

## 남산지역에서 산성강하물이 솔잎의 양이온 함량에 미치는 영향

이상덕<sup>1</sup> · 한진석<sup>1</sup> · 주영특<sup>2</sup> · 오현경<sup>3</sup> · 공학양<sup>3</sup>

<sup>1</sup>국립환경연구원 대기화학과, <sup>2</sup>강원대학교 산림자원보호학과, <sup>3</sup>국립환경연구원 식물생태과  
(2004년 11월 27일 접수; 2004년 12월 8일 수락)

### Effects of Acid Deposition on Cation Contents of *Pinus densiflora* needles in Namsan

Sang-Deok Lee<sup>1</sup>, Jin-Seok Han<sup>1</sup>, Yeong-Teuk Joo<sup>2</sup>, Hyun-Kyung Oh<sup>3</sup> and Hak-Yang Kong<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Department of Atmospheric Chemistry, Nat'l Institute of Environmental Research, Korea

<sup>2</sup>Department of Forest Resources Protection, Kangwon Nat'l University, Chuncheon, Korea

<sup>3</sup>Department of Plant Ecology, Nat'l Institute of Environmental Research, Korea

(Received November 27, 2004; Accepted December 8, 2004)

#### ABSTRACT

This study investigated effects of acid deposition on cation contents of *Pinus densiflora* needles. The results of the investigation were as follows: By regression the ion balance was shown to be 1.01 of slope and 0.973 of  $R^2$ . The volume weighted average pH measurements of wet deposition in Seoul from January to December, 2001, 2002 and 2003 were: pH 5.1, pH 5.0 and pH 4.8, respectively. The annual wet deposition ion amount was shown to gradually increase during this study period. Cation content of needles in the fall season was higher than during other seasons, but  $Al^{3+}$  ion contents showed nodifferences among seasons. When ion concentrations of wet deposition were higher, cation contents of needles were generally lower.

**Key words :** *Pinus densiflora*, Acid deposition, Cation content

#### I. 서 론

도시화 및 공업화의 진전으로 발생한 대기오염물질은 기체상, 입자상 또는 강수와 같은 형태로 식물체에 여러 가지 영향을 미치는 것으로 보고 되고 있다(Smith, 1990). 그 중에서도 산성강하물은 1970년대 이후 유럽 서부와 북미에서 국지적 환경문제로 대두되기 시작하여, 현재 대도시와 공단을 중심으로 대기오염물질의 배출량이 크게 증가하고 있는 동아시아지역과 우리나라에서도 심각한 환경문제로 인식되고 있다. 또한 산성강하물은 국지적으로 생성되기도 하지만 오염물질의 장거리수송에 의한 국지적 문제까지 유발하므로 지구

전체 수준의 환경문제로 인식되어야 한다.

산성강하물에 의한 산림생태계의 피해는 대기 중으로 배출된  $SO_4^{2-}$ 나  $NO_3^-$  등 오염물질의 강하가 주된 원인으로 밝혀져 있으나, 오염물질의 종류 및 피해 형태에 대한 명확한 해석이 내려져 있지 않은 실정이다. 그러나 산성강하물은 잎과 토양에서 영양염류의 세탈 가속화(Turner and Tingey, 1990; Reddy *et al.*, 1991), 토양 내와 잔뿌리에서의  $Al^{3+}$  농도 증가(Schaedle *et al.*, 1989), 엽록소 함량 감소(Lee *et al.*, 1984), 큐티클층 침식 및 접촉각 감소로 인한 수분포텐셜 감소(Omasa *et al.*, 1985), 가스교환율 감소(Neufeld *et al.*, 1985), 대사 작용 방해(Pell, 1988; Magel *et al.*, 1990),

유목생장률과 발아율 저해(Lee and Weber, 1979; McColl and Johnson, 1983; Haines and Carson, 1989) 등으로 산림쇠퇴와 수목생장량 감소(Cowling and Dochinger, 1980; Binns and Redfern, 1983; McLaughlin *et al.*, 1983)를 야기 시키는 것이 일반적인 사실로 받아들여지고 있다. 그 중에서도 산림쇠퇴의 원인을 크게  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$  등 염기성 양이온의 세탈로 인한 영양염류 결핍과 가용성  $Al^{3+}$ 의 증가로 인한 영양염류 흡수능 감소에 의한 것으로 보고 있어, 산성강하물에 의한 산림쇠퇴의 해석은 대기, 토양, 식물체 내에서의 양이온 변화 관찰을 통한 전체적인 물질 순환의 개념으로 이해되어야 할 것이다.

본 연구에서는 서울 지역의 산성강하물(습성강하물) 침착량을 산정하고, 남산에서 식생하는 소나무 잎 내의 양이온 함량을 조사하여, 산성강하물이 식물체 내의 양이온 함량 변화에 미치는 영향을 알아보고자 수행하였다.

## II. 재료 및 방법

### 2.1. 조사지 개황

본 연구의 조사지는 서울특별시 남산에서 식생하고 있는 소나무를 대상으로 하여 2001년부터 2003년까지 매년 4, 7, 10월에 소나무 잎을 채취하였다.

### 2.2. 산성강하물(습성강하물)의 침착량 조사

조사기간 2001년부터 2003년까지 서울에서 발생한 강수를 매 강수 시 마다 채취하여 강수의 이온성분을 분석하였으며, 강수 시료의 화학분석과 함께 분석 결과의 신뢰도를 높이기 위하여 이온균형검토를 통하여 신뢰도 높은 분석 자료의 확보를 위한 측정분석 정도관리(QA/QC)를 실시하였다. 분석을 통해 얻어진 이온 농도자료에 강수량을 고려하여 습성강하물의 침착량을 산정하였다.

산성강하물의 이온 분석방법은 표준용액의 제조와 시료의 회석에는 1차 증류과정을 거친 비저항이 18 M $\Omega$ 이상인 탈이온수(Mill-Q, Millipore, USA)를 사용하였다. 표준용액은 Altech사의 이온 크로마토그래피용 표준용액( $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NH_4^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ : 1000 ppm)을 단계적으로 회석하여 농도별 양이온, 음이온 표준용액을 제조하였다.

pH는 강수시료 분석용 시료병을 온도조절이 가능한 Water Bath에 담구어  $25 \pm 0.5^\circ C$ 온도로 조절한 다음 측정하였으며 기기는 pH meter를 사용하였다.

이온성분은 먼저 pore size가 0.45  $\mu m$ 인 syringe filter(Millipore, USA)로 강수시료를 여과한 다음, 음이온 분석은 시료를 바이알(vial)에 주입하여 다량의 시료를 연속 분석할 수 있는 자동시료분석기(automated sampler: Dionex, USA)가 연결된 이온 크로마토그래피(Ion Chromatograph: Dionex DX-500, USA)를 사용하여 분석하였다. 양이온 분석에는 원자흡광광도기(Perkin Elmer AA-800)를 이용하여  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ 의 항목을 분석하였으며  $NH_4^+$ 은 자외-가시선 분광광도계(Perkin Elmer, Lambda 20)를 이용하여 640 nm파장에서 발색시키는 인도페놀법으로 분석하였다.

### 2.3. 숲잎의 양이온 함량 분석

각 조사 시기마다 채취한 숲잎을當年생(current year)과 1년생(1st year)으로 구분하여 클로로포름으로 세척하였다. 세척한 숲잎은  $80^\circ C$ 의 건조기에서 72시간 건조한 후 분쇄기로 분쇄하였다. Se 0.42 g과  $LiSO_4 \cdot H_2O$  14 g을  $H_2O_2$  350 ml에 넣고 잘 섞은 후 혼합물을 냉각하면서  $H_2SO_4$  420 ml을 천천히 첨가하여 혼합분해제를 만들었다. 건조한 식물체 분말 0.4 g과 혼합분해제 4.4 ml를 100 ml 켈달플라스크에 넣고 가열하여 투명해질 때까지 분해한 다음, 50 ml로 정용한 후 여과지(Whatman No. 44)로 걸렀다(Allen *et al.* 1986). 여과액의  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  및  $Mn^{2+}$ 의 농도를 ICP(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry, CETAC Corp.)로 분석하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 3.1. 측정분석 정도관리(QA/QC)를 통한 이온 균형 검토

강수 중 이온성분 분석 자료의 신뢰도를 평가하기 위하여 사용되는 방법 중에는 총 양이온과 총 음이온의 양을 비교하는 방법이 있다. 강수에 있어서 전하중성(electro neutrality)의 원리는 총 음이온 당량이 총 양이온 당량과 같아서 그들의 비가 1이 되는 것이다. 즉, 강수 중에 존재하는 수용성 이온 성분 중 음이온과 양이온 당량농도의 총합이 서로 같아야 한다는 것

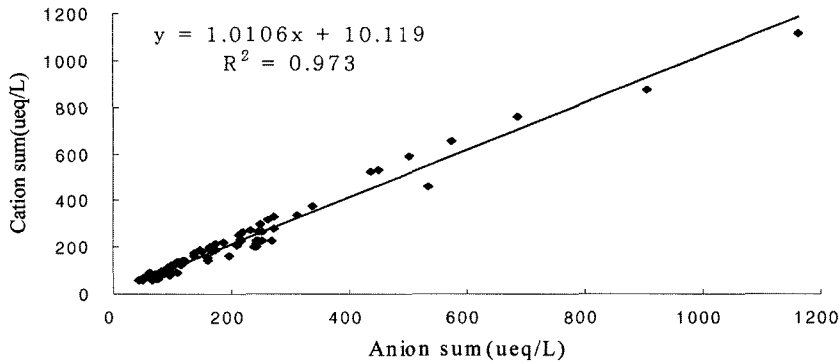


Fig. 1. Relationship between total cation and anion concentration in precipitation.

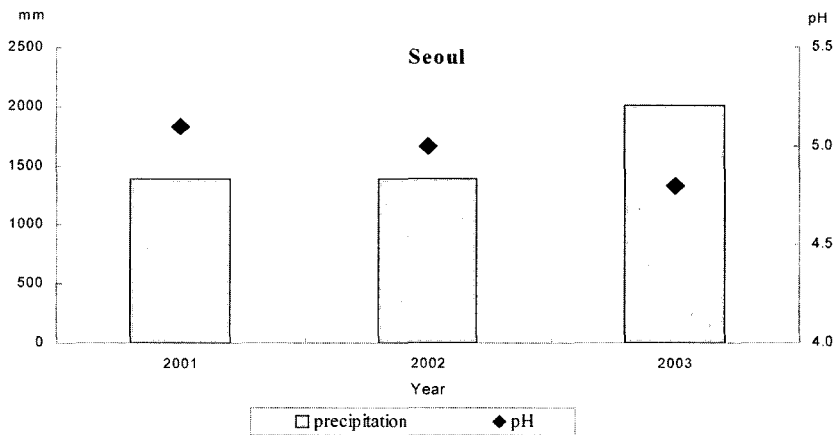


Fig. 2. Amounts and pH value of precipitation in this study period.

이다. 양이온 당량농도의 총합을 C라 하고 음이온 당량농도의 총합을 A라 하면 결국  $C=A$ 일 때 이온균형이 잘 일치한다고 볼 수 있으며, 이때 총 양이온과 총 음이온은 다음과 같이 구한다.

$$C = [NH_4^+] + [Na^+] + [K^+] + [Ca^{2+}] + [Mg^{2+}] + [H^+]$$

$$A = [SO_4^{2-}] + [NO_3^-] + [Cl^-]$$

만일 강수시료의 이온성분 분석 자료가 양이온과 음이온의 균형이 잘 이루어지지 않는다면 그것은 첫째 양이온이나 음이온 성분 중 측정되지 않은 성분이 강수 중에 존재하고 있거나, 둘째는 이온성분의 시료채취 시 또는 화학분석 시 오차가 개입되었다는 것을 의미한다. 양이온과 음이온의 균형을 검토하는 방법은 여러 가지 방법을 사용하여 그 검토내용을 바탕으로 하여 시료의 재분석 또는 분석 자료의 데이터 해석과정에서의 제외 등으로 측정분석 자료의 신뢰성을 높이는 데, 본 연구에서는 우선, 양이온의 총합과 음이온의

총합의 비율( $C/A$  or  $A/C$ )을 계산하였다. 이렇게 하여 1차 정제된 자료에 대하여 두 이온 간의 회기분석 및 상관성을 분석한 결과, 다음 Fig. 1에 나타난 바와 같이 회기직선의 기울기가 1.01,  $R^2$ 가 0.973으로 양이온과 음이온간의 이온균형은 비교적 양호한 관계를 나타내고 있다.

### 3.2. 조사기간 동안 강수량과 pH의 변화

Fig. 2는 조사기간(2001~2003년) 동안 서울 지역에 내린 강수의 양과 pH를 나타냈다.

강수량은 산성강하물의 침착량과 밀접한 관련이 있는 인자로서, 2001년과 2002년에 각각 1,386 mm와 1,388 mm로 비슷한 수준을 보였고, 2003년에는 2112 mm로 전년도에 비해 많은 강수량을 보였다. 강수량 가중평균(VWM: volume-weighted arithmetic mean) pH의 경우 2001년에 pH5.1, 2002년에 pH5.0, 2003년에 pH4.8로 다소 감소하는 경향을 나타냈다.

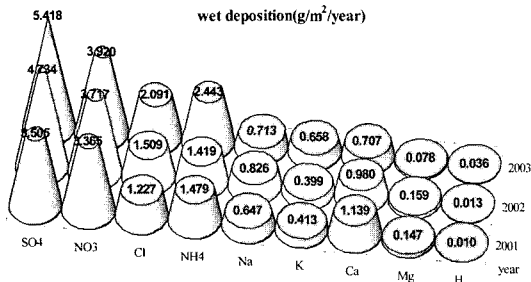


Fig. 3. Annual wet deposition amounts of major ions in Seoul.

3.3. 산성강하물(습성강하물)의 침착량

Fig. 3은 조사기간 동안의 산성강하물에 있어서 습성강하물의 침착량을 산정한 결과이다. 주요 이온성분별 침착량을 살펴보면 음이온 성분은 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>이 많은 부분을 차지하였으며, 양이온 성분에서는 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>이 많은 부분을 차지하고 있음을 알 수 있었다.

음이온 성분 중에는 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>가 조사기간 동안 각각 3.505 g/m<sup>2</sup>/year, 4.734 g/m<sup>2</sup>/year, 5.418 g/m<sup>2</sup>/year의 침착량이 나타났으며, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>가 조사기간 동안 각각 3.365 g/m<sup>2</sup>/year, 3.717 g/m<sup>2</sup>/year, 3.920 g/m<sup>2</sup>/year의 침착량을 나타냈다. 양이온 성분 중에는 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>가 조사기간 동안 각각 1.479 g/m<sup>2</sup>/year, 1.419 g/m<sup>2</sup>/year, 2.443 g/m<sup>2</sup>/year의 침착량을 나타냈다.

습성강하물의 침착량을 살펴보면 강수량이 비슷했던 2001년과 2002년에는 그 양에 있어 큰 변화를 나타내지 않았으나, 강수량이 많았던 2003년에 침착량 또한 높은 수치를 나타냈다.

Table 2에서 보는바와 같이 서울 지역의 연평균 이온 농도가 2003년이 2001년과는 비슷한 수준이고, 2002년에 비하면 오히려 낮은 수준인데도 불구하고 침

착량이 높게 나타난 것은 강수량이 증가함에 따라 습성강하물 침착량이 총량적으로 증가하였기 때문이다.

3.4. 솔잎의 양이온 함량

Fig. 4는 솔잎내의 양이온 함량을 나타낸 것으로 2002년에 양이온 함량이 다른 해에 비해 높게 나타났으며, 시기별로는 가을로 갈수록 양이온 함량이 높게 나타남을 알 수 있었다. 이는 Ca<sup>2+</sup>와 Al<sup>3+</sup>은 낙엽기에 많은 흡착을 보인다는 결과(Joo et al., 2001)에서처럼 솔잎 내 Ca<sup>2+</sup>의 함량이 당년생과 1년생 모두 가을철에 높은 수치를 보임을 알 수 있었고, Al<sup>3+</sup>도 미세한 차이지만 낙엽기에 더 높은 함량을 나타냈다.

연령별로 살펴보면 Ca<sup>2+</sup>와 Mn<sup>2+</sup> 함량은 1년생 솔잎에서 당년생 솔잎보다 더 높은 결과를 보여 연령별 차이를 나타내었으나 Mg<sup>2+</sup>는 당년생 솔잎에서 다소 높게 나타났으며, Al<sup>3+</sup>은 연령별 큰 차이를 보이지 않았다. 이는 산성강하물에 의해 Ca<sup>2+</sup>은 어린잎에서 오래된 잎으로, Mg<sup>2+</sup>은 오래된 잎에서 어린잎으로 전이하는 물질 분배 패턴을 가지는 것으로 보고된(Rhyu and Kim, 1993) 결과와 일치하였다. 그러나 수목에서 Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> 이온의 농도 감소가 Al<sup>3+</sup> 이온(Arovaara and Ilvesniemi, 1990; Goransson and Eldhuset, 1991)과 Mn<sup>2+</sup> 이온(Hecht-Buchholz et al., 1987)의 농도 증가에 의한 것으로 보고한 결과와는 달리 이온 농도에 의한 현저한 변화를 보이지 않았다.

3.5. 산성강하물(습성강하물)의 영향 평가

Fig. 5는 소나무의 잎을 채취한 4, 7, 10월의 양이온 함량과 각 기간 동안의 습성강하물 중 이온성분의 평균 농도를 나타낸 것으로, 산성강하물에 크게 관여하는 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온 성분과 소나무 잎의 염기성

Table 1. Description of research stands

Location	Species	DBH (cm)	Height (m)	Density (trees/ha)	Altitude (m)
Mt. Namsan	<i>Pinus densiflora</i>	21.6	11.2	744	230

Table 2. Annual average concentration of major ions in precipitation in Seoul

Year	Annual average concentration (mg/l)	Components								
		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	H
2001	2.529	2.428	0.886	1.067	0.467	0.298	0.822	0.106	0.008	
2002	3.410	2.678	1.087	1.022	0.595	0.288	0.706	0.115	0.010	
2003	2.693	1.948	1.039	1.214	0.354	0.327	0.351	0.039	0.018	

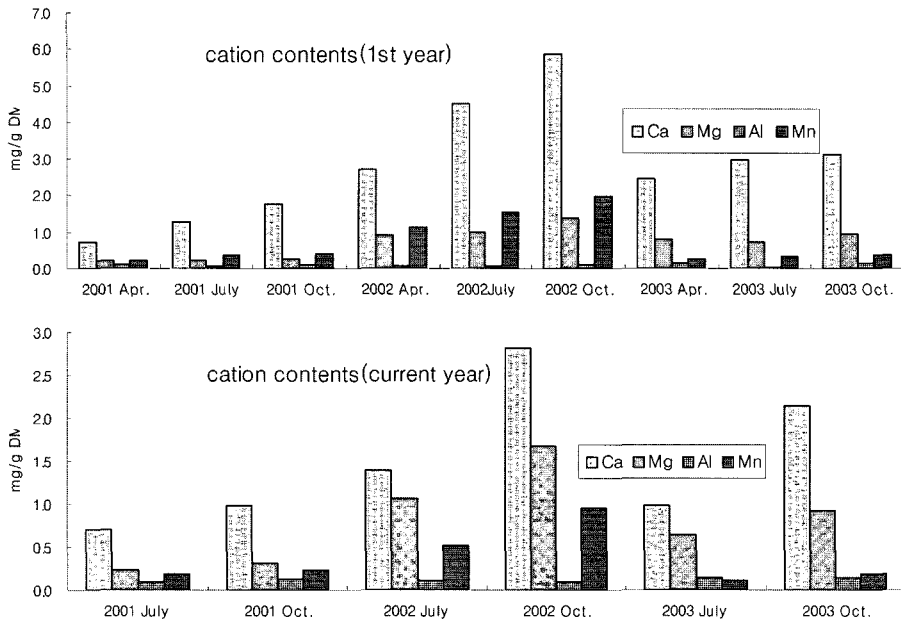


Fig. 4. Cation contents of *Pinus densiflora* needles in this study period.

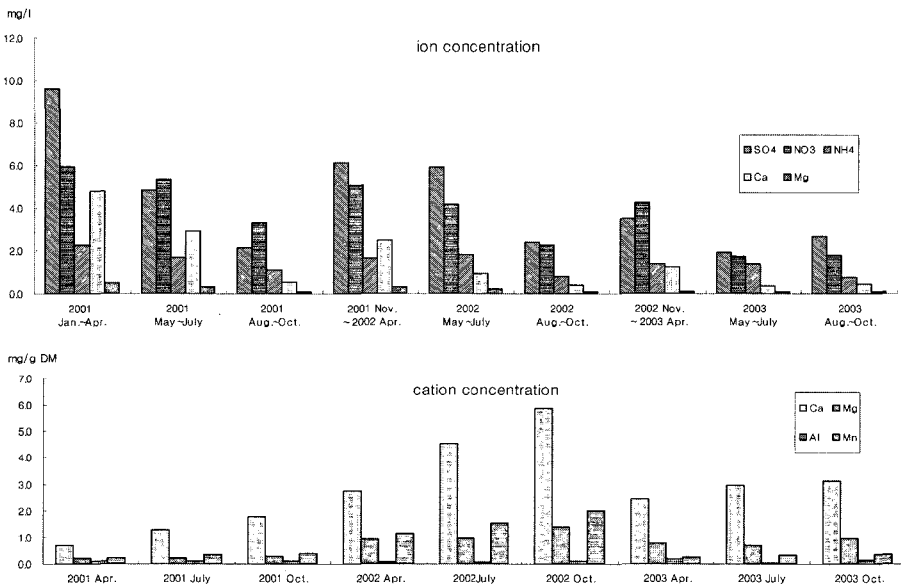


Fig. 5. Ion concentration in precipitation and cation contents of *Pinus densiflora* needles in this study period.

양이온( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) 함량은 역의 상관관계를 보임을 알 수 있었다.  $\text{Mn}^{2+}$ 의 경우도 염기성 양이온과 같이 역의 상관관계를 보였으나,  $\text{Al}^{3+}$ 의 경우에는 뚜렷한 경향을 나타내지 않았다. 토양 내의  $\text{Al}^{3+}$  농도 증가는 식물체의 지하부에 축적되어 뿌리의 생리 기능 활성을 저하시켜  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  등의 염기성 양이온 흡수력을

저하시키고, 토양 내의  $\text{Mn}^{2+}$  농도 증가는 빠른 속도로 지상부로 이동하여 잎에 축적되며(Izuta *et al.*, 1995), 이로 인한 지상부의  $\text{Mn}^{2+}$  과잉 축적은 광합성량을 감소시키고 건중량을 감소시킨다(Nable *et al.*, 1988; Macfie and Taylor, 1992). 또한 산성강하물은 식물의 잎에서 양이온 세탈을 일으키기도 하고(Rhyu

and Kim, 1993), 반대로 토양의 양이온 용해도를 증가시켜 식물체 내의 양이온 함량을 증가시키기도 한다 (Hutchinson, 1980; Kobayashi *et al.*, 1992). 이러한 연구결과에서 알 수 있듯이 산성강하물이 양이온 함량에 미치는 영향을 판단하기 위해서는 강수와 토양의 양이온 농도에 대한 고찰과 지속적인 연구가 필요하다고 사료된다.

#### IV. 적 요

본 연구는 2001년부터 2003년까지 서울 지역의 산성강하물에 의한 침착량을 산정하고, 남산에서 식생하고 있는 소나무를 대상으로 하여 잎 내의 양이온 함량을 조사하여, 산성강하물이 식물체 내의 양이온 함량 변화에 미치는 영향을 알아보기로 수행하였으며, 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 강우의 이온균형 검토결과는 회귀직선의 기울기가 1.01,  $R^2$ 가 0.973으로서 양이온과 음이온 사이에 비교적 양호한 관계를 나타내고 있다.

2. 서울 지역의 강수량 기중 연평균 pH는 약산성의 경향을 보이고 있으며, 2001년에 pH5.1, 2002년에 pH5.0 그리고 2003년에 pH4.8을 나타내고 있다.

3. 음이온 성분 중에는  $SO_4^{2-}$ 가 조사기간(2001년~2003년) 동안 각각 3.505 g/m<sup>2</sup>/year, 4.734 g/m<sup>2</sup>/year, 5.418 g/m<sup>2</sup>/year의 침착량이 나타났으며,  $NO_3^-$ 가 조사기간 동안 각각 3.365 g/m<sup>2</sup>/year, 3.717 g/m<sup>2</sup>/year, 3.920 g/m<sup>2</sup>/year의 침착량을 나타냈다. 양이온 성분 중에는  $NH_4^+$ 가 조사기간 동안 각각 1.479 g/m<sup>2</sup>/year, 1.419 g/m<sup>2</sup>/year, 2.443 g/m<sup>2</sup>/year의 침착량을 나타냈다. 습성강하물의 침착량을 살펴보면 강수량이 비슷했던 2001년과 2002년에는 그 양에 있어 큰 변화를 나타내지 않았으나, 강수량이 많았던 2003년에 침착량 또한 높은 수치를 나타냈다.

4. 소나무 잎 내 양이온 함량을 시기별로 보면 가을철로 갈수록 양이온 함량이 높게 나타남을 알 수 있었으며,  $Al^{3+}$  역시 미세한 차이지만 낙엽기에 더 높은 함량을 나타냈다.

연령별로 살펴보면  $Ca^{2+}$ 와  $Mn^{2+}$  함량은 1년생 숲잎에서 당년생 숲잎보다 더 높은 결과를 보여 연령별 차이를 나타내었으나  $Mg^{2+}$ 은 1년생 숲잎에서 다소 높게 나타났으며,  $Al^{3+}$ 은 연령별 큰 차이를 보이지 않았다.

5. 소나무의 잎을 채취한 4, 7, 10월의 양이온 함량

과 각 기간 동안의 습성강하물 중 이온성분의 평균 농도를 나타낸 것으로, 산성강하물에 크게 관여하는  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$  이온 성분과 소나무 잎의 염기성 양이온 ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ) 함량은 역의 상관관계를 보임을 알 수 있었다.  $Mn^{2+}$ 의 경우도 염기성 양이온과 같이 역의 상관관계를 보였으나,  $Al^{3+}$ 의 경우에는 뚜렷한 경향을 나타내지 않았다.

#### 인용문헌

- Allen, S. E., H. M. Grimshaw and A. P. Rowland, 1986: *Chemical analysis*. In P. D. Moore and S. B. Chapman (eds.). *Methods in Plant Ecology*. Blackwell Sciences Publication Oxford, 285-344.
- Arovaara, H. and H. Ilvesniemi, 1990: Effects of soluble inorganic aluminum on the growth and nutrient concentrations of *Pinus sylvestris* and *Picea abies* seedlings. *Scandinavian Journal of Forest Research* 5, 49-57.
- Binns, W. O. and D. B. Refern, 1983: Acid rain and forest decline in West Germany Forestry Commission Research. *Dev.* 131, 13pp.
- Cowling, E. B., and L. S. Dochinger, 1980: Effects of acidic precipitation on health and the productivity of forests. *USDA For. Ser. Gen. Tech. Rep. PSW* 43, 165-173.
- Goransson, A. and T. D. Eldhuset, 1991: Effects of aluminum on growth and nutrient uptake of small *Picea abies* and *Pinus sylvestris* plants. *Trees* 5, 136-142.
- Haines, B. L. and C. L. Carson, 1989: Effects of acidic precipitation on trees. In: Adriano, D. C., Johnson, A. H. (eds.), *Acidic Precipitation: Biological and Ecological Effects*, vol. 2, Springer, New York, 1-27.
- Hecht-Buchholz, C., C. A. Jorns and P. Keil, 1987: Effects of excess aluminum and manganese on Norway spruce seedlings as related to magnesium nutrition. *Journal of Plant Nutrition* 10, 1103-1110.
- Hutchinson, T. C., 1980: *Effects of Acid Precipitation on Terrestrial Ecosystems*. Plenum Press, 481-497.
- Izuta, T., K. Noguchi, M. Aoki and T. Totsuka, 1995: Effects of excess manganese on growth, water content and nutrient status of Japanese cedar seedlings. *Environmental Sciences* 3, 209-220.
- Joo, Y. T., H. O. Jin, and S. D. Lee, 2001: A study on leaching and adsorption in Korean pine (*Pinus koraiensis*) to precipitation. *Korean Journal of Agricultural and Forest Meteorology* 3(1), 1-4.
- Kobayashi, T., Y. Kohno and K. Nakayama, 1992: The effects of simulated acid rain on the uptake of mineral elements in soybean plants. *Japanese Journal Agriculture Meteorology* 48, 11-18.
- Lee, D. K., G. T. Kim, J. H. Shin and K. Y. Joo, 1984: Effects of artificial acid on the needle chlorophyll contents of

- Pinus densiflora* and *Pinus koraiensis* seedlings. *Seoul University Agriculture Research* **9**(2), 16-18.
- Lee, J. J. and D. W. Weber, 1979: The effects of simulated acid rain on seedling emergence and growth of eleven woody species. *Forest Sciences* **25**, 393-398.
- Magel, E., W. Holl and H. Ziegler, 1990: Alteration of physiological parameters in needles of cloned spruce trees (*Picea abies* (L.) Karst.) by ozone and acid mist. *Environmental Pollution* **64**, 337-345.
- McColl, J. G. and R. Johnson, 1983: Effects of simulated acid rain on germination and early growth of Douglas-fir and ponderosa pine. *Plant and Soil* **74**, 125-129.
- Macfie, S. M. and G. J. Taylor, 1992: The effects of excess manganese on photosynthetic rate and concentration of chlorophyll in *Triticum aestivum* growth in solution culture. *Physiologia Plantarum* **85**, 467-475.
- McLaughlin, S. B., T. J. Blasing, L. K. Mann and D. N. Duvick, 1983: Effects of acid rain and gaseous pollutants on forest productivity: A regional scale approach. *J.A.P.C. A.* **33** 1042-1049.
- Nable, R. O., R. L. Houtz and G. M. Cheniae, 1988: Early inhibition of photosynthesis during development of Mn toxicity in tobacco. *Plant Physiology* **86**, 1136-1142.
- Neufeld, H. S., J. A. Jernstedt and B. L. Haines, 1985: Direct foliar effects of simulated acid rain. I. Damage, growth and gas exchange. *New Phytopathology* **99**, 389-405.
- Omasa, K., Y. Hashimoto, P. J. Kramer, B. R. Strain, I. Aiga and J. Kondo, 1985: Direct observation of reversible and sunflower leaves to SO<sub>2</sub>. *Plant Physiology* **79**, 153-158.
- Pell, E. J., 1988: Secondary metabolism and air pollutants. In: Schulte, H. S., Darrall, N. M., Blank, L. W., Wellburun, A. R. (eds.), Proc. 2nd Int. Symp. on air pollution and plant metabolism, Elsevier, Amsterdam 222-237.
- Reddy, G. B., R. A. Reinert and G. E. Eason, 1991: Enzymatic changes in the rhizosphere of loblolly pine exposed to ozone and acid rain. *Soil Biology biochemistry* **23**, 1115-1119.
- Rhyu, T. C. and J. H. Kim, 1993: Cation leaching from leaves sprayed with simulated sulphuric acid rain. *Korean Journal of Ecology* **16**, 409-416.
- Schaedle, M., F. C. Thornton, D. J. Raynal and H. B. Tepper, 1989: Response of tree seedlings to aluminum. *Tree Physiology* **5**, 337-356.
- Smith, W. H., 1990: Air Pollution and Forests. 2nd ed. Springer-Verlag, New York, 618pp.
- Turner, D. P. and D. T. Tingey, 1990: Foliar leaching and root uptake of Ca, Mg and K in relation to acid fog effects on Douglas-fir. *Water, Air and Soil Pollution* **49**, 205-214.