地下水流動は脱窒過程の制御要因か？ —現状と今後の課題—

齋藤 光代^{*1}・小野寺 真一^{*2}

Is groundwater flow a controlling factor of denitrification process? : recent accomplishments and future directions

Mitsuyo SAITO^{*1} and Shin-ichi ONODERA^{*2}

Abstract

Denitrification is one of important processes of nitrate attenuation in groundwater. We reviewed published studies on effect of groundwater flow conditions for the denitrification process and discussed future directions of this study topic. The results were summarized as follows: 1) significant denitrification zone in groundwater flow system mainly corresponds to discharge area of shallower groundwater including topographic transition area and deeper aquifers (both confined and unconfined aquifers), 2) residence time of groundwater controls the amount of nitrate removed from the groundwater flow system by the denitrification process, 3) groundwater velocity (e.g. Darcy flux) might be a critical factor controlling occurrence of the denitrification process in the flow system.

On the basis of these results, we conclude that a future direction of the research topics is the “quantification and scale-up of the quantitative evaluation of the denitrification process” by considering spatial and temporal variations in groundwater flow conditions. For the quantification, estimation of critical velocity of groundwater required for controlling the denitrification process would be important. For the scale-up of the quantitative evaluation, it would be necessary to clarify the relation between geographical factors such as topographic gradient and the denitrification process in groundwater.

Key words: denitrification process, controlling factor, groundwater flow condition

1. はじめに

地下水の硝酸汚染は、古くは1960年代から農業国イギリスやアメリカで窒素肥料の使用量の増加に応じて顕著になり (Hallberg and Keeney, 1993), 近年では農業地域を中心として世界的に顕在化している (Burt *et al.*, 1993; Mueller *et al.*, 1995 など)。また地下水のみに限らず、地球

上における人為的な窒素汚染は、特に生態系保全等の観点から解決すべき重要な課題であるとされている (Giles, 2005)。硝酸汚染の抑制および既に汚染が進んだ地下水の水質改善にあたっては、自然の硝酸減衰機能を有効に活用することが重要である (田瀬・井岡, 2002)。地下水中では、主に①植物体による吸収, ②硝酸濃度の低い水の混合による希釈, ③硝酸性窒素の還元反応 (脱窒)

* 1 日本学術振興会特別研究員 PD, 愛媛大学沿岸環境科学研究センター
JSPS PD, Center for Marine Environmental Studies, Ehime University

* 2 広島大学大学院総合科学研究科 Graduate School of Integrated Arts and Sciences, Hiroshima University

がそれに相当する (Burt *et al.*, 1993 など)。但し、①は地下水面から植物が水を吸い上げることが可能な環境に限定されるため、地下水面のごく浅い河畔域などの場合に限られる (Martin *et al.*, 1999)。一方で、②および③については地下水中ではより広範囲で生じる可能性が高い。②の希釈は、一般に硝酸濃度の低い雨水や深層地下水などが混合する場であれば起こり得る。但し、希釈ではあくまで濃度が減衰してもトータルの硝酸量は減少しないため、厳密には浄化の機能とは異なる (宗宮, 1993)。一方で③の脱窒は、硝酸性窒素 (NO_3^- -N) および亜硝酸性窒素 (NO_2^- -N) が、酸素に乏しい還元環境において有機物や硫化物などの電子供与体が存在する場合、脱窒菌により窒素ガス (N_2) および一酸化二窒素 (N_2O) に還元される反応である (Appelo and Postma, 2005)。したがって、脱窒菌の存在および還元環境が成立すれば原理的に起こりうる反応であり、硝酸の存在量自体を減少させることから、最も重要視すべき硝酸減衰機能であるといえる。

前述したように、脱窒反応が起こり得る条件としては (A) 脱窒菌 (硝酸還元菌) が存在すること、(B) 電子供与体となりうる有機物、硫化物および鉄などが存在すること、に加え (C) 還元環境であることが挙げられる (Korom, 1992)。この中で、(A) の脱窒菌は、極度の低温地域などの特異な環境を除けば概ねどのような地質環境においても普遍的に存在すると考えられることから (石塚・小野寺, 1997; 李・田瀬, 2007)、反応の制御要因としては (B) および (C) がより重要になると考えられる。(B) の電子供与体という点では、地形学的な堆積域ほど地下での有機物および硫化物の含有量は必然的に多くなると考えられる。具体的には、河畔域、氾濫原、湿地帯および沿岸域などがそれに該当し、実際に以上に挙げた地域の地下水中における脱窒を扱った事例は数多く存在する (例えば Howard, 1985; Fustec *et al.*, 1991; Böhlke and Denver, 1995; Hill *et al.*, 2000; Tesoriero *et al.*, 2000; Uchiyama *et al.*, 2000; Böhlke *et al.*, 2002; Vidon and Hill,

2004; Onodera *et al.*, 2007; Saito *et al.*, 2007; Saito *et al.*, 2009; Umezawa *et al.*, 2009; Honsone *et al.*, 2011 など)。さらに、地形勾配が急激に減少する台地から低地への移行帯においても同様に報告がある (Ioka *et al.*, 2001; 井岡・田瀬, 2004; Ioka and Tase, 2005)。また (C) の還元状態については、有機物を電子供与体とする脱窒の場合、酸化還元電位 (Eh) がおよそ +200mV 以下では脱窒が生じ得るとされている (Parker *et al.*, 1991; Rivett *et al.*, 2008)。また、上記に挙げたような地形学的な堆積域は、有機物の分解等にもともなう酸素消費量も大きく、必然的に還元的な環境も形成され易い状態にあると考えられる。

以上のように、古くから地下水中における脱窒は (B) 電子供与体と (C) 還元状態という生物化学的条件によって制御されているという理解が一般的であり (例えば Bradley *et al.*, 1992; Starr and Gillham, 1993; Robertson *et al.*, 1996 など)、レビュー論文 (例えば Korom, 1992; Martin *et al.*, 1999; Rivett *et al.*, 2008 など) および教科書 (例えば Burt *et al.*, 1993; Appelo and Postma, 2005 など) においてそのように総括されてきた。しかしながら、近年では帯水層の透水性、地下水の動水勾配および地下水流速などの物理的な地下水流動条件が脱窒に及ぼす影響が注目されており、議論が進んできている (例えば Cirimo and McDonnell, 1997; Devito *et al.*, 2000; Gold *et al.*, 2001; Rosenblatt *et al.*, 2001; 菅原・田瀬, 2004; Vidon and Hill, 2004; McMahon *et al.*, 2008 など)。脱窒作用を有効に活用し、硝酸汚染の改善および抑制に役立てるためには、どのような地下水流動条件下においてどの程度の硝酸浄化が見込めるか等、脱窒過程と地下水流動との関連について明らかにすることが非常に重要である。

そこで本稿では、地下水中での脱窒過程の制御要因について、従来の生物地球化学的観点からではなく、水文学的な地下水流動の観点から最近の研究結果を整理するとともに、今後の課題について議論を行う。

2. 地下水流動と脱窒過程との関係

2.1. 脱窒はどのような地下水流動場で起こるか？

地下水中での脱窒ゾーンについて、McClain *et al.* (2003) は“Biogeochemical Hot spots & Hot moments”という概念を提唱しており、ある地下水流動系において脱窒が生じるケースには、主に①硝酸を含む地下水が有機物等に富み、かつ還元的な場を通過することで生じる場合と、②硝酸を含む地下水と還元的な有機物に富む地下水とが混合することで脱窒が生じる場合の二つのパターンがあるとしている。因みに田瀬 (2006) は①を構造型、②を流動型と説明している。①は、前章でも述べた河畔域や湿地等（いわゆる“脱窒ポテンシャルの高い”領域）を地下水が通過するケースに該当する。田瀬 (2006) はこの観点から、つくば市の台地部から河川へ向かう地下水流動系において、河川に流出するまでに水田を通過し脱窒の影響を受ける浅い流動と、水田の下部を通過し脱窒の影響を受けずに河川へ流出する深い流動が存在しており、前者をホットパス、後者をコールドパスと区別している。また、Böhlke and Denver (1995) は米国メリーランド州の沖積平野において、農地で涵養された地下水が河川へ流出するまでに還元的な海成堆積物層を通過するか否かによって脱窒の影響の大小が異なることを確認している。一方で、②の流動型については、Hedin *et al.* (1998) が米国ミシガン州の河畔域において、比較的高濃度の NO_3^- および N_2O を含む深い地下水が、還元的で且つ溶存有機態炭素 (DOC) 等の電子供与体に富む浅い地下水と混合する領域で脱窒が生じていることを明らかにしている。また、McCallum *et al.* (2008) はカナダの灌漑農地において、畜産場由来の窒素で汚染された浅い地下水が還元的な深い地下水と混合する場で脱窒が生じていることを確認し、さらに、深い地下水の寄与率が 50% を超えると溶存酸素濃度 (DO) が 2mgL^{-1} 以下になり、脱窒が顕著になることを示している。上記に挙げた 2 つのケースは、いずれも (B) 電子供与体と (C) 還元状態という二つ

の条件が整った場で脱窒が生じるという従来の生物化学的観点に基づいているが、そこに至るまでには地下水流動が関与している。裏を返せば①のケースでは地下水が電子供与体に富む特定の領域を通過しなければ、②のケースでは二種類の異なる地下水流動が混合しなければ反応は生じないといえる。以上を踏まえると、河畔域、湿地帯および沿岸域等は、前述したように電子供与体の存在および還元環境が平均的に備わっているのに加えて地下水流出域に相当するため、流動系の異なる地下水の混合が生じやすい場であるとともに、降水等の酸素を含む地表水の涵養が生じにくく、結果的に地下水流動によっても還元状態が強化され、ある程度定常的に脱窒ゾーンが形成されていると考えられる。

また、Ioka *et al.* (2001) および井岡・田瀬 (2004) は、筑波台地の斜面－湿地プロットにおいて、斜面下部から湿地にかけて地下水流動が急激に上向きになる場において最も顕著な NO_3^- の減衰が生じていることを明らかにしており、このような地形の変換点においては、比較的酸素に富む硝酸濃度の高い斜面部分の地下水が、電子供与体に富む還元的な湿地部分に流入することで、より顕著に脱窒の影響が表れると考えられる。さらに齋藤・小野寺 (投稿中) は、いずれも花崗岩を基盤とし、平均勾配が約 2 倍異なる数 km^2 スケールの沿岸農業流域を対象に不圧地下水中での NO_3^- -N 減衰域の比較を行い、より急勾配な流域では、海岸線から 300m 以内で最も顕著な減衰が生じているのに対し、より緩勾配な流域では、海岸線から約 1km 内陸側の地形勾配が急激に緩くなる領域が最も顕著な減衰域となっている可能性を示している。以上の結果から、斜面や流域といった空間スケールの違いに限らず、地形勾配の急激な減衰場は脱窒ゾーンになりうる可能性が高いと考えられる。

一方で、被圧地下水を含む深部の地下水（深度数十 m 以上）は浅い地下水と比較して平均的に強い還元状態にあり、有機物の存在量は決して多くないが、硫化物の一種であるパイライト (FeS_2)

および鉄イオン (Fe^{2+}) を電子供与体とする脱窒が生じるという報告例がある (Postma *et al.*, 1991; Robertson *et al.*, 1996; Böhlke *et al.*, 2002, etc.)。したがって、あくまで還元状態という点で考えると、脱窒が生じやすい環境が平均的に整っているといえる。但し、不圧地下水については、Böhlke *et al.* (2002) による河畔湿地での例のように涵養域においても顕著な脱窒が生じているケースもある一方で、Dunkle *et al.* (1993) の沖積平野での例のように、 $\text{NO}_3\text{-N}$ が比較的高濃度 (10mgL^{-1} 以上) を保ったまま数十 m 深部まで輸送されているケースもあることから、地質条件や地下水涵養速度等の違いを踏まえて更に検討する必要がある。

以上を踏まえると、地下水流動系における脱窒ゾーンは、浅部の不圧地下水中では河畔域、湿地および沿岸域等の地下水流出域に相当し、特に、勾配が急激に減少する地形の変換点ではより顕著にその影響が表れると考えられる。一方で、被圧地下水を含む深部の地下水は平均的に還元状態にあるという点を踏まえると、流出域以外においても広く脱窒ゾーンとなりうる可能性がある (Fig. 1)。但し、地下水涵養量や揚水量等の変動によっ

て地下水流動に変化が生じる場合、結果的に脱窒ゾーンの位置や規模も空間的・季節的に多少変化すると考えられる。

2.2. 脱窒によって減衰する硝酸の量は何によって決定されるか？

これまでに述べたように、空間的な地下水中での脱窒ゾーンの出現には、地下水流動条件が関与していることが明らかにされてきたが、さらに近年の研究では、地下水中でどの程度効果的に脱窒が生じるか、すなわち脱窒によってどの程度の量の硝酸が除去され得るかは、一次的に地下水の滞留時間によって制限されているという考えが提唱されている (Ocampo *et al.*, 2006; Seitzinger *et al.*, 2006; Green *et al.*, 2009)。Seitzinger *et al.* (2006) は、ある特定の系 (例えば帯水層) において電子供与体が十分な量で存在する場合、系内での水の滞留時間は脱窒反応が継続して生じる時間、すなわち系内に流入した硝酸がどの程度脱窒により除去されるかを決定するとしており、河川、湖沼、沿岸域および陸棚域という異なる空間スケールに共通して、滞留時間が長いほど系内での硝酸除去率は大きくなることを示している。

Fig. 1 Spatial distribution of significant denitrification zone in groundwater flow system.

さらに, Ocampo *et al.* (2006) はこの概念について, ダムケラー数 (Damköhler Numbers: D_d) という輸送の時間スケール (Transport timescale: τ_{Trans}) と化学反応の時間スケール (Reaction timescale: τ_{React}) との比を示す無次元数に基づくより具体的な議論を行っている。ここでの τ_{Trans} はある系内での滞留時間を指し, τ_{React} は脱窒反応の一次速度定数 (K_d) の逆数 (単位: T^{-1}) であり, すなわち系内の硝酸が脱窒によって全て消失するまでに要する時間を指す。Fig. 2 は, Seitzinger *et al.* (2006) および Ocampo *et al.* (2006) の概念を模式的に示したものである。例えば, ある一定の大きさを持つ帯水層を S とした場合, S への地下水の流入速度を V_i とし, 流出速度を V_o とすると (但し $V_i = V_o$), S における地下水の滞留時間は $S/V (= \tau_{Trans})$ で表される。また, S に流入する地下水の硝酸濃度を C_i とし, S から流出する地下水の濃度を C_o とすると, S における硝酸濃度の減衰は $\Delta C (= C_i - C_o)$ となる。また, S における脱窒速度を K_d とした場合, 脱窒反応の時間スケールは $1/K_d (= \tau_{React})$ で表される。ここで, S/V が $1/K_d$ より大きいほど, すなわち滞留時間が脱窒反応の時間スケールよりも長いほど C_o は低くなり, ゆえに ΔC は大きくなる (Fig. 2a)。一方で, 滞留時間が反応の時間スケールよりも短いほど ($S/V < 1/K_d$), ΔC は小

さくなる (Fig. 2b)。前述したような河畔域, 湿地, 氾濫原および沿岸域などは概ね前者のケースに該当し, 一方で斜面, 山地流域および透水性に富む火山性堆積物や亀裂性岩盤等から成る帯水層は, 後者に該当すると考えられる (例えば Koh *et al.*, 2005 など)。Ocampo *et al.* (2006) は, 地形勾配の異なる河畔域を対象としたいくつかの既往研究と自身の研究結果におけるダムケラー数と地下水中での硝酸減衰率との関係から, 硝酸濃度の減衰は脱窒反応の時間スケールが滞留時間よりも短いほど顕著になる傾向を明らかにしている。また, Green *et al.* (2009) は同様にダムケラー数を指標として斜面, 河川, 湿地, 湖沼, 地下水および沿岸域という異なる空間スケールにおける脱窒を扱った既往研究の結果から, 滞留時間と脱窒反応の時間スケールとの間にはある一定の関係性があることを示している。

以上をまとめると, 帯水層中で脱窒の必要条件 (電子供与体, 還元環境) がある程度整っていると仮定した場合, 脱窒によってどの程度の硝酸が地下水から除去されるのかという定量的な評価には, 地下水が帯水層中にどのくらい長くどどまるかという滞留時間が密接に関係すると考えられる。しかしながら, 放射性同位体 (^{14}C , ^3H) や CFCs などにより推定される地下水の滞留時間は, 年代の異なる水の混合を含む総合的な代表値

Fig. 2 Schematic diagram of relation between residence time and denitrification timescale.

に過ぎない。したがって、脱窒反応自体がどのようなタイミングで生じるか、また、脱窒ゾーンの空間的・時間的変化を厳密に論じる際には、滞留時間のみの指標では困難であると考えられる。

2.3. 脱窒反応が生じるタイミングは地下水流動によって制御されるか？

以上に挙げた従来の研究結果から、地下水中での脱窒ゾーンの形成および脱窒による硝酸の除去量は、空間的な地下水流動条件および滞留時間がそれぞれ影響することが明らかになってきた。しかしながら、これらの研究では脱窒反応自体が生じるタイミングと地下水流動条件との関係については言及されていない。例えば、電子供与体の存在量は十分であるが、還元環境は不完全である（不均一あるいは非定常に形成される）帯水層を仮定した場合、脱窒が生じるのに十分な還元状態が形成される場所およびタイミングにおいてのみ反応が生じる、というケースが起り得ると考えられる。この場合、還元状態が局所的に強くなる原因として考えられるのは、地下水流速の減少にともなう有機物の分解や化学風化等による酸素消費量の増加であり、言い換えれば地下水流速が脱窒反応の制御要因となる。すなわち、地形勾配の減少や透水性の低下により地下水流速が減少する場において脱窒が生じるということで、2.1で挙げた①構造型および②流動型とは若干異なり、いわば③流速依存型のホットスポットが地下水中で形成され、不均一かつ非定常に脱窒が生じることになる。

この概念に近い結果を示した例として、齋藤・小野寺（2009）は、果樹園が分布する急勾配な花崗岩流域において、既に齋藤ほか（2005）によって年間を通して NO_3^- -N 濃度の急激な低下が確認されている沿岸部の地下水について、水理水頭および NO_3^- -N 濃度を約1年間モニタリングした結果から、ダルシー流速が約 $1.8 \times 10^{-6} \text{ cm/s}$ より小さい渇水期においては地下水中に存在する NO_3^- -N の80%以上が消失するが、それ以上の流速になると NO_3^- -N 減衰率が明らかに小さくなる

Fig. 3 Relation between darcy flux and NO_3^- -N attenuation ratio in a coastal groundwater (*figure partially modified from Saito and Onodera (2009))

ことを確認した (Fig. 3)。また、以上の季節変化は希釈や窒素インプット（施肥）量の変化のみでは説明できないとしており、脱窒が起こるか否かを左右する地下水流速の臨界値が存在する可能性を示している。また、Ioka and Tase (2005) は、筑波台地の斜面－湿地プロット間におけるピエゾメーターネストを用いた詳細な観測により、動水勾配が小さい領域ほど地下水の NO_3^- 濃度が低くなる傾向を確認し、特に0.05以下で顕著であることを明らかにしている。また、2.1でも挙げた齋藤・小野寺（投稿中）は、数 km^2 の流域スケールにおいて、動水勾配および地形勾配が約0.04以下の領域で NO_3^- -N 濃度が顕著に減衰することを確認しており、Ioka and Tase (2005) の結果とも概ね一致することを示している。これらの異なる空間スケールを対象とした研究結果は、動水勾配や地形勾配によっても、地下水中で脱窒が生じるか否かを判断できる可能性を示唆している。また、以上に挙げた研究は、脱窒が生じるタイミングを制御する地下水流動条件を、実測結果に基づく数値で示したと言う点では新規性が高いといえるであろう。

3. まとめと今後の課題

これまでに述べたことをまとめると、従来の研究結果から、①地下水流動系における脱窒域は、主に地形の変換点を含む地下水流出域および被圧地下水を含む帯水層深部に相当すると考えられ、②地下水が脱窒の影響をどの程度顕著に受けるかは滞留時間に依存しており、さらに③脱窒反応が生じるタイミングは、地下水流速の時空間分布と強く関連していると考えられる。以上を踏まえた今後の大きな課題の一つは、「地下水中での脱窒過程の定量化とそのスケールアップ」である。

まず、脱窒の定量化という点では2.2で挙げた Ocampo *et al.* (2006), Seitzinger *et al.* (2006) および Green *et al.* (2009) らの滞留時間を指標とした推定は画期的である。しかしながら、前述したように滞留時間という総合値では、脱窒能の空間的不均一性や時間的非定常性は考慮できない。具体的に言うと、空間的不均一性という点では前述したような地形の変換点とそうでない場所での違い (Ioka and Tase, 2005; 齋藤・小野寺, 投稿中) に加え、地下水の深度による違い等が考えられる。例えば, Tesoriero *et al.* (2000) は、カナダの河畔域における不圧地下水について物質収支およびトレーサー注入実験により浅部の地下水と深部の地下水における脱窒速度の比較を行い、浅部でより大きいことを示している。この原因の一つとして、地表面に近い浅い地下水のほうが反応基質である硝酸を多く含むことを挙げている。また、時間的非定常性という点では、前述した齋藤・小野寺 (2009) のように地下水流速の季節変化が比較的大きい場所では、それに依存して脱窒の影響の大小も大きく変動すると考えられる。以上を踏まえると、滞留時間という帯水層を一つのボックスとした代表値では、空間的・時間的な脱窒の変化を表現することは不可能である。さらに、Ocampo *et al.* (2006) や Green *et al.* (2009) らの概念を基にした場合、地下水中での脱窒速度をいかに正確に定量できるかが問題になってくる。地下水中における脱窒速度の推定法には、主

にトレーサー注入実験法、硝酸濃度勾配法 (脱窒反応前後の硝酸の濃度差から求める方法)、反応生成物である窒素ガスの濃度から推定する方法等があるが、いずれも方法ごとに推定値に差がみられ、Green *et al.* (2008) によればトレーサー注入実験法は実験開始直後の脱窒速度を過大評価する傾向にあり、窒素ガス濃度から求める場合は全体的に過小評価傾向、濃度勾配法はその中間にあたと指摘されている。いずれにせよその評価方法は未だに統一されておらず、十分な定量化には至っていない。脱窒速度の定量化は、国際的な脱窒研究ネットワークである “Denitrification Research Coordination Network (Denitrification RCN)” においても重要課題として掲げられており (<http://www.denitrification.org/>)、現在も精力的に研究が進んでいる段階にある (Groffman *et al.*, 2006; Groffman *et al.*, 2009)。

また、脱窒量推定のスケールアップという点では、実測の結果から見出された法則を加味したモデルによる推定が不可欠であり、上記に挙げた滞留時間は一つの重要な指標である。一方で、空間的・時間的な脱窒の変化を加味したうえでより高精度の推定を行うためには、やはり、脱窒反応の有無を制御し得る地下水流動条件 (臨界流速・動水勾配など) をより明確にすることが重要であろう。但し、これについても現場での観測結果のみから求めるにはある程度の限界があると考えられる。例えば、2.3で述べた Ioka and Tase (2005) および齋藤・小野寺 (投稿中) は、現場観測の結果から脱窒と動水勾配との関連性を指摘しているが、動水勾配が減少する地形の変換点では、地下における有機物等の電子供与体の存在量も増加していると考えられるため、厳密にはどちらの要因が脱窒を決定的にコントロールしているのかは明確ではない。また、希釈プロセスとの分離も、現場観測に基づく脱窒の評価にとって大きな課題の一つである。したがって、今後は室内カラム実験等による推定結果と現場観測結果とを併せて評価していく必要があるだろう。また、一方で滞留時間の推定 (^{14}C , ^3H および CFCs 等による) や地

下水流速および動水勾配の現場モニタリングはなかなか容易には行えないことから、地形勾配のような地表面情報と脱窒との関係を明らかにすることが、脱窒の定量化およびそのスケールアップにとって最も理想的であろう。但し、前述したようにまだ多くの課題は残されており、今後、多様なアプローチにより物理過程と生物化学過程の関連をより明確にしていく必要がある。

引用文献

- 井岡聖一郎・田瀬則雄 (2004)：茨城県筑波台地、斜面－湿地プロットでの地下水帯における硝酸イオンの還元場。地下水学会誌, **46**, 131-144.
- 石塚成宏・小野寺真一 (1997)： $\delta^{15}\text{N}$ 値による平地林浅層地下水における脱窒の検証－茨城県南西部常総台地の例。日本土壤肥料科学雑誌, **68**, 1-7.
- 李 盛源・田瀬則雄 (2007)：酸化的浅層地下水における硝酸性窒素の原位置浄化。地下水学会誌, 日本地下水学会, **49**, 97-114.
- 齋藤光代・小野寺真一・竹井 務 (2005)：沿岸農業小流域における硝酸性窒素流出過程。陸水学雑誌, 日本陸水学会出版, **66**, 1-10.
- 齋藤光代・小野寺真一 (2009)：沿岸農業流域における地下水による硝酸性窒素流出の季節変動特性。陸水学雑誌, **70**, 137-147.
- 齋藤光代・小野寺真一 (投稿中)：流域スケール (数 km^2) における地下水中での硝酸性窒素減衰域の特定－地形および動水勾配との関係に着目して－。地下水学会誌.
- 宗宮 功 (1993) 自然の浄化機構。技報堂出版, 東京, 252p.
- 菅原洋平・田瀬則雄 (2004)：台地末端部における硝酸イオン浄化ゾーンの3次元分布。地下水・土壤汚染とその防止対策に関する研究集会 第10回公演集, 383-390.
- 田瀬則雄 (2006)：地下水流動系からみた地下水汚染問題－ホットスポット, ホットパス, ホットパスゾーン－。筑波大学陸域環境研究センター電子モノグラフ, **2**, 17-23.
- 田瀬則雄・井岡聖一郎 (2002)：地下水帯における硝酸性窒素の消失と水文地質条件について。社団法人環境科学会 2002 年会, 一般講演・シンポジウムプログラム, 90-91.
- Appelo, A. J. and Postma, D. (2005): Geochemistry, groundwater and pollution, A.A.BALKEMA, 649p.
- Böhlke, J. K. and Denver, J. M. (1995): Combined use of groundwater dating, chemical, and isotopic analyses to resolve the history and fate of nitrate contamination in two agricultural watersheds, Atlantic coastal plain, Maryland. *Water Resources Research*, **31**, 2319-2339.
- Böhlke, J. K., Wanty, R., Tuttle, M., Delin, G. and Landon, M. (2002): Denitrification in the recharge area and discharge area of a transient agricultural nitrate plume in a glacial outwash sand aquifer, Minnesota. *Water Resources Research*, **38**, W1105, 10.1029/2001WR000663.
- Bradley, P. M., Fernandez, M. Jr. and Chapelle, F. H. (1992): Carbon limitation of denitrification rates in an anaerobic groundwater system. *Environmental Science & Technology*, **26**, 2377-2381.
- Burt, T. P., Heathwaite, A. L. and Trudgill, S. T. (1993): Nitrate; Processes, Patterns and Management. John Wiley & Sons, Chichester, 444p.
- Cirino, C. P. and McDonnell, J. J. (1997): Linking the hydrologic and biogeochemical controls of nitrogen transport in near-stream zones of temperate-forested catchments: a review. *Journal of Hydrology*, **199**, 88-120.
- Devito, K. J., Fitzgerald, D., Hill, A. R. and Aravena, R. (2000): Nitrate dynamics in relation to lithology and hydrologic flow path in a river riparian zone. *Journal of Environmental Quality*, **29**, 1075-1084.
- Dunkle, S. A., Plummer, L. N., Busenberg, E., Phillips, P. J., Denver, J. M., Hamilton, P. A., Michel, R. L. and Coplen, T. B. (1993): Chlorofluoro-

- carbons (CCl_3F and CCl_2F_2) as dating tools and hydrologic tracers in shallow groundwater of the Delmarva Peninsula, Atlantic Coastal Plain, United States. *Water Resources Research*, **29**, 3837-3860.
- Fustec, E., Mariotti, A., Grillo, X. and Sajus, J. (1991): Nitrate removal by denitrification in alluvial groundwater: role of former channel. *Journal of Hydrology*, **123**, 337-354.
- Giles, J. (2005): Nitrogen study fertilizers fears of pollution. *Nature*, **433**, 791.
- Gold, A. J., Groffman, P. M., Addy, K., Kellog, D. Q., Stolt, M. and Rosenblatt, A. E. (2001): Landscape attributes as controls on ground water nitrate removal capacity of riparian zones. *Journal of the American Water Resources Association*, **37**, 1457-1464.
- Green, C. T., Puckett, L. J., Böhlke, J. K., Bekins, B. A., Phillips, S. P., Kauffman, L. J., Denver, J. M. and Johnson, H. M. (2008): Limited occurrence of denitrification in four shallow aquifers in agricultural areas of the United States. *Journal of Environmental Quality*, **37**, 994-1009.
- Green, M. B., Wollheim, W. M., Basu, N. B., Gettel, G., Rao, P. S., Morse, N. and Stewart, R. (2009): Effective denitrification scales predictably with water residence time across diverse systems. *Nature Precedings*, hdl:10101/npre.2009.3520.1.
- Groffman, P. M., Altabet, M. A., Böhlke, J. K., Butterbach-Bahl, K., David, M. B., Firestone, M. K., Giblin, A. E., Kana, T. M., Nielsen, L. P. and Voytek M. A. (2006): Methods for measuring denitrification: diverse approaches to a difficult problem. *Ecological Applications*, **16**, 2091-2122.
- Groffman, P. M., Davidson, E. and Seitzinger, S. (2009): New approaches to modeling denitrification. *Biogeochemistry*, **93**, 1-5.
- Hallberg, G. R. and Keeney, D. R. (1993): 'Nitrate' in Alley, W.M. (Ed.), *Regional Ground- Water Quality*. Van Nostrand Reinhold, New York, 297-322.
- Hedin, L. O., Fischer, J. C., Ostrom, N. E., Kennedy, B. P., Brown, M. G. and Robertson, G. P. (1998): Thermodynamic constraints on nitrogen transformations and other biogeochemical processes at soil-stream interfaces. *Ecology*, **79**, 2, 684-703.
- Hill, A. R., Devito, K. J., Campagnolo, S. and Samugadas, K. (2000) Subsurface denitrification in a forest riparian zone: Interactions between hydrology and supplies of nitrate and organic carbon. *Biogeochemistry*, **51**, 193-223.
- Hosono, T., Nakano, T., Shimizu, Y., Onodera, S. and Taniguchi, M. (2011): Hydrogeological constraint on nitrate and arsenic contamination in Asian metropolitan groundwater. *Hydrological Processes*, DOI: 10.1002/hyp.8015.
- Howard, K. W. F. (1985) Denitrification in a major limestone aquifer. *Journal of Hydrology*, **76**, 265-280.
- Ioka, S., Tase, N. and Toyama, K. (2001): Relationship between the nitrate attenuation zone and groundwater flow in a typical hillslope-wetland plot in Japan. *IAHS Publication*, **269**, 357-360.
- Ioka, S. and Tase, N (2005): Wetlands as natural reactive barriers: the hydrological and geomorphological landscape perspective. *IAHS Publication*, **297**, 311-316.
- Koh, D. C., Chang, H. W., Lee, K. S., Ko, K. S., Kim, Y. and Park, W. B. (2005): Hydrogeochemistry and environmental isotopes of groundwater in Jeju volcanic island, Korea: implications for nitrate contamination. *Hydrological Processes*, **19**, 2225-2245.
- Korom, S. F. (1992): Natural denitrification in the Saturated Zone: A Review. *Water Resources Research*, **28**, 1657-1668.
- Martin, T. L., Kaushik, N. K., Trevors, J. T. and Whiteley, H. R. (1999): Review: denitrification in temperate climate riparian zones. *Water, Air, and*

- Soil Pollution*, **111**, 171-186.
- McCallum, J. E., Ryan, M. C., Mayer, B. and Rodvang, S. J. (2008): Mixing-induced groundwater denitrification beneath a manured field in southern Alberta, Canada. *Applied Geochemistry*, **23**, 2146-2155.
- McClain, M. E., Boyer, E. W., Dent, C. L., Gergel, S. E., Grimm, N. B., Groffman, P. M., Hart, S. C., Harvey, J. W., Johnston, C. A., Mayorga, E., McDowell, W. H. and Pinay, G. (2003): Biogeochemical hot spots and hot moments at the interface of terrestrial and aquatic ecosystems. *Ecosystems*, **6**, 301-312.
- McMahon, P. B., Böhlke, J. K., Kauffman, L. J., Kipp, K. L., Landon, M. K., Crandall, C. A., Burrow, K. R. and Brown, C. J. (2008): Source and transport controls on the movement of nitrate to public supply wells in selected principal aquifers of the United States. *Water Resources Research*, **44**, W04401, doi: 10.1029/2007WR006252.
- Mueller, D. K., Hamilton, P. A., Helsel, D. R., Hitt, K. J. and Ruddy, B. C. (1995): Nutrients in ground water and surface water of the United States-An analysis of data through 1992. *U.S. Geological Survey Water Resources Investigation Report*, 95-4031.
- Ocampo, C. J., Oldham, C. E. and Sivapalan, M. (2006): Nitrate attenuation in agricultural catchments: Sifting balances between transport and reaction. *Water Resources Research*, **42**, W01408, doi: 10.1029/2004WR003773, 2006.
- Onodera, S., Saito, M., Hayashi, M. and Sawano, M. (2007): Nutrient dynamics with groundwater-seawater interactions in a beach slope of a steep island, western Japan. *IAHS Publication*, **312**, 150-158.
- Parker, J. M., Young, C. P. and Chilton, P. J. (1991): Rural and agricultural pollution of groundwater. In Downing R. A. and Wilkinson, W. B. (eds), *Applied Groundwater Hydrology*, Clarendon Press, Oxford, pp. 149-63.
- Postma, D., Boesen, C., Kristiansen, H. and Larsen, F. (1991): Nitrate reduction in an unconfined sandy aquifer: water chemistry, reduction processes, and geochemical modeling. *Water Resources Research*, **27**, 2027-2045.
- Rivett, M. O., Buss, S. R., Morgan, P., Smith, J. W. N. and Bemment, C. D. (2008): Nitrate attenuation in groundwater: A review of biogeochemical controlling processes. *Water Research*, **42**, 4215-4232.
- Robertson, W. D., Russell, B. M. and Cherry, J. A. (1996): Attenuation of nitrate in aquitard sediments of southern Ontario. *Journal of Hydrology*, **180**, 267-281.
- Rosenblatt, A. E., Gold, A. J., Stolt, M. H., Groffman, P. M. and Kellogg, D. Q. (2001): Identifying riparian sinks for watershed nitrate using soil surveys. *Journal of Environmental Quality*, **30**, 1596-1604.
- Seitzinger, S., Harrison, J. A., Böhlke, J. K., Bouwman, A. F., Lowrance, R., Peterson, B., Tobias, C. and Dreht, G. V. (2006): Denitrification across landscapes and waterscapes: a synthesis. *Ecological Applications*, **16**, 6, 2064-2090.
- Saito, M., Onodera, S., Miyaoka, K., Chen, J., Taniguchi, M., Liu, G. and Fukushima, Y. (2007): Nitrate contamination in groundwater of the Yellow River Delta and its effect on the marine environment. *IAHS publication*, **314**, 271-277.
- Saito, M., Onodera, S., Umezawa, Y., Hosono, T., Shimizu, Y., Delinom, R. and Taniguchi, M. (2009): Evaluation of nitrate attenuation potential in the groundwater of Jakarta metropolitan area, Indonesia. *IAHS Publication*, **329**, 305-310.
- Starr, R. C. and Gillham, R. W. (1993): Denitrification and organic carbon availability in two aquifers. *Ground Water*, **31**, 934-947.
- Tesoriero, A. J., Liebscher, H. and Cox, S. E. (2000) Mechanism and rate of denitrification in an ag-

- gricultural watershed: Electron and mass balance along groundwater flow paths. *Water Resources Research*, **36**, 1545-1559.
- Umezawa, Y., Hosono, T., Onodera, S., Siringan, F., Buapeng, S., Delinom, R., Yoshimizu, C., Tayasu, I., Nagata, T. and Taniguchi, M. (2008) Sources of nitrate and ammonium contamination in groundwater under developing Asian megacities. *Science of the total environment*, **404**, 361-376.
- Uchiyama, Y., Nadaoka, K., Rölke, P., Adachi, K. and Yagi, H. (2000): Submarine groundwater discharge into the sea and associated nutrient transport in a sandy beach. *Water Resources Research*, **36**, 1467-1479.
- Vidon, P. G. F. and Hill, A.R. (2004): Landscape controls on nitrate removal in stream riparian zones. *Water Resources Research*, **40**, W03201, doi: 10.1029/2003WR00247.
- (原稿受付：2011年 2 月27日)
(原稿受理：2011年 7 月11日)
-
- この論文に対する「討論」を2012年 2 月29日まで受け付けます。

地下水流動は脱窒過程の制御要因か？ —現状と今後の課題—

齋藤 光代^{*1}・小野寺 真一^{*2}

要 旨

脱窒過程は、地下水の硝酸汚染の改善および抑制にとって重要な自然減衰機能の一つである。著者らは、地下水中での脱窒過程に及ぼす地下水流動の影響に関連する従来の研究結果を整理するとともに、今後の課題について議論することを試みた。結果は以下のように要約される。1) 地下水流動系における顕著な脱窒場は、主に地形の変換点を含む浅部の地下水の流出域および不圧・被圧を含む深部帯水層に相当すると考えられ、2) 地下水流動系において硝酸が脱窒によってどの程度除去されるかは滞留時間によってコントロールされている可能性が高く、さらに3) ダルシー流速などの地下水流速は、脱窒反応が流動系において生じるか否かを決定する要因となりうる。

以上の結果から、著者らが考える今後の研究課題は、空間的・時間的な地下水流動条件の変化を考慮した“脱窒過程の定量化とそのスケールアップ”である。定量化にあたっては、脱窒反応の有無を制御し得る臨界地下水流速を推定することが最も重要であろう。また、定量的評価のスケールアップのためには、地形勾配のような地表面情報と地下水中での脱窒との関係を明らかにすることが重要であると考えられる。

キーワード：脱窒過程，制御要因，地下水流動条件