

기류의 유입경로가 대관령 지역 안개의 화학조성에 미치는 영향

Effect of Air-mass Back Trajectory on the Chemical Composition of Cloud/Fog Water at Daegwallyeong

김만구 · 이보경^{1),*} · 김현진 · 홍영민
강원대학교 환경학과, ¹⁾연세대학교 학부대학
(2005년 1월 28일 접수, 2005년 5월 24일 채택)

Man-Goo Kim, Bo-Kyoung Lee^{1),*}, Hyun-Jin Kim and Young-Min Hong
Department of Environment Science Kangwon National University,
¹⁾University College of Yonsei University

(Received 28 January 2005, accepted 24 May 2005)

Abstract

Cloud/fog water was collected at Daegwallyeong, a typical clean environmental area, by using an active fog sampler during the foggy period in 2002. The pH ranged from 3.7 to 6.5 with a mean of 5.0, but the pH calculated from average concentrations of H^+ was 4.4. SO_4^{2-} , NO_3^- and NH_4^+ were predominant ions with average concentrations of 473.3, 463.3 and 576.0 $\mu eq/L$, respectively. This showed that cloud/fog water was slightly acidified, but the concentrations of major pollutants were as high as those for polluted area, suggesting effect from long range transported pollutants. Samples were categorized into four groups (E, W, S, N) by applying 48-h back trajectory analysis using the Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory (HYSPPLIT) model. Concentrations of seasalt (Na^+ and Cl^-) were the highest for group E, indicating large input of seasalts by air masses transported from the East Sea. The concentrations of SO_4^{2-} were slightly higher in group W but the difference was not significant. However, the concentrations of NO_3^- were significantly higher in group W than those in other three groups. The median values of cloud/fog water pH for group N and W were below 4.5, which is significantly lower than median values in group E and group S. This suggests that the acidifying pollutants were transported from the Asia continents and Seoul metropolitan area cause acidification of the cloud/fog water in Daegwallyeong.

Key words : Fog, Cloud, Chemical composition, Air-mass back trajectory

1. 서 론

산성을 유발하는 물질들은 대기 중에서 비나 눈,

안개, 구름 등에 유입되어 강하하는 습성강하와 기체상·입자상 물질의 형태로 지표로 이동하는 건성강하를 통해 대기 중에서 제거된다. 습성 강하물 중 안개는 비보다 입자의 크기가 매우 작고, 수분량이 적으며, 대기 중에 머무르는 시간이 길어 대기 중에서 오염물질이 계속 유입되므로 비보다 오염물질의 농

*Corresponding author.
Tel : +82-(0)2-2123-6045, E-mail : bklee@yonsei.ac.kr

도가 매우 높게 나타난다 (Vong *et al.*, 1991). 특히, 800 m 이상 고산지역에서는 전체 수분 공급량의 60% 이상, 전체 오염물질 침적량의 50% 이상이 구름과 안개 등에 의한 Occult Deposition을 통해 일어나므로, 다른 지역에 비해 구름이나 안개의 중요성은 매우 크다 (Anderson *et al.*, 1999; Nakagawa and Kobayashi, 1998). 고산지역에 발생하는 안개의 경우 산림 생태계에도 많은 영향을 주는 것으로 알려져 있다 (Stoddard *et al.*, 1998; Mohnen *et al.*, 1990; Schulze, 1989).

안개는 기체상·입자상 오염물질을 지표 및 동·식물의 표면으로 이동시키는 매개체로서 역할을 하는데, 이 과정에서 산림에 영양성분을 공급하기도 하고 산성오염물질을 비롯한 다양한 오염물질을 지표에 축적하게 하는 역할을 동시에 한다. 또한, 안개는 대기 중에 체류하는 시간이 길기 때문에 강우에 비해 산림에 더 많은 영향을 준다. 예를 들어, 안개 입자는 4시간 정도 잎의 표면에 머무른 후야 지표면으로 떨어지므로 산성화된 안개는 식물의 잎에 직접적인 영향을 미치게 된다 (Zimmermann and Zimmermann, 2002). 나뭇잎에 산성강하물이 접촉하게 되면 큐티클층의 용해, 엽록체의 파괴, 클로로필의 함량 저하, 세포벽과 세포막의 변형, 삼투압의 저하 등 다양한 1차적인 피해가 나타난다고 보고되고 있다. 이로 인하여 약화된 나뭇잎은 병에 감염이 잘되며 해충에 의해 쉽게 피해를 당하게 된다 (Pierzynski *et al.*, 1994).

안개의 발생과 그 범위는 국지적으로 제한되어 있지만, 안개로 유입되는 오염물질은 해당지역의 발생원뿐만 아니라 장거리 이동된 오염물질의 영향을 동시에 받기 때문에, 산성안개 혹은 오염된 안개는 어떤 한 지역에 국한된 대기오염문제가 아닌 적어도 대륙규모의 문제이다. 이는 안개의 조성과 기류의 이동경로에 대한 연구를 통해 오염물질의 장거리 이동에 대한 정보를 얻을 수 있음을 의미한다. 안개의 조성을 통해 오염물질의 장거리 이동에 대한 연구를 하기 위해서는 지역적인 오염원이 적은 청정지역에서 안개를 채취하는 것이 요구된다.

외국에서는 산악지역에서의 안개에 대한 연구는 1950년대 이전부터 시작하여 상당한 진전을 보였다. 북미지역에서는 1955년 산악지역에서 발생한 안개가 pH 3.0 정도로 매우 산성화되었다는 것이 보고된 이래로 다양한 산악지역에서 진행된 연구결과들에

의해 산악지역에서는 강수보다는 안개에 의한 산성화 우려가 더 심각하다는 것이 밝혀졌다 (Topol, 1983; Houghton, 1955). 1980년 이후에는 보다 광범위한 지역을 대상으로 하는 구름프로젝트 (CWP: Cloud Water Project), 미국 EPA의 산악지역 구름화학프로그램 (MCCP: Mountain Cloud Chemistry Program), 산악지역 산성강하물 프로그램 (MADPro: Mountain Acid Deposition Program) 및 캐나다 고산지역 안개 화학 (CHEFF: The Cadian Chemistry of High Elevation Fog) 등 산악지역의 안개와 구름에 대한 대형 연구 프로젝트가 진행되었다 (Anderson *et al.*, 1999; Sche-menauer *et al.*, 1995; Weathers *et al.*, 1995; Vong *et al.*, 1991).

동아시아 지역에서는 아직까지 광범위한 지역을 대상으로 하는 연구는 없었으나, 일본을 중심으로 고산지역에서 안개나 구름의 화학조성에 대한 연구는 다양하게 진행되어 상당히 중요한 결과들이 발표되었다 (Kobayashi *et al.*, 1999; Igawa *et al.*, 1998; Nakagawa *et al.*, 1998). 1968년 해발 3,026 m의 산악지역에서 pH 3.4~5.9의 산성안개를 관측한 이래, 일본 공중위생원과 국립환경연구소를 중심으로 산악지역의 안개와 구름에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다 (Hara *et al.*, 1990; Okita, 1968). 최근에는 일본의 고산지대인 Rokko산맥과 Oyama 산에서 장기간 채취한 구름의 평균 pH는 3.7 정도로 상당히 산성화된 것을 확인하였는데, 연구자들은 산성화된 구름이나 안개가 해당 지역 산림 파괴의 중요한 원인 중 하나라고 주장하였다 (Igawa *et al.*, 2002; Alkawa *et al.*, 2001).

반면 국내에서는 고산지역의 안개나 구름에 관한 연구는 매우 드문 실정이다. 기상연구소 팀이 1995년 소백산에서 생산한 안개의 화학조성 자료가 거의 유일하다. 소백산 지역의 구름(안개)의 평균 pH는 4.5로 일본의 Rokko 산맥이나 Oyama 산에 비하면 산성화가 심각한 것은 아니었으나 주요 이온성분들의 농도는 적게는 수 $\mu\text{eq/L}$ 에서 많게는 수백 $\mu\text{eq/L}$ 정도로 심각하게 오염된 경우도 관측되었다 (최재천 등, 1996). 춘천의 평지에서 채취한 안개의 경우에도 산성도는 그리 심각하지 않았으나 총이온의 농도는 무려 10 meq/L 정도로 다른 어느 지역의 결과보다 높아 국내의 대기 환경이 그리 좋지 않음을 반영하였다 (김만구 등, 1998). 안개의 조성은 해당지역의

대기 중의 오염성분을 반영하므로, 안개의 화학조성을 밝힘으로써 대기 오염에 대한 정보를 얻는데 유용한 정보를 얻을 수 있다.

이 연구의 목적은 대관령 지역에서 안개(구름)을 채취하여 분석하고, 이 지역 안개 중 주요 수용성 이온성분의 조성을 파악하는데 있다. 아울러 안개일 전후의 기상자료를 분석하여 이 지역에 유입된 기류의 지난 경로를 파악함으로써 이 지역 안개에 유입되는 오염물질의 주된 오염원을 규명하고자 한다.

2. 실험 방법

2.1 안개 채취지점과 시료의 채취

안개시료의 채취에는 Caltech Active Strand Cloud-water Collector를 참고하여, 자체 제작한 Active형 안개채취기를 사용하였다. 안개채취기의 본체(300 mm(H) × 300 mm(W) × 990 mm(L))는 아크릴로 제작하였고, 본체 내부는 네트(테프론, 직경 0.7 mm, 250 mm × 438 mm, 1157.5 mm²)와 채수부(250 mL HDPE bottle, Nalgen, USA)가 설치되어 있고, 본체 후반부에는 속도 조절이 가능한 4개의 팬(DC 12 V)이 설치되어 원하는 양 만큼의 공기를 흡입 할 수 있다. 안개채취기의 모식도는 그림 1과 같다. 안개의 채취는 강제흡입방식에 의하여 안개가 흡입부로 강제 흡입되면, 채취부의 네트에 관성 충돌하여 안개입자가 점점 성장하게 되고 어느 정도 크기로 성장된

입자는 무거워져서 네트를 타고 아래로 흘러내려 채수부에 모이게 되어 채취된다. 채취기에 대한 보다 자세한 내용은 김만구 등(1998)의 논문에 서술한바와 같다.

대관령 지역은 청정도가 높은 지역으로 알려져 있으며 태백산맥 사면에 위치하고 있어 수도권지역과 더 나아가서는 아시아 대륙으로부터 이동하여 오는 오염의 영향을 측정하기에 적합한 조건을 갖추고 있다. 대관령은 강릉시와 평창군의 경계에 놓여있는 해발 832 m의 고개로 총 연장 13 km에 이른다. 또한, 주변에 1,000 m 이상의 산으로 둘러 싸여 있는 고위 평탄면 지형의 분지형 지역이다. 대관령은 연중 안개 발생일수가 130일 이상으로 전국적으로 안개가 가장 많이 발생하는 지역으로 풍상 측으로부터 이동해 온 대기오염물질이 태백산맥 사면의 구름 혹은 안개에 유입되어 다량의 오염물질이 침적될 것으로 예상되는 지역이다. 대관령 정상 부근에 위치한 대관령 기상대(해발 842 m, 37° 41' N, 128° 27' E)에 채취기를 설치하고, 1.8 m/s(시간당 583 m³)의 유속으로 공기를 흡입하여 안개를 채취하였다. 대관령 기상대는 상주하는 인원이 있어 시료의 상시 채취가 가능하였다. 안개 시료는 통상 event 단위로 채취하였다. 즉 안개가 시작되면 즉시 모터를 돌려 채취를 시작하여 안개가 사라질 때 까지 계속 채취하다가 안개가 사라지면 모터를 끄고 시료병의 뚜껑을 닫아 냉장고에 보관하였다. 안개 지속시간이 길거나 수분함량이 많아서 채취된 시료의 양이 약 230 mL(250 mL 시료병의 목부근) 이상일 때에는 채수병을 바꾸어 연속 채취하였다. 안개가 없는 기간 중에는 채수부에 빈 채수병을 장착하여 놓았다가, 오염을 방지하기 위하여 안개를 채취하기 직전에 새로운 채수병으로 교체 후 채취를 시작하였다. 2002년 3월부터 9월까지 대관령기상대 자료에 의하면 총 132일의 안개가 있었는데, 안개량이 너무 적어 시료를 모을 수 없는 경우가 많아 총 32차례(67일)에 걸쳐 109개의 시료를 채취하였다.

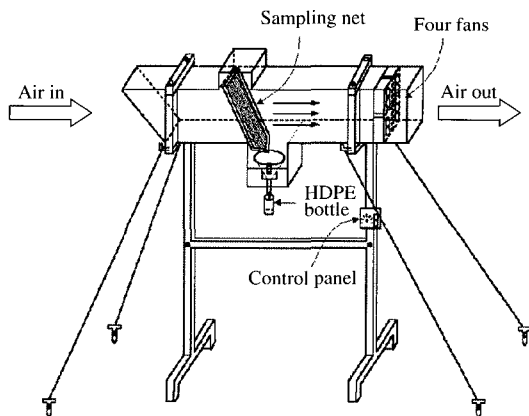


Fig. 1. A schematic diagram of active type fog water sampler.

2.2 안개와 안개비의 분류

채취한 시료의 형태는 기상청 분류에 따라 안개(n = 19)와 안개비(n = 90)로 나뉘는데, 이는 주로 수분량과 입자의 크기에 따라 현장에서 분류하는 방법이다. 안개는 안개비에 비해 수분량이 적고, 대기 중에

오래 채취하면서 발생지역의 대기 중의 오염물질은 계속 농축하므로 상대적으로 오염물질의 농도가 높고, 발생지역 내의 대기의 영향을 더욱 크게 받는다. 반면, 안개비는 직경이 0.5 mm 미만의 아주 작은 물방울들이 집결하여 내리는 강수로서 얼핏 보면 공중에 떠있는 것같이 보이지만 안개보다 다량의 수분을 포함하고 있어 지표로 낙하하는 속도가 상대적으로 빠르다. 국지적 영향을 크게 받는 안개에 비해 안개비는 그 기단이 이동되어온 경로의 대기 오염물질의 영향을 더욱 크게 받을 것으로 기대할 수 있다. 또한 보고된 다른 문헌의 자료에서 안개비에 대한 언급은 없으므로 (Collett *et al.*, 2002; Blanchard and Tonnessen, 1993) 대관령 지역의 안개의 화학조성을 논의하는데에는 안개만의 데이터를 이용하였다. 반면, 장거리 이동된 오염물질의 유입을 논의하는데 안개비가 더 적절하고, 안개와 안개비의 자료를 혼합할 경우 그 농도차이가 심하여 고농도의 자료에 의해 특성이 좌우되고 해석이 어려운 측면이 있어 안개비의 자료만을 이용하였다.

2. 3 분석방법

채취한 시료는 채수병 채 곧바로 냉장고에 보관하다가, 통상 2주마다 실험실로 운반하였다. 실험실에 운반한 시료는 도착 즉시 무게를 재어 안개량을 측정하고, 그 중 일부를 분취하여 pH (290A, Orion, USA)와 전기전도도 (HI9032, Hanna Instruments, Rhode Island, USA)를 측정하고 남은 시료는 공극이

0.45 μm인 멤브레인 필터 (Schiecher & Schuell, Germany)로 여과한 다음 IC (DX-320, Dionex, USA)를 이용하여 주요 이온성분을 분석하였다. 양이온은 CS12A 컬럼, 음이온은 AS4A 컬럼을 사용하여 Hong *et al.* (2002)과 Lee *et al.* (2000)과 같은 조건에서 분석을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

분석결과의 정확도와 정밀도를 유지하기 위해 시료 10개당 1개씩 증류수와 정도관리용 표준물질을 함께 분석하여, 분석 결과가 5% 이상 차이를 보이는 경우 곧바로 재분석을 실시하였다. 분석 결과의 신뢰도는 총 음이온과 총 양이온의 양을 비교하는 이온 균형 (ion balance)법과 실제 측정된 전기전도도와 각 이온의 농도로부터 계산한 전기전도도 값을 비교하는 방법으로 평가하였다. 전기전도도와 이온수지에 대한 회귀분석 결과는 각각 $y = 1.09x - 10.1$ ($r^2 = 0.958$)과 $y = 0.98x + 29.4$ ($r^2 = 0.980$)로 양호한 상관성을 보였다 (그림 2). 이온분석의 정도관리는 강수와 입자상 물질중 이온성분의 분석과 같은 과정으로 수행하였다 (Hong *et al.*, 2002; Lee *et al.*, 2000).

3. 1 대관령 지역 구름/안개의 평균적 조성

표 1은 연구기간 중 채취한 대관령지역 안개와 안개비의 주요 이온성분을 분석한 결과를 나타낸 것이

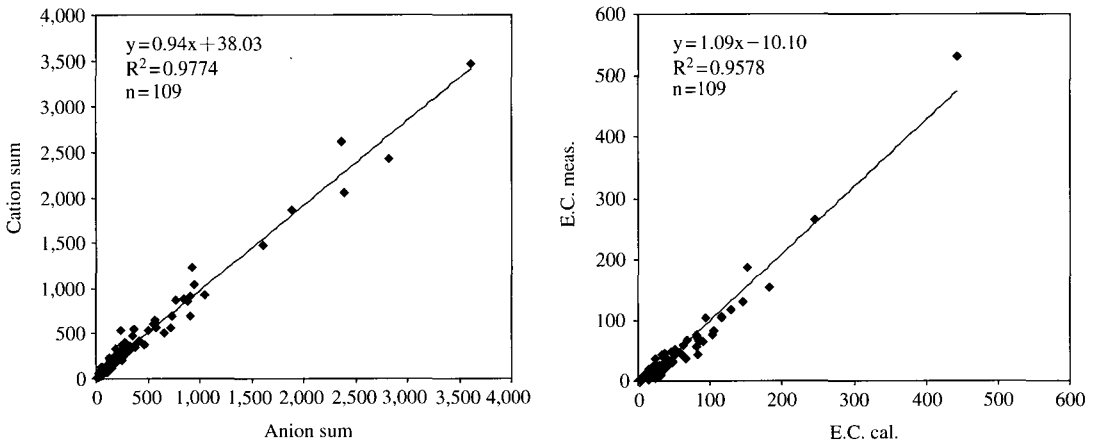


Fig. 2. Correlation between anion sum and cation sum and conductivities measured and calculated.

Table 1. Summarise for pH, electrical conductivity and concentrations of major ions in fog and fog-rain water at Daegwallyeong, from March through September 2002.

		pH	E.C ($\mu\text{s/cm}$)	$\mu\text{eq/L}$								
				Cl^-	NO_3^-	nss- SO_4^{2-}	H^+	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
Fog-rain (n=19)	Median	5.0	107.9	230.4	186.1	243.8	9.1	101.1	398.3	24.4	37.9	105.6
	Average	5.0(4.4)*	144	150.7	463.3	473.3	39.9	148.4	576.0	26.2	60.3	171.3
	MAX	6.5	530	668.0	2729.3	1820.0	211.8	532.8	2078.4	86.1	180.5	761.8
	MIN	3.7	14	6.2	7.2	33.8	0.3	1.2	55.8	0.8	0.8	6.6
Fog-rain (n=90)	Median	5.1	18.0	23.6	25.1	41.5	8.0	17.0	57.7	4.7	7.5	14.5
	Average	5.1(4.6)*	30.8	75.4	65.6	72.9	24.2	58.3	106.3	7.1	18.1	30.9
	MAX	6.5	187.0	666.3	625.4	383.5	249.5	483.4	761.4	64.1	134.7	310.2
	MIN	3.6	1.8	0.6	6.5	7.2	0.3	0.3	0.6	0.2	0.2	0.4

*pH calculated from the average concentrations of H^+

다. 앞 절에서 설명한대로 안개는 안개비에 비해 수분량이 적고 채류시간이 길어서 오염성분을 더 많이 농축하고 있기 때문에 대부분의 이온성분의 농도가 십여배 이상 높다. 대관령 지역 안개의 pH는 3.7~6.5로 비교적 넓은 분포를 보이고, pH의 단순산술평균값과 중간값 모두 5.0이었다. 강하량을 중요하게 여기는 강수의 경우에는 일반적으로 강수량에 대한 가중평균값을 대표값으로 나타내는 것이 일반적이지만, 안개의 경우에는 침적량 못지않게 채류하는 시간에 따라라도 환경생태계에 미치는 영향이 달라지므로 지속시간(duration time)에 대한 가중평균값을 발표하기도 한다. 그러나, 일반적으로 문헌에 발표된 연구결과들에서는 개별 측정값들의 단순산술평균을 발표하는 경우가 대부분이어서 (Collett *et al.*, 2002; Fisak *et al.*, 2002) 이번 결과도 단순산술평균값을 나타내었다. 그러나 pH는 대수(logarithmic)함수이므로 개별 pH측정값의 단순산술평균값은 전체 관측값을 대표하기에는 부적절한 측면이 있다. 따라서 안개의 pH를 대표하는 평균값은 개별 안개의 수소이온 농도에 대한 평균을 구하고 이 값으로부터 pH를 계산하는 것이 더 적절하다. 이 연구의 결과에서도 pH 개별 측정값의 산술평균은 5.0이었지만, 수소이온의 평균농도를 pH로 환산하면 4.4로 이 지역 안개가 상당히 산성화되었음을 알 수 있으며, 한반도의 강수의 평균 pH 4.8~5.0에 비해서는 2~3배 이상 산성화되었다(Lee *et al.*, 2000). 주요 이온성분의 농도 역시 최고값과 최저값이 수백 배 정도로 매우 큰 차이를 보였다. 음이온 성분 중 가장 많은 것은 SO_4^{2-} 로 평균 473.3 $\mu\text{eq/L}$, NO_3^- 는 평균 463.3 $\mu\text{eq/L}$ 이었다. 양

이온 성분에서는 NH_4^+ 가 평균 576.0 $\mu\text{eq/L}$ 로 가장 높았다.

기상연구소의 소백산 안개의 조성은 몇 개의 사례에 대한 분석값이어서 이 연구의 결과와 비교하는데 한계는 있으나, 대체로 대관령 안개중의 이온성분의 농도가 소백산 안개보다 높은 것으로 보인다(최재천 등, 1996). 특히 NO_3^- 의 농도는 소백산 안개의 경우 13.3~66.4 $\mu\text{eq/L}$ 인 점을 고려하면 대관령 안개가 수십배 이상 높은 것을 알 수 있고 상대적으로 농도가 낮은 안개비를 포함해도 상당히 고농도로 치우쳐 있음을 알 수 있다. 반면 SO_4^{2-} 의 경우에는 소백산 안개에서는 23.7~699.0 $\mu\text{eq/L}$ 이었던 점을 고려하면 대관령 안개가 2~3배 정도로 높았고, 안개비까지 포함하여 비교하면 거의 비슷하거나 다소 높은 것으로 보인다. 이처럼 대관령지역이 소백산 지역에 비해 안개의 오염성분의 농도가 높은 것은 여러 가지 이유가 있겠으나 대관령지역의 풍상 측에 수도권이 있음에서도 그 원인을 찾을 수 있을 것이다.

구름/안개의 조성과 산성화 정도를 강수와 비교하여 살펴보기 위해 국내에서 생산된 강수관련 자료 중 대관령에서 비교적 가까운 거리에 위치한 강원도 연곡 지역에서 1996~1998년 동안 채취한 강수의 평균적 조성을 그림 3에 나타내었다(Lee *et al.*, 2000). 빗물에 비해 대기 중 채류하는 시간이 길고, 수분함량이 적어서 전체 이온성물질의 농도가 8~9배 정도 높았다. 강수와 안개는 농도 뿐 아니라 조성에서도 뚜렷한 차이를 보였다. 예를 들어 인근 연곡의 강수에 비해 대관령 안개에서는 해염이 차지하는 비중이 훨씬 낮았다. 연곡과 대관령은 해안선으로부터

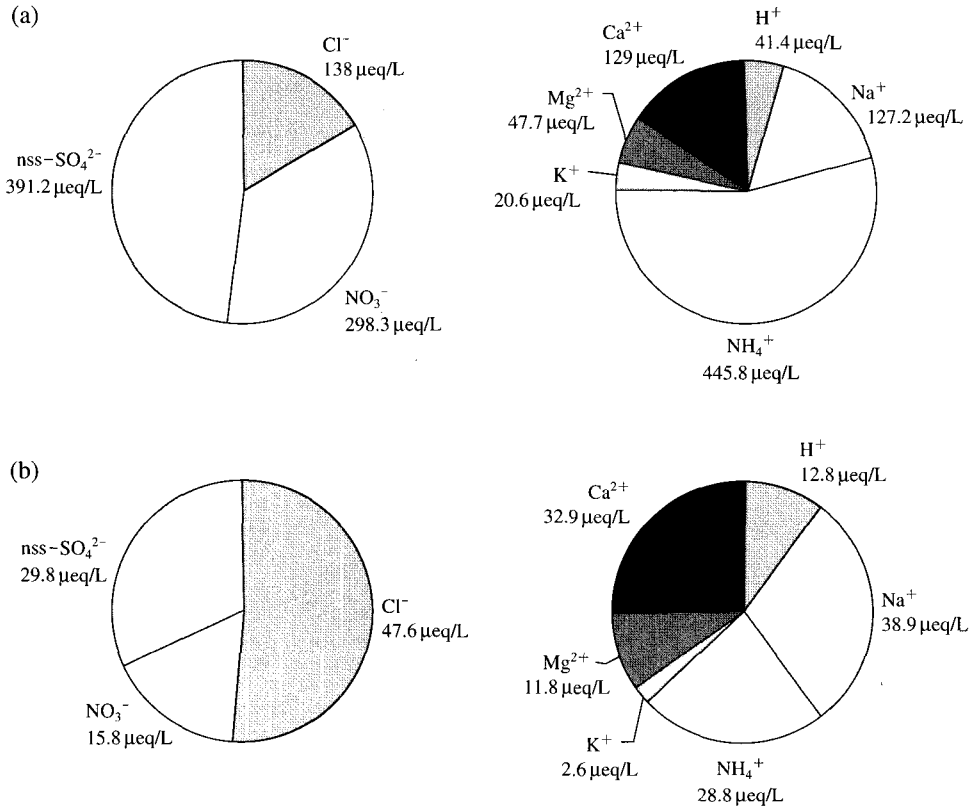


Fig. 3. Composition of fog and rain. (a) cloud/fog water collected at Daegwallyeong from March to September, 2002 (n = 109), (b) precipitation collected at Kangreung (Yongkok), from May, 1996 to April, 1998 (n = 139).

터의 거리는 비슷하지만, 평지인 연곡은 고산지대인 대관령에 비해 해염의 유입이 보다 수월했을 것이므로 주로 두 지점간의 고도 차이에서 비롯된 것으로 보인다. 음이온의 조성에서도 차이가 나타나는데, 안개 역시 SO₄²⁻ 이온이 가장 많은 성분이지만, NO₃⁻의 농도도 SO₄²⁻의 거의 80%에 달하는 수준으로 높아 강우에 비해 상대적으로 질소산화물이 차지하는 비중이 높았다. 이러한 결과는 여러 가지 현상으로 설명할 수 있다. 첫째는 기간의 차이와 관련된 것으로 두 연구 사이에 3~4년 정도의 시간차이가 있는데 국내의 연구 결과에 따르면 국내 강우 중의 N/S 비는 빠른 속도로 증가하고 있는 것으로 파악되었다 (Lee *et al.*, 2001). 일년에 N/S비가 0.03 정도씩 증가한 점을 고려하면 2002년에는 0.5~0.6 범위의 것으로 추정해 볼 수 있다. 둘째는 용해도와 제거 메커니즘의 차이를 고려해 볼 수 있다. 대기 중 입자상이나

기체상으로 존재하는 질소산화물의 양이 비슷하다고 하여도 질소산화물은 황산화물에 비해 Henry 상수가 커서 물에 대한 용해도가 작아, 강우, 안개, 구름 등의 대기수 (Atmospheric water)에 상대적으로 적게 분포한다. 대기 중 질소와 황산화물들은 rain-out과 wash-out의 메커니즘을 통해 구름과 강우로 유입되는데, 이 두 과정 모두 상대적으로 황산화물들이 질소산화물에 비해 더 많이 수용액상으로 유입된다. 그런데 구름이나 안개는 wash-out 과정은 생략되므로 결과적으로 구름 보다 강우에 더 많은 황산화물의 유입이 있을 것이다. 대관령지역의 안개는 평지에서 보면 구름이므로 이러한 구름의 특성을 가질 것으로 보인다. 셋째 고도의 차이도 원인이 될 수 있다. 대기오염 물질은 기체와 입자상으로 존재하는데 황산화물은 기체상에서 입자상 물질로의 변화가 비가역적인 반면 질소산화물은 상당수 가역반응이므로 상대적으로

기체상에 분포할 가능성이 높다. 또한 입자상 물질은 지표 가까이 집중되어 있으나 기체상물질은 이보다 더 높은 지역까지 골고루 분포하게 된다. 따라서 높은 지역으로 갈수록 질소산화물과 황산화물의 비율이 점차 증가할 것으로 기대해 볼 수 있다. 위에서 설명한 세 가지 물질 중 어느 것이 얼마만큼 중요한 영향을 주는지에 대한 정량적인 평가는 동일지점에서 기체와 입자상 물질을 동시에 관측함으로써 가능할 것이다. 대관령 안개에는 양이온 성분 중 NH_4^+ 이온의 양이 50% 이상으로 강우에 비해 현저히 높은 결과를 보인다. NH_4^+ 이온의 주된 제공원인 대기 중 암모니아는 기체상 물질이므로 위의 고도에 따른 설명이 적용될 수 있다. 즉, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ 등의 다른 양이온 성분들은 주로 입자상으로 존재하는 물질이므로 높이 올라갈수록 그 양이 줄어들겠지만 암모니아는 그렇지 않아 상대적으로 더 많은 비중을 차지하게 되는 것으로 설명할 수 있다.

다른 지역과의 비교를 위해, 세계 각국의 산악지역에서 발생하는 안개의 조성을 표 2에 요약해 놓았다. 산성안개가 빈번하게 발생하는 것으로 보고된 일본의 고산지대인 Rokko 산(해발 800 m)과 Oyama 산에서 채취한 안개의 pH 평균은 각각 3.8과 3.7로 대관령에 비해 산성화가 심각하였지만, SO_4^{2-} 와 NO_3^- 등 주요 이온성분의 농도는 오히려 낮은 편이었다(Nakagawa *et al.*, 1998). 체코에서 오염된 산악지역으로 알려진 Milesovka(해발 837 m)의 경우 pH는 평균 4.5, Churanov(1122 m)의 경우 평균 pH 4.4로 산성화정도는 대관령과 비슷하고, Churanov 지역

안개의 SO_4^{2-} 와 NO_3^- 평균농도가 각각 354 $\mu\text{eq/L}$, 290.2 $\mu\text{eq/L}$ 로 대관령과 비슷한 수준이었다(Fisak *et al.*, 2002). 미국의 동부에 위치한 Whiteface 산(해발 1483 m)에서 주요 이온의 농도는 대관령에 비하여 낮았으나, pH는 평균 3.7 정도로 산성화는 더 심각하였다(Anderson *et al.*, 1999). 반면 미국 내 청정 산악지역인 Rocky 산의 안개는 pH 4.5 정도의 약한 산성이었다(Collett *et al.*, 2002). 대관령 지역은 잘 알려진 바와 같이 국내의 대표적인 청정지역이지만 오염물질의 농도가 다른 국가의 산악지역에 비해 상당히 높은 수준이었으나, 산성화정도는 상대적으로 심각한 편은 아니다. 다른 나라의 청정지역도 오염성분의 농도가 높고, 심각하게 산성화 된 예는 많다(Fisak *et al.*, 2002). 이는 청정지역이라 할지라도 장거리 이동된 오염물질에 의해 대기가 오염되고 산성화 될 수 있음을 의미한다. 따라서 본 연구에서는 오염된 공기의 유입에 의해 대관령지역의 안개가 영향을 받았는지 살펴보기 위해 기류의 유입경로에 따라 구름/안개의 조성의 변화를 파악하였다.

3.2 기류의 유입 경로에 따른 구름/안개 조성의 변화

안개비의 성격을 지니는 시료에 대해서는 오염물질의 장거리 이동에 의한 영향을 파악하기 위하여, 채취장소인 대관령 기상대에서 관측한 안개 채취당일 및 전일의 기압배치와 기상자료를 통해 안개발생의 형태와 기류의 유입방향을 동·서·남·북의 4가지 권역으로 분류하여 그림 4에 나타내었다. 예를

Table 2. Summarise for pH and major ion concentrations of fog of high elevation sites from various countries.

VWM	pH	$\mu\text{eq/L}$							
		Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
Czech Republic (Sep. 1999–Nov. 2000) ¹⁾									
Milesovka	4.5	67.7	761.6	608.0	47.8	898	25.6	24.7	99.8
Churanov	4.4	33.9	290.2	354.0	26.1	410.2	12.8	16.5	114.8
Japan (1997) ²⁾									
Mt. Rokko	3.8	110.0	124.2	64.5	82.6	171.8	7.7	24.7	25.0
Mt. Oyama	3.7	240	487	273	110	696	25	33	72
USA (1997)									
Mt. whiteface ³⁾	3.7	7.1	85.3	198.2	3.0	126.6	1.6	3.7	15.0
Mt. Whitetop ⁴⁾	3.6	25.8	155.9	328.9	14.2	210.8	2.9	7.8	20.6
Clingman's dom ⁴⁾	3.5	23.9	179.8	424.1	16.0	2239.4	2.9	10.8	40.6

¹⁾Fisak *et al.* (2002), ²⁾Nakagawa *et al.* (1998), ³⁾Anderson *et al.* (1999), ⁴⁾Vong *et al.* (1991)

들면 기류이동경로가 만주 → 북한 → 영동지방이면 북으로 분류하고, 일본규슈부근 → 동해 → 영동지방이면 남으로 분류하였다. 이러한 오염물질의 이동과정이 모호하거나, 광범위한 범위로 구분이 힘든 경우에는 HYSPLIT model (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory)을 이용하여 오염원의 이동경로를 확인하였다 (Draxler and Rolph, 2003). 분석방법은 등압선법 (isobaric method)을 적용하여 대관령에 도착하기 72시간 전부터 매 3시간 마다 역계적 분석을 수행하였다. Deininger와 Saxena (1996)는 고산지대에서 채취한 구름의 이온농도에 대한 주요 인분석의 결과를 해석하는데 역계적 분석을 통한 공기의 유입경로에 대한 정보가 유용하게 사용될 수 있음을 보인 바 있다.

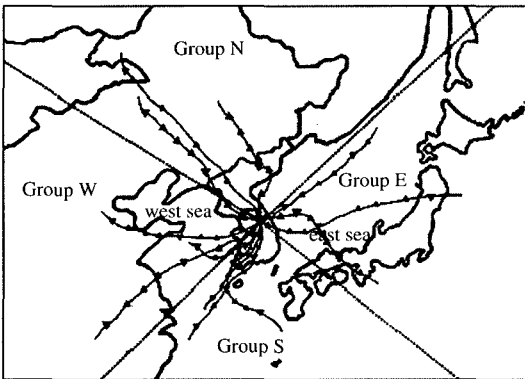


Fig. 4. Classification of Source Region (2002).

기류 이동방향에 따른 안개의 Cl^- , Na^+ 의 농도 분포를 그림 5에 각각 나타내었다. 동쪽방향의 기류의 영향을 받은 경우 Cl^- 와 Na^+ 의 농도가 다른 방향에 비해 높은 것을 알 수 있다. 동쪽에서 유입된 기류는 동해와 태평양을 거쳐 이동해 온 것으로 바다를 지나면서 다량의 해염을 가지고 이동해 온 것으로 볼 수 있다. 당량기준으로 볼 때 동쪽 기류의 유입이 있을 때는 전체 이온성분 중 40% 정도가 해염에서 기인하는 것으로 나타났다. 미국의 Mt. Mitchell에서의 연구결과에 따르면 해양지역을 통과해 온 기류의 영향을 받았을 때 구름의 전체 수용성 성분 중 약 45%가 해염이었다 (Deininger and Saxena, 1996).

그림 6은 기류 이동방향에 따른 NO_3^- , $nss-SO_4^{2-}$ 의 농도 분포를 나타낸 것이다. NO_3^- , $nss-SO_4^{2-}$ 는 구름, 안개, 강수 등의 산성화에 가장 큰 기여를 하는 주요 산성원인물질인 질소산화물과 황산화물에서 기인한다. 강수에 대한 연구에서 보고된 바와 같이 중국은 여전히 황산화물이 지배적으로 산성화에 기여하므로 음이온 성분 중 $nss-SO_4^{2-}$ 이 가장 많다 (Tu et al., 2005; Hara, 1998). 그러나 우리나라와 일본 등에서는 주로 자동차에서 기인한 질소산화물의 양이 많아서 강수 중 NO_3^- 의 양은 $nss-SO_4^{2-}$ 와 거의 비슷하거나 약간 낮은 수준이다. 특히 서울 등의 대도시 지역에서는 상대적으로 NO_3^- 의 기여가 더 커진다 (Lee et al., 2000; Hara, 1998). 산성화에 대한 질소산화물과 황산화물의 상대적인 기여도를 나타내기 위해 일반적으로 N/S비 즉, $[NO_3^-]/[nss-SO_4^{2-}]$ 를 고려한다 (Chan et al., 1987). 따라서 대관령지역의 안개

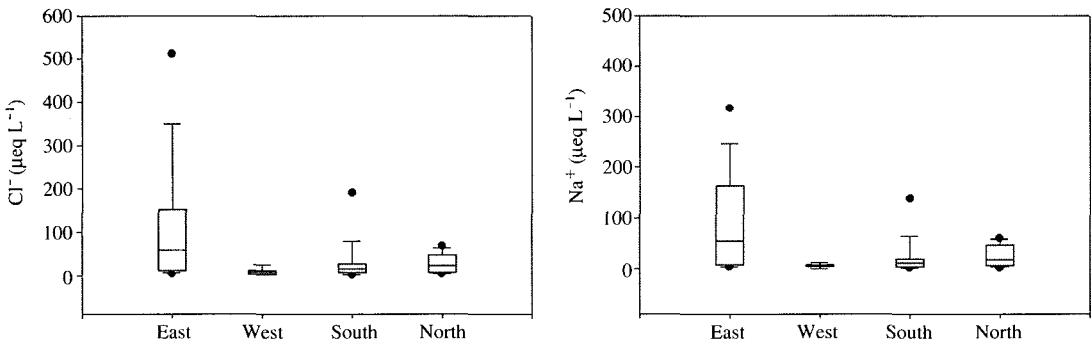


Fig. 5. Box plots of the concentrations of Cl^- and Na^+ in fog-rain collected at Deagwallyeong. *Five horizontal lines represent the 10th, 25th, 50th, 75th, and 90th percentiles of individual fog-rain water, and dots represents outlier.

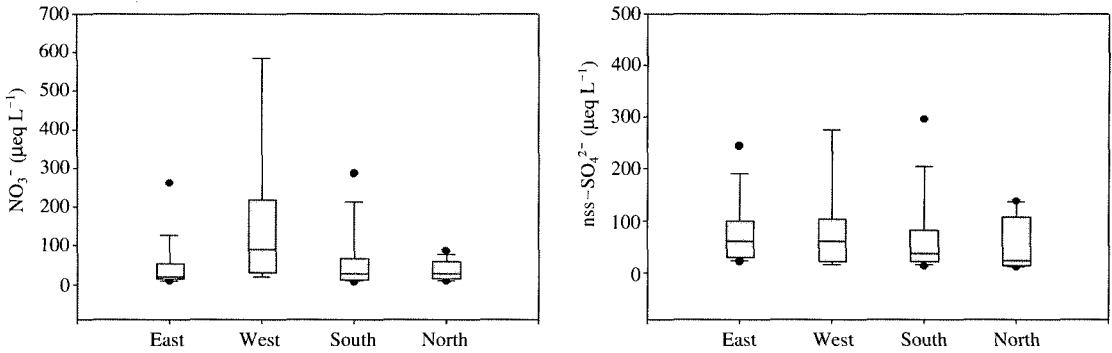


Fig. 6. Box plots of the concentrations of NO_3^- and nss-SO_4^{2-} in fog-rain collected at Deagwallyeong.

/구름 채취전후의 기류의 유입 방향에 따라 NO_3^- , nss-SO_4^{2-} , N/S비 등이 어떻게 변화하는지를 살펴봄으로써 이 지역 안개/구름의 산성화 원인물질의 상대적인 중요성을 가늠해 볼 수 있다.

nss-SO_4^{2-} 의 농도는 중간값을 살펴보면 동쪽과 서쪽에서 기류가 유입될 때 다소 높았고, 상위 25%의 농도의 농도를 살펴보면 서쪽과 북쪽의 기류가 유입될 때 다소 높은 것으로 보인다. 그러나 전체적으로는 기류의 유입방향에 따라 커다란 차이를 보이지 않았다. 반면, 대관령 안개/구름 중 NO_3^- 의 농도는 서쪽으로부터 기류가 유입될 때, 즉 아시아 대륙에서 출발하여 수도권을 거쳐 대관령에 유입된 경우에 두드러지게 높은 특징을 보였다(그림 6). N/S비도 서쪽 기류의 영향을 받았을 때 N/S비가 두드러지게 높았다(그림 7). 이러한 결과는 수도권 지역 대기질의 특성을 반영한 것으로 볼 수 있다. 관측지점의 서쪽에 위치한 수도권은 주로 자동차에서 기인한 질소산화물의 농도가 다른 지역에 비해 특히 높은 곳이다. 따라서 아시아 대륙에서 이동해온 기류가 수도권 지역을 통과해 대관령으로 유입된 경우(West)에는 수도권을 거치지 않고 북한 지역을 통해 관측지점에 유입된 경우(North)에 비해 질소산화물의 농도가 현저히 높아진 것으로 보인다. 북쪽 기류가 유입될 때 NO_3^- 의 농도는 동해나 한반도 남부지역으로부터 유입된 기류의 영향을 지배적으로 받을 때와 차이를 보이지 않은 것으로 미루어, 수도권 지역에서 배출한 질소산화물이 대관령지역 구름과 안개의 NO_3^- 의 농도에 중요한 기여를 하고 있다는 것을 보여준다. 미국의 한 연구결과에서도 안개 중 NO_3^- 과 nss-SO_4^{2-}

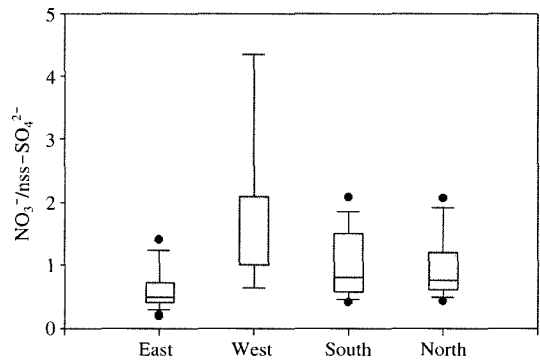


Fig. 7. Box plots of the N/S ratio (equivalent ratio of $\text{NO}_3^- / \text{nss-SO}_4^{2-}$) for fog-rain water collected at Deagwallyeong.

의 비 즉 N/S비가 동쪽 지역에서 서쪽 지역으로 가면서 증가하는 모습을 보여, 서부지역에서는 질소산화물이 중요한 산성화 원인물질이라는 결론을 얻은 바 있다 (Collett *et al.*, 2002). 결론적으로 NO_3^- 와 nss-SO_4^{2-} 의 농도가 높은 것이 대관령 지역 구름/안개 산성화의 중요한 원인이며, SO_4^{2-} 가 높은 것은 전반적으로 아시아 대륙 전체의 바탕농도가 높음을 반영한 것이고, 질소산화물은 주로 한반도 내부 특히 서울을 포함한 수도권 지역에서 발생하여 이동되어 온 것이라고 볼 수 있다. 이번 결과에서 황산화물의 이동경로를 확실히 밝힐 수는 없었지만 많은 연구자들이 지적한 바와 같이 동북아시아의 황산화물의 배경 농도는 주로 중국에서 이동되어온 오염물질의 영향을 받아 다른 대륙에 비해 높기 때문에 (Topping *et al.*, 2004; Lee *et al.*, 2001) 대관령 지역의 안개 역시

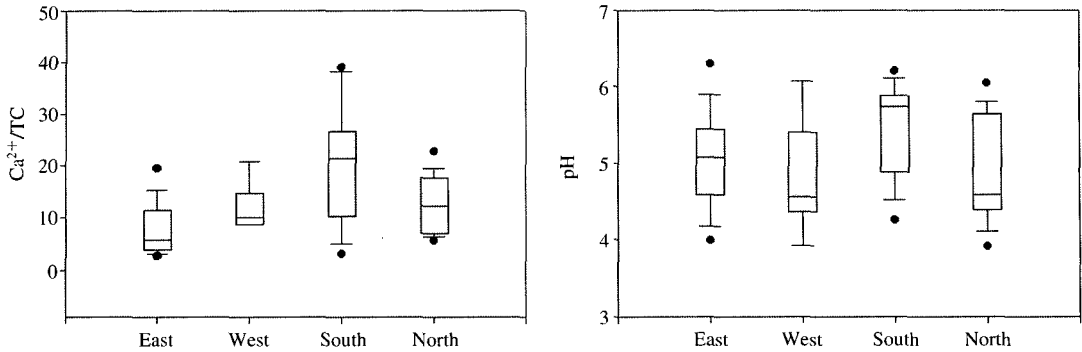


Fig. 8. Box plots of the fraction of Ca²⁺ for total cations (Ca²⁺/TC) and pH of fog-rain water collected at Deagwallyeong.

대륙에서 이동된 오염물질의 영향이 있음을 시사한다.

그림 8은 기류이동 방향에 따른 Ca²⁺이온의 기여도를 알아보기 위해 전체 양이온 중 Ca²⁺이온이 차지하는 비중을 나타낸 것이다. 남쪽에서 이동해온 기류의 경우 Ca²⁺이 전체 양이온에서 차지하는 비중이 현저히 높았고, 동해 쪽에서 이동된 기류의 영향을 받았을 때에는 반대로 현저히 낮았다. 이러한 결과는 관측지점의 남쪽에 위치한 석회암 지대로부터 기류를 따라 이 지역으로 칼슘 화합물이 유입된다는 것을 보여준다. 만약 석회암에서 유래한 칼슘이라면 염기성 이므로 산을 중화하는 중화제로서 작용할 것이다. Fisak *et al.* (2002)의 연구결과에서도 특별한 오염원이 없는 Jablonec에서 관측한 안개에서 Ca²⁺의 농도가 전체 양이온의 50% 정도를 점유하였는데, 이는 근처 석회암지역으로부터 칼슘이 유입된 것으로 설명하였다. 반면, 동해를 통해 유입되는 기류는 일반적으로 입자상물질의 농도가 낮을 것이므로 주로 입자상 물질로 존재하는 칼슘화합물의 유입이 적을 것으로 이해된다.

기류이동 방향에 따라 주요 이온 성분들의 농도 분포는 커다란 차이를 보인 반면, pH 분포에서는 차이를 보이지 않는다. 그러나, pH가 대수(logarithmic) 함수이므로 pH에서 1단위 차이는 수소이온 농도로 환산하면 10배 차이임을 고려하면 다른 이온성분만큼의 산성도 차이가 있다고 보는 것이 옳다. 특히, 그림 8에서 중간값을 살펴보면 공기유입방향에 따라 pH 값들이 통계적으로 상당히 차이를 알 수 있다. 서

쪽과 북쪽 기류의 영향하에서는 안개의 50% 정도가 pH 4.5 이하의 산성화된 안개였지만, 동쪽 기류의 영향을 받을 때에는 약 50% 정도가 pH 5.0 이상 이었고, 남쪽 기류의 유입이 있을 때는 50% 이상이 pH 5.5 이상의 값을 보였다. 즉, 서쪽에서 기류가 유입된 경우와 북쪽으로부터 기류가 이동한 경우, 즉 중국으로부터 이동하여 북한(North)이나 수도권(West)을 통해 유입된 경우에 대관령 지역 안개의 pH는 낮은 쪽으로 치우치는 경향을 보였다. 이러한 pH의 경향은 북쪽과 서쪽 기류의 유입이 있을 때 nss-SO₄²⁻과 NO₃⁻의 농도 특히 NO₃⁻의 농도가 높았음에도 이를 중화할 수 있는 물질이 상대적으로 적음을 반영한 것이다. 동북아 지역의 황산화물의 농도가 전반적으로 높은 것과 수도권에서 유입된 오염성분이 대관령 지역의 구름/안개의 산성화의 원인임을 시사한다. 반면, 남쪽에서 이동되어온 기류의 영향 하에서는 pH가 다소 높았는데 이는 Ca²⁺가 높았던 것과 관련이 있다. 즉, 남쪽으로부터 공기가 유입된 경우에는 주로 Ca²⁺ 화합물에 의해 중화가 이루어져 다른 경우에 비해 다소 pH가 높았다고 해석된다.

그림 9는 기류 이동 방향에 따른 pH와 pAi의 상관관계를 나타낸 것이다. pAi는 -log[nss-SO₄²⁻+NO₃⁻]으로 비해염 기원의 황산이온과 질산이온이 모두 황산과 질산으로 존재할 경우의 pH를 의미한다. 따라서 황산화물과 질소산화물이 발생 직후 혹은 대기에서의 산화과정을 거친 다음 안개나 구름에 유입된 경우에는 점들이 1:1 직선상에 위치하게 되고, 오랜 시간이 지나면서 대기 중에서 염기성 에어로졸

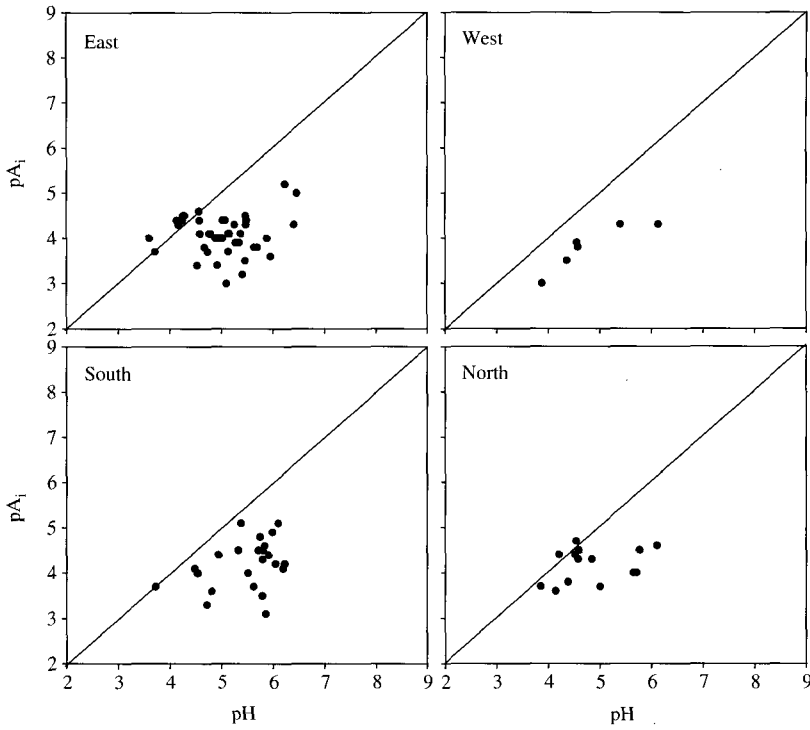


Fig. 9. Correlation between pH and pA_1 of fog-rain water for four different wind directions, where $pA_1 = -\log(nss-SO_4^{2-}+NO_3^-)$.

이나 기체상 물질들에 의해 중화가 진행되어 상당수의 점들이 1:1 직선의 오른쪽 아래로 치우쳐 있을 것이다. 그림에서 볼 수 있는 것처럼 서쪽지역에서 이동해온 기류는 대부분 1:1 직선 가까이 분포함으로써 중화가 충분히 진행되지 않은 신선한 오염물질의 특성을 보였으나, 나머지 세 가지 경우에는 점들이 1:1선에서 멀리 분포한 경우가 많아 상당히 중화된 즉, 발생 후 상당한 시간이 경과한 오염물질의 특성도 함께 보였다. 이러한 결과는 수도권을 통해 공기의 유입이 있을 때는 대관령 안개/구름의 오염도나 산성화에 국내에서 발생한 오염원의 영향을 상당부분 받지만, 그 밖의 경우에는 발생 후 시간이 경과한 오래된 에어로졸 형태의 오염물질들이 주로 영향을 주고 있는 것으로 생각된다. 대관령지역 안개/구름 중의 이온성분의 농도는 다른 대륙의 오염된 지역과 비슷한 수준이었다. 이는 아시아전체지역의 바탕농도가 높음을 반영한 것으로 보이며, 여기에 더하여 수도권에서 공기가 유입될 때에는 수도권에서 배

출된 오염물질, 특히 질소산화물의 영향으로 추가적인 산성화가 진행된 것으로 생각된다.

4. 결 론

대관령의 안개는 강우에 비해 총이온성분의 농도가 7~8배 이상 높아서 고산지역에서는 강우보다는 안개나 구름에 의한 오염물질의 침적이 더 중요하다는 것을 확인할 수 있었다. 대관령은 국내의 대표적 청정지역이지만, 안개/구름의 평균 pH는 4.4로 산성화된 것으로 보이며, 이온성분의 농도는 다른 대륙의 오염된 지역만큼 높아서 국내외 오염지역으로부터 산성오염물질의 유입이 있음을 시사한다. 또한 안개 발생 전후 기류의 이동방향에 따라 대관령지역 안개의 조성이 현저히 변화하는 것이 관측되었다. 동쪽에서 기류의 유입이 있을 때는 주로 해염성분이 높고, 남쪽에서 유입이 있을 때는 주로 지각 성분 특히, 석

회암 지역에서 유입되는 칼슘의 농도가 높게 나타났다. 주요 음이온인 NO_3^- 의 농도는 공기의 이동 방향에 따라 큰 차이가 없어 동아시아지역이 전반적으로 황산화물의 농도가 높음을 반영하였다. 반면 NO_3^- 의 농도는 서쪽에서 공기가 유입 될 때 현저히 증가하였고, 이 경우 N/S비도 증가하였다. 안개의 pH는 서쪽과 북쪽에서 공기가 이동해 올 때 다소 낮아지는 특성을 보여, 아시아대륙과 수도권에서 이동된 오염성분이 대관령지역의 안개 산성화에 기여하고 있음을 알 수 있다. 한편, 서쪽에서 기류가 유입될 때 NO_3^- 농도와 N/S비가 증가하고 pH가 낮아지는 것으로 보아 수도권에서 유입된 질소산화물이 대관령지역 안개/구름의 산성화에 중요한 영향을 주는 것으로 밝혀졌다. 수도권을 통해 공기가 유입될 때에는 산성오염물질의 중화 정도도 다른 경우에 비해 상당히 낮아서, 서쪽에 위치한 수도권지역의 오염물질이 대관령지역 안개, 구름의 산성화에 기여하는 것으로 보인다.

감사의 글

이 논문의 한국과학재단 No. (R01-1999-00291)의 지원으로 수행되었습니다. 시료채취를 위해 수고 해주신 대관령기상대 모든 분들 특히 이강휴, 김은미 씨에게 감사드립니다. 논문에 사용된 역계적 분석은 READY website (<http://www.arl.noaa.gov/ready.html>)의 HYSPLIT-4 모델을 사용한 것이며 이를 제공한 NOAA Air Resources Laboratory (ARL)에 감사드립니다.

참 고 문 헌

김만구, 임양석, 박기준, 황 훈(1998) 산성강하물의 침착량과 동태 해빙에 관한 연구 - 춘천지역 안개의 화학조성 (1996~1997), 한국대기보전학회지, 14(5), 491-198.

최재천, 이민영, 김 산, 정순화(1996) The chemical composition of fog/cloud water according to the wind system at Mt. Sobaek, 한국기상학회지, 32, 291-302.

Anderson, J.B., R.E. Baumgardner, V.A. Mohnen, and J.J. Bowser (1999) Cloud chemistry in the eastern United States, as sampled from three high-elevation

sites along the Appalachian Mountains, Atmospheric Environment, 33, 5105-5114.

Alkawa, M., T. Hiraki, M. Shoga, and M. Tamaki (2001) Fog and precipitation chemistry at Mt. Rokko in Kobe, April 1997-March 1998, Water, Air and Soil Pollution, 130, 1517-1522.

Blanchard, C.L. and K.A. Tonnessen (1993) Precipitation-chemistry measurements from the California Acid Deposition monitoring program, 1985~1990, Atmospheric Environment, 27A(11), 1755-1763.

Chan, W.H., A.J.S. Tang, D.H.S. Chung, and N.M. Reid (1987) An analysis of precipitation chemistry measurements on Ontario, Environment Science and Technology, 21, 1219-1224.

Collett, Jr. J.L., A. Bator, D.E. Sherman, K.F. Moore, K.J. Hoag, B. Belay, D.X. Rao, and J.E. Reilly (2002) The chemical composition of fogs and intercepted clouds in the United States, Atmospheric Research, 64, 29-40.

Deiniger, C.K. and V.K. Saxena (1996) A validation of back trajectories of air masses by principal component analysis of ion concentrations in cloud waters, Atmospheric Environment, 31, 295-300.

Draxler, R.R. and G.D. Rolph (2003) HYSPLIT Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website (<http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>), NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD.

Fisak, J.M. Tesar, D. Rezacova, and V. Fottova (2002) Pollutant concentrations in fog and low cloud water at select sites of the czech Republic, Atmospheric Research, 64, 75-87.

Hara, H., E. Ito, T. Katou, Y. Kitamira, T. Komeiji, M. Oohara, T. Okita, K. Sekiguchi, K. Taguchi, M. Tamaki, Y. Yamanaka, and K. Yoshimira (1990) Analysis of two-year results of acid precipitation survey within Japan, Bulletin of Chemical Society of Japan, 63, 2691-2697.

Hara, H. (1998) Acid deposition chemistry in Asia, Europe, and North America, Progress in Nuclear Energy, 32(3-4), 331-338.

Hong, Y.M., B.K. Lee, K.J. Park, M.H. Kang, Y.R. Jung, D.S. Lee, and M.G. Kim (2002) Atmospheric nitrogen and sulfur containing compounds for three sites of South Korea, Atmospheric Environment, 36(21), 3485-3494.

Houghton, H.G. (1955) On the Chemical Composition of Fog

- and Cloud Water, *J. Meteorology*, 21, 654-663.
- Igawa, M., Yasutsumi, T. Mori, and H. Okochi (1998) Fog-water Chemistry at a mountain forest and the estimation of the air pollutant deposition via fog droplets based on the atmospheric quality at the mountain base, *Environment Science and Technology*, 32, 1566-1572.
- Igawa, M., K. Matsumura, and H. Okochi (2002) High Frequency and Large Deposition of Acid Fog on High Elevation Forest, *Environmental Science and Technology* 36(1), 1-6.
- Kobayashi, T., Y. Naragawa, M. Tamaki, T. Hiraki, M. Aikawa, and M. Shoga (1999) Estimation of acid deposition to forest canopies via cloud water by means of throughfall measurements and cloud water collection—Measurements in *cryptomeria japonica* stands at Mt. Rokko in Kobe, western Japan, *J. Environmental Science*, 12(4), 399-411.
- Lee, B.K., D.S. Lee, and M.G. Kim (2001) Rapid time variations in chemical composition of precipitation in South Korea, *Water, Air, and Soil Pollution*, 130, 427-432.
- Lee, B.K., S.H. Hong, and D.S. Lee (2000) Chemical composition of precipitation and wet deposition of major ions on the Korean peninsula, *Atmospheric Environment*, 34(4), 563-575.
- Lee, J.H., Y.P. Kim, K.C. Moon, H.K. Kim, and C.B. Lee (2001) Fine particle measurements at two background sites in Korea between 1996 and 1997, *Atmospheric Environment*, 35(4), 635-643.
- Mohnen, V.A., V.P. Aneja, E. Cowling, M.S. Goltz, S. Healey, J.A. Kadlecck, J. Meagher, S.F. Mueller, and J.T. Sugmon (1990) An Assessment of Atmospheric Exposure and Deposition to High Elevation Forests in the Eastern United States, EPA/600/3-90/058.
- Nakagawa, Y. and T. Kobayashi (1998) Seasonal variation and basic cation in leaves of *cryptomeria japonica* growing at Mt. Rokko, *Journal of Hyogo Prefectural Institute of Environmental Science*, 30, 73-76.
- Okita, T. (1968) Concentration of sulfate and other inorganic materials in fog and cloud water and in aerosol, *J. Meteorological Society of Japan*, 46, 120-126.
- Pierzynski, G.M., J.T. Sims, and G.F. Vance (1994) *Soil and Environmental Quality*, Lewis Publisher, London, 256pp.
- Schmenauer, R.S., C.M. Banic, and N. Urquizo (1995) High elevation fog and precipitation chemistry in Southern Quebec, Canada, *Atmospheric Environment*, 29, 2235-2252.
- Schulze, E.D. (1989) Air pollution and forest decline in a spruce (*Picea abies*) forest, *Science*, 244, 776-783.
- Stoddard, J.L., C.T. Driscoll, J.S. Kahl, and J.H. Keogg (1998) Regional analysis of lake acidification trends for the northeastern US, 1982-1994, *Environmental Monitoring and Assessment*, 51, 399-413.
- Topol, L.E. (1983) USEPA Precipitation Data Displays for January 1, 1979-June 30, 1982, Vol. 1, Electric Power Plant Research Institute, Palo Alto, CA.
- Topping, D., H. Coe, G. McFiggans, R. Burgess, J. Allan, M. R. Alfarra, K. Bower, T.W. Choulaton, S. Decesari, and M.C. Facchini (2004) Aerosol chemical characteristics from sampling conducted on the Island of Jeju, Korea during ACE Asia, *Atmospheric Environment*, 38(14), 2111-2123.
- Tu, J., H. Wang, Z. Zhang, X. Jin, and W. Li (2005) Trends in chemical composition of precipitation in Nanjing, China, during 1992-2003, *Atmospheric Research*, 73(3-4), 283-298.
- Vong R.J., J.T. Sigmon, and S.F. Mueller (1991) Cloud water deposition to Appalachian forests, *Environment Science and Technology*, 25, 1014-1021.
- Weathers K.C., G.M. Lovett, and G.E. Lichens (1995) Cloud deposition to a spruce forest edge, *Atmospheric Environment*, 29, 665-672.
- Zimmermann, L. and F. Zimmermann (2002) Fog deposition to Norway Spruce stands at high-elevation sites in the Eastern Erzgebirge, *J. Hydrology*, 256, 166-175.