植生のある流域の地下水・渓流水の水質形成機構

大手信人*

Evolution of groundwater and streamwater chemistry of vegetated catchments

Nobuhito OHTE *

1. はじめに

地下水が地表水と交わる場所における水質形成に関わる問題は多岐に渡る。近年は特に汚染問題を中心に、国内、国外を問わず数多くの研究活動が行われている（例えば、平田、1996；Huang and Iskandar, 2000）。これらの研究では人為的な汚染物質のシンク／ソースに関わる化学反応や輸送の形態が解明すべき課題の中心となることが多いが、自然条件下での水質やその形成メカニズムがそれらのバックグラウンドとして重要であることはいうまでもない。また、その形成プロセスに関する情報は、その地域の生態系が持っている物質循環の影響を色濃く映し出すので、生態系の維持機構や変動を知る上でも重要な意味を持っている。本稿で取り上げたい水質形成プロセスとは、主としてこうしたプロセスのことである。自然条件下で、地表近くで生じる地中水の水質形成プロセスを物質循環論的な視点から解説したいと思う。つまり、植生がある流域において、降水が土壤中を浸透していく過程でどのような化学的な変

性を受けるか、それがその場の水文現象にどのような影響を受けるかについて述べていきたいと思う。

2. 森林流域での水質形成プロセス

植生のある流域の代表的な形態として、森林流域を例にとりてそこでのプロセスを見てみる。雨水としてもたらされた水は、森林の中のいろいろな水文過程を通過して溪流へ流出していく。この間に水は植物体や土壌などと接触し、接触したものから溶質を溶け出させたり、接触した物に溶質を吸着させたりする。また、異なる水質を持った水どうしが、ある水文過程で混合して、それまでとは異なる水質になることもある。つまり、この水質形成は、(1) 溶存化学成分のシンク、ソースとしての生物地球化学的なプロセスと、(2) 輸送混合をコントロールする水文プロセスとが作用するものであるといえる。

ここでは、上記の2つのプロセスを説明するために、ある近畿地方中部の山地に位置する森林流

* 京都大学大学院農学研究科

Division of Environmental Science and Technology, Graduate School of Agriculture, Kyoto University

域を例にとって解説することにする。図1はその森林流域での水質の変換が生じるいくつかの水文過程を概念的に示したものである。まず、雨水は樹冠を通過するとき、葉や枝に接触して最初の水質変換を受ける(過程①)。樹体に蓄積されていた大気降水物が洗い流されたり、樹体そのものからの化学成分の溶脱によって溶存物質が付加されたりする。林内に到達する雨は樹冠通過雨と樹幹流とに分けられるが、樹幹流の方に樹体からの溶脱物質が多く含まれることが報告されている(例えば、Falkengren-Grerup, 1989)。

地中における水移動中の水質変換は、一般に流域全体の水質変換のなかで最も大きなウエイトを占め、地下水の水質がこの過程で決定されることが多い。ここでの水質変換は、生物化学的要因(例えば、土壤微生物による有機物の分解、無機化、呼吸など)と、地球化学的要因(例えば、風化による陽イオンの溶出など)の両方に影響される(Schlesinger, 1997)。また、水が存在する、あるいは通過する場にどのような化学的なシンク/ソースがあるかということばかりでなく、水移動の物理的特性がシンク/ソースの特性に影響を与える。例えば、水移動が不飽和な条件で生じている場と飽和状態で生じている場では、空気に水が接しているか否かで卓越する化学変化が異なる。生物化学的要因についてみると、有機物の分解や、無機化、呼吸等による無機態窒素や二酸化炭素の土壤水への添加は、主として不飽和な土壤中で行われ(過程②)、嫌気性である脱窒菌は飽和地下水帯中あるいはその近傍で溶存する無機態窒素を気化させる(過程④、Knowles, 1982)。一方、地球化学的要因に着目すると、例えば、鉱物の溶解によって土壤水、地下水に供給される珪酸(SiO_2)の濃度は、主として不飽和土壤中を雨水が鉛直に浸透する過程や、降雨時に発生する一時的な飽和側方流の過程(②、③)で上昇するが、飽和帯地下水の流動過程④では、大きな濃度変動が生じないことが指摘されている(Shimada *et al.*, 1993)。

以上のように、森林流域における地下水質の決定には種々の要因が関わり、一般に非常に複雑である。それゆえ、ここではまず、統合的な指標としての水のpHをとりあげ、主として、流域の中

で生じている無機溶存物質の挙動を解説する。ここで取り上げるプロセスは、近年問題になっている酸性雨が地下水や表流水の酸性化に与える影響を理解する上で重要であり、森林植生や土壌がもつ、酸性雨に対する機能を評価するための基礎的な知見である。

3. 流域内部を移動する水のpH決定要因

pHは、現場での測定が比較的容易な指標であるが、様々な要因に影響される変数であり、各水文過程においてpHの決定要因を詳細に調べることは、それぞれの場での溶存イオンの濃度形成のメカニズムを明らかにすることに他ならない。

調査例を示す流域は、花崗岩からなる山地の源頭部小流域で、代表的な縦断面は図2に示すようになっており、150cm以上の表層土がある部分が流域の30%を占める。図1に表したように、地中での水質形成過程を水文過程と対応させて検討するため、流域内に設置された13個所の井戸から水が採取され、化学性の分析が行われた。これらの観測井戸は、降雨イベントに対する水位変動のしかたをもとに以下の3種類に分類された(大手ら, 1991)。

1) 飽和帯型：通常飽和帯が存在し、最も乾いた時期においても地下水がなくなる井戸。地下水は飽和側方流として斜面下方に移動していると考え

図1 森林流域における種々の水移動過程

えられる。

2) 不飽和帯型：通常飽和帯は存在せず、降雨イベントに対応して斜面部に発生する飽和側方流によって地下水面が形成される井戸。こうした一次的な地下水は、斜面での飽和側方流のソースとなる不飽和浸透流（土壌水）の影響を受けていると考えられる。

3) 遷移帯型：上の2つの中間的性質を持つ井戸で、渇水期には地下水が存在しない。降雨が連続して飽和地下水帯が上流に向かって拡大したときに水位が発生し、しばらく継続する井戸。地下水は、時期によって、不飽和帯型と飽和帯型のどちらかの性質を示す。

この森林流域で降水や地中水、地下水の化学性を調べた結果、林内雨で平均4.7であったpHは、地下水帯に至るまでに5.7~5.9まで上昇することがわかった（図3）。また、地下水が湧水点から流出し溪流に入った時点でさらにpHが6.0以上に上昇していた。溶存イオンバランスと、原位置における溶存CO₂濃度の測定の結果、このpHの水文過程に沿った変動には、溶存イオンバランスばかりでなく、溶存CO₂分圧の空間分布が強く関与してことがわかった。

CO₂環境は主要な生物化学的要因の一つであ

り、アルカリ度には、地中での化学的風化という地球化学的要因が強く作用する。以下、この二つの要因が流域内のいくつかの水文素過程でどのようにして変動し、pHが決まるのかを説明する。

4. 溶存CO₂分圧（PCO₂）の空間分布

図4は、林内・外雨水、地下水、湧水、渓流水についてPCO₂の観測期間の平均値を示している。地下水についてのプロットではx軸に採水された観測井戸の深さをとっている。林外雨と林内雨のPCO₂は 1×10^{-3} atm前後で、これは大気のPCO₂に近い分圧である。一方、飽和帯地下水のPCO₂はそれよりも1オーダー以上高くなる。林内・林外雨と飽和帯地下水のPCO₂の差と、それらの間にプロットされる不飽和帯に生じる一次的な地下水と遷移帯の地下水のPCO₂レベルをみると、土壌中を雨水が浸透する間に土壌空気中のCO₂濃度が低い浅層から高い層を通して飽和地下水帯に至ることが窺える。この土壌空気中のCO₂は、土壌中の微生物の呼吸や植物の根の呼吸によって生産されたものであり、飽和帯地下水のPCO₂は上流、下流、深度に関わらずほぼ一定の値を示している。湧水のPCO₂は、飽和帯地下水と同じだが、

図2 観測流域の代表的な縦断面の構造。Type-S, T, Uはそれぞれ、飽和帯、遷移帯、不飽和帯型の観測井戸が分布する範囲を示している (Ohte *et al.*, 1995)

図3 流域各水文素過程におけるpHの変動（大手・徳地、1997）

図4 各水文過程におけるPCO₂の年間平均値 (Ohte *et al.*, 1995)

渓流水ではそれよりも1オーダー程度低く、大気平衡に近い分圧まで低下している。このことは、地下水が湧き出してから大気にふれてCO₂が脱気していることを示している。

5. pHとPCO₂の関係

次に、流域内の各水文過程において、pHの変動がPCO₂の変動とどう対応しているかを図5 a, bに示す。図中の斜線は、次式で示すCO₂の溶解平衡において、HCO₃⁻濃度を一定とおいたときのPCO₂とpHの理論的關係を示している。まず、林内・外雨水のpHはPCO₂に影響を受けていないことがわかる。これらのpHは大気中や樹冠通過時に溶存させる他の酸(NO₃⁻、SO₄²⁻など)の有無の影響を受けて、4~6の範囲で変動する。

$$[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]/[\text{CO}_2]_{\text{gas}} = 10^{-7.81} \quad \text{on } 25^\circ\text{C} \quad (1)$$

不飽和帯に生じる一次的な地下水では、PCO₂が空間的にも季節的にも変動するが(Ohte *et al.*, 1995)、それに関わらず、pHは5前後で変動が小さい。こうした一次的な地下水が土壌水の化学的性質を色濃く反映していることを考えると、雨水とともに入ってくる酸(NO₃⁻、SO₄²⁻)やCO₂の溶解で生じる水素イオンの増加を緩衝する働きが表層土壌で効果的に作用していることが

わかる。土壌表層では、CO₂の溶解-解離反応ばかりでなく、リターや動物遺体の分解の結果、有機物から生成される有機酸や硝酸によっても水素イオンが供給される(大手・徳地, 1997)。緩衝作用は主として、土壌中の陽イオン交換基におけるCa²⁺、Mg²⁺、Na⁺等と水素イオンとの交換によっていと考えられている。飽和帯地下水、湧水、渓流水の一連の水文過程でみた場合、pHはPCO₂に強く影響されており、PCO₂の常用対数値とpHには負の相関がみられる。この関係は、HCO₃⁻濃度が1×10⁻⁴mol L⁻¹より僅かに低い値での理論的關係によく一致している。このことは、この過程では、HCO₃⁻とそのカウンターとなる陽イオンが十分に存在し、両者の濃度が安定していることを示している。湧出後、CO₂の脱気によってpHは上昇し、結局、渓流水中のpHは6~7の間の中性に近い値になる。雨水に比べればpHは2程度上昇したことになる。つまり、この流域では雨水によってもたらされる酸はよく緩衝されるとみることができ、これには飽和地下水に至るまでの浸透過程でアルカリ度が十分上昇してきたことが決め手となっている。

6. アルカリ度とpHの関係

図6は、各水文過程における水のアルカリ度とpHの關係を示している。ここでのアルカリ度は、ΣC_b(塩基の合計当量)-ΣC_a(重炭酸を除く酸の合計当量)として定義している。すなわち、アルカリ度(ALK)は次式で表される。

$$\begin{aligned} \text{ALK} &= \Sigma C_b - \Sigma C_a \\ &= 2[\text{Ca}^{2+}] + 2[\text{Mg}^{2+}] + [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + [\text{NH}_4^+] \\ &\quad - 2[\text{SO}_4^{2-}] - [\text{NO}_3^-] - [\text{Cl}^-] \end{aligned} \quad (2)$$

また、CO₂の溶解-解離が重炭酸(HCO₃⁻)までしか進行しない条件(pH<8)では、溶液の電氣的中性が保存されることに基づく、

$$\text{ALK} = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] - [\text{H}^+] \quad (3)$$

となる。(2)式と(4)式を用いて[HCO₃⁻]を消去し、[H⁺]について解くと、ALKと[H⁺]についての関数關係が得られる。

図5 各水文過程における pH と PCO_2 の関係 (Ohte *et al.*, 1995)。
a: 林外雨→林内雨→不飽和帯地下水→遷移帯地下水→飽和帯地下水。b: 飽和帯地下水→湧水→渓流水。斜線は $[HCO_3^-]$ 一定とおいたときに (1) 式から得られる pH と PCO_2 の関係を示している

$$[H^+] = \{-ALK + (ALK^2 + 4(10^{-7.81}[CO_2]_{\text{gas}} + 10^{-14}))^{1/2}\} / 2 \quad (4)$$

図中の曲線は、 $[CO_2]_{\text{gas}}$ (PCO_2 から換算する) が 3 種類の一定値をとるときのアルカリ度と pH の理論的關係を示している。理論曲線は、アルカリ度が正の値をとるとき、pH は PCO_2 に強くコントロールされ、 PCO_2 が低いと pH が高くなること示している。一方、アルカリ度が負の時、実質的にこの時のアルカリ度は $-[H^+]$ となるが、 PCO_2 の影響は小さくなり、 -0.05 meq L^{-1} より小さいとき、pH は PCO_2 に対して完全に独立になる。林内・林外雨はほとんどがこの範囲にプロットされる。前述したように、雨水は溶存する塩基性陽イオンの濃度が低いため、その pH は強酸性の陰イオンの存在に強く影響される。地下水のアルカリ度は変動の幅はあるものの、総てアルカリ度が正の領域にプロットされ、雨水が土壌層を通過する過程でアルカリ度が上昇することがわかる。このアルカリ度の上昇過程は、土壌中で上述したように、陽イオンの交換基から水素イオンと交換してリリースされる Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 等の陽イオンと、それに加えて、化学的風化によっての陽イオンが放出されることに強く依存していると考えられる。

図6にしめされたそれぞれのマークは、単にアルカリ度と pH の観測値をプロットしたものであるが、理論曲線がしめす PCO_2 の値と、図4に示した観測値とよく一致している。例えば、地下水・湧水と渓流水の比較では、後者の方が、 PCO_2 が低い領域にプロットされ、 CO_2 の脱気がコントロールファクターとなって pH を上昇させていることが読みとれる。このことは、ここで用いた炭酸平衡システムに基づくモデルで pH 値決定のメカニズムがよく説明できることを示している。

7. アルカリ度の上昇と地中水の滞留時間

さて、ここまでで説明してきたように、地下水の pH を決定する重要な要因として、アルカリ度と溶存 CO_2 濃度が土壌浸透過程において両方上昇することがあげられる。上記の事例の場合、 Na^+ の溶出が主要なアルカリ度上昇の要因であった (Ohte *et al.*, 1995)。また、 Na^+ はこの地域の基岩である花崗岩に豊富に含まれている一次鉱物に由来するものであり、土壌浸透中の濃度上昇は土壌中で比較的活発に化学的風化が進んでいることを物語っている。こうした土壌からの溶出による溶存イオンの付加が土壌との接触時間とともに増

図6 各水文過程におけるアルカリ度とpHの関係 (Ohte *et al.*, 1995)。曲線は PCO_2 を一定としたときに(4)式から得られる理論的關係を示している

加するという見方は、従来から多くの観測によって示されてきている(例えば, Johnson *et al.* 1968; Wolock *et al.*, 1989; 1997) 図7は北東アメリカの湖水のアルカリ度が各湖の集水域における流入水の平均的な土壌接触時間指数(soil contact time index)に比例して上昇することを示している(Wolock *et al.*, 1989)。ここで使われている土壌接触時間指数は、領域平均的な斜面勾配や土層の厚さ、土壌の間隙率等から推定される量で、多くの仮定を含むが、比較的小さい集水域においては、溶質濃度や水の安定同位体比の時間変動パターンをもとに、水の滞留時間を求める試みが近年なされている(Stewart and McDonnell, 1991; Rodhe *et al.*, 1996; Vitvar *et al.*, 1997)。

一方、近年の山地小流域でのフィールドワークで明らかになってきた重要な事実の一つは、地中の浸透過程を経て渓流水となる成分の内、基岩中の浸透を経て、水質が変化してきたと考えられる水が少なからぬウェイトを占める場合があることが挙げられる(Mullholand, 1993; Anderson *et al.*, 1997, 恩田ら, 1999)。前節で紹介してきたような山地源頭に近い小流域でも、土壌層から、その下の基岩層への浸透流が観測から見出され、基岩

図7 北東アメリカの森林流域についての領域平均の土壌接触時間指数と湖水の平均アルカリ度との関係。図中のバーはそれぞれの軸のデータについての標準誤差を示す。土壌接触時間指数は、領域平均的な斜面勾配や土層の厚さ、土壌の間隙率等から推定される量である。詳細は Wolock *et al.*, (1989) を参照のこと

中の浸透を経て湧出してきた水の滞留時間は、主として土層のみを通過してきた湧水に比べて著しく長かった(Asano *et al.*, 2001)。このことは基岩層そのものも渓流水を形成する水のパスウェイとしての機能を少なからず発揮していることを示している。従来、存在が指摘されていても(Kirkby, 1978)、その定量的評価がなされてこなかった山地における基岩中の地下水の定量的評価に関する研究が、近年の山地水文学におけるひとつの潮流になっていることは確かである。

8. 土壌における生物活動による酸の負荷と流域の緩衝能

6.で示した観測事例は、pHの低い雨水がもたらされても効率よく緩衝し、地下水・渓流水のpHが中性に保たれるプロセスを説明したものであった。近年よく知られている酸性雨問題は、わが国で強く意識される以前から、北欧、北東アメ

リカで目に見える被害があり、それに対する研究も進んでいた（例えば、Galloway and Cowling, 1978; Likens *et al.*, 1979; Reuss *et al.*, 1987）。日本では、酸性降水物が関与する被害として、樹木が枯れるという現象が大きく問題視され、研究も進んでいたが（佐竹, 1999）、森林から流出してくる渓流水・河川水の pH が著しく低くなったという観測事例は、これまでのところ明らかにされていない（環境庁地球環境部, 1997）。これに対し、70年代・80年代における欧米での酸性雨問題に関わる研究には、渓流水や湖沼水の酸性化が大きなモチベーションとなっていた。図8は合衆国の北東部に位置する森林流域で1965~1974年に測定された降水と渓流水の pH を示している。降水の pH が低いこともさることながら、渓流水の pH が季節を通して5を下回っていることは、私たちの測定した森林流域との大きな違いを物語っている。当時、酸性雨の影響評価や予測モデルの開発を進めた Reuss *et al.*, (1987) は、こうした欧米の陸水の酸性化が、土壌で緩衝できる“natural acidifying process”を上回る過剰な酸性降水物が大気からもたらされていることによることを強調している。

一般に、森林では森林植生があるがゆえに、土壌中では有機物起源の酸や土壌中の CO_2 の溶解・解離による酸が自然に生じ、これに対応する緩衝

が起こることによっていわゆる「土壌の酸性化」が進む。van Breemen, *et al.*, (1984) は、北東アメリカや西ヨーロッパにおける冷温帯森林での表層におけるプロトンの生成に、硝酸の生成が大きく関与していることを示している。窒素は動植物にとって必須の養分であり、生態系の成立・発達を強くコントロールする元素である。通常、窒素は空気中から微生物によって固定されたり、大気降水物として供給されたりして生態系に流入し、植物-土壌間で循環する。植物は主として無機態の窒素 (NH_4^+ か NO_3^-) を吸収するが、土壌中では微生物が有機物を分解してこれらを生成している。酸性降水物による人為的な窒素酸化物の負荷は、上述のような土壌の酸性化を促すばかりでなく、これによって生態系内の養分循環が窒素過剰な状況になることがある (Aber, 1989; 1998; Stoddard, 1994)。窒素飽和 (nitrogen saturation) と呼ばれるこの現象は、植物と土壌の間で循環させられる量以上の窒素を無機態窒素として根圏外に流出させてしまう。 NH_4^+ は表層土壌中では通常、硝化菌によって容易に硝化されるし (Vitousek *et al.*, 1982)、土壌に吸着されやすくモビリティが低い、 NO_3^- は土壌水中に存在しやすいため、根圏からの無機態窒素の流出が地下水、渓流水の NO_3^- 濃度を上昇させる。こうした現象は1980年代から、酸性降水物が生態系物質循環に与える影響の一つの側面として、欧米で注目され、多くの事例研究がなされた。Stoddard (1994) は窒素飽和が進行する段階ごとに、地下水、渓流水中の NO_3^- 濃度がどのように上昇するかに関する概念的なモデルを提示している (図9)。我が国でも、窒素の降水物量が多い北関東の一部の地域で、渓流水中の NO_3^- 濃度が高い観測例が報告されている (Baba and Okazaki, 1998; Ohnishi and Mitchell, 1997)。これらの観測例の多くで、流域の地下水中の NO_3^- が高濃度になっていることが指摘されており (Mitchell *et al.*, 1997)、上記で示したようなメカニズムでの窒素飽和現象と見られている。

欧米では、多くの場合、地下水や表層水の NO_3^- 濃度の上昇が pH の低下を伴うが (例えば Murdoch and Stoddard, 1992)、我が国で報告されている事例では、比較的高濃度の NO_3^- が流出して

図8 ハバードブルック試験林における降水と渓流水の月平均水素イオン濃度と pH。1965-1974年の平均値と標準偏差を示している (Likens and Bormann, 1995)

図9 窒素飽和が進行して、 NO_3^- 流出が増加した状態の森林流域における窒素循環の概念図 (Stoddard, 1994)。Aber *et al.*, 1989によって、森林に慢性的に窒素負荷がかかった場合に生じる生態系の応答のモデルが示されている。この図中の"stage 3"はこのモデル上の定義で、このとき、生態系内に窒素が吸収できるプロセスは存在しない。外部からの窒素のインプットや土壤中が無機化された窒素は溪流に流出するか、脱窒によって失われていく。有機物の無機化によって土壌水中に供給される窒素が降下物によって供給される量を上回るため、流出水中の NO_3^- 濃度が降下物中の濃度を上回ることもある。下段グラフは、"stage 3"の典型的な渓流水の NO_3^- 濃度の季節変動を示している(ドイツのDicke Bramkeにおける観測)。季節を通じて高濃度の NO_3^- が流出している。

いるにもかかわらずpHが6を下回することは少ない(Ohte *et al.*, 2001)。このことは、日本の森林流域の多くが高い酸緩衝能を持つ森林土壌を持っており、欧米の流域に比べて地下水、渓流水のアルカリ度が高いことと対応していると考えられる(Ohte and Tokuchi, 1999)。

Reuss *et al.*, (1987) は、前述のように地下水や渓流水が酸性化するの、降下物によってもたらされる酸が、土壌の酸性化を加速し、土壌が持っていた緩衝能を超えてしまうのだと説明した。natural acidifying processは、本質的には森

林土壌の形成プロセスそのものであり、森林植生と土壌間の養分循環の結果生じるものである。具体的には前章で書いたように、土壌 CO_2 の溶解・解離や、 NO_3^- の生成に伴うプロトンの供給によって、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ といった塩基性陽イオンがどれだけ土壌から溶脱させられるかが緩衝能を決めているわけであるが、日本の流域と欧米で陸水の酸性化が生じた流域との違いはその能力の違いにあるとみてよい。現況で、日本の森林流域の緩衝作用が高いレベルにあることは観測が物語っているが、この衰退がどのような時間スケ-

ルで生じるかを予測することが、最近のこの分野の非常に重要な研究課題となっている。

9. ライパリアンゾーンでの水文・生物地球化学のプロセス

前章で取り上げた斜面土層でのプロセスに加えて、より直接的に渓流水質を左右する要因として、ライパリアンゾーンでの生物地球化学的なプロセスが注目されてきている (例えば、McDowell *et al.*, 1992; Neill, 1995; Cirmo and McDonnell, 1997)。ライパリアンゾーンとは、溪流や湖沼の近傍で飽和地下水が常時、あるいは長時間持続的にある領域のことをさす。地下水帯の持続的な存在は、しばしば非常に嫌気的で還元的な土壤環境がもたらし、斜面部の表層土壌中では通常起こりにくい、特徴的な生物地球化学的な現象が生じる。

脱窒はその中でもこのゾーンを流出していく水の NO_3^- 濃度を左右する重要な生化学的現象で、脱窒菌が NO_3^- を還元する現象である (Groffman, 1987)。脱窒が生じているか否かは、脱窒反応で窒素の同位体分別が生じることを利用して、地下水や土壤水中に含まれる NO_3^- の N の安定同位体比 ($\delta^{15}\text{N}$) を測定することによって確かめることができる (Kendall, 1998)。Koba *et al.*, (1997) は、前述の試験流域のライパリアンゾーンでこの手法を用い、湿潤な土壤中で脱窒が生じて NO_3^- 濃度が減少していることを示した (図10)。また、その生起が地下水位の変動と対応して断続的であることを示した。このことは、Cirmo and McDonnell (1997) がレビューで強調しているように、ライパリアンゾーンが、出水イベント時に変動する流出寄与域 (variable source area, Hewlett and Hibbert, 1967) と空間的に重なりを持っており、土壤層中の微生物による生物地球化学的な現象が、降雨イベントのような短い時間スケールで生じる水文条件 (地下水位、土壤水分量) の変化の影響を強く受けることを示唆している。

前章でも述べた通り、渓流水、湖沼水の NO_3^- 濃度は窒素を含む酸性降水物の影響での表面水の酸性化や、下流の淡水の富栄養化に対する懸念か

ら、近年大きな関心を持たれているが、ライパリアンゾーンにおける脱窒が河川水や湖沼水中の NO_3^- の除去にどれだけ貢献しているかについての定量的な把握は未だ正確にはなされていないのが現状である。

ライパリアンゾーンや水系に含まれる湿地における水質形成に関連する現象で、近年注目されているもう一つのプロセスは、メタン (CH_4) の放出である。大気中の CH_4 濃度は CO_2 に比べて2オーダー低いが、温室効果能 (greenhouse potential) が高く、温室効果に対する寄与は大きい (Puhe and Ulrich, 2001)。地球上の陸面湿地からの表層大気への CH_4 放出量は、55~155 $\text{TgCH}_4 \text{ year}^{-1}$ と推定されており、全放出量 (535 TgCH_4

図10 森林流域のライパリアンゾーンにおける土壤水中の NO_3^- 濃度 (Cl^- 濃度で基準化) と $\delta^{15}\text{N}$ との関係 (Koba *et al.*, 1997)。左下の図は、横軸が対数表示である。図中のプロットには採取深が示されている。Period 1 では地下水が地表から50cm前後にあり、Period 2 では10cm以内にあった。脱窒を受けた水の NO_3^- の $\delta^{15}\text{N}$ は一般に上昇する。深度が増すに従って、 NO_3^- 濃度が減少すると共に $\delta^{15}\text{N}$ は上昇している。

year⁻¹) の10~29% にあたる (Prather *et al.*, 1995)。植生のある流域の場合、CH₄の生成は脱窒と同様に非常に嫌氣的な条件で、微生物が有機物を分解する過程で生じる。この反応は微生物が利用可能な有機物の有無、温度や水の pH、酸化還元電位などに左右されるため、ライパリアンゾーンや湿地への無機イオンと有機物の輸送や、そこでの水の滞留時間を左右する水文条件が CH₄放出量を左右することは想像に難くない。森林などの植生のある集水域では、一方で、ライパリアンゾーンに至る前の斜面部の土壌層は好氣的な条件になる。そうした領域では微生物による CH₄の酸化が生じ (Seiler *et al.*, 1984)、有力な CH₄シンクになると考えられている。森林では多くの場合、放出と吸収が生じる、異なる土壌水分条件が地形に従って分布している。このため、集水域レベルで CH₄の交換を議論する場合には、これらの両方の条件でのフラックスを正確に測定し、どちらのウェイトが高いかを定量的に評価する必要がある。湿地や湖沼での放出 (例えば、Sugimoto and Fujita, 1997; Hughes *et al.*, 1999; Weyhenmeyer, 1999) と、好氣的な土壌での吸収 (例えば、Harris *et al.*, 1982; Seiler *et al.*, 1984; Whalen *et al.*, 1992; Ishizuka *et al.*, 2000) を個別に調べたケーススタディは多いが、集水域レベルでの CH₄交換を議論するための、フラックスの空間分布を考慮したデータの蓄積はそれほど進んでいない。今後のフィールドワークが待たれる分野であると考えられる。

10. おわりに

以上、森林流域の地表近くで生じる地中水、溪流水の水質形成プロセスを物質循環論的な視点から解説した。しかしながら、ケーススタディを見ながらの説明なので、あらゆる側面を網羅した解説になっていないことについては読者の寛容を期待せざるを得ない。一般に山地源流域の水文過程は、地質や地形形成の影響を受けて多様であるため、本稿で取り上げたプロセスが必ずしも一般的であるとはいえないかもしれない。特に、前述したように、近年、基岩内を通過する水の流れが果たす役割に注目する研究とライパリアンゾーンで

プロセスに関する研究が徐々に増加しており、流域水文学的にも生物地球化学的にも一つのフロンティアとなっていることを付記しておく必要がある。

また、本稿のカバーする範囲を「自然条件下」で生じているプロセスと最初に定義し、事例を紹介したが、我が国でも多くの地域で降水の pH は 5 を下回り (環境庁地球環境部, 1997)、人為的な起源を持つ酸性降水の影響を、すでに長期にわたって受けているのが現実である。つまり、森林などの植生で覆われた水源域での水質形成に関する水文学的あるいは生物地球化学的研究が、大気や水環境の汚染問題とすでに連関しているということを常に認識する必要がある。特に、窒素飽和に関する諸問題については、日本では事例研究そのものが不足している。気候・水文条件が異なる欧米で得られている知見と比較して、より普遍的な現象論を構築するためにも広範でシステマティックな調査プロジェクトが今後必要であると筆者は考えている。

引用文献

- 平田健正 (1996): 土壌・地下水汚染と対策. 日本環境測定分析協会、丸善、東京、pp304.
- 環境庁地球環境部 (1997): 地球環境の行方—酸性雨. 中央法規、東京、pp. 252.
- 大手信人・徳地直子・鈴木雅一 (1991): 森林流域内の水移動にともなう地中水・溪流水の水質変化. 京都大学農学部演習林報告、63、69-81.
- 大手信人・徳地直子 (1997): 森林流域における酸緩衝機構の空間的多様性: 花崗岩小流域における緩衝過程の鉛直分布. 水文・水資源学会誌、10、463-476.
- 恩田裕一・小松陽介・辻村真貴・藤原淳一 (1999): 降雨流出ピークの遅れ時間の違いからみた崩壊発生時刻予知の可能性. 砂防学会誌、51、48-52.
- 佐竹研一 (1999): 酸性雨研究の現状と展望、特集「酸性降水物と生態系影響」. 環境科学会誌、12、217-225.
- Asano, Y., T. Uchida, and N. Ohte (2001): Evaluation of water residence times in small headwater catchments. *Freiburger Schriften zur Hydrologie*, (in press).

- Aber, J., Nadelhoffer, K. J., Steudler, P., and Melillo, J. M. (1989): Nitrogen saturation in northern forest ecosystems. *BioScience*, 39, 378-386.
- Aber, J., McDowell, W. H., Nadelhoffer, K. J., Magill, A., Berntson, G., Kamakaea, M., McNulty, S., Currie, W., Rustad, L., and Fernandez, I. (1998): Nitrogen saturation in temperate forest ecosystems. *BioScience*, 48, 921-934.
- Anderson, S. P., W. E. Dietrich, R. Torres, D. R. Montgomery, and K. Loague (1997): Concentration-discharge relationships in runoff from a steep, unchanneled catchment. *Water Resour. Res.*, 33, 211-225.
- Baba, M., and Okazaki, M. (1998): Acidification in nitrogen-saturated forest catchment. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 44, 513-525.
- Cirmo, C., and J. J. McDonnell (1997): Hydrological controls of nitrogen biogeochemistry and transport in wetland/near-stream zones of forested watersheds. *J. Hydrol.*, 199, 88-120.
- Falkengren-Grerup, U. (1989): Effects of stemflow on beech forest soils and vegetation in southern Sweden. *Journal of Applied Ecology*, 26, 341-352.
- Galloway, J. N., and E. B. Cowling (1978): The effects of precipitation on aquatic and terrestrial ecosystems: A proposed precipitation chemistry network. *J. Air Pollut. Control. Assoc.*, 28, 229-235.
- Groffman, P. M. (1987): Nitrification and denitrification in soil: A comparison of enzyme assay, incubation and enumeration methods. *Plant and Soil*, 97, 445-450.
- Harris, R. C., D. I. Sebach, and R. C. Day Jr. (1982): Methane flux in the Great Dismal Swamp. *Nature*, 297, 673-674.
- Hewlett, J. D., and A. R. Hibbert (1967): Factors affecting the response of small watershed to precipitation in humid areas. in Sopper, W. E. and H. W. Lull (Eds.), *International Symposium on Forest Hydrology*, Pergamon Press, Oxford, 275-290.
- Huang, P. M., and I. K. Iskandar (2000): *Soils and groundwater pollution and remediation : Asia, Africa, and Oceania*. Boca Raton, Fla.: Lewis Publishers.
- Hughes, S., D. J. Dowrick, C. Freeman, J. A. Hudson, and B. Reynolds (1999): Methane emissions from a gully mire in Mid-Wales, U.K. under consecutive summer water table drawdown. *Environ. Sci. Tech.* 33, 362-365.
- Ishizuka, S., T. Sakata, and K. Ishizuka (2000): Methane oxidation in Japanese forest soils. *Soil Bio. Biochem.*, 32, 769-777.
- Johnson, N. M., G. E. Likens, F. H. Bormann, and R. S. Pierce (1968): Rate of chemical weathering of silicate minerals in New Hampshire. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 32, 531-545.
- Kendall, C. (1998): Tracing nitrogen sources and cycling in catchments. in Kendall, C., and J. J. McDonnell (Eds.), *Isotope tracers in catchment hydrology*, Elsevier, New York, 519-576.
- Kirkby, M. J. (1978): *Hillslope hydrology*. Wiley, New York, 389.
- Knowles, R. (1982): Denitrification. *Microbiological Reviews*, 46, 43-70.
- Koba, K., N. Tokuchi, E. Wada, T. Nakajima, and G. Iwatsubo (1997): Intermittent denitrification: The application of a ^{15}N natural abundance method to a forested ecosystem. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61, 5043-5050.
- Likens, G. E., R. F. Wright, J. N. Galloway, and T. J. Butler (1979): Acid Rain. *Scientific American*, 241, 39-47.
- Likens, G. E. and Bormann, F. H. (1995): *Biogeochemistry of a forested ecosystem* second edition. Springer-Verlag, New York, pp. 159.
- McDowell, W. H., W. B. Bowden, and C. E. Asbury (1992): Riparian nitrogen dynamics in two geomorphologically distinct tropical rain forest watersheds: Subsurface solute patterns. *Biogeochemistry*, 18, 53-75.
- Mitchell, M. J., Iwatsubo, G., Ohnui, K., and Nakagawa, Y. (1997): Nitrogen saturation in Japanese forests: an evaluation. *For. Ecol. Man.*, 97, 39-51.
- Mulholland, P. J. (1993): Hydrometric and stream chemistry evidence of three storm flowpaths in Waler Branch Watershed. *J. Hydrol.*, 151, 291-316.
- Murdoch, P. S., and J. L. Stoddard (1992): The role

- of nitrate in the acidification of streams in the Catskill Mountains of New York. *Water Resour. Res.*, 28, 2707-2720.
- Neill, C. (1995): Seasonal flooding, nitrogen mineralization and nitrogen utilization in a prairie marsh. *Biogeochemistry*, 30, 171-189.
- Ohruai, K., and Mitchell, M. J. (1997): Nitrogen saturation in Japanese forested watersheds. *Ecol. Appl.* 7, 391-401.
- 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 Resour. Res.*, 31 2823-2834.
- Ohte, N., and Tokuchi, N. (1999): Geographical variation of the acid buffering of vegetated catchments: Factors determining the bicarbonate leaching. *Glob. Biogeochem. Cycl.*, 13, 969-996.
- Ohte, N., Mitchell, M. J., Shibata, H., Tokuchi, N., Toda, H., and Iwatsubo, G. (2001): Comparative evaluation on nitrogen saturation of forest catchments in Japan and northeastern United States. *Wat. Air Soil Pollut.*, (in press).
- Prather, M. J., R. Derwent, D. Ehhalt, P. Fraser, E. Sanhueza, and X. Zhou (1995): Other trace gases and atmospheric chemistry. in Houghton, J.T., L. G. Meira Filho, J. Bruce, H. Lee, B. A. Callender, E. Haites, N. Harris, and K. Maskell (Eds.), *Climate change 1994 : radiative forcing of climate change and an evaluation of the IPCC IS92 emission scenarios*, 73-126.
- Puhe, J., and B. Ulrich (2001): Global climate change and human impacts on forest ecosystems: postglacial development, present situation, and future trends in Central Europe, *Ecological Studies* 143. Springer-Verlag, Berlin, pp.592.
- Reuss, J. O., B. J. Cosby, and R. F. Wright (1987): Chemical processes governing soil and water acidification. *Nature*, 329, 27-32.
- Rodhe, A., L. Nyberg, and K. Bishop (1996): Transit times for water in a small till catchment from a step shift in the oxygen 18 content of the water input. *Water Resour. Res.*, 32, 3497-3511.
- Schlesinger, W. H. (1997): *Biogeochemistry*, Second Edition. Academic Press, San Diego. pp.588.
- Seiler, W., R. Conrad, and D. Sharffe (1984): Field studies of methane emission from termite nests into the atmosphere and measurements of methane uptake by tropical soils. *J. Atmos. Chem.*, 1, 171-186.
- Shimada, Y., Ohte, N., Tokuchi, N., and Suzuki, M. (1993) (1993): A dissolved silica budget for a temperate forested basin. *IAHS Publ.* 215, 79-88.
- Stewart, M. K., and J. J. McDonnell (1991): Modeling base flow soil water residence times from deuterium concentrations. *Water Resour. Res.*, 27, 2681-2693.
- Stoddard, J. L. (1994): Long-term changes in watershed retention of nitrogen, its causes and aquatic consequences. in Baker, L. A. (Eds.), *Environmental chemistry of lakes and reservoirs*, Am. Chem. Soc., 223-284.
- Sugimoto, A., and N. Fujita (1997): Characteristics of methane emission from different vegetations on a wetland. *Tellus*, 49, 382-392.
- van Breemen, N., C. T. Driscoll, and Mulder, J. (1984) : Acidic deposition and internal proton sources in acidification of soils and waters. *Nature*, 307, 599-604.
- Vitousek, P. M., J. R. Gosz, J. M. Melillo, and W. A. Reiners (1982): A comparative analysis of potential nitrification and nitrate mobility in forest ecosystems. *Ecol. Monogr.*, 52, 155-177.
- Vitvar, T. and W. Balderer (1997): Estimation of mean water residence times and runoff generation by 180 measurements in a Pre-Alpine catchment (Rietholz, Eastern Switzerland). *Applied Geochemistry*, 12, 787-796.
- Weyhenmeyer, C. E. (1999): Methane emissions from beaver ponds: Rates, patterns, and transport mechanisms. *Glob. Biogeochem. Cycl.*, 13 1079-1090.
- Whalen, S. C., W. S. Reeburgh, and V. A. Barber (1992): Oxidation of methane in boreal forest soils: a comparison of seven measures. *Biogeochemistry*, 16, 181-211.
- Wolock, D. M., G. M. Hornberger, K. J. Beven, and

W. G. Campbell (1989): The relationship of catchment topography and soil hydraulic characteristics to Lake Alkalinity in the Northeastern United States. *Water Resour. Res.*, 25, 829-837.

Wolock, D. M., J. Fan, and G. B. Lawrence (1997): Effects of basin size on low-flow stream chemistry and subsurface contact time in the Neversink River watershed, New York. *Hydrol. Proc.* 11, 1273-1286.