流域スケールにおける反応性窒素移動過程の モデル化と実流域への適用性検討*

森 康二**・田原康博**・多田和広**・細野高啓***・
嶋田 純****・松永 縁****・登坂博行*****

Numerical modeling for simulating fate and reactive transport processes of nitrogen in watershed and discussion on applicability to actual fields

Koji MORI**, Yasuhiro TAWARA**, Kazuhiro TADA**, Takahiro HOSONO***,
Jun SHIMADA****, Midori MATSUNAGA**** and Hiroyuki TOSAKA*****

Abstract

A novel watershed modeling technique of the fate and transport processes of nitrogen integrated into a surface and subsurface coupled fluid-flow simulation was developed. The developed technique enables to handle spatiotemporal dynamics of nitrogen loads, oxidation-reduction reactions including nitrification and denitrification by coupling transport processes of multiple chemical species and biogeochemical reaction kinetics in watershed scale. Different N-transformation processes and their interactions can be modeled depending on the site-specific characteristics and the available information. We applied the developed computer code to the actual fields with the different modeling approaches of fate and transport processes of nitrogen, and discussed the reproducibility of simulated results in surface and subsurface water environment. Results indicated that the model is successful in reproducing observed measurements of NO_3^- concentrations by employing the modeling method appropriate for the site characteristics.

Key Words: watershed modeling, water cycle, groundwater, nitrate nitrogen, denitrification, numerical simulation

* 本稿の内容は日本地下水学会2014年度秋季講演会公開シンポジウムに於いて発表した内容に追加の検討を加えたものである。

** 株式会社地圏環境テクノロジー (〒101-0063 東京都千代田区神田淡路町2-1)
Geosphere Environmental Technology Corp.

*** 熊本大学大学院先端機構
Priority Organization for Innovation and Excellence, Kumamoto University

**** 熊本大学大学院自然科学研究科
Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University

***** 東京大学工学系研究科システム創成学専攻
Department of Systems Innovation, Graduate School of Engineering, The University of Tokyo

要 旨

地上・地下連成系をベースとした流域モデリングと反応性窒素移動過程の取扱いを組み合わせた新たなモデル化手法を開発した。開発手法は、流域内の窒素負荷の空間配置と時間的変遷、硝化・脱窒反応の速度論及び反応機構を、地上から地下を一体化した流れの状態変化とともに解析する点に特徴をもつ。本手法を九州地方における実流域（福岡県佐田川扇状地、熊本地域、宮崎県都城盆地）へ適用した結果、それぞれの研究地域の特徴に応じた窒素移動過程のモデル化手法を採用することで、実測された水環境中の窒素濃度をほぼ適切に再現できる見通しが得られ、開発手法の妥当性を確認することができた。

キーワード：流域モデリング、水循環、地下水、硝酸性窒素、脱窒、数値シミュレーション

1. はじめに

流域における総合的な水質保全対策を推進するための様々な取り組みが進められている。人間活動に由来する閉鎖性水域の富栄養化や地下水資源の硝酸性窒素汚染等に対する種々の対策効果の検証や将来予測には、流域スケールを対象とした窒素移動過程の数値シミュレーションが有効なツールとなるが、長期にわたる汚染実態のモデル化は必ずしも容易ではない。そこには、地表水・地下水資源の窒素汚染メカニズムの解明に重要な i) 時間・空間変化を伴う窒素負荷 (Nitrogen loads), ii) 硝化・脱窒反応の速度論及び反応機構 (Nitrogen kinetics), の実態把握が困難なことに加えて、適切なモデリング技術が確立されていないことも関与していると思われる。

このうち、i) 時間・空間変化を伴う窒素負荷は、流域における人間活動の変遷を主要因として生じているものである。流域内の窒素動態を解析するには、原単位に基づいた窒素の溶脱量や濃度等が土地利用区分等と関連付けられた負荷条件を与える必要がある。水田や畑地等の特定の地域を対象とする際には、現地調査から負荷実態がある程度は把握することもでき、そのような情報に基づいた解析事例はこれまでも多数行われている（例えば、中村・取手, 2007; Jang and Liu, 2005; Rajmohan and Elango, 2001）。しかしながら、地形・地質条件や土地・水利用条件が不均一に混在する流域スケールへの拡張を考えると、窒素負荷の時間・空間変化の実態把握は困難であり、そのモデル化には相応の不確実性を伴うことが避けられない。安間ほか (2006)、辻倉ほか

(2003) は、東京湾流入河川流域を対象に表層、不飽和層、地下水層に分けた分布型タンクモデルを適用し、COD, TN, TP 濃度の再現を試みた検討を行っている。また、リーほか (2011) は、茨城県の恋瀬川流域へ分布型物理モデル WEP (Jia et al., 2001) を適用し、窒素化合物を区別しない溶存態窒素の挙動解析を行っている。これらは、いずれも人口、家畜頭数、面積等のフレームに対応付けた原単位を用いたものであるが、そこには流域内の地下水涵養・湧出等の窒素輸送媒体となる流動の時間・空間変動が考慮されず、流域全体にわたる帯水層への窒素負荷が正しく評価されない場合がある。また、窒素化合物の形態変化についても考慮されないものである。久保田ほか (2006)、Mori et al. (2008) は、これをより実態に即したモデル化へと発展させ、窒素化合物ごとの負荷源を個別に取扱い、地上・地下連成モデルを用いることにより、地表面を出入りする流れの状態変化を考慮した窒素移動過程の解析を実流域へ適用した。しかし、硝化や脱窒等の反応過程は予め与えられる反応速度定数によって考慮されるため、両反応に重要となる好氣的・嫌氣的状態が適切に反映されるものではない。

一方、ii) 硝化・脱窒反応の速度論及び反応機構に関しては、地下水中を移動する窒素化合物とそこで生じる微生物反応を考慮した解析手法が考案されている（例えば、Zarnetske et al., 2012; Lee et al., 2006; 中村・取手, 2007; Berlin et al., 2014）。この解析手法は、硝化や脱窒は、栄養源となる基質濃度に応じて場所毎の時々刻々と変化する反応速度に従って進行し、特定の反応速度定数を予め与える必要がない。しかし、これらの研

究はいずれも不飽和帯や帯水層の一部のみを対象とするものであり、上述の地表面付近における流動状態の考慮や流域スケールへの適用はなされていない。多数の物質成分の移動現象と反応速度論に基づく物質間相互作用を同時に解くことで計算量が極端に増えること等が背景にあると思われる。

表1に、以上で述べた先行研究の特徴を整理した。これらの既存手法における問題点は、①窒素負荷の設定に地表付近の詳細な流れの状態が反映されず、時間・空間で変化する実質的な負荷量の見積もりが困難であること、②硝化や脱窒等の反応を律速するパラメータ（速度定数など）に流域内の酸化還元条件が反映され難いこと、③生物化学的反応を考慮する際には、対象化学種と反応系が複雑となり、流域スケールへの適用は計算量の増加を伴い容易でないこと、等として要約され

る。

このような現状のもとで、上述の既存解析は、冒頭で述べた i), ii) の実態が不確定な制約下で、様々な仮定を導入して適用されてきたと言えよう。流域スケールでは i), ii) のいずれもが明らかとなることは通常ほとんどないため、モデリングとフィールド調査を組み合わせた相互反復的な検討が不可欠となる。そこでは、任意の複数の化学種及びそれらの組み合わせに対し、様々な生物化学的反応を取り扱うことができる流域解析技術が求められるが、上述した問題点のいずれかが障壁となる（表1）。

そこで本研究では、流域スケールにおける窒素負荷の空間配置と時間的変遷、硝化・脱窒反応の速度論及び反応機構の両者の取扱いを地上・地下の流れの状態変化と共に解析する流域評価手法の開発を目的とする。具体的には、上述の問題点

表1 窒素移動過程を対象としたモデル化・解析に関する先行研究
Table 1 Existing studies on modeling of nitrogen fate and transport processes.

先行研究	次元	対象領域	地上・地下 連成 ^{a) b)}	窒素化合物の 取り扱い	生物化学的 反応	モデル名
中村・取手 (2007)	鉛直1D	畑地、水田 土壌カラム	UC	NH_4^+ , NO_3^-	n/a ^{d)}	—
Jang et al. (2005)	水平2D	沖積扇状地 帯水層	UC	NH_4^+ , NO_3^-	n/a ^{d)}	MODFLOW MT3DMS
Rajmohan et al. (2001)	鉛直1D	水田 土壌カラム	UC	NO_3^-	n/a ^{d)}	HYDRUS
安間ほか (2006)	1D, 準3D	東京湾流入 河川流域	UC	T-N	n/a ^{d)}	—
辻倉ほか (2003)	1D, 準3D	霞ヶ浦流域	UC	T-N	n/a ^{d)}	—
リーほか (2011)	1D, 準3D	恋瀬川流域	UC	溶存態N	n/a ^{d)}	WEP
久保田ほか (2006)	3D	恋瀬川流域	FC	NH_4^+ , NO_3^-	n/a ^{d)}	GETFLOWS
Mori et al. (2008)	3D	霞ヶ浦流域	FC	NH_4^+ , NO_3^-	n/a ^{d)}	GETFLOWS
Zarnetske et al. (2012)	水平1D	河岸沿いHZ ^{c)} DriftCreek, US	UC	NH_4^+ , NO_3^-	Monod ^{e)}	—
Lee et al. (2006)	水平2D	西オーストラリア 帯水層	UC	NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , N_2	Monod ^{e)}	MODFLOW RT3D
Berlin et al. (2014)	鉛直1D	土壌	UC	NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , N_2	Monod ^{e)}	—
森ほか (2016, 本研究)	3D	佐田川扇状地 熊本地域 都城盆地	FC	NH_4^+ , NO_3^-	Monod ^{e)}	GETFLOWS

a) Furman(2008)の分類による; b) 連成しない(Uncoupled, UC); 完全な連成(Fully Coupled, FC); c) 可床周辺の地下水と河川水との交換が顕著な領域(Hyporheic Zone, HZ); d) 考慮なし(n/a); e) Multiple Monod kinetics (Monod, 1949)による

①, ②及び③に対して, それぞれ地上・地下連成モデル, 生物化学的反応モデル, 流速場と濃度場の分離計算 (演算子分離法) 及び並列計算, などの複数の解決策を組み合わせた新たな解析手法の開発を行った。本論文では, 上記 i), ii) に関する特徴が異なる複数の実流域へ適用したケーススタディを通じて, 長期にわたる観測データの再現性と開発手法の適用可能性を検証した結果を報告する。

2. 流域モデリングの数学的定式化

2.1 対象系概念

地上, 地下を一体化した流域スケールの流体・反応性溶質の同時輸送系を対象とする。図1に対象系概念を示す。取り扱う流体システムは,

水, 空気, 水相中の単一または複数の溶存物質からなる多相多成分系流体とする。窒素負荷源は, 地上の人間活動に伴って生じる工場, 畑地, 水田, 畜産事業所などを由来とした点源負荷及び面源負荷として考慮する。気相中へ揮散した物質や熱量自体の移動現象については, ここでは扱わない。地上では, 気象条件, 地形, 土地利用, 水利用の時間・空間変化を考慮し, それらと関係する様々な陸面過程 (地表水流れ, 蒸発散, 地下水浸透・湧出など) を地下水流動と一体的に表現する。水利用は水道用水, 工業用水, 農業用水等の人間活動による河川水取水や地下水揚水等を考える。地下では, 地層間隙中を移動する水と溶存物質を考慮し, 反応・分解による物質変化, 分散拡散及び土壌・岩石への吸脱着等の様々な水理過程を地上と一体化して表現する。

図1 地上・地下を一体化した流域モデリングの概念

Fig. 1 Schematic representation of watershed modeling considering surface and subsurface coupling processes.

2.2 地上・地下連成系における流体・反応性溶質移行の支配方程式

等温状態における地上、地下の水・空気2相流れの支配方程式は単位時間、単位体積当たりの質量保存則を適用した次式により記述される。

$$-\nabla \cdot (\rho_p V_p) - \rho_p q_p = \frac{\partial(\rho_p \phi S_p)}{\partial t} \quad (p = \text{water, air}) \quad (1)$$

左辺第1項の流動項は、地上、地下流体のそれぞれに対してマニング則、一般化ダルシー則を適用して次のように使い分けられる (Tosaka et al., 2000)。

地上：

$$V_w = -\frac{R^{2/3}}{n_l} \sqrt{\left| \frac{\partial h}{\partial l} + \frac{\partial Z}{\partial l} \right|} \text{sgn}\left(\frac{\partial h}{\partial l} + \frac{\partial Z}{\partial l}\right) \quad (l = x, y) \quad (2)$$

$$V_a = -\frac{K k_{r,a}}{\mu_a} \nabla(P_a + \rho_a g Z) \quad (3)$$

地下：

$$V_p = -\frac{K k_{r,p}}{\mu_p} \nabla(P_p + \rho_p g Z) \quad (p = \text{water, air}) \quad (4)$$

ここに、 V_p は流速 (m/s)、 K は絶対浸透率 (m^2)、 $k_{r,p}$ は相対浸透率 (-)、 S_p は飽和度 (-)、 μ_p は粘性係数 ($\text{Pa} \cdot \text{s}$)、 ρ_p は流体密度 (kg/m^3)、 q_p は生産・圧入速度 ($\text{m}^3/\text{m}^3/\text{s}$)、 P_p は流体圧力 (Pa)、 R は径深 (m)、 h は地上の水深 (m)、 Z は基準面高さ (m)、 n_l はマニングの粗度係数 ($\text{m}^{-1/3}\text{s}$)、 g は重力加速度 (m/s^2)、 ϕ は有効間隙率 (-)、 p は流体相を表す添字 ($w = \text{water}$, $a = \text{air}$)、である。圧縮性による流体密度の変化は、大きな圧力範囲とならない等温状態で汚染物質が含まれていない水、空気を考えると、水の場合は $\rho_w = \rho_{w,s}[1 + c_F(P - P_S)]$ 、空気の場合は $\rho_a = \rho_{a,s}P/P_S$ により近似できる。ここに、 c_F は水の圧縮率 (Pa^{-1})、 $\rho_{p,s}$ は標準状態における流体密度 (kg/m^3) である。流体圧による間隙の変化は、弾性域内の微小変形を仮定した間隙率変化 $\phi = \phi_0[1 + c_R(P - P_S)]$ により考慮する。ここに、 ϕ_0 は標準圧力 P_S での間隙率 (-)、 c_R は間隙の圧縮率 (Pa^{-1}) である。 P は間隙圧 (Pa) を表すが、水相、気相または両相を平均化した圧

力等が考えられ、厳密な間隙圧の評価は必ずしも容易でない。ここでは単純に不飽和域では気相圧力、飽和域では水相圧力を用いる。また、地層間隙の圧縮率は砂や圧密粘土を除くと一般に小さく (例えば、地盤工学会, 1982; 登坂, 2006)、大きな圧力範囲とならない本検討では地層毎の間隙率変化の違いは顕著とならない。そのため、後述の実流域を対象としたケーススタディでは、 c_R は地層の違いによらず $10^{-7}(\text{kPa}^{-1})$ を仮定した。以上に述べた流体と間隙の圧縮率によって、一般的な浸透流解析で用いられる比貯留係数と等価な取扱いがなされ (登坂ほか, 2015)、地層のもつ貯留性が直接的に評価される。地上の空気相の流動は、十分に大きい浸透率を与えることにより、地表水の運動を阻害しないものと仮定する。このような取扱いは、地上と地下の両者を水、空気2相流動として同形の支配方程式によって定式化することができるため、それぞれを分離せず一体的に離散化することができ、数値的安定性の良好な完全陰解法を適用する上でも都合の良いものである。これらの地上、地下連成現象の詳しい取り扱いについては Tosaka et al. (2000)、登坂 (2006) を参照されたい。なお、地上の空気の運動を詳しく知りたい場合等には、厳密な運動量保存式 (Navier-Stokes 方程式) と質量保存式の両者を同時に解く必要がある。

上記の地上・地下連成系における物質移動過程は、流体相間の移動や分解・反応等による生成・消滅を付加した多成分系の拡張移流分散モデルとして一般化される。いま、対象物質が水相中のみを移動し、その物質濃度は十分に低く流体物性へ影響を及ぼさないものと仮定すると、物質成分の単位体積当たりの質量収支式は次のように記述される。

$$-\nabla \cdot (V_w C_{w,i}) + \nabla \cdot (D_{w,i} \nabla C_{w,i}) - q_w C_{w,i} - \sum_{ir=1}^{NC} m_{w,ir \rightarrow i} + \sum_{ir=1}^{NC} m_{w,i \rightarrow ir} + m_{w \rightarrow s,i} = \frac{\partial}{\partial t} (\phi S_w C_{w,i}) \quad (5)$$

ここに、 V_w は水相のダルシー流速 (m/s)、 $C_{w,i}$ は水相中の物質成分 i の濃度 (kg/m^3)、 $D_{w,i}$ は水相中の物質成分 i の乱流拡散係数 (地上の場合) または水力学的分散係数 (地下の場合) (m^2/s)、

$m_{w \rightarrow s, i}$ は水相中の物質成分の固相への吸着速度 ($\text{kg}/\text{m}^3/\text{s}$), $m_{w, j1 \rightarrow j2}$ は水相中の物質成分 $j1$ が $j2$ に変化する際の生成・消滅速度 ($\text{kg}/\text{m}^3/\text{s}$), NC は水相中の物質成分の数を表す。上式の左辺第1項は移流項, 第2項は拡散分散項, 第3項は降水や取排水等に伴う物質成分の生成消滅項, 第4項は他の物質成分の分解・反応などによって加わる生成項, 第5項は他の物質成分へ変化することによる消滅項, 第6項は水相から固相への相間移動項 (吸着項), である。右辺は物質量の時間変化項である。生成消滅項の具体的記述は, 対象とする物質成分に応じて異なるものとなる。

本研究では, 対象物質成分として窒素化合物を取り上げる。次節では, 流域スケールの窒素移動過程の異なる取扱いについて述べる。

2.3 反応性窒素移動過程のモデル化

窒素負荷源の最も基本的な与え方は原単位を用いるものであり, 単位時間当たりに環境中へ排出される窒素量を負荷条件とするものである。原単位は, 水道用水, 工業用水及び農業用水等の分類に対して, 地域の特徴が反映された排出源項目に対して国や自治体等で策定されているもの (例えば, 国土交通省, 2015; 熊本市, 2010) を利用することができる。非特定汚染源 (面源) については, 市街地, 農地, 森林等の土地利用区分に関連

付けられて原単位が評価される。これらは, 降水, 施肥, 地下浸透, 反応・分解, 作物吸収等の地上における様々な物理化学過程の影響を流出率や流達率等を仮定して見込まれた数値となっていることもある。原単位は全窒素のような総量として与えられ, 多くは窒素化合物の区別は与えられていない。窒素負荷源をモデル化するには, 原単位の算定に考慮された物理化学的過程を明らかにし, 負荷量を与える場 (例えば, 地上の水域, 表層土壌, 飽和帯の地下水面等) との整合性に十分な留意を払う必要がある。

窒素移動過程に対しては, 対象物質の化学形態の違いとも関連して, 移流分散, 拡散, 反応, 分解, 吸着等を取り入れた様々なモデル化がなされている。ここでは, 上述した支配方程式中の生成・消滅項へ異なる考え方を適用した三つの解析手法を考える (表2)。以下に, 各手法の具体的な取扱いについて述べる。

2.3.1 正味の窒素負荷量を用いた溶質移行解析 (手法1)

本手法は, 地下へ浸透する正味の窒素負荷量をフラックスとして地表面へ与えて, 流域内の溶質移行挙動を解析するものである。正味の窒素負荷量は, 施肥, 作物吸収, 窒素固定などの実際の営農形態と考慮した時間・空間変動データとして予め定量化する必要があるが, 土地利用が不均一で

表2 流域における物質負荷及び動態の取り扱い

Table 2 Different modeling approaches of contaminant loads, fate and transport behavior in watershed.

	正味の窒素負荷量を用いた溶質移行解析 (手法1)	反応性溶質移行解析	
		窒素化合物別の負荷量を考慮(手法2)	酸化還元場の変動を考慮(手法3)
①対象物質	単成分	多成分	同左
②負荷条件	物質フラックス	物質成分毎のフラックス	同左
特定汚染源(点源)	排出源毎の原単位	同左	同左
非特定汚染源(面源)	正味の窒素負荷量	降水、施肥、畜産等の窒素負荷量	同左
③化学形態の変化	考慮しない	考慮する	同左
④地下微生物相	考慮しない	考慮しない	考慮する
⑤反応・分解の与え方	考慮しない	陽的	陰的

涵養域、湧出域が複雑に分布する場合等にはその個々の評価は容易ではない。ここでは、地形起伏、土地利用が一樣で営農形態及び流域内の生物化学的作用が比較的明らかな地域への適用を想定する。

2.3.2 窒素化合物別の負荷量を用いた反応性溶質移行解析 (手法2)

地表面から過剰に投与された化学肥料や有機態窒素に含まれる窒素化合物は、土壌中の好氣的・嫌氣的条件に応じて化学形態が変化する。これらの酸化還元反応は、流域における地表水及び地下水による窒素移動と共に生じるものである。河川水、湖沼や地下水に流入する窒素量は、それらの複合的過程の帰結として決まるものである。すなわち、同じ窒素負荷量に対しても、流域内の場所や時期によっては水移動や生物化学的環境の違いのため、例えば地下への正味の負荷量が異なることがある。本手法では、このような物質成分間の反応機構は、予め時間、空間と関連付けて与えられる反応速度式及び速度定数に従うものとする。

水相中を移動する窒素化合物として NH_4^+ 及び NO_3^- の2成分を考え、硝化、脱窒、無機化、作物吸収、吸脱着による物質の生成・消滅項を考慮して (3) 式を書き下すと、それぞれの支配方程式は次のように記述される。ここでは、土壌中に蓄積する NO_2^- は考えない (中村・取手, 2007)。

$$\begin{aligned} & -\nabla \cdot (V_w C_{w,\text{NH}_4}) + \nabla \cdot (D_{w,\text{NH}_4} \nabla C_{w,\text{NH}_4}) - q_w C_{w,\text{NH}_4} \\ & + m_{\text{NH}_4}^{\text{Nit}} - m_{\text{NH}_4}^{\text{Min}} + m_{\text{NH}_4}^{\text{Up}} + m_{\text{NH}_4}^{\text{Ads}} = \frac{\partial}{\partial t} (\phi S_w C_{w,\text{NH}_4}) \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} & -\nabla \cdot (V_w C_{w,\text{NO}_3}) + \nabla \cdot (D_{w,\text{NO}_3} \nabla C_{w,\text{NO}_3}) - q_w C_{w,\text{NO}_3} \\ & + m_{\text{NO}_3}^{\text{Nit}} - m_{\text{NO}_3}^{\text{Denit}} + m_{\text{NO}_3}^{\text{Up}} + m_{\text{NO}_3}^{\text{Ads}} = \frac{\partial}{\partial t} (\phi S_w C_{w,\text{NO}_3}) \end{aligned} \quad (7)$$

ここに、 m_i^{Nit} ($i = \text{NH}_4, \text{NO}_3$) は硝化による NH_4^+ 、 NO_3^- の生成・消滅量 ($\text{kg}/\text{m}^3/\text{s}$)、 $m_{\text{NO}_3}^{\text{Denit}}$ は脱窒による NO_3^- の消滅量 ($\text{kg}/\text{m}^3/\text{s}$)、 $m_{\text{NH}_4}^{\text{Min}}$ は無機化による NH_4^+ の生成量 ($\text{kg}/\text{m}^3/\text{s}$)、 m_i^{Up} は作物吸収等による NH_4^+ 、 NO_3^- の消滅量 ($\text{kg}/\text{m}^3/\text{s}$)、 m_i^{Ads} は吸脱着による NH_4^+ 、 NO_3^- の

生成・消滅量 ($\text{kg}/\text{m}^3/\text{s}$) である。各変数の添字 w は水相中の諸量であることを示す。添字 i は窒素化合物の物質成分 ($i = \text{NH}_4^+, \text{NO}_3^-$) を表す識別子である。

硝化と脱窒は、それぞれの反応速度を k_{Nit} 、 k_{Denit} として、次に示す一次反応則に従うものとする。

$$m_{\text{NH}_4}^{\text{Nit}} = k_{\text{Nit}} \phi S_w C_{w,\text{NH}_4} \quad (8)$$

$$m_{\text{NO}_3}^{\text{Nit}} = r_{\text{NO}_3/\text{NH}_4} m_{\text{NH}_4}^{\text{Nit}} \quad (9)$$

$$m_{\text{NO}_3}^{\text{Denit}} = k_{\text{Denit}} \phi S_w C_{w,\text{NO}_3} \quad (10)$$

ここに、 $r_{\text{NO}_3/\text{NH}_4}$ は NO_3^- 、 NH_4^+ のモル質量 M_i (kg/mol) を用いて $M_{\text{NO}_3}/M_{\text{NH}_4}$ であらわされる。

有機態窒素の無機化は、アレニウスの式に基づく基準温度での無機化速度 k_{Min} を様々な温度状態へ拡張した次の一次反応則で表される (杉浦ほか, 1986)。

$$m_{\text{NH}_4}^{\text{Min}} = \frac{d}{dt} [N_0 [1 - \exp(-k_{\text{Min}} T_{eq})] + b] \quad (11)$$

$$T_{eq} = \int_0^t \exp \left[\frac{E_a (T_s - T_{ref})}{RT_s T_{ref}} \right] dt \quad (12)$$

ここに、 N_0 は初期の可分解性有機窒素量 (kg/m^3)、 k_{Min} は無機化速度 (d^{-1})、 b は初期の無機態窒素量 (kg/m^3)、 T_{eq} は基準温度換算時の見かけの経過時間 (d)、 E_a は見かけの活性化エネルギー (cal/mol)、 T_s は土壌温度 (K)、 T_{ref} は基準温度 (K)、 R は気体定数 ($\text{cal}/\text{K}/\text{mol}$) である。このうちのパラメータ N_0 、 k_{Min} 、 E_a については、我が国の様々な水田、畑土壌及び有機質資材に関する無機化特性値として利用性の高いデータ集がまとめられている (古江・上沢, 2001)。

作物吸収は、年平均値や時間変化値を予め仮定して、これを地表面下の根圏相当の深度に与える0次モデルとして扱う。窒素濃度等に制限される作物の生育や残渣の還元等を考慮した作物成長モデル (例えば、Verkroost and Wassen, 2005; Nendel et al., 2011) との連成については、ここでは扱わない。吸脱着の取り扱い、実験的・経験的な様々な定式化 (例えば、Limousin et al., 2007) を適用することができる。

2.3.3 酸化還元変動と反応性溶質移行の結合解析 (手法3)

本手法は、酸化還元反応に必要な基質濃度と地下微生物相の作用を考慮する。図2に流域に存在する主な窒素化合物と反応過程の概念を示す。ここでは、対象とする窒素化合物に加えて、DOやDOC (Dissolved Organic Carbon) のような微生物活性に関与する溶存物質の生成・移動現象についても同時に考慮する。手法2との違いは、硝化や脱窒等の反応過程がその場所の微生物活性そのものによって律速される点である。この微生物活性は流域内の時間、場所によって異なる基質濃度に応じて評価され、どのような場所で還元状態となり脱窒が顕著となるか等の推定を可能とする。

流域内の酸化還元場の形成と硝化・脱窒に関する反応機構は多数あげられるが、Zarnetske et al. (2012) は、以下に示す (I) 好気呼吸 (Aerobic respiration), (II) 硝化 (Nitrification), (III) 脱窒 (Denitrification), (IV) 微生物による NH_4^+ 摂

取 (Microbial uptake) の組み合わせとして考えている。

ここで対象とする物質系は、水相中の O_2 ,

図2 窒素化合物と反応過程の概念

Fig. 2 Conceptual model of reactive transport processes of nitrogen compounds.

DOC, NH_4^+ , NO_3^- の4成分である。硝化と脱窒は、酸素消費を介して非競争的な関係で反応が進行する。前記のとおり、 NH_4^+ から NO_2^- への酸化過程は考えない。有機炭素はDOCとして一般化して扱い、いずれも、微生物分解に利用できる易分解性有機炭素 (Labile DOC) として流域内に存在するものと仮定する。

(15) 式に示した有機物を電子供与体とする従属栄養型の脱窒の他には、Fe (II) や CH_4 等の無機物を電子供与体とする独立栄養型の脱窒が存在する。さらに、溶液組成を完全に記述するには、他に多数の化学種を含めた様々な地球化学的反応 (例えば、岩石・水相互作用、二次鉱物の生成、再溶解など) を熱力学的関係と共に考慮する必要がある。一方で、(12) ～ (15) 式に示した硝化、脱窒を制限する支配的な反応過程のみに着目することは、計算量の増加を避け、ロバストな数値解を得る観点からも重要である。流域内の環境によってはその支配的な反応自体も異なることも考えられ、試行錯誤が必要となることも少なくない。ここでは、任意の複数の化学種と反応系の組み合わせをモデル化できる汎用的手法を数値シミュレータに組み込み、その試行的な適用例の1つとして上述した支配化学種と反応系を仮定した Zarnetske et al. (2012) の条件に基づくこととする。

以上の系を地上、地下における流体流動と反応性溶質移行の結合系として定式化する。いま、水相中を移動する DOC, O_2 , NH_4^+ , NO_3^- の4成分を考えると、系全体の質量保存式は次のように記述される。

$$\begin{aligned} & -\nabla \cdot (V_w C_{w,\text{DOC}}) + \nabla \cdot (D_{w,\text{DOC}} \nabla C_{w,\text{DOC}}) - q_w C_{w,\text{DOC}} \\ & + m_{\text{DOC}}^{\text{Ads}} + m_{\text{DOC}}^{\text{Mup}} + m_{\text{DOC}}^{\text{AR}} + m_{\text{DOC}}^{\text{Denit}} = \frac{\partial}{\partial t} (\phi S_w C_{w,\text{DOC}}) \end{aligned} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} & -\nabla \cdot (V_w C_{w,\text{O}_2}) + \nabla \cdot (D_{w,\text{O}_2} \nabla C_{w,\text{O}_2}) - q_w C_{w,\text{O}_2} \\ & + m_{\text{O}_2}^{\text{Dis}} + m_{\text{O}_2}^{\text{AR}} + m_{\text{O}_2}^{\text{Nit}} = \frac{\partial}{\partial t} (\phi S_w C_{w,\text{O}_2}) \end{aligned} \quad (18)$$

$$\begin{aligned} & -\nabla \cdot (V_w C_{w,\text{NH}_4}) + \nabla \cdot (D_{w,\text{NH}_4} \nabla C_{w,\text{NH}_4}) - q_w C_{w,\text{NH}_4} + m_{\text{NH}_4}^{\text{Ads}} \\ & + m_{\text{NH}_4}^{\text{Up}} - m_{\text{NH}_4}^{\text{Min}} + m_{\text{NH}_4}^{\text{Mup}} + m_{\text{NH}_4}^{\text{Nit}} = \frac{\partial}{\partial t} (\phi S_w C_{w,\text{NH}_4}) \end{aligned} \quad (19)$$

$$\begin{aligned} & -\nabla \cdot (V_w C_{w,\text{NO}_3}) + \nabla \cdot (D_{w,\text{NO}_3} \nabla C_{w,\text{NO}_3}) - q_w C_{w,\text{NO}_3} \\ & + m_{\text{NO}_3}^{\text{Ads}} + m_{\text{NO}_3}^{\text{Up}} + m_{\text{NO}_3}^{\text{Denit}} + m_{\text{NO}_3}^{\text{Nit}} = \frac{\partial}{\partial t} (\phi S_w C_{w,\text{NO}_3}) \end{aligned} \quad (20)$$

ここに、 $m_{\text{O}_2}^{\text{Dis}}$ は酸素の溶解速度 ($\text{kg/m}^3/\text{s}$)、 m_i^{AR} は好氣的呼吸による消滅速度 ($\text{kg/m}^3/\text{s}$)、 m_i^{Nit} は硝化による生成・消滅速度 ($\text{kg/m}^3/\text{s}$)、 m_i^{Up} は作物吸収による消滅速度 ($\text{kg/m}^3/\text{s}$)、 m_i^{Mup} は微生物吸収による消滅速度 ($\text{kg/m}^3/\text{s}$)、 m_i^{Denit} は脱窒による消滅速度 ($\text{kg/m}^3/\text{s}$)、 $m_{\text{NH}_4}^{\text{Min}}$ は無機化によるアンモニア態窒素の生成速度 ($\text{kg/m}^3/\text{s}$)、 m_i^{Ads} は吸脱着による生成・消滅速度 ($\text{kg/m}^3/\text{s}$)、である。各変数の添字 w は水相中の諸量、 i は物質成分 ($i = \text{DOC}, \text{O}_2, \text{NH}_4^+, \text{NO}_3^-$) を表す識別子である。

地下微生物相による物質成分の生成・消滅速度の評価には、多成分基質に対する Monod の速度モデル (Monod, 1949) を適用する。上述の支配方程式系に微生物自体の増殖・死滅を記述する連立微分方程式を加えて解くことに困難はないが、後述する適用事例では基礎的なデータが限られていることもあり直接は考えない。

表3に微生物反応による物質成分毎の速度式を示す。(21) ～ (32) 式中の、 μ_i は最大反応速度 (s^{-1})、 y_i は反応の寄与を表す係数 (-)、 X_i は微生物反応 i に関与するバイオマス濃度 (kg/m^3)、 K_i は基質飽和定数 (kg/m^3)、 K_{Inhibit} は酸素阻害係数 (kg/m^3)、 ΔG_{AR}^0 、 ΔG_{Nit}^0 は好気呼吸と硝化の自由エネルギー (kJ/mol) である。

微生物の維持・増殖に必要な基質間の競争関係は、反応の熱力学に基づく自由エネルギーを用いて記述する。すなわち、好氣的呼吸と硝化の競争関係にある O_2 消費は、(23) 式及び (28) 式に示すように両者の自由エネルギーの和に対する当該反応の自由エネルギーの比率により按分する。微生物による摂取と硝化における NH_4^+ 消費についても同様に考える。硝化、脱窒反応に対する O_2 消費は非競争的であり、熱力学的には硝化

表3 地下微生物相による物質成分の反応速度式
Table 3 Kinetic rate expressions of biogeochemical reactions.

DOC		
好気呼吸:	$m_{DOC}^{AR} = \mu_{O_2} \gamma_{O_2} \phi S_w X_{AR} \left(\frac{C_{w,DOC}}{K_{DOC} + C_{w,DOC}} \right) \left(\frac{C_{w,O_2}}{K_{O_2} + C_{w,O_2}} \right)$	(21)
NH ₄ ⁺ 摂取:	$m_{DOC}^{Mup} = \mu_{NH_4} (1 - \gamma_{NH_4}) \phi S_w X_{Up} \left(\frac{C_{w,NH_4}}{K_{NH_4} + C_{w,NH_4}} \right) \left(\frac{C_{w,DOC}}{K_{DOC} + C_{w,DOC}} \right)$	(22)
	$\gamma_{NH_4} = \Delta G_{Nit}^0 / (\Delta G_{Nit}^0 + \Delta G_{AR}^0)$	(23)
脱窒:	$m_{DOC}^{Denit} = \mu_{NO_3} \phi S_w X_{Denit} I \left(\frac{C_{w,DOC}}{K_{DOC} + C_{w,DOC}} \right) \left(\frac{C_{w,NO_3}}{K_{NO_3} + C_{w,NO_3}} \right)$	(24)
	$I = K_{Inhibit} / (K_{Inhibit} + C_{w,O_2})$	(25)
O ₂		
好気呼吸:	$m_{O_2}^{AR} = \alpha_{O_2} \mu_{O_2} \gamma_{O_2} \phi S_w X_{AR} \left(\frac{C_{w,DOC}}{K_{DOC} + C_{w,DOC}} \right) \left(\frac{C_{w,O_2}}{K_{O_2} + C_{w,O_2}} \right)$	(26)
硝化:	$m_{O_2}^{Nit} = \mu_{O_2} (1 - \gamma_{O_2}) \phi S_w X_{Nit} \left(\frac{C_{w,NH_4}}{K_{NH_4} + C_{w,NH_4}} \right) \left(\frac{C_{w,O_2}}{K_{O_2} + C_{w,O_2}} \right)$	(27)
	$\gamma_{O_2} = \Delta G_{AR}^0 / (\Delta G_{AR}^0 + \Delta G_{Nit}^0)$	(28)
NH ₄ ⁺		
NH ₄ ⁺ 摂取:	$m_{NH_4}^{Mup} = \alpha_{NH_4} \mu_{NH_4} (1 - \gamma_{NH_4}) \phi S_w X_{Up} \left(\frac{C_{w,NH_4}}{K_{NH_4} + C_{w,NH_4}} \right) \left(\frac{C_{w,DOC}}{K_{DOC} + C_{w,DOC}} \right)$	(29)
硝化:	$m_{NH_4}^{Nit} = \mu_{NH_4} \gamma_{NH_4} \phi S_w X_{Nit} \left(\frac{C_{w,NH_4}}{K_{NH_4} + C_{w,NH_4}} \right) \left(\frac{C_{w,O_2}}{K_{O_2} + C_{w,O_2}} \right)$	(30)
NO ₃ ⁻		
硝化:	$m_{NO_3}^{Nit} = -r_{NO_3/NH_4} m_{NH_4}^{Nit}$	(31)
脱窒:	$m_{NO_3}^{Denit} = \alpha_{NO_3} \mu_{NO_3} \phi S_w X_{Denit} I \left(\frac{C_{w,DOC}}{K_{DOC} + C_{w,DOC}} \right) \left(\frac{C_{w,NO_3}}{K_{NO_3} + C_{w,NO_3}} \right)$	(32)

の O₂ 要求が優勢となる。O₂ 濃度は脱窒の阻害要因として (25) 式に示した 0～1 の間の数値として考慮する。(26) 式中の α_{O_2} は、反応進行時の酸素消費量が微生物個体の増殖に消費された DOC 吸収量に比例すると仮定した比例定数であり、Molz et al. (1986) による酸素消費係数 (Oxygen use coefficient) に相当する。(29), (32) 式中の α_{NH_4} 及び α_{NO_3} も同様の考え方に基づく比例定数である。これらは、物質量、酸化還元反応の供与・受容電子及び微生物代謝エネルギーの保存則を組み合わせた化学量論に基づいて求める必要があるが、他の様々な反応系が関与する流域地層内を厳密に記述することは容易でない。ここでは、Zarnetske et al. (2012) の検討と同様に、基質の消費量は DOC 吸収量と同一 (すなわち、比例定数が 1.0) と仮定し、解析結果の妥当性に依じて

今後の見直しを行うものとする。

2.4 数値シミュレータの開発

以上に述べた支配方程式を空間的に積分型有限差分法、時間的に完全陰解法により離散化し、大規模問題へ適用可能な並列マトリクスソルバーを用いて数値解を得る。近年、そのようなマトリクスソルバーには多数のものが開発され、研究や実務に利用されている (例えば、Dong and Li, 2009)。ここでは、対象を複数の部分領域に分割し、隣接領域の境界 (袖領域) を共有する領域分割法 (例えば、Toselli and Widlund, 2005) を用いた。部分領域ごとの境界値問題は、ここでは並列化を行わない通常の計算でも使われる前処理付き共役残差法により解く。なお、流速場と濃度場の相互影響が生じない希薄溶液系では、演算子分

離法を適用してそれぞれを逐次的に求めることができる。具体的には、時間発展させる個々の計算ステップにおいて、(1)～(4)式より水相の流速成分を求め、それを用いて(5)式の移流分散方程式を解く。流速場の計算を常に行う必要がなくなるため、計算量の低減と効率化が図れる。これは、質量保存式中の生成・消滅項として記述可能な任意かつ複数の物質間の反応機構に対して適用することができる。

これらの取扱いを地表水・地下水連成解析を可能とする汎用地圏流体シミュレータ GETFLOWS (Tosaka et al., 2000) へ組み込み、任意の化学種及びそれらの組み合わせに対し、様々な生物化学的反応を取り扱うことができる流体・反応性溶質の同時輸送解析ツールとして拡張した。土砂等の粒子状物質と共に移動する反応性溶質の取扱いについては Mori et al. (2015) に詳しい記載があるので参照されたい。開発された数値シミュレータは、多数のケースの厳密解及び実験結果等との比較による基本動作及び性能を確認し、いずれも適切な数値解が得られることが確認されている (登坂ほか, 2015; Kobayashi et al., 2014)。

3. 実流域を対象としたケーススタディ

上述した窒素移動過程の異なるモデリング手法に着目し、福岡県佐田川扇状地 (朝倉市)、熊本地域、宮崎県都城盆地の実流域を対象としたケーススタディを実施した。九州地方のこれらの研究フィールドは、対象とする空間・時間スケール、地形地質の多様性、土地利用や窒素負荷の経年変化を含めた場の不均質性やそこで生じる物理化学過程等の違いに特徴をもつ。佐田川扇状地では、地下水流動が単調で脱窒の影響も少ないことが分かっているため、窒素化合物の形態変化を考慮しない手法1を適用することにより、河川流量、地下水位及び NO_3^- 濃度の経年変化を良好に再現できることが確認されている (嶋田ほか, 2015)。ここでは、熊本地域、都城盆地について、前章で述べた窒素移動過程の異なるモデリング手法2, 3をそれぞれの地域の特徴を踏まえて適用したケーススタディについて述べ、流域窒素動態の再現可能性を検討した。なお、各地域に関する詳細

は本特集号他に詳しく述べられている (嶋田ほか, 2015; 松永ほか, 2015a; 松永ほか, 2015b; Hosono et al., 2013; 細野ほか, 2015)。

3.1 熊本地域

3.1.1 熊本地域モデルの概要

白川、緑川、菊池川の3流域をカバーする熊本地域 (約2800km²) の3次元流域モデルを構築した。本モデルは、国土交通省熊本河川国道事務所が開発した水循環モデル (濱里ほか, 2009; 菊池ほか, 2012) をベースに、流域内の様々な物質動態を取り扱える流域モデルとして改良を加えたものである。これまでに、流域内で実測された多地点の河川流量、地下水位 (全水頭) に加え、 $\delta^{18}\text{O}$ 、 ^3H 等のトレーサ濃度やそれらから推定される地下水年代、涵養量を矛盾なく再現するよう3次元地質構造モデルの改良と更新を重ね、開発モデルの再現性が検証されてきている (Ichiyang et al., 2012; Shimada et al., 2012)。このような、河川流量、全水頭、濃度などの多項目の観測データと流域モデルの解析結果を矛盾なく一致させようとするのを、ここでは同時マッチングまたは単にマッチングと呼ぶ。この同時マッチングは、水量と水質に関する観測情報から帯水層のもつ透水性及び貯留性を同定することにほかならない。このことは全水頭のみでのマッチングでは困難であった物質収支 (フラックスの評価) の精度向上が期待できるものである (Sanford, 2011)。

図3に熊本地域モデルの鳥瞰図を示す。上述した改良を経て確定された各地質区分の水利物性値を表4に示す。このモデルを用いて、地表面を出発点とした粒子追跡解析を行った (図4)。流動経路の色分けは、粒子通過地点の地質を表す。白川中流域～下流域をみると、地表面から涵養した地下水が Aso-1～3 火砕流堆積物に達し、河川流域界を超えて湧水群へ向かう特徴的な地下水流動パターンが見られる。

3.1.2 窒素移動過程のモデル化と関連パラメータ

窒素負荷源データは、第2次熊本市硝酸性窒素削減計画 (熊本市, 2010) に示されている施肥及び家畜排せつ物による窒素発生量 (推定値) をもとに、農林業センサスから施肥基準および家畜

図3 熊本地域を対象とした3次元流域モデル：(a) 格子モデル鳥瞰図（地表面標高による色分け）、(b) 格子モデル長
 瞰図（地質区分による色分け）、(c) AA'断面の水理地質構造、(d) BB'断面の水理地質構造

Fig. 3 Three-dimensional watershed model for the Kumamoto region: Bird's-eye views of the 3D grid system colored
 with respect to (a) ground surface elevation and (b) hydrogeological facies, hydrogeological structure in depth
 sections (c) AA' and (d) BB'.

排せつ物発生量原単位を用いて総量を算定し、調査単位の面積で除して推計した面源負荷分布（1960～2005年、5年毎）を用いた。そのうちの1975年以降の10年毎の面源負荷分布を図5に示す。ここに、施肥は「水田」と「その他農用地」、家畜排せつ物は「その他農用地」の土地利用区分ごとに細分して与えた。生活系、事業系の窒素負荷は施肥、家畜排せつ物由来に対して少ないためここでは考慮しない。また、経年変化は土地利用データの作成された時期毎（1965, 1976, 1987, 1991, 1997）に更新する。なお、上記の原単位は、その詳しい算定方法や考慮された地表面過程の詳細が必ずしも明らかでない。ここでは、作物吸収は原単位の中に既に見込まれているものと仮

定し、現況再現解析の結果を踏まえて適宜見直しを与えてゆくこととした。水利用は、河川水取水（農業用水）と地下水揚水（水道用、工業用、農業用）を考慮した。地下水揚水は、熊本県井戸台帳データ、熊本地域地下水総合保全管理計画（熊本県ほか、2008）に基づき、年間取水量が10万 m^3 以上の井戸を対象として、全井戸の合計揚水量と熊本地域全体揚水量の比率を各井戸の揚水量に掛けた値を用いる。地下水揚水の季節的変動は考慮しない。気象条件は月変動データとし、解析対象期間は1970～2010年とした。2.3で述べた解析手法については、対象地域が広範囲にわたり、地形、土地利用が多様で不均一なため手法1の適用は困難である。ここでは、窒素化合物の形態変

表4 水理物性一覧 (熊本地域)

Table 4 List of hydraulic parameters (the Kumamoto region).

地層区分	透水係数(m/s)	有効間隙率(-) ^{d)}
表土層	5.0×10^{-5}	0.5
表土層(カルデラ域)	1.0×10^{-4}	0.5
沖積層及び段丘堆積物	5.0×10^{-4} (水平), 1.0×10^{-5} (垂直)	0.3
沖積層及び段丘堆積物(カルデラ域)	3.0×10^{-4}	0.3
金峰山火山麓堆積物	1.0×10^{-5}	0.3
有明粘土層	1.0×10^{-5}	0.3
Aso-4火砕流堆積物 ^{a)}	5.0×10^{-4}	0.2
Aso-4火砕流堆積物上面 ^{b)}	1.0×10^{-7}	— ^{c)}
花房層・布田層	1.0×10^{-9}	0.01
Aso-1～3火砕流堆積物上面 ^{b)}	1.0×10^{-8}	— ^{c)}
Aso-1～3火砕流堆積物 ^{a)}	5.0×10^{-3} - 1.0×10^{-7}	0.1 - 0.2
砥川溶岩	5.0×10^{-3}	0.2
先阿蘇火山岩類	5.0×10^{-3}	0.1
基盤岩類(風化部)	1.0×10^{-5}	0.3
基盤岩類(新鮮部)	1.0×10^{-8}	0.1

a) Aso-4火砕流堆積物(第一帯水層)、Aso-1～3火砕流堆積物(第二帯水層)

b) それぞれ、第一帯水層とその上位に分布する地層(沖積層)との境界面、第二帯水層とその上位に分布する地層(Aso-4火砕流堆積物、花房層、布田層)との境界面を表す。水量、水質に関する観測データと計算値とのマッチングから、火砕流堆積物内部の透水性に対して、上層部の粘土化等に伴って透水性が低下する不均質分布を推定した。低透水部の分布域や層厚の詳細は明らかでないため、上位地層との境界面に火砕流堆積物内部より低い透水係数を与えることでモデル化した。

c) 層厚のない境界面としてモデル化する有効間隙率の設定は不要である。

d) 間隙の圧縮率は地層区分によらず 10^{-7} (1/kPa)を仮定

化を考慮する手法2を適用した。上述の窒素負荷量は、施肥由来を NH_4^+ 、家畜排せつ物を有機態窒素と仮定した。硝化、脱窒速度及び地層内の移流分散パラメータは、文献値に基づき表5に示すとおり設定した。

以上の窒素負荷分布及び関連パラメータを初期試行値とし、 NO_3^- 濃度及び $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度の実測値と解析結果の比較を行いモデルの再現性を検討した。再現対象とする期間は1970年以降の約30年間とした。初期条件として用いる1970年時点の $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度分布については、十分に明らかになっていない。しかし、対象地域の $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度は1980年以降に増加傾向が顕著となり、それ以前は1 mg/Lよりも低い地点が多いことが報告されている(富家ほか, 2011)。地域によるばらつきもあると考えられるが、ここでは、1970時点における $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度を0と仮定して現況再現解析を実施した。

3.1.3 解析結果と考察

図6にAA', BB'断面に沿った観測地点における NO_3^- 濃度に関して、実測値を(a), (b)に、また各種条件で解析した結果を(c)～(h)に示す。(c), (d)図は上述した脱窒を考えない初

期試行値を適用した解析結果である。これによると、中流域から下流域(図中A3, A4及びB3)では、解析結果はそれぞれ20 mg/L (AA'断面)、10 mg/L (BB'断面)前後ではほぼ横ばいとなり、実測値に対してやや高い傾向となった。AA'断面の上流域(図中A1, A2)の解析結果は、実測値に対して明らかに低い傾向を示した。

Hosono et al. (2013)は、熊本地域における350以上の水試料分析データより、DOと NO_3^- の濃度は上流域より下流域で低下すること、また、それに伴って $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ が顕著に上昇することを指摘し、下流域で脱窒が起こっている可能性を示した。この範囲のDO濃度は2 mg/Lより低いとされている。前述のとおり、手法2による解析では、脱窒が生じる場所と反応速度を予め決めなければならない(2.3.2)。ここでは、上述のDO濃度が2 mg/Lより低い範囲で脱窒が進行すると仮定し、脱窒速度は文献値(中村・取手, 2007)より 0.12d^{-1} を用いた。(e), (f)図にその解析結果を示す。これにより、解析結果の改善が見られたが、 NO_3^- 濃度が0となる地点も現れ、脱窒量をやや過大に評価している可能性が残った。また、上流域の差異に対しては、地下水流動状況が実際

図4 平衡状態における3次元流動経路の平面投影図

Fig. 4 Orthogonal projection of the 3D streamlines of surface and subsurface coupled water flow in equilibrium state.

と異なる等の理由により希釈が過剰に効いているか、または窒素負荷そのものが少ない等の可能性が考えられる。しかし、前述した複数のトレーサ濃度とのマッチングにより見直された最新の地質構造モデルによっても、この再現状況は改善しなかった。このことから、窒素負荷の空間分布や

経年変化が実態と異なっている可能性が示唆される。そこで、AA'、BB'断面の上流部の窒素負荷源を調整し、マッチングの改善を試みた。ここでは、図5に示した北側の窒素負荷量を図中凡例の1つ上の階級へ変更するなどの調整を行った。(g)、(h)図は現時点の最新の地質構造モデル

図 5 熊本地域における時代別窒素負荷分布 ((a) 1975 年, (b) 1985 年, (c) 1995 年及び (d) 2005 年) の推定結果
Fig. 5 Estimated nitrogen load distribution in (a) 1975, (b) 1985, (c) 1995 and (d) 2005 within the Kumamoto region.

表 5 硝化・脱窒速度と溶質移行パラメータ

Table 5 Model parameters for nitrogen kinetics and transport processes.

パラメータ	記号	単位	値
硝化速度	k_{nit}	d^{-1}	0.24 ^{a)}
脱窒速度	k_{denit}	d^{-1}	0.00121 ^{b)} (0.12 ^{a)})
分配係数 (NH_4^+)	K_d	m^3/kg	5.0×10^{-4} ^{a)}
分子拡散係数 (NH_4^+)	D_{w,NH_4}	m^2/s	1.38×10^{-9} ^{c)}
分子拡散係数 (NO_3^-)	D_{w,NO_3}	m^2/s	1.23×10^{-9} ^{c)}
縦分散長	α_L	m	10
横分散長	α_T	m	1
分解速度定数	k_{Min}	d^{-1}	0.0189 ^{d)}
見かけの活性化エネルギー	E_a	cal/mol	1.86×10^4 ^{d)}
初期分解量	b	mgN/g	0 ^{e)}
基準温度	T_{ref}	deg C	25
気体定数	R	cal/K/mol	1.987

a) 中村・取手 (2007)

b) 観測値と計算値の比較結果に基づき調整した結果 (括弧内は初期試行値)

c) Okabe, et al. (1999)

d) 古江・上沢 (2001)

e) 乾燥土 100g あたり

ルに窒素負荷を見直した際の解析結果である。なお、前述の下流域での脱窒がやや強い傾向を改善するため、脱窒速度を 0.12d^{-1} から 0.0012d^{-1} へ変更した。自然環境における脱窒速度は土壌、還元条件、エネルギー源のほか温度やpHによっても影響を受ける (Bolt and Bruggenwert, 1976)。McCray et al. (2005) は、文献調査により得られ

た53の脱窒速度データを用いてその幅や頻度を分析した。上述の変更後の脱窒速度は McCray et al. (2005) の示す範囲の下限のオーダーに相当する。

以上の解析結果を用いて、熊本大学、熊本県、熊本市ほかで1994年以降に観測されたデータを再整理し、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度の長期的な経年変化に着目して比較を行った。比較結果の一部を図7に示す

図6 AA', BB' 断面における NO_3^- 濃度の観測値と計算値の比較：(a), (b) はそれぞれ AA' 断面及び BB' 断面における NO_3^- 濃度の観測値を表し、第一帯水層を○、第二帯水層を●で表示した。(c), (d) は脱窒を考慮しない初期モデルによるそれぞれ AA' 断面及び BB' 断面の解析結果、(e), (f) は各断面の下流域 (A4 及び B3) で脱窒を考慮した解析結果、(g), (h) は上流部の窒素負荷量、下流部の脱窒速度を調整した最新モデルによる各断面の解析結果を示す。

Fig. 6 Comparisons of simulated NO_3^- concentration with observation data along depth sections AA' and BB': the graphs labeled (a) and (b) show the observed NO_3^- concentration of the section AA' and BB', respectively. The observed concentrations are denoted by ○ (first aquifer) and ● (second aquifer). (c) and (d) show the simulated NO_3^- concentration in the each section using the initial model without denitrification. (e) and (f) show the simulated results using the revised model with denitrification in the lower reach (A4 and B3). (g) and (h) show the simulated results using the latest model which was tuned the N loading conditions and the rate of denitrification.

(出力地点は図4参照)。図中破線は上述の初期試行値による解析結果(図6(c)及び(d))、実線はパラメータ調整後の解析結果(図6(g)及び(h))である。これらの実測データは上述のマッチングに直接用いていないにもかかわらず、経年変化の傾向と整合する再現性が得られている。ただし、B2地点では、2000年以降に観測値と計算値の示す傾向が逆転し、観測値の増加傾向を再現できていない。また、ここに示していない地点を含め、観測値と計算値の差異が20 mg/L 前後となる地点も確認されており、空間不均一性に着目した再現性の改善は今後の課題である。

なお、手法2は窒素負荷条件や脱窒域を解析条件として予め評価のうえ与えなければならないが、言うまでもなく、それらを都合良く変えて観測値に合わせることは、現象の本質を見誤る。観測値と計算の差異は、まだ適切にモデル化に反映されていない何らかの現地状況を示唆するものであり、追加的な現地調査を組み合わせて丁寧に分析し、実態を客観的に同定するアプローチが不可

欠である。今後、窒素負荷源、脱窒域のモデル化をさらに調整してゆく必要がある(細野ほか, 2015)。

次節では、熊本地域よりも窒素負荷条件が比較的明らかな地下水盆に対して、手法2、3の違いに着目した適用性を検討する。

3.2 宮崎県都城盆地

都城盆地の集水域をカバーすると考えられる大淀川最上流域の約900 km²のモデルを構築した。都城盆地の水文水理的特徴及び構築モデルによる河川流量、地下水位等のマッチング結果については、本特集号の松永ほか(2015b)を参照されたい。ここでは、主に上述の手法2、3の解析結果の差異に着目して、提案手法の適用性について考察を与える。

図8に都城盆地モデルの概要を示す。盆地内の帯水層は火砕流堆積物の溶結部を難透水層として挟み第1帯水層(入戸火砕流非溶結部)と第2帯水層(都城層・末吉層)に分離されるが、その分

図7 地下水中 NO₃-N 濃度の観測値と計算値の比較: (a) ~ (d) の各グラフは図4中に示した異なる4地点 (a) A1, (b) B1, (c) A2, (d) B2 の結果を表す。計算値は、初期モデル(破線)と地質、窒素負荷、脱窒速度が見直された最新モデル(実線)の結果を示す。

Fig. 7 Comparisons of simulated time evolutions of NO₃-N concentration with observation data in subsurface aquifers: the graphs labeled (a), (b), (c) and (d) show the comparisons between observed and simulated results in the different four locations A1, B1, A2 and B2. These locations are marked in the Figure 4.

流域は偏在し単純ではない。ここに示した水理物性は、観測値と計算値のマッチングを通じて同定されたものである。入戸火砕流は非溶結部を多く含む軽石流堆積物（シラス）であり（木野・太田, 1977）、その透水係数分布には局所的な不均一性

が推定された。全域の透水係数は 5×10^{-5} m/s、観測井のある右岸側の一部のみは 10^{-4} m/sであった。都城層・末吉層は全域で透水異方性（水平方向 10^{-4} m/s、垂直方向 10^{-6} m/s）が推定され、同層の泥質層を伴う砂礫主体の透水構造が同定され

* 入戸火砕流の透水係数は全域で 5×10^{-5} m/s、上図(b)に示した観測井のある一部は 10^{-4} m/s

** 都城層・末吉層の透水係数は全域で透水異方性が推定され、水平方向 10^{-4} m/s、垂直方向 10^{-6} m/s、上図(b)に示した観測井のある一部は 10^{-3} m/s

*** 間隙の圧縮率は地層区分によらず 10^{-7} (1/kPa)を仮定

図8 都城盆地を対象とした3次元流域モデル：(a) 格子モデル鳥瞰図（地表面標高による色分け）、(b) 格子モデル鳥瞰図（地質区分による色分け）、(c) AA'断面の水理地質構造、(d) BB'断面の水理地質構造

Fig. 8 Three-dimensional watershed model for the Miyakonojo basin: Bird's-eye views of the 3D grid system colored with respect to (a) ground surface elevation and (b) hydrogeological facies, hydrogeological structure in depth sections (c) AA' and (d) BB'.

たとえられる。これらの透水係数は、いずれも既報値（宮崎県，1981；環境省，2004）の示す範囲と整合するものであった。対象地域の土地利用は、市街地、水田、森林等が現河道網の間に入り組んで分布し、畜産を含むその他農用地の占める割合が多い。

窒素負荷源は、宮崎県土壌肥料対策協議会資料や農林業センサス等の統計資料から地下への窒素浸透量を評価することができたため、これを土地利用に対応付けて与えた。

帯水層中の脱窒域の有無やその経年変化については、宮崎県、都城市、宮崎大学、熊本大学による水質測定データから徐々に明らかになりつつある。第1帯水層は、一部の局所的な地域を除いてDOが飽和状態に近い好気的環境にあり、脱窒は生じていないと考えられる。第2帯水層は、DO、ORPと NO_3^- 濃度の分析結果から部分的に脱窒が生じている可能性が指摘されている（松永ほか，2013；松永ほか，2015a；松永ほか，2015b）。

本解析では、まず脱窒域を陽的に与えない条件下で手法2に基づく再現解析が実施された。対象期間は1961～2012年である。1961年時点の濃度分布の詳細は明らかでないが、森茂ほか（2000）によれば、1975年時点の $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度に関して、都城盆地内の26の観測データのうち65%が1 mg/L以下であり、残りの35%も比較的低い濃度レベルにあることが報告されている。ここでは、1961年時点の初期濃度を0と仮定して現況再現解析を行った。

解析結果の再現性は、河川流量3地点、第1、第2帯水層の地下水位7地点の観測値と比較し、両者がほぼ整合することにより確認した。 NO_3^- 濃度については600地点以上の観測値を用いて、解析結果と比較した。次に、地下微生物相の作用と酸化還元域の形成を考慮する手法3を適用し、手法2の解析結果と比較することで、盆地内の脱窒域の推定が試みられた。手法3による再現解析は2つのステップからなる。まず、対象地域のDO、DOCのバックグラウンド濃度を適切な境界条件を与えて再現した（ステップ1）。ここでは、地表面からのDO、DOCの供給と地下地層から発生するDOCを境界条件として与えている。

このバックグラウンド濃度を初期条件として、地表面へ窒素負荷源を与えた再現解析が行われる（ステップ2）。微生物反応のモデル化に関するパラメータは試行的に表6に示すZarnetske et al. (2012) の設定値が用いられた。微生物官能基のバイオマスは微生物の増殖・死滅をモデル化して推定する必要があるが、ここでは全ての生物化学的反応で一律10kg/m³を仮定した。

図9に河川水及び帯水層中の NO_3^- 濃度の経年変化を両手法の解析結果と観測値を比較した。これより、河川、第1帯水層中の好気的条件下の NO_3^- 濃度は、手法間の違いは見られない。河川水中の濃度が実測値をほぼ再現できている点は、河川水を支える第1帯水層中の NO_3^- 濃度、河川水－地下水間の窒素交換現象が盆地内でおおよそ適切に再現されていることを示唆するものである。一方、第2帯水層中の NO_3^- 濃度をみると、手法2に対して手法3が脱窒によってわずかに低下する傾向が確認される。手法3の解析結果より、第2帯水層中の NO_3^- 濃度分布を図10に示した。この結果は、松永ほか（2015a）、松永ほか（2015b）による観測データ及び手法2を用いた解析結果とほぼ整合するものである。手法3の解析結果から、帯水層別の脱窒量分布を求めた結果、盆地内の脱窒域は第2帯水層内に形成され、第1帯水層にはほとんど分布しない傾向が得られた。この結果は観測値から推定された上述の脱窒域の傾向と矛盾するものではない。図11に、第2帯水層中の脱窒量分布（同図a）と流動パターン

表6 微生物反応に関するモデルパラメータ^{a)}
Table 6 Model parameters for biogeochemical reactions^{a)}.

記号	単位	値
μ_{O_2}	h^{-1}	1.97
μ_{NH_4}	h^{-1}	1.08
μ_{NO_3}	h^{-1}	3.98
K_{O_2}	mg/L	5.28
K_{DOC}	mg/L	8.68
K_{NH_4}	mg/L	0.43
K_{NO_3}	mg/L	1.64
K_{Inhibit}	mg/L	0.24
Y_{O_2}	-	0.6
Y_{NH_4}	-	0.4

a) Zarnetske et al. (2012)

(同図 b) を示す。両者は上下流の関係等と単純に対応付けることは困難であり、盆地内のいたる場所で脱窒が生じている。脱窒量が10kg/ha/y を超えるやや多い地点も見られるが、全体的には5 kg/ha/y 前後であり、地表面から与えた窒素負荷量に対して1, 2桁小さい。窒素負荷源のモデル化に不確実性を含むため、これらの結果から手法間の優劣を単純に判断することは困難であるが、手法3は手法2に対して硝化や脱窒が生じる場所やその時間変化を予め決める必要が無い利点の上で、ほぼ観測データと整合した結果が再現できる見通しが得られたと言える。なお、図11に示した脱窒量の解析結果は、反応速度や反応間の競争・阻害関係を与えるパラメータの組み合わせによって大きく異なる。今後、同位体解析、微生物相解析等から得られる他のエビデンスと組み合わせて

検証を重ねてゆく必要がある。

4. まとめ

流域モデリングにおける窒素移動過程の異なる取扱いに着目し、地上・地下連成系をベースとした新たなモデル化手法を開発した。開発手法は、流域内の窒素負荷の空間配置と時間的変遷、硝化・脱窒反応の速度論及び反応機構の両者の取扱いを地上から地下を一体化した流れの状態変化と共に解析する点に特徴をもつ。本手法を九州地方における複数の実流域へ適用した結果、研究サイトの特徴に応じた窒素移動過程のモデル化を採用することで、実測された水環境中の窒素濃度をほぼ適切に再現できる見通しが得られ、開発手法の妥当性を確認することができた。

図9 河川、第1帯水層（浅層地下水）、第2帯水層中（深層地下水）における NO_3^- 濃度の観測値と計算値の比較：図8(a)に示す異なる4地点 (a) 河川水（樋渡橋）、(b) 浅層地下水（SW-1）、(c) 深層地下水（DW-1）及び (d) 深層地下水（DW-2）の比較結果

Fig. 9 Comparisons of simulated time evolutions of NO_3^- concentration with observation data in river water, first aquifer (shallow groundwater) and second aquifer (deep groundwater). Comparison results of the different 4 locations of (a) river water (Hiwatari-bashi Bridge), (b) shallow groundwater (SW-1), (c) deep groundwater (DW-1) and (d) deep groundwater (DW-2) represented in Figure 8 (a).

—— 硝酸イオン濃度等値線 (mg/L)
 ■■■■ 硝酸イオン濃度が40mg/L以上の地域

図 10 微生物作用を考慮した手法 3 による帯水層中の NO_3^- 濃度分布の解析結果

Fig. 10 Spatial distribution of NO_3^- concentration in second aquifers simulated by the method 3 with biogeochemical reactions.

地上と地下を分断しない流域モデリングは、地表面を通過する物質の出入りを解析し、環境中にどれだけの汚濁負荷がいつどのように作用しているか、言い換えれば、物質収支の時間・空間変動を検討するための有効なツールとなる。特筆すべき点は、地表面を出入りする水や物質量を境界条件として固定する必要がないため、気象条件や地上環境の変化を容易に取り入れることができ、幅広い想定下の将来予測へ適用できることである。

本研究で開発した汚濁物質系のモデル化は、硝化や脱窒に関与する必ずしも全ての化学種、微生物作用を考慮しているものではないが、対象流域の特徴に応じて、考慮すべき物質や反応系を柔軟に変更・拡張することができるものである。モデル化の対象系と必要なデータが多岐にわたり複雑化する中で、モデリング技術とフィールド調査研究の一層の連携が不可欠であり、使用パラメータの丁寧な評価と知見の蓄積に裏付けられた信頼性の高いモデリング体系へと発展させてゆきたい。

図 11 解析結果に基づく脱窒域分布の推定例: (a) 第 2 帯水層中の脱窒量分布, (b) 第 2 帯水層を通過する 3 次元流動経路の平面投影図

Fig. 11 Estimated denitrification zone and stream lines; (a) spatial distribution of nitrogen reduction in the second aquifer by denitrification, (b) orthogonal projection of the 3D streamline through the second aquifer.

謝 辞

本研究の遂行にあたり、科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業チーム型研究 (JST, CREST) における研究領域「持続可能な水利用を実現する革新的な技術とシステム」の研究課題「地域水循環機構を踏まえた地下水持続利用システムの構築, H22～27年度, 代表: 嶋田 純」の補助を受けた。ここに記して謝意をあらわす。

参考文献

- 安間智之・小路剛志・伊藤弘之・藤田光一 (2006): 流域水物質循環モデルを用いた東京湾と流入河川における水質変遷再現について. 水工学論文集, 50, 1381-1386.
- 環境省 (2004): 硝酸性窒素による地下水汚染対策事例集. http://www.env.go.jp/water/chikasui/no3_taisaku. (2015.10.16閲覧)
- 菊池英明・大石 朗・中元道男・山田文彦・才田 進 (2012): 熊本地域における地表水と地下水の統合型水循環モデル構築の試み. 日本地下水学会2012年秋季講演会, 208-213.
- 木野義人・太田良平 (1977): 都城地域の地質. 地域地質研究報告, 地質調査所, 45p
- 久保田富次郎・松森賢治・吉永育生・加藤英孝・板橋 直・森 康二・多田和広 (2006): 農林地における水・物質移動モデルの開発. 農林水産省農林水産技術会議事務局「自然共生」プロ研究推進事務局 (農工研) 編: 農における自然との共生 II, 41-60.
- 熊本市 (2010): 第2次熊本市硝酸性窒素削減計画. 55p.
- 熊本県・熊本市・菊池市・宇土市・合志市・城南町・富合町・植木町・大津町・菊陽町・西原村・御船町・嘉島町・益城町・甲佐町 (2008): 熊本地域地下水総合保全管理計画. 20-23.
- 国土交通省水管理・国土保全局下水道部 (2015): 流域別下水道整備総合計画調査ー指針と解説. 35-80.
- 嶋田 純・伊藤沙希・荒川祐介・多田和広・森 康二・中野 慧・利部 慎・松永 緑 (2015): 二毛作水田地帯における施肥起源の窒素負荷による浅層不圧地下水中の窒素収支の検討ー地下水観測結果を踏まえた地下水シミュレーションに基づいた考察ー. 地下水学会誌, 57 (4), 467-482.
- 社団法人地盤工学会 (1982): 土質工学ハンドブック. 新大日本印刷株式会社, 1505p.
- 杉浦 進・金野隆光・石井和夫 (1986): 土壌中における有機態窒素無機化の反応速度論的解析法. 農業環境技術研究所報告 1, 127-166.
- 辻倉裕喜・安陪和雄・大八木豊・田中伸治 (2003): 湖沼流域管理のための総合的な水循環・物質流動モデルの構築. 水工学論文集, 47, 217-222.
- 登坂博行 (2006): 地圏水循環の数値ー流域水環境の解析法. 東京大学出版会, 360p.
- 登坂博行・森 康二・多田和広・田原康博・山下紘司 (2015): 地圏水循環モデルと現象再現性の検証. 地下水学会誌, 57 (3), 335-344.
- 富家と男・糸満尚貴・松山賢司・柿本竜治・川越保徳 (2011): 熊本市域における地下水中硝酸性窒素濃度の現状と地理情報システム及び窒素安定同位体分析による窒素負荷要因の解明. 水環境学会誌, 34 (1), 1-9.
- 中村公人・取出伸夫 (2007): 形態変化を1次反応式により考慮した土中の窒素移動モデル. 土壌の物理性, 105, 83-97.
- 濱里 学・中元道男・山田文彦・下津昌司・才田 進 (2009): 熊本地域拡大流域圏における統合型水循環モデル構築について. 日本水文科学学会学術大会発表要旨集, 24, 21-24.
- 古江広治・上沢正志 (2001): 反応速度論的手法での土壌及び有機質資材の有機体窒素の無機化特性値データ集ーアンケート調査とりまとめ. 農業研究センター研究資料, 43, 1-50.
- 細野高啓・林 殷田・アルバレス・ケリー・森村 茂・曾 祥勇・森 康二・田原康博・松永 緑・ホセイ・シャハダット・嶋田 純 (2015): 地下水硝酸汚染研究における最新トレンドと今後の方向性: 熊本地域の事例を通して. 地下水学会誌, 57 (4), 439-465.
- 松永 緑・嶋田 純・三上久美子・細野高啓・利部 慎・岩佐耕次 (2015a): 宮崎県都城盆地における地下水中の硝酸イオンの分布特性と自然浄化に関する考察. 地下水学会誌, 57 (3), 277-293.
- 松永 緑・嶋田 純・細野高啓・田原康博・岩佐耕次 (2015b): 3次元地下水シミュレーションを用いた宮崎県都城盆地における硝酸性窒素の挙動の可視化. 地下水学会誌, 57 (4), 495-513.

- 松永 緑・三上久美子・嶋田 純・細野高啓・利部 慎・岩佐耕次 (2013): 宮崎県都城盆地における地下水流動を踏まえた地下水中の硝酸性窒素の起源とその挙動. 九州応用地質学会会報, 34, 2-11.
- 宮崎県 (1981): 地下水利用等基礎調査報告書 都城盆地. 127p.
- 森茂龍一・松山哲男・平原洋和 (2000): 都城盆地の水文地質環境と硝酸態窒素による湧水の水質変化. 都城工業高等専門学校研究報告, 35, 7-14.
- リーブーンホン・木内 豪・石川忠晴・黎 嘉韻 (2011): 分布物理型モデルを用いた霞ヶ浦における水循環と溶存態窒素の挙動解析. 河川技術論文集, 17, 245-250.
- Berlin, M., G.S. Kumar and I.M. Nambi (2014): Numerical modeling on the effect of dissolved oxygen on nitrogen transformation and transport in unsaturated porous system. *Environmental Modeling & Assessment*, 19(4), 283-299.
- Bolt, G.H and M.G.M. Bruggenwert (1976). Soil chemistry. a. basic elements. [Volume 5A of *Developments in Soil Science*] (訳) 岩田進牛・三輪 睿太郎・井上隆弘・陽 捷行 (1998): 土壌の化学. 学会出版センター, 309p.
- Dong, Y and G. Li (2009): A parallel PCG solver for MODFLOW. *Groundwater*, 47(6), 845-850.
- Furman, A (2008): Modeling coupled surface-subsurface flow processes: a review. *Vadose Zone Journal*, 7(2), 741-756.
- Hosono, T., T. Tokunaga, M. Kagabu, H. Nakata, T. Orishikida, I.T. Lin and J. Shimada (2013): The use of $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ tracers with an understanding of groundwater flow dynamics for evaluating the origins and attenuation mechanisms of nitrate pollution. *Water Research*, 47(8), 2661-2675.
- Ichiyanagi, K., J. Shimada, M. Kagabu, S. Saita and K. Mori (2012): Simulations of Tritium age and $\delta^{18}\text{O}$ distributions in groundwater by using surface-subsurface coupling full-3D distribution model (GETFLOWS) in Kumamoto, Japan. In *Extended Abstract of the 39th Congress of the IAH, Sherton on the Falls Conference Centre, Ontario, Canada*. Abstract ID, 280, 8p.
- Jang, C. S and C.W. Liu (2005): Contamination potential of nitrogen compounds in the heterogeneous aquifers of the Choushui River alluvial fan, Taiwan. *Journal of Contaminant Hydrology*, 79(3), 135-155.
- Jia, Y., G. Ni, Y. Kawahara and T. Suetsugi (2001): Development of WEP model and its application to an urban watershed. *Hydrological Processes*, 15(11), 2175-2194.
- Kobayashi, T., A. Hazart, Y. Tawara, K. Tada, K. Mori and H. Tosaka (2014): The V&V program for an integrated watershed modeling simulator, 1st International Conference on Computational Engineering and Science for Safety and Environmental Problems (COMPSAFE 2014), 13-16 April 2014, Sendai, Japan, CD-ROM, 512-515.
- Lee, M. S., K.K. Lee, Y. Hyun, T.P. Clement and D. Hamilton (2006): Nitrogen transformation and transport modeling in groundwater aquifers. *Ecological Modelling*, 192(1), 143-159.
- Limousin, G., J.P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthes and M. Krimissa (2007): Sorption isotherms: a review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry*, 22(2), 249-275.
- McCray, J. E., S.L. Kirkland, R.L. Siegrist and G.D. Thyne (2005): Model parameters for simulating fate and transport of on-site wastewater nutrients. *Groundwater*, 43(4), 628-639.
- Molz, G. J., M.A. Widdowson and L.D. Benefield (1986): Simulation of microbial growth dynamics coupled to nutrient and oxygen transport in porous media. *Water Resources Research*, 22(8), 1207-1216.
- Monod, J (1949): The growth of bacterial cultures, *Annual Review of Microbiology* 3, 371-394.
- Mori, K., K. Tada, Y. Ito and H. Tosaka (2008): A high performance full-3D nutrient transport modeling based on the surface water and groundwater coupling technique for the water quality assessment: An application to the Lake Kasumigaura, Japan. *Hydro Change 2008: From Headwaters to the Ocean: Hydrological Changes and Watershed Management*, October 1-3, 2008, Kyoto, CD-ROM.
- Mori, K., K. Tada, Y. Tawara, K. Ohno, M. Asami, K. Kosaka and H. Tosaka (2015): Integrated watershed modeling for simulation of spatiotemporal

- redistribution of post-fallout radionuclides: application in radiocesium fate and transport processes derived from the Fukushima accidents. *Journal of Environmental Modelling & Software*, 72, 126–146.
- Nendel, C., M. Berg, K.C. Kersebaum, W. Mirschel, X. Specka, M. Wegehenkel, K.O. Wenkel and R. Wieland (2011): The MONICA model: testing predictability for crop growth, soil moisture and nitrogen dynamics. *Ecological Modelling*, 222(9), 1614–1625.
- Okabe, S., H. Satoh and Y. Watanabe (1999): In situ analysis of nitrifying biofilms as determined by in situ hybridization and the use of microelectrodes. *Applied and Environmental Microbiology*, 65(7), 3182–3191.
- Rajmohan, N and L. Elango (2001): Modelling the movement of chloride and nitrogen in the unsaturated zone. *Modelling in hydrogeology*. UNESCO-IHP, Allied Publishers, New Delhi, 209–225.
- Sanford, W (2011): Calibration of models using groundwater age. *Hydrogeology Journal*, 19(1), 13–16.
- Shimada, J., K. Ichiyanagai, M. Kagabu, S.Saita and K. Mori (2012): Effect of artificial recharge using abandoned rice paddies for sustainable groundwater management in Kumamoto, Japan. *Proceedings of World Environmental & Water Resources Congress*, Albuquerque, New Mexico, USA., 59–69.
- Tosaka, H., K. Itho and T. Furuno (2000): Fully coupled formulation of surface flow with 2-phase subsurface flow for hydrological simulation. *Hydrological Processes*, 14, 449–464.
- Toselli, A and O. Widlund (2005): Domain decomposition methods - algorithms and theory. *Springer Series in Computational Mathematics*, 34, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 450p.
- Verkroost, A.W.M and M.J. Wassen (2005): A simple model for nitrogen-limited plant growth and nitrogen allocation. *Annals of Botany*, 96(5), 871–876.
- Zarnetske, J.P., R. Haggerty, S.M. Wondzell, V.A. Bokil and R. González-Pinzón (2012): Coupled transport and reaction kinetics control the nitrate source-sink function of hyporheic zones. *Water Resources Research*, 48(11), W11508, doi:10.1029/2012WR011894.

(受付：2015年3月2日，受理：2015年12月12日)