

## 산림유역내 강우 발생시 계류수질변화와 지중유출수의 기여도

김수진<sup>1</sup> · 정용호<sup>2</sup> · 김경하<sup>2</sup> · 유재윤<sup>2</sup> · 정창기<sup>2</sup> · 전재홍<sup>2</sup>

<sup>1</sup>연세대학교 대기과학과/지구환경 연구소

<sup>2</sup>국립산림과학원 임지보전과

(2005년 1월 24일 접수; 2005년 3월 29일 수락)

## Change of Streamwater Chemistry and Contribution of Subsurface Discharge in Forest Catchment during Storm Events

Su-Jin Kim<sup>1</sup>, Yongho Jeong<sup>2</sup>, Kyongha Kim<sup>2</sup>, Jaeyun Yoo<sup>2</sup>, Changgi Jeong<sup>2</sup> and Jaehong Jun<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Atmospheric Sciences, Global Environment Laboratory,  
College of Natural Sciences, Yonsei University, Seoul, Korea

<sup>2</sup>Forest Water Resources Lab. Korea Forest Research Institute, Seoul, Korea

(Received January 24, 2005; Accepted March 29, 2005)

### ABSTRACT

To understand the chemical changes in the streamwater and contribution of subsurface discharge during the storm event, we analyzed electric conductivity (EC), anions, and cations in Gwangneung deciduous and coniferous forest catchment. The streamwater samples were collected three times in 2004 by using an auto-sampler: September 7-9 (E040907-D and -C; where D and C indicate deciduous and coniferous forest catchment, respectively), September 11-13 (E040911-D and -C), and September 16-18 (E040916-D and -C). We found a negative relationship between discharge intensity and EC in streamwater. The E040911 and E040916 showed slack change of stream discharge in comparison to E040907 due to contribution of base flow recharged by much precipitation. Moreover, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> concentrations in E040911-C were highest, which may have resulted from forest management such as thinning in 2004. The relationship between pH and alkalinity in streamwater showed that much of streamwater have been recharged through subsurface. We conclude that subsurface discharge highly influences streamwater quality in a forested catchment, and the separation of streamwater discharge is therefore necessary to sustainable water management.

**Key words** : Forest catchment, Streamwater, Storm event, pH and alkalinity, Subsurface discharge

### I. 서 언

사면의 강우 유출과정을 해명하기 위해 다양한 이론들이 제시되어왔다. Horton(1933)은 유역에 모여진 강우는 지표면을 경계면으로 지표유하량과 지중침투량으로 배분되고 지중침투량은 지표면의 침투능에 의해 결정된다고 정의했다. Horton 모형에서는 지표면의 침투능보다 큰 강도를 가진 비가 내리면 강우잉여가 발생하고 이로 인해 지표류가 발생한다. 이 모형에서는,

지표류는 유역 전체에서 거의 같은 모양으로 발생하고 빠른 유속으로 유하하기 때문에 강우유출에 동반하는 수문곡선의 최고점을 형성하는 유일한 성분으로 생각했고, 이러한 해석을 전제로 한 많은 유출모형이 개발되었다. Betson(1964)은 미국 북캐롤라이나주와 테네시주의 5개 유역을 대상으로 Horton의 침투식을 이용해 홍수유출 예측을 시도했다. 실측한 강수량과 유출량 자료를 침투식에 이용한 모수화를 통해 유역 전체의 침투능을 구한 결과, 현장에서 실측된 것보다 매우

작았다. 또한, 산출된 침투식을 이용해서 예측된 홍수 유출량은 실측과 비교할 때 그 편차가 커서, 실측과 일치시키기 위해 예측값을 감소시키는 모수를 도입할 필요가 있었다. 이러한 해석 결과에 기초해 Betson(1964)은 Horton 지표류가 유역전체에 걸쳐서 발생하는 것이 아니라 한정된 부분만 발생한다고 생각해 표면유출에 기여하는 면적은 부분적으로 한정되어 있다고 제시했다.

1960년대 이후 야외 관측과 모델링의 양면에서 많은 연구가 이루어져(예, Kirkby, 1978; Anderson and Burt, 1991) 각각의 사면에 대한 강우 유출과정에 대해서는 많은 지식이 축적되었다. 그러나 현 상태에서 사면의 강우 유출과정에 대해 어디서나 적용할 수 있는 보편적이고 합리적인 설명이 되었다고 보기는 어렵다. 오히려 유역 고유의 조건(기반지질, 토층구조 등)에 따라 강우 유출과정이 상당한 차이를 나타내는 것을 인식하게 되었다.

한편 지중에서 물 이동 중에 일어나는 수질변환은 일반적으로 유역 전체의 수질변환 중에서 가장 큰 비중을 차지하며 이 과정에서 계류수의 수질이 결정되는 경우도 많다. 특히 불포화대와 포화대에서의 수질변환은 토양생물에 의한 유기물의 분해, 무기화, 호흡 등과 같은 생화학적 요인과 풍화에 의한 양이온의 용출 등과 같은 지구화학적 요인의 영향을 받는다(Schlesinger, 1991). 또한, 각 수문 소과정이 존재하는 곳의 화학성만이 아니라 물 이동의 물리적 특성도 수질의 결정에 영향을 미친다. 예를 들면, 물 이동이 불포화 조건에서 이루어지고 있는 곳과 포화상태에서 이루어지고 있는 곳에서는 수질변환 과정이 다르다. 생화학적 요인에 관해서 보면 유기물의 분해, 무기화, 호흡 등에 의한 무기태질소, 이산화탄소의 공급은 주로 불포화 토양 중에서 이루어지며(Campbell, 1985; Tokuchi et al. 1993), 혐기인 탈질균은 포화지하수대 혹은 그 부근에서 용존하는 무기태질소를 기화시킨다. 한편, 지구화학적 요인에 주목하면 광물의 용해에 의해 토양수, 지하수에 공급되어진  $\text{SiO}_2$  농도는 주로 불포화 토양층의 침투과정에서 형성되며, 강우시에 발생하는 일시적인 포화층방류를 통한 포화대 지하수의 유동과정에서는 농도변화가 적은 것으로 보고되었다(Shimada et al., 1993).

이와 같이 산림생태계 내에서 빗물도 물질순환에 크게 기여하며 각 수문 소과정에서 수질변환을 일으킨다.

1990년대 이후 유역 수준의 수질형성에 관한 연구는 지금까지의 유역내부 수질 변화계를 무시하고 결과만을 다루어 물과 물질의 수지를 논의하는 'black box' 수준에서(Likens et al., 1977) 내부 메커니즘의 해명과 그것에 의한 유출수의 수질형성현상을 해석하는 'white box'로 바뀌었다(Band et al., 2001; Likens et al., 2002; Ohte et al., 2003; Kim, 2003; Kim et al., 2003a). 본 연구에서는 강우 유출 분리에 앞서 선행연구의 일환으로 강우 발생시 형성된 계류수질을 기본으로 지중유출의 작용 정도를 pH와 알카리도의 관계식을 통해서 밝히고자 한다. 또한, 강우 발생시 계류수의 연속적인 수질변화 과정과 각 강우에서 지중을 통해 유출되는 물의 기여도에 관해서 논하고자 한다.

## II. 재료 및 방법

### 2.1. 조사지역 및 분석방법

본 연구는 경기도 포천시 소흘면 직동리에 위치한 국립산림과학원 유역시험지에서 실시하였다. 조사대상 유역은 활엽수 천연림으로 구성된 유역과 1976년도 조림사업이 실시된 침엽수 인공림의 2개소다. 활엽수림 총유역면적은 22ha로 임상은 활엽수 천연림, 표고 280~470m이며, 침엽수림 총유역면적은 13.6ha로 임상은 전나무와 잣나무의 침엽수 인공림이며, 표고 160~290m이다. 조사대상 유역의 모암은 편마암이며, 토성은 사질양토이다. 한편, 침엽수림 유역 중 전나무림 일부는 2004년 4월 산림사업이 수자원에 미치는 영향을 파악하고자 간벌사업을 실시하였다.

유역 하단부에 V노치를 설치하고 자기수위계를 유출수량관측시설 내 기기실에 설치하여 측정하였으며, 강우시의 계류수 시료는 자동채수기(ISCO사, 6712FR)를 이용하여 2004년 9월 7일(E040907-C(침엽수), -D(활엽수)), 9월 11일(E040911-C, -D), 9월 16일(E040916-C, -D)에 각각 2시간 간격으로 48시간 채취했다. 또한, 평수유출 계류수와 임내우를 동시에 채취했으며, 침엽수에서는 깊이 0.5~2m까지의 지하수를 채취했다. 채취된 시료는 실험실로 운반하여 pH와 전기전도도(EC; electric conductivity)를 측정하였으며, 용존이온( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ )은 이온크로마토그래피(음이온, Sykam, DE/S-135; 양이온, Dionex, DX-320 IC System)로 측정하였다.

## 2.2. pH와 알카리도 관계의 이론적 배경

일반적으로 토양은 대기에 비해 기체상태의 CO<sub>2</sub> 농도가 높고 토양수의 pH는 용존 CO<sub>2</sub> 농도가 높을수록 저하한다. 유역내 각 수문과정 CO<sub>2</sub>의 용해평형은 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 농도를 일정한 값으로 가정할 때 pCO<sub>2</sub>와 pH의 논리적 관계를 다음과 같이 나타낼 수 있다 (Stumm and Morgan, 1981).

$$\frac{[H^+][HCO_3^-]}{[CO_2]_{gas}} = 10^{-7.81} \text{ at } 25^\circ\text{C} \quad (1)$$

(1)식은 지중에 침투한 물의 경우에 적용되며, 임내·외우의 pH는 pCO<sub>2</sub>에 영향을 받지 않고 대기와 수관 통과시에 용존되는 유기산과 산성음이온 (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 등)의 영향이 크다(Ohte et al., 1995).

한편 알카리도(ALK)는 양이온의 합계당량(∑C<sub>c</sub>)에서 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>을 제외한 음이온의 합계당량(∑C<sub>a</sub>)의 차이로 정의할 수 있으며 다음 식으로 나타낼 수 있다:

$$\begin{aligned} ALK &= \sum C_c - \sum C_a \\ &= (2[Ca^{2+}] + 2[Mg^{2+}] + [Na^+] + [K^+] + [NH_4^+]) \\ &\quad - (2[SO_4^{2-}] + [NO_3^-] + [Cl^-]) \end{aligned} \quad (2)$$

식 (2)의 우변은 모두 분석값에서 얻을 수 있다. 또 CO<sub>2</sub>의 용해-해리가 중탄산까지만 진행되는 조건에서 용액은 전기적으로 중성이 보존되므로 아래의 식 (3)이 성립한다.

$$ALK = [OH^-] + [HCO_3^-] + [H^+] \quad (3)$$

식 (1)과 (3)을 이용해 ALK에 대해서 풀면 ALK와 [H<sup>+</sup>]에 대해서 아래와 같은 함수 관계가 성립한다.

$$ALK = \frac{10^{-7.81}[CO_2]_{gas} + 10^{-14} - [H^+]^2}{[H^+]} \quad (4)$$

Fig. 3의 곡선은 [CO<sub>2</sub>]<sub>gas</sub> (pCO<sub>2</sub>에서 환산함)가 세 종류의 일정한 값을 얻을 때 알카리도와 pH의 이론적 관계를 나타낸다. 이론곡선에서 알카리도가 양(+)의 값을 얻을 때 pH는 pCO<sub>2</sub>에 강하게 조절되어 pCO<sub>2</sub>가 낮으면 pH가 상승하는 것을 알 수 있다. 한편, 알카리도가 음(-)의 값을 나타낼 때 본질적으로 알카리도는 -[H<sup>+</sup>]로 되지만, pCO<sub>2</sub>의 영향은 약하게 되어 -0.05meqL<sup>-1</sup> 보다 낮을 때 pH는 pCO<sub>2</sub>에 대해서 완전히 독립하게 된다. 이때 pH는 용존하는 강산성 음이온 등에 의해 조절된다.

## III. 결과 및 고찰

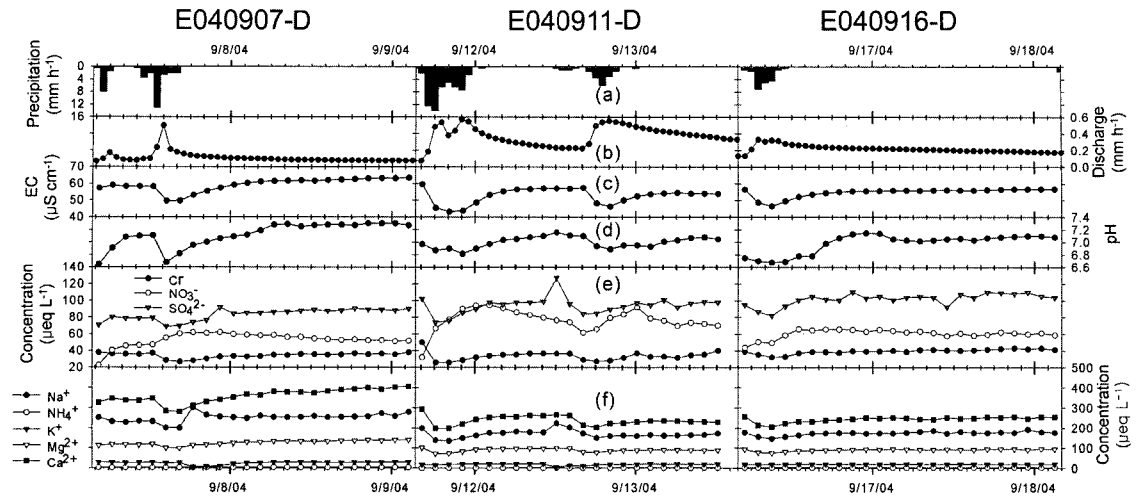
### 3.1. 강우별 유출 특성

Table 1은 각 강우 사례별 48시간 동안의 수문조건을 나타내고 있다. 3회의 강우 관측중 최대강우량은 침엽수림에서 관측된 E040911-C 이벤트로 85.0mm를 나타내었다. 한편, 침엽수림은 활엽수림과 비교해 강우량 대비 유출량이 적은 경향을 보였다. 이는 수중 구성이 물의 유출량에 크게 관여한다는 선행연구결과와 일치하였다(Kim et al., 2003b).

E040907-D는 유출량의 급격한 증가와 감소를 나타내고 있다. 또한 E040907-D는 총강수량 및 10일간 선행강우가 적은 반면 10분간 최대강우강도가 가장 높은 특징을 나타내고 있다. 이러한 현상은 적은 양의 선행강우로 인해 토양이 건조했으나, 높은 강도의 강우로 인해 토양 표면이 일시적으로 포화대를 형성함에 따른 지표유출의 일시적 증가에 의한 것으로 판단된다 (Table 1 and Fig. 1). 이와는 반대로 E040911-C, -D

**Table 1.** Hydrological conditions of the three storm events. D and C indicate deciduous and coniferous forest catchment, respectively.

	E040907		E040911		E040916	
	D	C	D	C	D	C
Sampling period	Sep. 7~9, 2004		Sep. 11~13, 2004		Sep. 16~18, 2004	
Total precipitation (mm)	35.0	36.0	83.0	85.0	33.0	30.0
Antecedent precipitation within 10days (mm)	11.0	10.5	56.5	55.0	136.0	135.0
Max. precipitation intensity (mm 10min <sup>-1</sup> )	4.5	5.5	2.5	3.5	1.5	2.5
Total discharge (mm)	5.3	3.6	17.9	14.1	10.7	8.1
Max. stream discharge intensity (mm h <sup>-1</sup> )	0.5	0.2	0.6	0.4	0.3	0.2



**Fig. 1.** Change of streamwater parameters in Gwangneung deciduous forest catchment. (a) Precipitation; (b) Discharge intensity; (c) Changes of EC; (d) Changes of pH; (e) Changes of anions in streamwater; and (f) Changes of cations in streamwater.

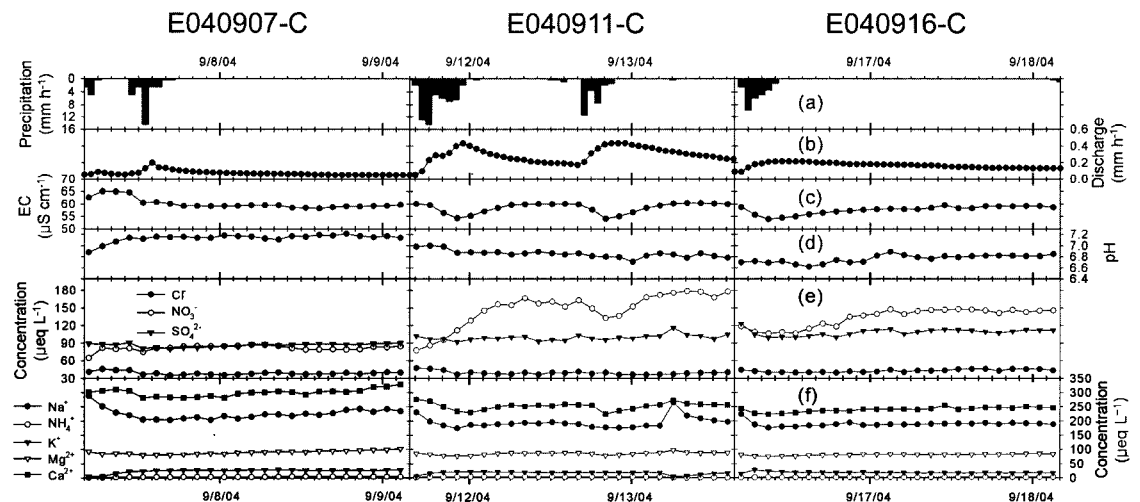
와 E040916-C, -D의 경우 E040907-D와 비교해 침 두유량후 유출량이 서서히 감소하는 경향을 나타내었으나(Figs. 1 and 2), 이는 선행강우량 차이에 따른 토양포화도의 차이에 기인한다고 생각된다(Katsuyama, 2002; Kim *et al.*, 2004).

**3.2. 강우별 수질 변화**

Muraoka and Hirata(1988)는 강우 발생 전후의 계류수 용존 물질 농도 변화를 두 가지 기준으로 분류 하였다. 이중 EC는 강우 전의 값으로 회복하는 것으

로 분류가 되었으며 광릉활엽수 및 침엽수림 유역을 대상으로 2004년 3회에 걸친 관측에서도 이러한 경향을 나타내었다. 한편, 두 유역에서 강우 발생 후 EC의 변화는 시간당 유출량이 증가함에 따라 감소하는 음의 상관관계를 나타내었다(Figs. 1 and 2). 이는 Kim *et al.*(2004)이 화강암지대 황폐복구지에서 실시한 결과와는 다른 경향을 나타내는 것으로, 지질과 식생 차이에 기인한다고 판단되며 금후 이에 대한 보다 정밀한 해석이 실시되어야 할 것이다.

광릉활엽수림 유역에서 분석된 음이온 중  $SO_4^{2-}$ 가



**Fig. 2.** Change of streamwater parameters in Gwangneung coniferous forest catchment. (a) Precipitation; (b) Discharge intensity; (c) Changes of EC; (d) Changes of pH; (e) Changes of anions in streamwater; and (f) Changes of cations in streamwater.

가장 높은 농도를 나타내었으며, NO<sub>3</sub>는 강우 이벤트가 진행됨에 따라 농도가 증가하다 서서히 감소하는 경향을 나타내었다(Fig. 1). 그러나 침엽수림 유역의 E040911-C와 E040916-C는 시간경과에 따라 NO<sub>3</sub>가 증가하는 경향을 나타내었다(Fig. 2). 특히 총강수량이 85.0mm인 E040911-C의 경우 강우 발생 후 NO<sub>3</sub> 농도의 급격한 증가를 나타내었다. 일반적으로 NO<sub>3</sub>는 유기물 분해 과정에서 빠르게 유출되는 물질로 토양에 흡착하는 능력이 약해 쉽게 계류로 유출되는 경향이 있다(Hobara *et al.*, 2001; Kim 2003; Kim *et al.*, 2003a). 따라서 2004년 광릉침엽수림 유역을 대상으로 실시한 간벌 사업으로 인해 일시적 교란현상이 발생했으며, 식물체 분해의 영향으로 강우 발생시 지표면이 일시적으로 포화되어 지표면 유출이 증가하여 NO<sub>3</sub> 농도의 급격한 증가가 발생한 것으로 보인다.

양이온 분석결과 양 유역에서 이온농도는 Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 순으로 검출되었으며, 활엽수림 유역의 경우 침엽수림보다 양이온 농도가 높은 경향을 보였다(Figs. 1 and 2). E040907-D에서 시간당 최대 강수량 발생 후 계류수 pH의 일시적 저하가 관측되었다. 동시에 계류수의 Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>농도는 증가하는 경향을 나타내었는데, 이는 pH의 감소에 따라 양이온이 완충능을 발휘하기 위해 용출되었고, 그 결과 pH가 다시 상승하였기 때문이라고 생각된다.

### 3.3. pH와 알카리도 관계에서 추정된 지중유출

Fig. 3은 2004년도에 관측된 3개 강우 발생시의 값과 평상시 계류수, 임내수, 침엽수림 지하수의 pH와 알카리도의 관계를 나타내고 있다. 곡선은 대기의 pCO<sub>2</sub>(3.16 × 10<sup>-4</sup> atm), 임내·외우의 pCO<sub>2</sub>(1 × 10<sup>-3</sup> atm), 지하수의 pCO<sub>2</sub>(1 × 10<sup>-2</sup> atm)를 각각 나타낸다(Ohte *et al.*, 1995). 토양 중의 pCO<sub>2</sub>는 대기와 임내·외우에 비해 약 10배 이상의 값을 가진다고 가정하면, 양 유역에서 분석된 계류수 결과값은 1 × 10<sup>-3</sup> atm과 1 × 10<sup>-2</sup> atm 사이에 위치한다. 즉 Fig. 3에서 계류수는 임내·외우의 이론값보다 아래에 위치하고 있으며 이는 토양층을 거친 빗물의 기여가 호우시에도 작용하고 있다는 것을 시사하고 있다. 또한 채수에서 측정시까지 어느 정도 시간이 경과했으므로 용존CO<sub>2</sub>의 탈기가 발생해 pH가 상승했을 가능성을 고려하면, 그림 내의 각 분석값은 보다 아래에 위치해 지중유출의 비율이 증가할 수 있는 가능성을 시사하고 있다. 침엽수

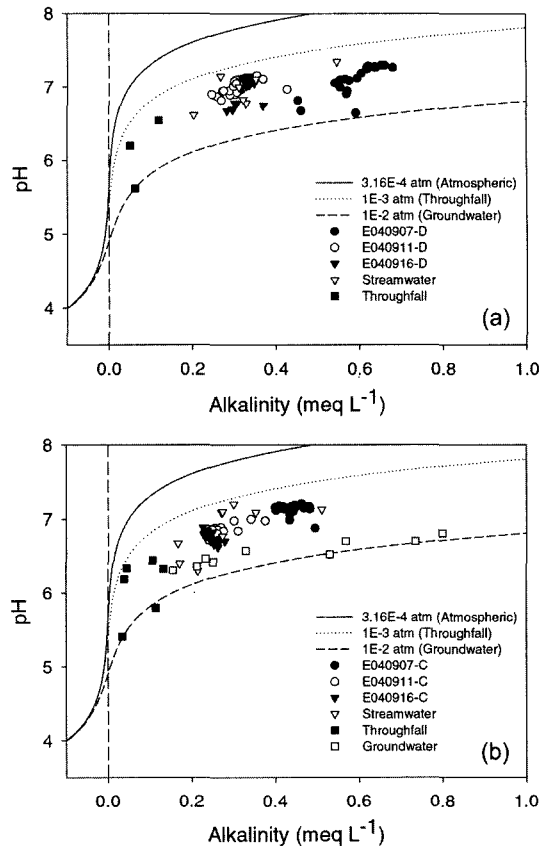


Fig. 3. Relationship between pH and alkalinity, showing alkalinity estimated by the anion-cation balance in (a) deciduous forest and (b) coniferous forest. The three curves represent the theoretical relationships under three different constant pCO<sub>2</sub> values calculated by Equation (4).

림 유역의 지하수에서 채취한 시료의 경우 pH와 알카리도 관계 이론식에 근접하여 분포하고 있다. 지하수의 알카리도 변동의 폭은 어느 정도 있지만 전체 알카리도가 정의 영역에 분포하여 강수가 토양층을 통과하는 과정에서 알카리도가 상승하는 것을 시사하고 있다. 이 알카리도의 상승과정은 토양중에서 화학적 풍화에 의해 Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> 등의 양이온이 방출되는 것에 강하게 영향을 받고 있다고 생각되며(Ohte *et al.*, 1995; Tokuchi *et al.*, 2004), 전술한 바와 같이 계류수 pH와 Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> 농도 변화에서 관측할 수 있었다. 따라서 강우가 없을 경우의 기저유출 뿐만 아니라 호우시의 강우유출에서도 지중을 통한 유출이 크게 작용을 하며 이를 위한 유출분리가 필요할 것으로 생각된다.

임내수의 경우 이론값보다 아래에 위치하고 있는데 이는 수중에 따른 차이에 따라 용출되는 유기산의 차이,

대기로부터 유입된 산성 강하물 농도 등에 의해 pH가 결정되므로 이론식을 따르지 않은 것으로 생각된다.

#### IV. 결 론

강우 발생이 계류수질 변화에 미치는 영향과 지중유출의 기여도를 파악하기 위해 2004년 9월 3회에 걸쳐 광릉활엽수림 및 침엽수림 유역을 대상으로 관측을 실시하였다. 그 결과 강우 강도와 산림을 구성하는 수종에 따라 다양한 경향을 나타내었고, 모든 결과에서 강우 발생시에도 지중을 통해 계류로 유출되는 비율이 매우 높을 가능성과 지중을 통과하는 과정에서 수질이 크게 변화하고 있음을 발견되었다. 따라서 금후 관측 장비의 확장 등을 통해 정밀한 유출분리를 지속적으로 실시하여 고품질의 자료기반을 확보할 예정이다.

#### 감사의 글

본 연구는 21세기 프론티어연구개발사업인 수자원의 지속적 확보기술개발사업단의 지원(과제번호: 1-8-2) 및 국립산림과학원 내부과제 지원에 의해 수행되었다.

#### 인용문헌

- Anderson, M. G., and T. P. Burt, 1991: *Process Studies in Hillslope Hydrology*. John Wiley and Sons, 539pp.
- Band, L. E., C. L. Tague., P. Groffman, and K. Belt, 2001: Forest ecosystem processes at the watershed scale: hydrological and ecological controls of nitrogen export. *Hydrological Processes* **15**, 2013-2028.
- Betson, R. P., 1964: What is watershed runoff? *Journal of Geophysical Research* **69**, 1541-1551.
- Campbell, G. S. 1985: *Soil Physics with BASIC: Transport models for soil-plant systems*. Elsevier, 150pp.
- Hobara, H., N. Tokuchi, N. Ohte., K. Koba, M. Katsuyama, S. J. Kim, and A. Nakanishi, 2001: Mechanism of nitrate loss from a forested catchment following a small-scale, natural disturbance. *Canadian Journal of Forest Research* **31**, 1326-1335.
- Horton, R. E., 1933: The role of infiltration in the hydrologic cycle. *American Geophysical Union. Transaction* **14**, 446-460.
- Katsuyama, M., 2002: Study on hydrochemical dynamics of groundwater and streamwater in forested headwater catchments. Ph. D. Dissertation. Kyoto University, 38-52.
- Kim, S. J., 2003: Hydro-biogeochemical study on the sulfur dynamics in a temperature forest catchment. Ph. D. Dissertation. Kyoto University, 38-59.
- Kim, S. J., N. Ohte, M. Kawasaki, M. Katsuyama, N. Tokuchi, and S. Hobara, 2003a: Interactive responses of dissolved sulfate and nitrate to disturbance associated with pine wilt disease in a temperate forest. *Soil Science and Plant Nutrition* **49**, 539-550.
- Kim, K., Y. Jeong, C. Jeong, J. Jun, and J. Yoo, 2003b: The impacts of forest type on peak flows in long-term hydrological data at three small forested catchments. *Journal of Korean Forestry Society* **92**, 462-469.
- Kim, S. J., Y. Jeong, K. Kim, C. Chung, J. Jun, and J. Yoo, 2004: Short-term variations of electrical conductivity and major anions in streamwater during the storm events in rehabilitated catchments. *Journal of Korean Forestry Society* **93**, 464-470. (in Korean with English abstract)
- Kirkby, M. J. (ed.) 1978. *Hillslope Hydrology*. John Wiley and Sons, 389pp.
- Likens, G. E., F. H. Bormann, R. S. Pierce, J. S. Eaton, and N. M. Johnson, 1977: *Biogeochemistry of a forested ecosystem*. Springer-Verlag, 146pp.
- Likens, G. E., C. T. Driscoll, D. C. Buso, M. J. Mitchell, G. M. Lovett, S. W. Bailey, T. G. Siccama, W. A. Reiners, and C. Alewell, 2002: The biogeochemistry of sulfur at Hubbard Brook. *Biogeochemistry* **60**, 235-316.
- Muraoka, K., and T. Hirata, 1988: Streamwater chemistry during rainfall events in a forested basin. *Journal of Hydrology* **102**, 235-253.
- Ohte, N., N. Tokuchi, and M. Suzuki, 1995: Biogeochemical influences on the determination of water chemistry in a temperate forest basin: Factors determining the pH value. *Water Resources Research* **31**, 2823-2834.
- Ohte, N., N. Tokuchi, M. Katsuyama, S. Hobara, Y. Asano, and K. Koba, 2003: Episodic increases in nitrate concentrations in streamwater due to the partial dieback of a pine forest in Japan runoff generation processes control seasonality. *Hydrological Processes* **17**, 237-249.
- Schlesinger, W. H., 1991: *Biogeochemistry: an analysis of global change*. Academic Press, 443pp..
- Shimada, Y., N. Ohte, N. Tokuchi, and M. Suzuki, 1993: A dissolved silica budget for a temperate forested basin. *IAHS Publication*, No. 215, 79-88.
- Stumm, W. and J. J. Morgan, 1981: Dissolved carbon dioxide. *Aquatic Chemistry: An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters* (2nd ed.), John Wiley, 171-229.
- Tokuchi, N., H. Tanaka, and G. Iwatsubo, 1993: Vertical changes in soil solution chemistry in soil profiles under coniferous forest. *Geoderma* **59**, 1-17.
- Tokuchi, N., N. Ohte, S. Hobara, S. J. Kim, and M. Katsuyama, 2004: Changes in biogeochemical cycling following forest defoliation by pine wilt disease in Kiryu experimental catchment in Japan. *Hydrological Processes* **18**, 2727-2736.