流域における窒素除去過程としての脱窒の役割

楊 宗興^{*1}

The role of denitrification as a nitrogen sink in river basins

Muneoki YOH^{*1}

Abstract

The nitrogen cycling within river basin has recently attracted attention, which is particularly stimulated through estuarine hypoxia problems caused by discharge of nitrogen from land. Proportional relationships have been found between N load and N discharge, but the latter is generally far less than the former, indicating possible sinks of nitrogen in the catchment. Although possible processes responsible for such sink are considered as denitrification, retention by plants or soil, concrete evidence has not been given yet. Here, existing researches on denitrification within river basin are reviewed and three relevant works are presented as follows. 1) The N budget study conducted for agricultural watersheds in hilly region without flat lands showed a 1 : 1 relationship between N load and N discharge, implying the absence of N sink in these watersheds. 2) Chemical analysis of ground water along an upland-lowland transect in an agricultural area demonstrated the decrease in NO_3^- and dissolved oxygen concentration and the increase in relative N_2/Ar ratio. 3) Denitrification is also appreciable through a number of evidence in the bottom area of hilly forests. Based on the above facts, the importance of denitrification in the underground in lowland for the N dynamics in river basin is emphasized.

Key words: watershed, nitrogen concentration, denitrification, N input from anthropogenic activities, the loss of nitrogen

1. 背景（流域への窒素負荷）

生物地球化学的な窒素循環に、人間活動は現在大きく介入するまでになっている。産業革命以前、新たに固定されて陸域生態系へ持ち込まれる窒素は生物学的窒素固定による125 Tg N/年であったのに対し、1990年代前半、人間活動は157 Tg N/年の新たな窒素インプットを作り出し、陸域に流入する窒素はトータル270 Tg N/年に達している（Galloway et al., 2004）。うちわけは、工業的窒素固定が100 Tg N/年、大豆など豆科植物の栽培によるものが32 Tg N/年、化石燃料の

燃焼によるものが25 Tg N/年であり、自然の生物窒素固定によるものが107 Tg N/年である。

窒素は多様な環境問題に関係する元素であり、こうした窒素循環の増大が様々な環境影響をもたらしている。地下水の硝酸汚染、水域の富栄養化、温室効果ガス N_2O 発生量の増加、生物多様性への影響、海洋のhypoxia問題等は、こうした窒素循環の増大の結果、新たに生み出されている問題である。

hypoxiaとは、河川河口部に形成される大規模な貧酸素水塊である。海洋は窒素が制限要因であるため、陸域から河川を通じて窒素が流れ込むこ

* 1 東京農工大学大学院農学研究院 Institute of Agriculture, Tokyo University of Agriculture and Technology

とによって富栄養化する。作り出された多量の有機物が分解することで水中の酸素を消費し大規模な貧酸素水塊が作り出されているのである。ミシシッピ川河口部での現象がとくによく知られ (Goolsby, 2000), この問題については米国環境保護局, NASA, NOAAをはじめとして多くのWebサイトが開かれる等, 非常に関心の持たれる問題となっている。ミシシッピ川流域での窒素肥料使用量は1960年代頃から増加をつづけており, それに伴い河川水中の NO_3^- 濃度の増加が見られ, また貧酸素水塊の面積が近年増加している (Mitsch et al., 2003)。

2. 流域における窒素の収支

一負荷された窒素の75%程が流域中に保持

このような大きな関心を受けて, 陸域における様々な窒素負荷とその後の動態を広域的に評価する研究が1990年代から活発に行われてきた。世界の各河川流域での窒素流出強度を推定しマップ化したSeitzingerとKroeze (1998) は, 面積あたりの窒素流出強度がヨーロッパ, 東アジア, インドで特に大きいことを示している。広域的な窒素動態推定の先駆けであるHowarthら (1996) は, 大西洋に流れ込む複数の大規模河川について, それぞれ流域における単位面積あたりの窒素負荷と観測される単位面積あたりの流出強度の関係を検討した。その結果, 両者の間に良好な直線関係があることを示した。流域への窒素負荷は, 河川による窒素の流出を増加させていることがこれより明らかである。

ただしここで興味深いことに, 両者の間の回帰直線の傾きは0.26であり, 理論的に期待される1を大きく下回っている。負荷された窒素が全て流出したなら1になるはずであるので, この結果は流域においてかなりの窒素が「保持」されていることを意味する。その後の研究でもやはり, インブットに対するアウトブットの比率は0.16 (Caraco and Cole, 1999), 0.26 (Howarth et al., 2006) と同様の低い値が報告されている。Galloway et

al. (2004) の推定でも, 陸域に投入される窒素268 Tg N/年のうち, その行き先として説明される量は93 Tg N/年であり, 差し引き175 Tg N/年の行方が不明となっている。このように, 流域に負荷された窒素のうちかなりの割合がどこかに保持されているか, あるいは失われている。

このプロセスとしてまず考えられるのは脱窒である。次の項で紹介するように, 流域のさまざまな場での脱窒の存在が多くの研究者によって示されている。しかし窒素の損失は脱窒のみによっているか, 他のプロセスの寄与はないか, という点はよくわかっていない。脱窒以外に, 植物による取り込み, 土壌の有機態窒素としての保持も, 説明するプロセスとなりうる。森林の成長は NO_3^- 消失のかなりの割合を説明するとの見積もりもあり (Lowrance et al., 1984; Peterjohn and Correll, 1984), 植生による取り込みも NO_3^- シンクとして寄与すると考えられている。脱窒は窒素がその場から完全に損失するのに対し, これらのプロセスの場合は完全な損失ではなく, 基本的に一時的な保持に過ぎないため, 流域の窒素収支や海洋への窒素流出の点での意味は根本的な違いがある。しかし, これらプロセスの相対的重要性についての信頼できる推定はなく, 様々な規模の窒素収支における最大の不明点となっている (Hill, 1994; Galloway et al., 2004; Howarth et al., 2011)。

3. 流域における脱窒

流域において見かけ上の窒素の保持が生じる場としては, 川辺の湿地, 氾濫原, 河畔帯 (riparian zone), 浸出面, ハイボレイックゾーン (河床間隙水域) がある (Cirimo and McDonnell, 1997)。地下水中でも脱窒が生ずる (Heaton, 1984; Mariotti et al., 1988; Smith et al., 1991; 齋藤・小野寺, 2009)。

なかでも河畔帯については多くの研究が行われている (Peterjohn and Correll, 1984; Groffman et al., 1992; Hill, 1994; Clement et al., 2002; Groffman et al., 2009)。河畔帯とは, 河道と斜

面との間に帯状に、一般に数m～数10 mの幅をもって存在する細長い区画 (slip) である (Hill, 1994; McClain et al., 2003)。河畔帯が注目されているのは、農業地域から流れてきた地下水窒素の除去が行われる場となっていることが知られているからである。流動する地下水がそこを横断する過程で、窒素濃度の低下が認められる。多くの場合、河畔帯を通過する間に NO_3^- の90%以上が消失する (Hill, 1994; Vidon and Hill, 2006)。そのホットスポットは段丘と河畔帯との接触部に数m程の幅で存在する (McClain et al., 2003)。河畔帯は窒素汚染を低減させる窒素シンクとしての機能が期待され、その保全が政府や地方行政体によっても推奨されている。脱窒は、このような河畔帯における NO_3^- 消失を生じさせる最も重要な過程である (Groffman et al., 1992; Hill, 1994; Clement et al., 2002; Groffman et al., 2009)。

一方、河畔帯以外に、溪流や河川自体でも脱窒が生ずる。高い生物活性と脱窒に好適な河床堆積物という要因により、溪流や河川は可給態窒素の重要なシンクと考えられている。このため、流域での窒素収支において大きな損失が生じている事実を説明しようとする文脈で、流下中の NO_3^- の消失がどのように生じているかを解析した研究が *Nature* 誌に報告されている (Alexander et al., 2000; Mulholland et al., 2008)。

森林でも脱窒が生ずる。Groffman et al. (1989) は土性や排水性の異なる9ヶ所の森林土壌についての測定で、脱窒速度は排水性の良い砂質土壌での $<1 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$ から排水性の悪い埴壌土での $40 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$ まで及んだことを報告している。わが国でも森林で脱窒が生ずることを報告した研究例は多い (木平ら, 1997; 石塚・小野寺, 1997; Koba et al., 1997; Konohira et al., 2001; Osaka et al., 2010)。

Seitzinger et al. (2006) は全球の脱窒量の見積りを試みる意欲的な論文を発表している。水域は河口域、大陸棚、外洋の酸素極小層について、陸域は、土壌、地下水、湖、河川について、脱窒量の見積もりを行っている。土壌、地下水、湖、河

川はそれぞれ 124 Tg N/年 , 44 Tg N/年 , 35 Tg N/年 , 31 Tg N/年 が見積もられている。脱窒についての研究はこれまでケーススタディーに止まりがちであったのに対し、この論文は脱窒についての総体としての定量的推定を与えており、評価すべき研究と思われる。とはいえ、その推定は、基本的に、ある経験的なモデルに則り、さまざまな変数や係数を割り当てることで行われている。このため、まだ大きな不確定要因が存在しうることも理解しておかねばならない。たとえばこの論文で、陸域でもっとも大きな値が推定されている土壌の脱窒については、加えられた窒素のうち植物に吸収されなかった部分は NO_3^- に変換され、その25%が脱窒を受けるとの機械的な仮定で見積もられている。全球の推定の中でも最も不確実性が高いのが土壌での脱窒量の推定である (Seitzinger et al., 2006)。

脱窒が空間的、時間的に局在する性質、ホットスポットやホットモーメントの重要性は一般的に認識されている。しかしながら、流域における重要な脱窒サイトとされる河畔帯についても、流域レベルの窒素収支に果たす役割は未解明である。河畔帯における窒素除去の効果は、流域の物質収支モデルには取り入れられていない (Groffman et al., 2009)。河畔帯は脱窒が生ずることを示す報告は多くある一方で、河畔帯ではどこでも脱窒が起こるわけではない。ほとんど NO_3^- の除去が生じない場合もあり、また、同じ地点でも測定時の条件によって窒素のソースになったりシンクになったりと、 NO_3^- の除去能力には大きな変動性が存在する (Groffman et al., 2009)。わが国でも、水田に窒素浄化機能があることはこれまで知られているものの、そうした窒素の除去がどこでどのように行われているかの知見は十分ではない (波多野, 2005)。このように、フィールドレベルでの脱窒研究は研究したサイトについての個別の記載に止まり、それらを統合し、それにより流域全体での重要性を見積もるという段階にまでは至っていない。

森林での脱窒についても、それが行われている

ことを示す上記のような報告がある一方で、これまで数多く行われてきた、森林集水域における窒素収支を推定する研究においては、脱窒はほとんど無視できるものと見なされてきている（たとえば、Campbell et al., 2004）。脱窒がほとんど生じないのも、森林生態系の一般的な状況といえる。すなわち、森林では場合によって確かに脱窒が起こりうるが、どれほどの脱窒がどのような状況で生じるかについては、未解明の問題点となっている。脱窒の有無に関わると考えられる水文地形学的要因についての系統だった知見はなく、今後の重要課題である（Hill, 1994）。

そこで以下の項では、筆者らが森林や農業地域で得た具体的事例に基づき、脱窒の有無を左右する地形的要因について議論する。

4. 丘陵地農業集水域における事例

最初の事例は、標高1000～1400 mの高原にキャベツ畑が広く分布している群馬県嬭恋村を対象に行った窒素収支の研究である（Yoh, 2012）。この研究においては、一般の農業地域と比較して急な勾配をもち、低平な土地がないこの地の特異性に着目した。この地形的特性のため、地下水帯での脱窒が生じず、この結果、従来の流域研究とは異なり、流域への窒素のインプットとアウトプットは等しくなると予想した。ひるがえってこのことより、流域の物質収支において一般に認められる窒素の損失は、1) 植物の取り込み、2) 土壌有機Nへの不動化、3) 土壌の脱窒、4) その他のプロセスのためではなく、5) 低地での脱窒による、ことを証明しようとした。1)～4)は共通の条件であり、5)のみが当地に備っていないからである。

当地の複数の定点で、6月、8月、10月の3回渓流水を採取した。渓流水採取地点を末端とする集水域について、その中に占めるキャベツ畑の割合を見積もり、溶存無機態窒素濃度がその関数でどれほど説明できるかを検討した。3回の調査の間での濃度変動は20%以内と比較的安定してお

り、解析にはそれらの平均値を使用した。なお、渓流水に NH_4^+ は無視できるレベルしか含まれず、溶存無機態窒素のほとんどは NO_3^- であった。ほぼ全ての地点で有機態窒素が検出され、溶存態全窒素濃度は NO_3^- 濃度を有意に上回った。解析には溶存態全窒素濃度を使用した。

キャベツの収穫量ならびにキャベツの窒素含量から、収穫によって年間に持ちだされる窒素量は 106 kgN/ha/yr と計算された。この量を施肥量（ 180 kgN/ha/yr ）から差し引き、各集水域内の農地面積（ha）を掛けて、流域当たりの窒素負荷量（ kgN/yr ）を計算した。なお、大気沈着物による負荷は施肥量と比較するとわずかであるとして考慮していない。一方、既存研究（野上, 1990; 新井, 2004）を参考に年蒸発散量を700 mmと仮定し、年降水量（1664 mm）から差し引くことで流域の年流出量を求めた（ $0.964 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{yr}$ ）。これに、溶存態全窒素濃度（ kgN/m^3 ）と流域面積（ m^2 ）を乗ずることで、各集水域の窒素流出量（ kgN/yr ）を計算した。

調査を行った複数の流域における窒素負荷量と窒素流出量の関係をFig. 1に示す。両者の間には良好な直線関係が認められ、注目すべきことに、その相関関係の傾きは1.02とほぼ1となった。河川による流出量は、各流域について求められた窒素負荷量とほぼ等しいことになる。このことは、この農業地域では肥料によるインプット、収穫、河川流出によって窒素の挙動が説明され、流域における窒素の損失はほとんど存在していないことを意味する。

流域の規模に差はあるが、この結果は、大きな窒素損失が認められてきたこれまでの流域研究とは著しく対照的である。高原地においてほとんど窒素の除去が生じていなかったことは、傾斜地である本調査地では、通常の流域で生じている低地地下部での脱窒が行われていないためと理解できる。脱窒が生ずるためには、地下水が滞留し、地下水位がある程度高い一定の水文地形学的状況が重要であることを示している。また、これまで流域の窒素動態の研究で考えられてきた窒素損失

Fig. 1 The relationship between calculated nitrogen loading and estimated riverine export of dissolved nitrogen for watersheds in Tsumagoi highland agricultural region. Different from the nitrogen budgets estimated for other watersheds in general, the N discharge adequately accounts for the N load, implying little N sink in this hilly region. See text for details to calculate both variables.

を生じさせる過程としては、第2項で述べたように、土壌や樹木への窒素の取り込みの寄与も予想されていたが、この結果からは、流域中での窒素損失には脱窒が主要な役割を果たしていることが推定される。

5. 低地 (lowland) の地下部における 脱窒の証拠

次に、低地地下部での脱窒の証拠を紹介する。わが国では畑地・水田の土地利用連鎖において窒素浄化機能が存在することがよく知られている。これはたとえば、畑地から流出した NO_3^- が湛水状態にある水田等へ流入すると脱窒や取り込みにより消失すること等による。しかし、どこでどのようなプロセスが起こっているかといった窒素浄化プロセスの詳細は、必ずしも明確ではない(田瀬, 2003)。また、この浄化能が冒頭に述べた流域レベルでのみかけの窒素損失と結びつけて論じられるほどには、窒素動態の体系化は進んでいない。先に紹介したように、これまで海外の研究に

おいて脱窒の場としては河畔帯や湿地の重要性が一般に認識されているのに対し、流域中のそれ以外の場での知見は限られている。地下水が河川に到達し流出する前に通過するのが低地であるが、このような低地の帯水層で脱窒が行われている可能性があり、低地の地下部における脱窒の役割について検討した。

農村地域の「台地部」～「低地部」の系列を設定し、これに沿って複数地点で地下水を採取し地下水分析を行った。調査地は千葉県鎌ヶ谷市であり、台地部は果樹(梨園)の他、だいこん、ねぎなどが栽培され、低地部は水田としての利用が多い。各民家では、地下水をポンプでくみ上げ、蛇口から取り出せるようにしている。その蛇口から地下水を採取した。分析はイオン成分の他、Yoh et al. (1998) を改変した気液平衡法(新谷, 2006)により溶存気体を測定した。

結果をFig. 2に示す。地下水の NO_3^- 濃度は、台地部では930–2000 $\mu\text{mol/L}$ の範囲であったのに対し、低地部では0–114 $\mu\text{mol/L}$ であり(一地点のみ650 $\mu\text{mol/L}$)、明らかな低下を示した。 NO_3^- /

Fig. 2 Change in $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ ratio (top), dissolved oxygen concentration (middle) and relative N_2/Ar ratio in dissolved gases (bottom) along a upland-lowland transect in agricultural region in Kamagaya, Chiba prefecture. Relative N_2/Ar ratio represents the percentage of measured N_2/Ar ratio relative to the theoretical value calculated from in situ temperatures. U, L and I in the figure denote upland sites, lowland sites and intermediate site, respectively.

Cl^- 比も、台地部に比べ低地部で顕著に低下しており、 NO_3^- の現象が単なる希釈によるものでないことを示している。台地部の地下水は6~10 mg/Lと飽和濃度に近い溶存酸素を含んでいたが、低地部では溶存酸素濃度が顕著に低下しており、ほとんど消失している例が多く見られる。溶存ガス分析の結果、地下水の N_2/Ar 比はほとんどの井戸で大気平衡値を上回っていたが、とくに低地部で顕著であり、 N_2 を過剰に含んでいることが判明した。この結果は、低地部の地下水中では溶存酸素の低下が生じ、そのために脱窒が活発に行われて NO_3^- の除去に寄与していることを示している。

これら低地部の地下水は、直上部から鉛直的に涵養されるだけでなく、その地点を末端とする「集水域」全体から水平方向の地下水流動によって涵養されたものと考えられる。すなわち、段丘上の地下に存在していた NO_3^- 濃度の高い地下水

の多くは、河川へ流出する前に、脱窒の活発な低地地下水帯を通過するものと推定される。このことからすると、 $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ 比の変化は、低地部での脱窒による NO_3^- 除去の程度を反映しているとみなすことが可能であろう。 $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ 比は台地部での平均1.7から低地部での平均0.3へと82%の低下を示している。調査したこのフィールドの場合、河川に流出する前に NO_3^- は18%に減少している計算になり、これは、流域レベルでこれまでに測定されているみかけの窒素損失の割合とほぼ一致する。低地部の地下水帯は高い地下水位のために溶存酸素濃度が低下して脱窒に好適な条件を提供し、流域に負荷された窒素を除去する重要な場になっている可能性がある。高 NO_3^- 濃度の台地部地下水が低地の地下部を流動する間に脱窒により NO_3^- の消費が生ずることは、最近、Eguchiら（2009）によっても定量的に示されている。

Fig. 3 Change in soil NO_3^- profile along a topological sequence from bottom (A) to slope (G) in a forested watershed. The sites (A), (B), (C) and (D) are bottom area, where deep horizon was observed to be water-saturated as designated by closed circle.

Fig. 4 Regional distribution of $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ ratio in stream water along a west-east transect in the Tama River system. Note that the ratios distinctly drop in the eastward streams (as denoted by dotted line), where hilly area is distributed.

6. 丘陵地の谷底部

森林は急峻な山地の場合もあれば、緩傾斜の場合もある。丘陵地は山地より起伏が小さく、その谷部は比較的平坦である。船底型と呼ばれる地形

を形成し、しばしば谷地と呼ばれる過湿な平坦部を持つ。こうした丘陵地の谷底部は一つの典型的な脱窒サイトになっているようである。

東京都八王子市に位置する丘陵地の森林集水域において、谷部では土壌深部の NO_3^- は消失して

いることが示されている (Fig. 3) (Konohira et al., 2001)。斜面部～谷底部の系列において比較した結果、斜面部では土壌深部でも NO_3^- が存在するのに対し、下部4地点では飽和帯が存在する50 cm から150 cm 以深で NO_3^- が完全に消失する。このような深部の土壌では、アセチレン阻害法による脱窒活性が検出され、また NO_3^- の $\delta^{15}\text{N}$ が上昇していることから、脱窒が証拠立てられている (木平ら, 1997)。

多摩川中～上流部の森林渓流水の $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ 比を東西の地理的位置にしたがって並べると、最も東部の東京近郊で、 $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ 比の明らかな低下が観察される (Fig. 4)。これらの溪流は谷地を持つ丘陵地域にちょうど対応する。このような溪流では、 $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ 比が低下するだけでなく、 SO_4^{2-} 濃度もその上流部より低下し、また Mn^{2+} や NH_4^+ が検出されるという還元過程の存在を示す特徴も見られる。丘陵地の集水域では、飽和帯が存在する谷底部に還元的条件が発達し、流出する NO_3^- の脱窒による消費が行われる場になっていると見ることができる (楊ら, 2004)。

7. 結論と摘要

先に述べたように、これまで流域における窒素の損失がどこでどのように行われているかの知見は十分ではなかった。これに対し、本稿で紹介した結果は、低地地下部の重要性を示している。この場合の低地とは、横断的な側面だけでなく縦断的な側面の2つの意味を考えることができる。河川の縦断面は指数関数で近似され (高山, 1986)、下流部で勾配が減少するのは陸面の一般的特性だからである。これまでしばしば報告されている河川流域における窒素投入量に比べて窒素流出量が大きく下回る現象は、主にこのような場での脱窒による可能性が高いと言える。現在まだデータは十分ではないが、今後、さまざまな立地条件の知見を蓄積し、水文地形学的要因についての体系化、系統的な整理を進めていくことが今後の重要な課題と思われる。

引用文献

- 新井 正 (2004) : 地域分析のための熱・水収支水文学, 古今書院。
- 新谷 渉 (2006) : 下総台地の田園地域における地下水の水質形成過程と脱窒の可能性の検討, 東京農工大学農学部環境資源科学科卒業論文。
- 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, 日本土壌肥科学雑誌, **68**, 1-7。
- 木平英一, 楊 宗興, 戸田任重, 八木一行, 窪田順平, 塚本良則 (1997) : 森林流域谷底部土壌の脱窒作用 : NO_3^- -N 窒素安定同位体比による解析, 日本林学会誌, **79**, 83-88。
- 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**, 141-151。
- 高山茂美 (1986) : 理科年表読本, 川の博物誌, 丸善。
- 田瀬則雄 (2003) : 硝酸・亜硝酸性窒素による水質汚染の現状と動向, 水環境学会誌, **26**, 546-550。
- 野上道男 (1990) : 暖かさの指数と流域蒸発散量—気候値メッシュデータによる解析, 地学雑誌, **99**, 682-694。
- 波多野隆介 (2005) : 河川への窒素流出測定による流域の窒素循環評価, 波多野・犬伏編, 続・環境負荷を予測する, 43-59, 博友社。
- 楊 宗興・木平英一・武重祐二・杉山浩二・三宅義則 (2004) : 渓流水の NO_3^- 濃度と森林の窒素飽和, 地球環境, **9**, 29-40。
- Alexander, R. B., R. A. Smith, and G. E. Schwarz (2000) : Effect of stream channel size on the delivery of nitrogen to the Gulf of Mexico, *Nature*, **403**, 758-761。
- Campbell, J. L., J. W. Hornbeck, M. J. Mitchell, M. B. Adams, M. S. Castro, C. T. Driscoll, J. S. Kahl, J. N. Kochenderfer, G. E. Likens, and J. A. Lynch (2004) : Input-output bud-

- gets of inorganic nitrogen for 24 forest watersheds in the northeastern United States: a review, *Water, Air, & Soil Pollution*, **151**, 373–396.
- Caraco, N. and J. Cole (1999): Regional scale export of C, N, P and sediment: what river data tell us about key controlling variables, *Biogeochemistry in complex landscapes*, Wiley, 233–244.
- Cirmo, C. P., and J. J. McDonnell (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.
- Clément, J.-C., G. Pinay, and P. Marmonier (2002): Seasonal dynamics of denitrification along topohydrosequences in three different riparian wetlands, *Journal of Environmental Quality*, **31**, 1025–1037.
- Eguchi, S., Y. Nakajima, S. Yabusaki, M. Kasuya, H. Shibayama, A. Tsunekawa, K. Imai (2009): Denitrification during vertical upwelling at an alluvium-diluvium interface below the upland perimeter of a riparian paddy, *Journal of Environmental Quality*, **38**, 2198–2209.
- Galloway, J. N., F. J. Dentener, D. G. Capone, E. W. Boyer, R. W. Howarth, S. P. Seitzinger, G. P. Asner, C. Cleveland, P. Green, and E. Holland (2004): Nitrogen cycles: past, present, and future, *Biogeochemistry*, **70**, 153–226.
- Goolsby, D. A. (2000): Flow of nitrogen into Mississippi Basin believed to cause Gulf hypoxia, *Earth in Space*, **13**, 6–10.
- Groffman, P. M., and J. M. Tiedje (1989): Denitrification in north temperate forest soils: spatial and temporal patterns at the landscape and seasonal scales, *Soil Biology and Biochemistry*, **21**, 613–620.
- Groffman, P. M., A. J. Gold, and R. C. Simmons (1992): Nitrate dynamics in riparian forests: microbial studies, *Journal of Environmental Quality*, **21**, 666–671.
- Groffman, P. M., K. Butterbach-Bahl, R. W. Fulweiler, A. J. Gold, J. L. Morse, E. K. Stander, C. Tague, C. Tonitto, and P. Vidon (2009): Challenges to incorporating spatially and temporally explicit phenomena (hotspots and hot moments) in denitrification models, *Biogeochemistry*, **93**, 49–77.
- Heaton, T. (1984): Sources of the nitrate in phreatic groundwater in the western Kalahari, *Journal of Hydrology*, **67**, 249–259.
- Hill, A. R. (1996): Nitrate removal in stream riparian zones, *Journal of Environmental Quality*, **25**, 743–755.
- Howarth, R. W., G. Billen, D. Swaney, A. Townsend, N. Jaworski, K. Lajtha, J. A. Downing, R. Elmgren, N. Caraco, T. Jordan, F. Berendse, J. Freney, V. Kudryarov, P. Murdoch, and Z. Zhu (1996): Regional nitrogen budgets and riverine N & P fluxes for the drainages to the North Atlantic Ocean: Natural and human influences, *Biogeochemistry*, **75**, 75–139.
- Howarth, R., D. Swaney, E. Boyer, R. Marino, N. Jaworski, and C. Goodale (2006): The influence of climate on average nitrogen export from large watersheds in the Northeastern United States, *Biogeochemistry*, **79**, 163–186.
- Howarth, R., D. Swaney, G. Billen, J. Garnier, B. Hong, C. Humborg, P. Johnes, C.-M. Morth, and R. Marino (2011): Nitrogen fluxes from the landscape are controlled by net anthropogenic nitrogen inputs and by climate, *Frontiers in Ecology and the Environment*, **10**, 37–43.
- Koba, K., N. Tokuchi, E. Wada, T. Nakajima, and G. Iwatsubo (1997): Intermittent deni-

- trification: The application of a ^{15}N natural abundance method to a forested ecosystem, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61**, 5043–5050.
- Konohira, E., M. Yoh, J. Kubota, K. Yagi, and H. Akiyama (2001): Effects of riparian denitrification on stream nitrate-evidence from isotope analysis and extreme nitrate leaching during rainfall, *Water, Air, & Soil Pollution*, **130**, 667–672.
- Lowrance, R., R. Todd, J. Fail, O. Hendrickson, R. Leonard, and L. Asmussen (1984): Riparian forests as nutrient filters in agricultural watersheds, *BioScience*, **34**, 374–377.
- Mariotti, A., A. Landreau, and B. Simon (1988): ^{15}N isotope biogeochemistry and natural denitrification process in groundwater: Application to the chalk aquifer of northern France, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **52**, 1869–1878.
- McClain, M. E., E. W. Boyer, C. L. Dent, S. E. Gergel, N. B. Grimm, P. M. Groffman, S. C. Hart, J. W. Harvey, C. A. Johnston, and E. Mayorga (2003): Biogeochemical hot spots and hot moments at the interface of terrestrial and aquatic ecosystems, *Ecosystems*, **6**, 301–312.
- Mitsch, W. J., J. W. Day, Jr., J. W. Gilliam, P. M. Groffman, D. L. Hey, G. W. Randall, and N. Wang (2001): Reducing Nitrogen Loading to the Gulf of Mexico from the Mississippi River Basin: Strategies to Counter a Persistent Ecological Problem, *BioScience*, **51**, 373–388.
- Mulholland, P., A. Helton, G. Poole, R. Hall, S. Hamilton, B. Peterson, J. Tank, L. Ashkenas, L. Cooper, and C. Dahm (2008): Stream denitrification across biomes and its response to anthropogenic nitrate loading, *Nature*, **452**, 202–205.
- Osaka, K. i., N. Ohte, K. Koba, C. Yoshimizu, M. Katsuyama, M. Tani, I. Tayasu, and T. Nagata (2010): Hydrological influences on spatiotemporal variations of $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ of nitrate in a forested headwater catchment in central Japan: Denitrification plays a critical role in groundwater, *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences* (2005–2012), **115** (G2).
- Peterjohn, W. T. and D. L., Correll (1984): Nutrient dynamics in an agricultural watershed, *Ecology*, **65**, 1466–75.
- Schlesinger, W. H. (2009): On the fate of anthropogenic nitrogen, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **106**, 203–208.
- Seitzinger, S. P. and C. Kroeze (1998): Global distribution of nitrous oxide production and N inputs in freshwater and coastal marine ecosystems, *Global Biogeochemical Cycles*, **12**, 93–113.
- Seitzinger, S., J. A. Harrison, J. Bohlke, A. Bouwman, R. Lowrance, B. Peterson, C. Tobias, and G. V. Dreht (2006): Denitrification across landscapes and waterscapes: a synthesis, *Ecological Applications*, **16**, 2064–2090.
- Smith, R. L., B. L. Howes, and J. H. Duff (1991): Denitrification in nitrate-contaminated groundwater: Occurrence in steep vertical geochemical gradients, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **55**, 1815–1825.
- Vidon, P. and A. R. Hill (2006): A landscape-based approach to estimate riparian hydrological and nitrate removal functions, *Journal of the American Water Resources Association*, **42**, 1099–1112.
- Yoh, M. (2012): Possible Nitrogen Removal through Denitrification in the Watershed Scale. *JIFS*, **9**, 51–55.
- Yoh, M., M. Takeuchi, and H. Toda (1998): Simultaneous measurement of N_2 , O_2 , Ar, CO_2 ,

CH₄, H₂ and CO in aqueous and gaseous samples: a detection of N₂/Ar shifts in environments, *Japanese Journal of Limnology*, **59**, 147–157.

(原稿受付：2014年 3 月 13 日)

(原稿受理：2014年 10 月 27 日)

この論文に対する「討論」を2015年5月31日まで受け付けます。

流域における窒素除去過程としての脱窒の役割

楊 宗興

要 旨

近年、陸域への窒素の負荷に起因した海域の貧酸素水塊形成の問題等から、窒素の流域レベルの動態に関心が持たれている。陸域に負荷される窒素と流出する窒素の間には比例関係が認められている。しかし、後者は前者を一般に大きく下回り、流域には窒素の大きなシンクが存在する。その損失過程としては脱窒や植物・土壌への吸収などが考えられているが、詳細は不明である。平野部のない高原農業地域で集水域ごとの窒素収支を検討すると、負荷窒素と流出窒素の関係はこれまでの研究例と異なりほぼ1:1であり、窒素の損失は存在しなかった。台地部–低地部トランゼクトに沿って地下水を分析すると、低地部でNO₃⁻や溶存酸素濃度の減少、相対N₂/Ar比の上昇が認められる。さらに、丘陵地谷底部土壌深部でも脱窒を示すさまざまな証拠がある。以上の事実から、流域での窒素の動態において低平地の地下部での脱窒が一般に重要である可能性を提唱する。

キーワード：流域、窒素濃度、脱窒、人間活動による窒素インプット、窒素の損失