

研究報告

內洞國家森林遊樂區水環境化學

蕭文偉¹ 羅玉婷² 陳岫女³ 劉瓊霖^{2,4}

【摘要】本研究主要針對林務局新竹林管處轄區內的內洞國家森林遊樂區進行水環境監測，藉以瞭解河川自淨能力與遊憩行為對森林遊樂區水化學的影響。調查項目包含林外雨和溪流水的pH值、電導度、溶氧量、無機陰離子和陽離子、溶解性有機碳、溶解性無機碳和總氮。本試驗地雨水pH值落在4~5之間，酸度主要是硫酸根的輸入。另一方面，溪流水pH值則是介於pH 7~8，且碳酸氫根當量濃度大於 $300 \mu\text{eq L}^{-1}$ ，可見內洞國家森林遊樂區內森林生態系對於酸雨有良好的緩衝能力。比較上游有人為開發的南勢溪和濱溪沿岸森林覆蓋完整的內洞溪的溪流水水化學，結果顯示在鎂離子、鈣離子、硫酸根離子和碳酸氫根離子都是以內洞溪的測值較為平穩，受到干擾而造成的波動比較小。因此可以證明溪流水上游需要維持健康森林覆蓋，方能使河川具有良好的自淨能力。

【關鍵詞】內洞國家森林遊樂區、雨水、溪流水、水化學、遊憩承載

Research paperStudy on Water Environmental Chemistry in Neidong
National Forest Recreation AreaWen-Wei Hsiao¹ Yu-Ting Lo² Xiu-Nu Chen³ Chiung-Pin Liu^{2,4}

【Abstract】The objectives of this monitoring study are to concern the buffer capacity of different source streams and the effects of recreational behaviors on water chemistry of forest ecosystems. The pH, electrical conductivity (EC), Inorganic cations (Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) and anions (F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , HCO_3^-), dissolved organic carbon (DOC), dissolved inorganic carbon (DIC), and total nitrogen (TN) in the precipitation and streamwater samples were determined. The precipitation pH was under 5.6 during the monitoring period, from 4 to 5, indicated the Neidong National Forest Recreation Area was affected by acid rain. SO_4^{2-} accounted for the highest proportion of solute in the precipitation. However, the pH value was higher than 7 in all the sampling sites of streamwater, and the HCO_3^- concentration was higher than $300 \mu\text{eq}$

1. 國立臺灣大學生物資源暨農學院實驗林管理處

The Experimental Forest, National Taiwan University..

2. 國立中興大學森林系

Department of Forestry, National Chung Hsing University

3. 新竹市政府

Hsinchu City Government

4. 通訊作者

Corresponding author, e-mail: cpliu@nchu.edu.tw

L^{-1} , indicating owned good capacities to acid precipitation in this area. Overall, although the watershed area of Nansi River was bigger than Neidong River and under more stress from tourists, but it did not threaten to pollution. It implied that forest watershed owned capacity to maintain good water quality.

【Key words】 Neidong National Forest Recreation Area, Precipitation, Streamwater, Water chemistry

一、前言

近年來隨著生態旅遊的流行，內洞國家森林遊樂區優美的自然景觀越來越引起人們的關注，為了評價森林遊樂區所能提供的環境資源和民眾到此旅遊對環境受到的影響，實有必要對國家森林遊樂區進行現場調查和大氣環境、水環境的長期監測結果除可對民眾提供深度解說教育，強化生態旅遊的效益外；更可對於遊客的踐踏、採摘、亂扔廢物和遊樂設施的修建，遊樂區自然景觀遭受到破壞等對環境的負面影響，提出科學化的數據指標，進行環境影響評估，以遊樂區遊客承載量管制為考量，加強對國家森林遊樂區的管理，永續國家森林遊樂區的持續發展。

內洞國家森林遊樂區境內主要為內洞溪和南勢溪流域、因變化的地形而造就了特殊的三層瀑布，水花激盪所產生的負離子含量相當的高、是吸引大批遊客至此的原因之一。大量遊客的湧入對於該地環境勢必造成一定的衝擊，雖然生態旅遊相較於其他的人為開發來說對於環境的破壞力可能比較小，但是仍然是會影響到森林生態系，因此本研究主要為監測內洞國家森林遊樂區內水環境化學，並評估河川的自淨能力及遊憩行為對水化學的影響。

二、材料與方法

(一) 試驗地概況和樣區設置

南勢溪流域土壤質地砂之含量約佔1/3至2/3，為砂質壤土或壤土居多。在上游地區以偏乾性黃棕色森林土為主，中下游則為濕潤性黃棕色森林。南勢溪集水區內天然竹針闊葉混淆林為優勢，零星分布人工針葉樹純林及人工竹針闊葉混合林(林務局，1995)。上游處有少許建築使用土地以及公共設施使用土地。因

此，概觀南勢溪以及內洞溪，除了南勢溪上游有少許的人工開發外，其餘基本條件(包括母岩、土壤、植生等等)大致相同。

溪水取樣從2008年3月開始到2010年3月，每月以瓢掬法(scooping)取水樣500 mL，取樣點分別位於內洞溪上(樣點1)、中(樣點2)、下(樣點3)三層瀑布，及其餘4個樣點則分布在南勢溪(圖1)，樣點4選在南勢溪和內洞溪交會前、樣點5選在交會後、樣點6和7選在遊樂區收費亭下游。

本試驗另外設置雨水收集器，由3個直徑20 cm的漏斗收集，再由漏斗流入塑膠製的收集瓶，因此雨水收集器為露天開口式，故所收集到之樣品應包括此場降雨的濕沉降及前次下雨後進入收集瓶的部分乾沉降，統稱為混沉降。降雨樣品和溪水相同，每月收集後，儘速送回實驗室做水化學分析。

(二) 研究方法

1. 現場調查

於內洞溪和南勢溪各水樣取樣點，使用多功能攜帶型水質分析儀(YSI-6series, USA)，檢測溫度、溶氧、pH值、導電度及總溶解固體(TDS)後取樣。採樣時，須注意獲得具代表性之水樣，並避免可能的污染。在取樣前，採樣瓶要用擬採之水樣洗滌2~3遍。取樣後，水樣會因化學性或生物性的變化而改變其性質，故需儘速送回實驗室進行以下檢驗分析。

2. 水樣分析

收集到的雨水與溪流水儘速送回中興大學水化學和養分循環實驗室進行水質分析，水質分析項目包括電導度、總懸浮固體(TSS)、pH值、陽離子(Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+)、陰離子(F^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 HCO_3^-)等，分析方法參考APHA (American Public Health



圖1. 內洞國家森林遊樂區雨水 () 和內洞溪 (樣點 1、2、3) 與南勢溪 (樣點 4、5、6、7) 水樣取樣點位置。

Fig. 1. The water sampling sites of precipitation () , Nansi River (site 1, 2, 3) and Neidong River (site 4, 5, 6, 7) in Neidong National Forest Recreation Area.

Association, 1995) 及金恆鏞與劉瓊霏 (1996) 報告, 流程如下:

- (1) 取水樣100 mL用0.45 μm 濾膜 (Gelmanscience GN-6 grid 0.45 μm sterilized filter paper) 過濾, 將濾紙以105 $^{\circ}\text{C}$ 烘乾測定 TSS。
- (2) 過濾後水樣利用0.05 N H_2SO_4 滴定水樣, 以 pH 4.5為滴定終點, 測出 HCO_3^- 濃度。
- (3) 過濾水樣中總碳 (TC)、總有機碳 (TOC) 和總氮濃度, 由總有機碳分析儀 (High Temperature TOC, Elementar Analysensysteme GmbH, Germany) 以燃燒法測定之。
- (4) 過濾水樣以離子層析儀 (Dionex 120, USA) 分析陽離子 (Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+) 和陰離子 (F^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^-) 等濃度。

由水樣中的陰陽離子當量濃度總和比值, 可以作為評估水化學分析精確度和準確度之指標, 本研究分析陰離子項目為 F^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 HCO_3^- , 陽離子項目為 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ , 由於水樣的電中性, 理論上陰陽子當量濃度總和應該相等, 比值為1。但由於雨水和溪流水的化學組成相當複雜, 水樣分析無法含有全部陰陽離子, 本研究期間水樣陰陽離子當量濃度比值介於0.75~1.25。

三、結果與討論

(一) 林外雨

降水 (含乾濕沈降, bulk precipitation) 常常是陸地生態系養分輸入的一重要途徑, 特別是無法由岩石 (crustal rocks) 得到的元素成分, 例如, 若一生態系內缺乏生物性氮固定物種, 降水也許就是此生態系內氮輸入的主要來源 (Fahey *et al.*, 1985), 此外, 若森林處於受酸雨的威脅之下, 也會經由降水接收到大部分的硫及金屬離子 (Lindberg and Harriss, 1981)。雨水酸化是全球性的問題, 在高度工業化的地區, 因污染量較高, 而使得雨水pH較低。但因為污

染物會經由長程輸送, 有些遠離人為污染的地區 (如森林區域), 雨水一樣有酸化的現象。如本試驗的內洞國家森林遊樂區, 在試驗期間是籠罩在酸沉降的威脅之下, 雨水的pH值介於4~5之間 (表1)。自然源及人為污染源所排放的 SO_2 及 NO_x , 在適當氧化劑作用下, 轉化生成如 H_2SO_4 及 HNO_3 之類的酸性物質, 其後拌隨降水沉降至地表, 此為雨水酸化的主因。因此, 在本試驗期間雨水中亦監測到高濃度的 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 。既然此森林遊樂區位於無工業的森林區域, 致酸物來源主要應是境外輸入大於當地。

另雨水中的 NH_4^+ 明顯比福山植物園 (金恆鏞等, 2003) 和臺灣中部山區 (劉瓊霏, 2000) 高, NH_4^+ 屬於非點源汙染, 此不同之差異, 主要是因為氮的流動隨地理環境及農業活動, 變動甚大, 例如Mitchell等 (1997) 研究日本幾處試驗地之結果, 顯示大氣中 NH_4^+ 之年平均濃度由郊區高海拔Ryuoh集水區的 1.9 mol L^{-1} 至靠近都會區 24.0 mol L^{-1} 之差異。雖然大氣中氮含量的多寡, 在森林生產力的影響上扮演非常重要的角色, 但因人類發展集約農業與Haber-Bosch固氮法的發明, 人為固定的氮量 (包含以Haber-Bosch法生產的氮肥、固氮作物、燃燒化石燃料等) 在1980年代已經超越了自然界固氮量 (包含陸域、海域生物固氮及閃電固氮), 並且以驚人的速度增加中, 因此進行森林生態系對高氮沉降反應及氮的生物地質化學循環相關田野研究是刻不容緩的 (Matson *et al.* 1999; Phoenix *et al.* 2006)。

(二) 森林淨化水質的功能評估

影響森林集水區內的生物地質化學循環的因子很多, 諸如礦質化作用、土壤和水文特性、植群、氣候、生物過程、自然和人為的干擾等 (Likens and Bormann, 1995; Hornbeck *et al.*, 1997)。這些變動和干擾都會影響到集水區溪流水化學, 因此溪流水化學可提供森林經營的指標。在過去的數十年中, 國際間皆相當努力限制硫的釋放以保護陸生和水生的環境 (Holdren *et al.*, 1993)。而我國地處亞洲大陸與

表1. 內洞國家森林遊樂區內雨水的水化學 (2008年3月到2010年3月)

Table 1. Water chemistry of precipitation in Neidong National Forest Recreation Area (from 03/2008 through 03/2010)

電導度 $\mu\text{S cm}^{-1}$	pH	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^+	Ca^+	F^-	Cl^-	NO_2^-	NO_3^-	PO_4^-	SO_4^-	HCO_3^-
----- $\mu\text{eq L}^{-1}$ -----													
25.13	4.51	91.51	6.24	3.94	55.82	60.17	0.64	84.19	2.90	51.92	0.09	73.47	24.28
(10.4)	(0.45)	(77.5)	(14.9)	(2.8)	(185.4)	(170)	(1.08)	(65.6)	(10.2)	(55.29)	(0.3)	(149.9)	(29.4)

註：括弧部分為標準偏差 (N=37).

太平洋邊緣，屬大陸性物質輸出的下風區，因此亞洲（尤其是中國）污染問題惡化，將對臺灣自然資源與森林生態系造成相當的衝擊。依據亞洲酸雨研究群 (RAINS-ASIA) 的估算，公元2020年時亞洲 SO_2 排放將為1990年的3倍，硫酸根沉降亦將為1990年的3倍。此種硫酸根沉降的迅速增加，將影響森林生態系的結構和功能，及由森林集水區流出溪流的水化學。

近年來，科學家們發現森林集水區內因湖泊及溪流水有逐漸酸化的趨勢，而造成水生生態系的改變，遂開始重視大氣酸沉降對於森林集水區內流水化學的影響。大部分早期的研究是針對酸沉降有高度敏感性的湖泊 (Almer *et al.*, 1974)，至於酸沉降對於森林集水區內溪流的影响，近年來也逐漸受到重視 (Hornbeck, 1992; Likens and Bormann, 1995; Hornbeck *et al.*, 1997; Dangles *et al.*, 2004; Ågren and Löfgren, 2012)。內洞國家森林遊樂區由本研究監測的林外雨資料，已發現此森林生態系已受酸雨威脅。圖2為試驗期間，此森林集水區的林外雨、內洞溪3取樣點、和南勢溪4取樣點溪流水pH及離子組成的空間變異。相較於林外雨，溪流水的pH值明顯提高了，而且愈往下遊愈明顯，此結果是因酸沉降的輸入此生態系，而加速鹽基陽離子的交換量，使養分加速由此生態系中經溪流水大量流失，將來有可能對此森林生態系生產力產生負面的影響。此外，如長期在酸雨的威脅下，土粒中之鹽基

陽離子被酸性沉降之 H^+ 離子大量交換出的結果，會導致土壤酸化，降低土壤粒子結合鹽基陽離子的能力，而減少土壤中可交換性之陽離子濃度，使藉由離子交換供給溪流水的離子釋放速率會因而降低。

森林集水區土壤的風化過程中會產生大量的 HCO_3^- ，觀察這些溪流水測點溪流環境，水中生物活動並不旺盛，因此高濃度的 HCO_3^- 應非受呼吸作用所排出的 CO_2 影響。屬於內洞溪的第1、2、3點的 HCO_3^- 濃度比位在南勢溪的第4、5、6、7點濃度還要低，可證明南勢溪上測點流經的流域較大，此流域的礦物，風化作用極強，易因而分解產生 HCO_3^- (Baron, 1991)。 HCO_3^- 能做為溪流水的酸中和能力和地區性土壤礦物風化程度的指標，能顯現出一集水區的土壤狀況及溪流水和酸沉降作用的關係 (Binkley *et al.* 1989, Neal *et al.* 1990, Robson *et al.* 1993)。紐約州的環境保護部 (New York State Departmental of Environmental Conservation, 1984) 和Sharpe等 (1984) 都曾定義地面水的 HCO_3^- 濃度若小於 $200 \mu\text{eq L}^{-1}$ 為酸沉降敏感的區域，但本試驗區的測點皆大於 $300 \mu\text{eq L}^{-1}$ ，且溪流水pH值皆大於7，因此推斷此地區的土壤和地質有很強的鹽基離子交換作用以中和酸沉降。

一般而言，未經干擾的溪流水的背景濃度不會太高，酸鹼度 (pH) 介於6~8之間，無機離子的濃度應該低於10 ppm (Wenger, 1984)，

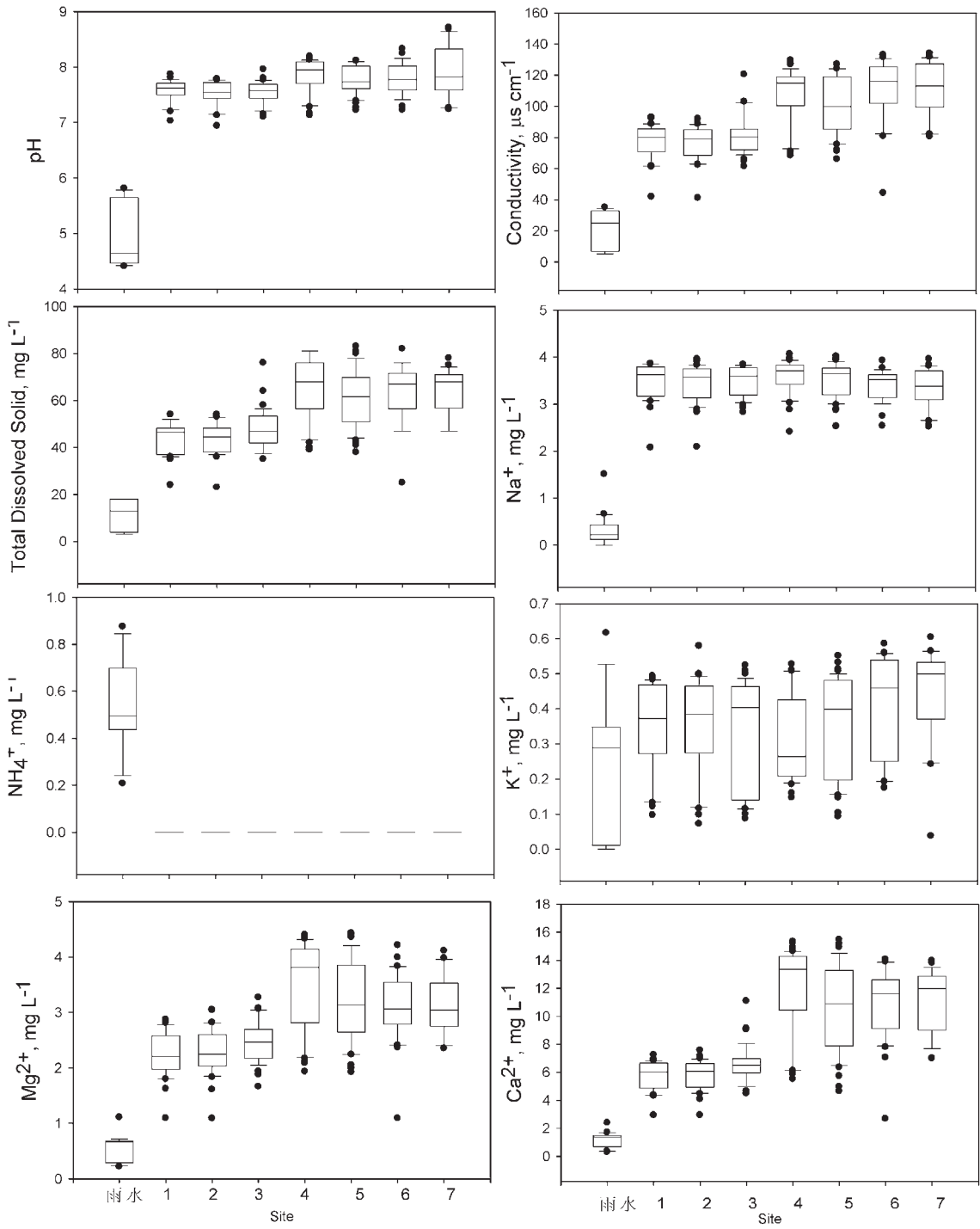


圖2. 內洞國家森林遊樂區雨水和溪流水的水化學。

Fig. 2. Water chemistry of precipitation and stream water in Neidong National Forest Recreation Area.

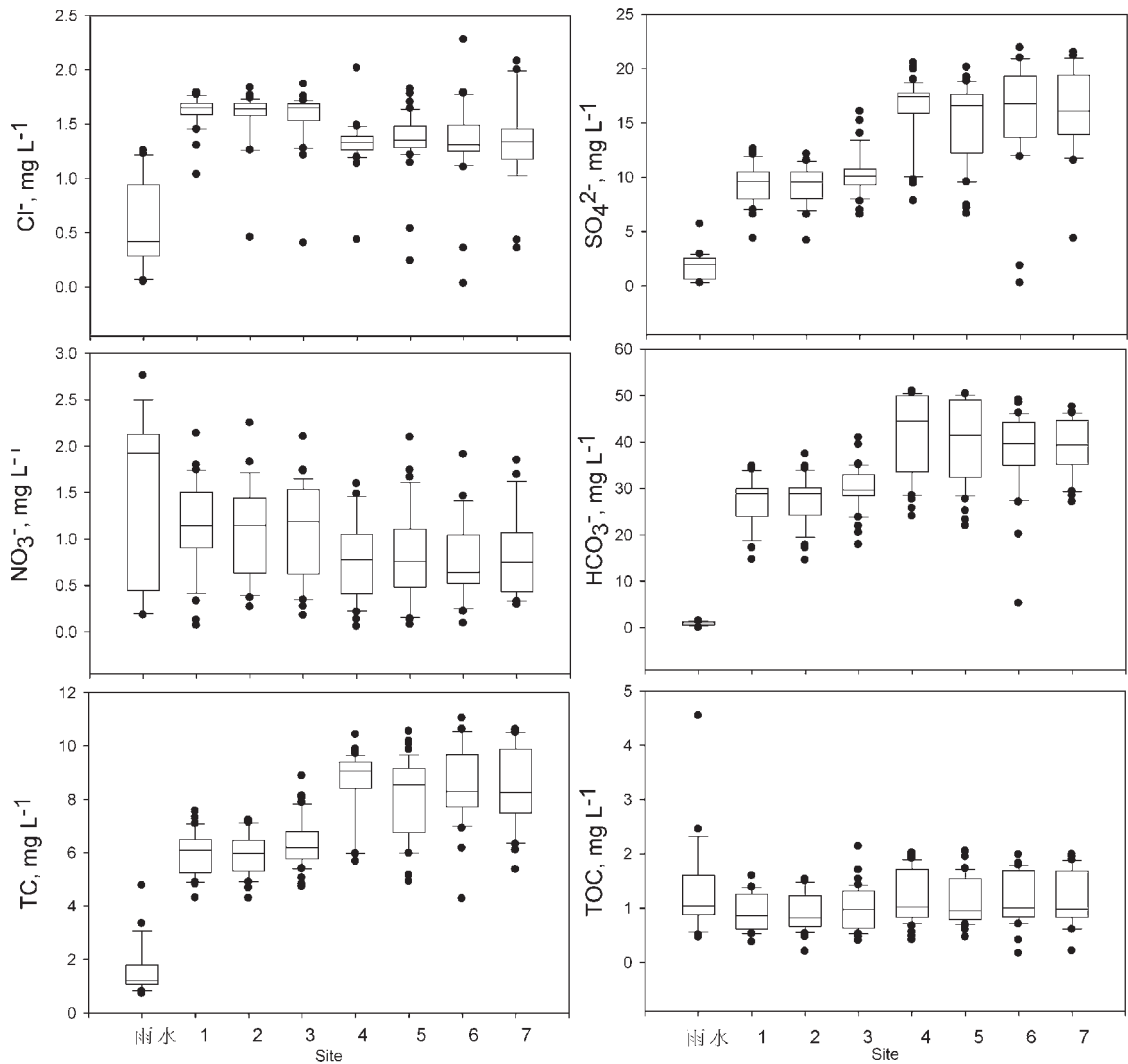


Fig. 2. (Continued)

本試驗期間，SO₄²⁻、HCO₃⁻與Ca²⁺都超於此範圍，SO₄²⁻主要來源是大氣沉降，為酸雨的主要組成分之一，另一重要來源可能是含硫化鐵岩石風化作用所產生，或如Houle和Carignan (1995) 所提出，SO₄²⁻是來自土壤有機硫貯積的釋出，在垂直流經森林生態系的過程中，常與Ca²⁺以硫酸鈣鹽流到溪流中，因此也提高Ca²⁺在溪水中濃度，也間接證明森林集水區對酸沉降的緩衝效能。

陽離子部分，NH₄⁺較林外雨低，其濃度減少大部分是因植物吸收的結果，也有可能被具負電荷之土壤顆粒與腐植質所吸附 (Brady and Weil, 1996)，證明此森林生態系仍保有無機氮，尚未呈現氮飽合現象。另同為單價陽離子之N_a⁺及K⁺，在溪流水的濃度即有顯著的差異，Na⁺明顯高於林外雨，而K⁺只有小幅增加，此應證了因K⁺對土壤膠體粒子的鍵結能力較強，較不易由土層中析出。

陰離子方面，溪流水 NO_3^- 濃度明顯低於林外雨，且各取樣點間差異不大，顯示此森林生態系可保留 NO_3^- ，對酸沉降有明顯緩衝能力。 SO_4^- 為酸沉降的另一組成份，在內洞溪的第1、2、3取樣點濃度已較林外雨高；而南勢溪在與內洞溪會合前的第4點，為所有取樣點中濃度最高者，會合後的第5點濃度明顯下降，應是離子濃度較低的內洞溪匯入所形成的稀釋效果，而在往下游的第6、7樣點，變動不明顯，顯示溪流水中 SO_4^- 主要是來自土壤的內部釋出(Mitchell, *et al.*, 2011)，此處森林生態系環境全年濕潤，因此微生物相應相當豐富，將加速風化作用和礦質化作用的進行(Mitchell and Likens, 2011)，此作用的結果亦反映在溪流水中的 HCO_3^- ，而 Ca^{2+} 也有相同的趨勢，應是碳酸根離子與硫酸根離子會與其形成鹽類共同匯入河川的結果，此結果也影響了電導度的測定結果。另總體來看，河川的TOC與pH值的變化不大，表示當地的河川污染還未超過河川本身的自淨能力。

(三) 遊憩行為對森林生態系水質的影響

森林內空氣清新、水質優良，所以能提供森林浴及礦泉水之利用。因為森林裡不僅生物多樣性豐富，各種地形、地質的成因、水的來源和影響因子，均是科學研究與教育之最佳材料，所以環境教育自然就是能夠帶給民眾深度旅遊的必備主題，也是森林遊樂可永續的絕對必要條件。內洞溪地形特殊流經三大瀑布，水花衝擊產生陰離子，含量全國第一。民國93年11月以來遊憩人數每日吸引二、三千人。突然增加大量觀賞瀑布的遊客是否影響了河川的水環境，造成森林生態的負擔進而改變了森林對水源的淨化能力亦是本研究探討重點。

圖3表示內洞溪3取樣點和南勢溪4取樣點在試驗期間所分析各項水化學在假日與非假日數值的差異。水中溶氧量(O_2)在假日有比非假日低的驅勢，尤其是停留遊客人數較多的內洞溪和南勢溪下游較明顯。相反地，水中總無機碳(TIC)在假日有較高的趨勢，但變化不明

顯，總有機碳(TOC)則在非假日有較高現象。這些現象顯示，隨著假日遊客人數的增加確實會對溪流水質造成影響，但內洞國家森林遊樂區似乎仍有很大空間遊客承載量，但承載上限到底在那裡?仍有待長期監測，收集更多資料來加以分析評估。

Na^+ 和 Mg^{2+} 離子在南勢溪的取樣點，非假日水樣的離子濃度皆比假日的低，而在內洞溪匯入南勢溪的取樣點卻有相反的現象，證明內洞溪的匯入會降低南勢溪的離子濃度。而內洞溪在假日與非假日水中離子濃度沒有明顯差異，而 K^+ 離子則是假日濃度低於非假日濃度；在陰離子方面， Cl^- 也有相同於 Na^+ 、 Mg^{2+} 離子的現象。Sayre和Fahey(1999)研究結果顯示酸雨中的pH值對 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 在冠層的淋溶有顯著的影響。Lovett等(1996)在野外的雨水試驗結果發現酸雨對K及Na的相關性小，因此推測應有其他因素造成此現象，而非空氣污染所形成的酸雨所致。

一般認為交通工具帶來的污染會產生大量 NO_3^- 及 SO_4^{2-} ，但本試驗結果顯示，溪水中的 NO_3^- 及 SO_4^{2-} 與遊客人數並無太大的相關性，可能影響原因為1)輸入 SO_4^{2-} 的濃度雖高，但因地質與樹冠的地區特性加強了此區河川的 SO_4^{2-} 背景值使得受人為影響不明顯；2)溪水的硝化作用(Cooper, 1990, Hill, 1991)使得 NO_3^- 變化不明顯；3)樹冠層結構完整，截留及離子交換或微生物吸收(Cronan and Reiners, 1983)等作用明顯所致。

另遊憩活動對自然環境造成衝擊，涉及了植物、動物、地質、土壤、水、空氣等多方面的改變，而且這些改變相互之間亦會影響，另亦受到氣候的影響，為一複雜的交互反應，難以在短時間內洞悉種種的變化，而瞭解影響某些變化的原因，宜長期紀錄及監測有關資料。

四、結論

內洞國家森林遊樂區內已明顯受到酸雨的威脅，但因區內植被覆蓋相當完整，具有良好

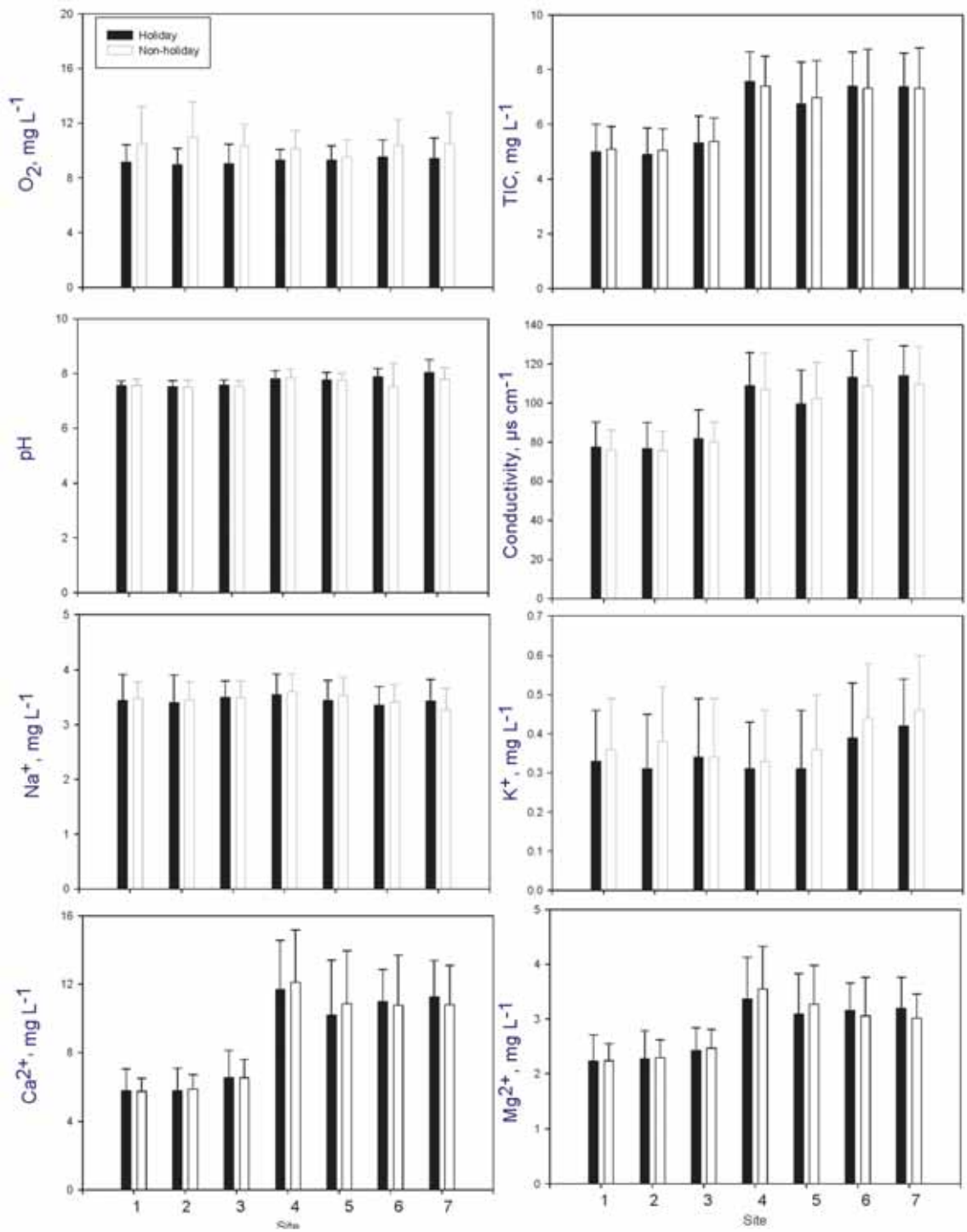


圖3.內洞國家森林遊樂假日和非假日溪流之水化學的差異。

Fig. 3. The difference of water chemistry between holiday and non-holiday in Neidong National Forest Recreation Area.

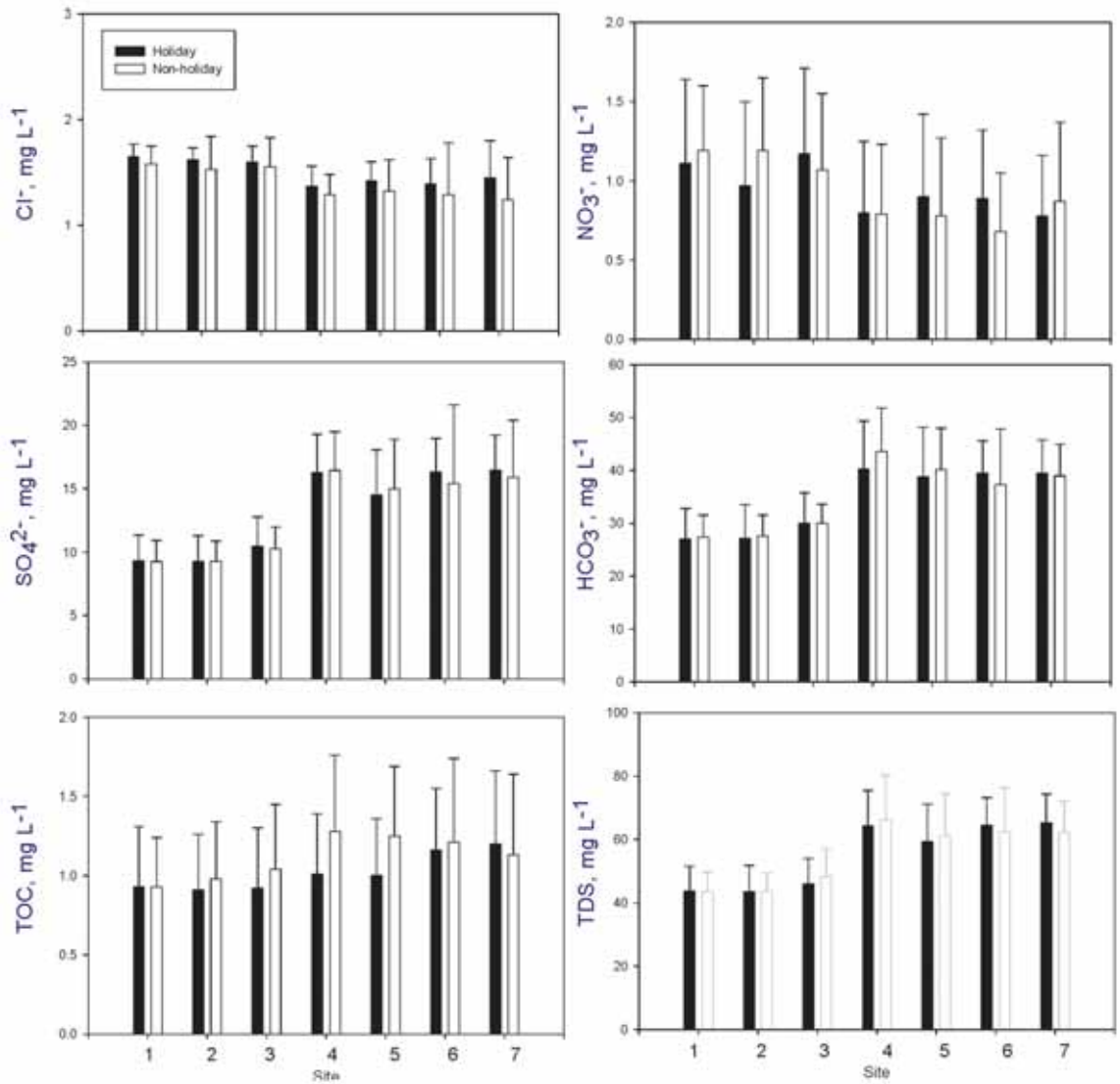


Fig. 3. (Continued).

的涵養水源和淨化水質功能。溪水中溶氧值測定結果顯示，內洞溪和南勢溪水質相當潔淨，屬於甲級河川，且因河水受污染後，藉物理作用、生化作用、食物鏈作用、稀釋作用等達到自然水質淨化機能，人為的污染尚未對此區內的溪流水造成影響，但此緩衝能力可維持多久？值得更長期的監測分析。

五、致謝

本研究承行政院農業委員會林務局新竹林管處提供樣區和經費補助，謹此致謝。

六、引用文獻

金恆鑣、劉瓊霏、夏禹九、黃正良 (2003) 福山天然闊葉林生態系對降水化學的交互作用。台灣林業科學 18(4): 363-373.

- 林務局 (1995) 第三次臺灣森林資源及土地利用調查。
- 劉瓊霏、金恆鏞 (1996) 離子層析儀應用在水質分析的技術探討。林業試驗所林業叢刊 68號。
- Ågren, A. and S. Löfgren (2012) pH sensitivity of Swedish forest streams related to catchment characteristics and geographical location — implications for forest bioenergy harvest and ash return. *Forest Ecology and Management* 276: 10-23.
- Almer, B., W. Dickson, C. Ekstrom, E. Hornstrom, and U. Miller (1974) Effects of acidification on Swedish lakes. *Ambio* 3: 30-36.
- APHA (1995) Standard methods for the examination of water and wastewater. A.D. Eaton, L. S. Clesceri and A. E. Greenberg, eds. 19th edition. United Book Press, Baltimore, MD.
- Baron, J. (1991) Biogeochemistry of a subalpine ecosystem. Springer-Verlag. 247 p
- Binkley, D., D. Valentine, D. Wells and U. Valentine (1989) An empirical analysis of the factors contributing to 20-year decrease in soil pH in an old-field plantation of loblolly pine. *Biogeochemistry* 8: 39-54.
- Brady, N. C. and R. R. Weil (2007) The nature and properties of soil, 13th ed. Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ.
- Cooper, A.B. (1990) Nitrate depletion in the riparian zone and stream channel of a small headwater catchment. *Hydrobiologia* 202: 13-26.
- Cronan, C.S. and W.A.Reiners (1983) Canopy processing of acidic precipitation by coniferous and hardwood forests in New England. *Oecologia* (Berlin) 59: 216-23.
- Dangles, O.M, O. Gessner, F. Guerold and E. Chauvet (2004) Impacts of stream acidification on litter breakdown: implications for assessing ecosystem functioning. *Journal of Applied Ecology* 41:365-378.
- Fahey, D.W., C.S Eubank, G. Hubler and F.C Fehsenfeld (1985) Evaluation of a catalytic reduction technique for the measurement of total reactive odd-nitrogen NO_y in the atmosphere. *Journal of Atmospheric Chemistry* 3: 435-468.
- Hill, A.R. (1991) A ground water nitrogen budget for a headwater swamp in an area of permanent ground water discharge. *Biogeochemistry* 14: 209-224.
- Holdren Jr. G.R., T.C. Strickland, B.J. Cosby, D. Mamorek, D. Bernard, R. Santore, C.T. Driscoll, L. Pardo, C. Hunsaker, R.S. Turner and J. Aber (1993) A national critical loads framework for atmospheric deposition effects assessment: IV. Model selection, applications, and critical loads mapping. *Environmental Management* 17: 355-363.
- Hornbeck, J.W. (1992) Comparative impacts of forest harvest and acid precipitation on soil and streamwater acidity. *Environment Pollution* 77: 151-155.
- Hornbeck, J.W., S.W.Bailey, D.C.Buso and J.B.Shanley (1997) Streamwater chemistry and nutrient budgets for forested watersheds in New England: variability and management implications. *Forest Ecology and Management* 93: 73-89.
- Houle, D. and R. Carignan (1995) Role of SO₄ adsorption and desorption in the long-term S budget of a coniferous catchment on the Canadian Shield. *Biogeochemistry* 28: 161-182
- Likens, G.E. and F.H.Bormann (1995) *Biogeochemistry of a forested Ecosystem.*

- Spring-Verlag, New York. 159 p
- Lindberg, S.E. and R.C. Harris (1981) The role of atmospheric deposition in an eastern U.S. deciduous forest *Water, Air and Soil Pollution* 16: 13-31.
- Lovett, G.M., S. S.Nolan, C.T. Driscoll and T.J. Fahey (1996) Factors regulating throughfall flux in a New Hampshire forested landscape. *Canadian Journal of Forest Research* 26: 2134-2144.
- Matson, P. A., W. H. McDowell, A. R. Townsend and P. M. Vitousek. (1999) The globalization of N deposition: ecosystem consequences in tropical environments. *Biogeochemistry* 46 : 67-83.
- Mitchell, M.J., G. Iwatsubo, K. Ohri and Y. Nakagawa (1997) Nitrogen saturation in Japanese forests: an evaluation. *Forest Ecology and Management* 97: 39-51.
- Mitchell, M.J. and G.E. Likens (2011) Watershed sulfur biogeochemistry: shift from atmospheric deposition dominance to climatic regulation. *Environmental Science & Technology* 45: 5267-5271.
- Mitchell, M. J., G. Lovett, S. Bailey, F. Beall, D. Burns, D. Buso, T.A.Clair, F. Courchesne, L. Duchesne, C. Eimers, D. Jeffries, S. Kahl, G.E. Likens, M.D. Moran, C. Rogers, D. Schwede, J. Shanley, K. Weathers, R. Vet (2011) Comparisons of watershed sulfur budgets insoutheast Canada and northeast US: New approaches and implications. *Biogeochemistry* 103: 181-207.
- Neal, C., J.Mulder, N.Christophersen, M. Neal, D.Waters , R.C.Ferrier, R.Harriman, and R.McMahon (1990) Limitations to the understanding of ion-exchange and solubility controls for acidic Welsh, Scottish and Norwegian sites. *Journal of Hydrology* 116: 11-23.
- New York State Department of Environmental Conservation (1984) A policy for New York State to reduce sulfur dioxide emissions. Draft Environmental Impact Statement, Albany, NY:New York Stat Dept Environ Conserv.
- Phoenix, G. K., W. K. Hicks, S. Cinderby, J. C . I . Kuylenstierna , W. Stock, F. Dentener, K. E . Giller, A. T. Austin, R. D. B . Lefroy, B. S. Gimeno, M. R. Ashmore and P. Ineson. (2006) Atmospheric nitrogen deposition in world biodiversity hotspots: the need for a greater global perspective in assessing N deposition impacts. *Global Change Biology* 12 : 470-476.
- Robson, A.J., C.Neal, S.Hill and C.J.Smith (1993) Linking variations in short-and medium-term stream chemistry to rainfall inputs--some observations at Plynlimon, Mid-Wales. *Journal of Hydrology* 144: 291-310.
- Sayre, R. G. and T.J.Fahey (1999) Effects of rainfall acidity and ozone on foliar leaching in red spruce (*Picea rubens*). *Canadian Journal of Forest Research* 29 (4): 487-496.
- Sharpe, W.E., D.R.DeWalle, R.T.Liebfried, R.S.Dinicola, W.G.Kimmel and L.S.Sherwin (1984) Causes of acidification of four streams on Laurel Hill in southwestern Pennsylvania. *Journal of Environment Quality* 13: 619-631.
- Wenger, K. F. ed. (1984) *Forestry handbook*. New York: John Wiley and Sons: 1335 p.