0.072X	1.053+0.024 X	2.510+0.146 X
$\text{Cl}^-$	0.280**	0.504**	—	0.945+0.168 X	3.453+0.863 X
$\text{NO}_3^-$	0.239**	0.368**	0.369**	—	0.520+0.181 X
$\text{SO}_4^{2-}$	0.185*	0.552**	0.466**	0.735**	—

\*  $p < 0.05$     \*\*  $p < 0.01$

Table 6. Correlation coefficients for each item in Bangi

Item	pH	EC	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$
pH	—	—	-2.019+1.472X	—	-2.275+1.612X
EC	-0.060	—	—	—	4.205+0.098X
$\text{Cl}^-$	0.190*	0.131	—	0.781+0.154X	3.202+0.463X
$\text{NO}_3^-$	0.138	0.155	0.434**	—	0.781+0.154X
$\text{SO}_4^{2-}$	0.230**	0.247**	0.502**	0.538**	—

\*  $p < 0.05$     \*\*  $p < 0.01$

으며  $\text{Cl}^-$ 과  $\text{NO}_3^-$  ( $r=0.369$ ),  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $r=0.466$ ) 그리고  $\text{NO}_3^-$ 와  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $r=0.735$ ) 사이에도 매우 유의한 상관성을 나타냈다( $p<0.01$ ). 또한 방이동지역에서도 pH와  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $r=0.230$ ), EC와  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $r=0.247$ ),  $\text{Cl}^-$ 과  $\text{NO}_3^-$  ( $r=0.434$ ),  $\text{Cl}^-$ 과  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $r=0.502$ ),  $\text{NO}_3^-$ 와  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $r=0.538$ )에서 각각 유의성이 매우 높은 것으로 나타났다( $p<0.01$ ).

역상관을 나타낸 지역은 한남동뿐이었고 구로, 방이동에서는 오히려 높은 정의상관성( $p<0.01$ )을 나타냈으며 나머지 지역에서는 성분별 유의한 차이를 나타내지 않았다. 이와같이 상관관계가 지역에 따라 차이가 있는 것은 雨水成分의 농도가 wash out, rain out에 따라 pH에 변화를 주는 영양물질들이 각기 다르기 때문이라 생각된다.

pH값과 우수중에 함유되어 있는 이온성분 농도간의 상관성이 지역에 따라 차이가 매우 큰 현상은 washout과 rain out의 이온성분 함유 메카니즘이 각기 다르며 또한 초기강우와 후속강우에 대한 이온성분 함유 메카니즘이 각기 다르며 氣流에 따른 排出源의 영향에 차이가 있기 때문으로 思料된다.

#### 4. 結 論

1988年 1月부터 12月까지 서울地域의 5개 測定地點의 降水에 對해서 음이온( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ) 含量과 pH, Electric Conductivity 등을 分析한 結果는 다음과 같다.

1. 서울地域에서 雨水의 pH 범위는 4.6~5.0 사이에서 가장 높은 出現率을 나타냈으며 雨水中 pH 강도는 겨울(4.31)>봄(4.77)>가을(4.94)>여름(5.31)의 順으로 나타났고 pH 값의 단위강우량당 변화는 후속 강우일수록 낮아지고 있으며 여름, 가을에 비하여 겨울철이 단위 강우량당 pH 변동폭이 컸다.

2. 年間을 통하여 1~5mm까지의 초기강우 pH 값의 범위는 3.7~7.9(평균 5.0)이며 6mm 이상의 후속강우는 3.6~7.6(평균 4.91)로서 후속강우쪽의 pH 변동폭이 다소 낮았다.

3. 雨水中 pH 값의 최다빈도를 나타낸 계급은 한남과 성수지역에서 pH 4.6~5.0 범위로서 각각 30.7%, 38.3%이며, 방이동은 pH 4.1~4.5의 범위로서 36.3%, 구로와 쌍문은 pH 5.1~5.5의 범위로서 각각 26%, 30.3%를 나타냈다.

4. pH 5.6 以下の 강우빈도율은 총강수중 한남동 86.6%, 구로 58.3%, 쌍문 85.9%, 방이 90.7%, 성수 85.6%로서 서울시 전체로서는 83.2%였으며 이는 전강우의 97%인 일본의 경우보다 낮은 수준이었다.

5. 雨水中 전기전도율의 크기는 초기강우( $1.0\sim 200.0\mu\text{s}/\text{cm}$ )가 후속강우( $1.0\sim 123.0\mu\text{s}/\text{cm}$ )보다도 변동폭이 매우 크며 평균값도 초우( $25.30\mu\text{s}/\text{cm}$ )가 후속우( $18.06\mu\text{s}/\text{cm}$ )보다 컸으며 조사지점과 降水季節에 따라 크게 다르나 대체로 겨울이 높고 여름이 낮은 양상이었다.

6. 雨水中 황산이온 농도와 질산이온 농도는 각각  $0.10\sim 50.25\text{mg}/\text{l}$ 과  $0.01\sim 15.78\text{mg}/\text{l}$ 로서 초기강우쪽의 변동폭이 매우 크며, 평균농도도  $\text{SO}_4^{2-}$  이온은 초우가  $6.13\text{mg}/\text{l}$ , 후속우가  $3.41\text{mg}/\text{l}$ 이고  $\text{NO}_3^-$  이온은 초우  $1.45\text{mg}/\text{l}$ , 후속우가  $0.97\text{mg}/\text{l}$ 로서 초기강우가 높았으며 계절에 따라서는 大氣中 아황산가스와 질소산화물 농도와 매우 유사한 변동을 하는 것으로 나타났다.

7. 雨水中 염소이온 농도 또한 초기강우( $0.01\sim 29.66\text{mg}/\text{l}$ )가 후속강우( $0.01\sim 13.66\text{mg}/\text{l}$ )보다 변동폭이 크며 평균 함유 농도도 초기강우( $3.60\text{mg}/\text{l}$ )가 후속강우( $2.11\text{mg}/\text{l}$ )보다 높았다.

8. 雨水中 이온성분의 점유율은  $\text{SO}_4^{2-}>\text{Cl}^->$

NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 순으로서 雨水의 pH에 기여도가 높은 이온은 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>로 나타났다.

9. 各成分別 相關性を 보면 pH와 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(r=-0.232), pH와 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>(r=-0.282)가 각각 逆相關(p<0.01)을 나타낸 地域은 한남동 뿐이었고 구로, 방이에서 正의 相關性(p<0.01)을 나타냈으며 나머지 地域에서는 성분별 유의한 차이를 나타내지 않았다. (원고접수 '89. 9.11

### 參 考 文 獻

1. David V. Bubenick : (1984) Acid Rain Information Book.
2. Ellis B. Cowling : (1982) A Status Report on Acid Precipitation and its Biological Consequences as of aril (1981), Acid Precipitation ,4-6.
3. Ellis B. Cowling : (1982) An Historical Resume of progress in Scientific and public understanding of Acid Precipitation and its Biological Consequences, Acid Precipitation, 43-70.
4. Arend J. Vermeulen : (1979) The Acidic Precipitation Phenomenon, Polluted Rain, 8-49,
5. David Fowler : (1978) Wet and Dry Deposition of Sulfur and Nitrogen Compounds from the Atmosphere, Effects of acid Precipitation on Terrestrial Ecosystems, 9-25.
6. E. Gorham : (1955) Geochim. Cosmochim. Acta, 7, 231.
7. E. Gorham, (1958) Phil. Trans. roy. Soc., 247, 147
8. E. Gorham : (1958) Nature, 181, 106
9. Ellis. B. Cowling : (1982) Acid Precipitation in historical perspective, Environ. Sci. Technol., 16, 2, 110-111.
10. Crowther, C.S. Ruston, H.G. : (1911) Jour. Agric. Sci., 4, 25-55.
11. MacIntyre, W.H. Young, I.B. : (1923) Soil Sci. 15, 205-227.
12. S. Oden : (1968) Swedish Nat. Sci. Res. Council. Ecology Committee Bull., 1, 68.
13. G.M. Hidy, P.K. Mueller : (1979) Monitoring Airbone Contaminants, Polluted Rain, 408-429.
14. Erik Lykke : (1979) Pollution Problems Across International Boundaries, Polluted Rain, 477-488.
15. Kenneth W. Ragland and Kenneth E. Wilkening : (1982) Relationship between Mesoscale Acid Precipitation and Meterological Factors, Acid Precipitation, 123-138.
16. 최덕일 외, (1980), 강수물 성분변화에 의한 대기오염도의 간접측정 및 평가에 관한 연구, 국립환경연구원.
17. 손동헌 외, (1985), 서울시의 산성물질강하 현상에 관한 연구, 대기보전학회.
18. 韓商運外 3人 : (1986) 서울地域에 있어서의 酸性降雨現象에 관한 研究, 서울시保健環境研究所報, 22, 261, 292.
19. 松本光弘, 市川博, 市村國俊, 上田榮次, 板野觀光(1983); 奈良における初期雨水と後續雨水のイオン成分の舉動, 全國公害研究會誌, 8(1), 17-26.
20. 松本光弘, 板野龍光 : (1983), 都市部の後背地にきたる田園地域における雨水中のイオン成分, 大氣汚染學會誌, 18(6), 595-605.
21. F.H.C. Kelly(1965) ; principle Mathematics for Chemist, Butter-

- worth & Co.Ltd.,平田光穂譯：化學者のため實用數學，4版，東京化學同人，36～46.
22. 松本光弘，板野龍光：(1985)，雨水成分の統計的解析，大氣污染學會誌，20(1)，12-22.
  23. 日本水道協會：(1985)，上水試験方法，東京，304-305.
  24. 孫東憲，許文寧：(1986)，都市大氣中浮遊粒子狀物質，鹽化物，窒酸鹽 및 黃酸鹽의 濃度와 粒徑分布，한국大氣保全學會「大氣保全」，2，3，27-33.
  25. 重田勇夫，徳田統夫，芦田忽：(1986)，京都市にきたる雨水の性狀，第27回大氣保全學會講演要旨集，248.
  26. 小山功，朝來野國彦：(1986)，東京における酸性降下物の地上沈着量比較，上同，249.
  27. 古明地哲人，小山功，石黒辰吉，門井守夫：(1983)，降水成分調査において，東京都公害研究所報，106-113.
  28. 磯野謙治編：(1979)，大氣汚染物質動態，東京大學出版會，85-141.
  29. 玉置元則，平木隆年，渡邊弘：(1985)，大氣中の窒素酸化物における雨水の質的變化—大氣の淨化と雨水の酸性化—，大氣污染學會誌 20，2，71-81.
  30. 朴聖培外4人：(1988)，서울지역의 산성강우현상에 관한 연구，서울시보건환경연구원보，24：292-311.