

تخمین پارامترهای مدل LEACHN در دو حالت کاربرد اصلاح کننده زئولیت و عدم کاربرد آن

راحله ملکیان*، جهانگیر عابدی کوپایی و سید سعید اسلامیان^۱

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۰۱/۲۷؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۰۷/۱۲)

چکیده

در این مطالعه، از الگوریتم SUFI-2 (Sequential Uncertainty Fitting, ver. 2) در بسته نرم‌افزاری LEACHN-CUP در تعیین پارامترهای مدل LEACHN و تحلیل عدم قطعیت آن در دو حالت عدم استفاده از زئولیت کلینوپتیلولایت (کنترل) و کاربرد آن (تیمار Z) استفاده شد. مقادیر P-factor، R-factor (نشان‌دهنده درجه عدم قطعیت) و ضریب نش - ساتکلیف (NS) در شبیه‌سازی میزان زه‌آب خروجی در کنترل به ترتیب ۰/۷۱، ۰/۷۶ و ۰/۹۲ به دست آمد. نتایج شبیه‌سازی در صورت کاربرد پارامترهای هیدرولیکی به دست آمده از کنترل در شبیه‌سازی میزان زه‌آب خروجی در تیمار Z رضایت‌بخش بود (مقادیر P-factor، R-factor و NS به ترتیب ۰/۸۲، ۰/۷۸ و ۰/۸۷). مقادیر R-factor و P-factor در پیش‌بینی میزان نترات خروجی در کنترل به ترتیب ۰/۸۷، ۱/۳۶ و ۰/۹۱ به دست آمد. در صورت کاربرد پارامترهای مؤثر در چرخه نیتروژن به دست آمده از کنترل در شبیه‌سازی میزان نترات خروجی در تیمار Z، عدم قطعیت به مقدار قابل توجهی افزایش یافت (مقادیر P-factor و R-factor به ترتیب ۱ و ۲/۴۶). در صورت اصلاح پارامترهای کنترل برای تیمار Z، افزایش شدت دنیتریفیکاسیون، افزایش ضریب توزیع $\text{NO}_3\text{-N}$ و کاهش شدت دنیتریفیکاسیون در اثر کاربرد اصلاح‌کننده کلینوپتیلولایت مشاهده شد.

واژه‌های کلیدی: آبشویی نترات، زئولیت کلینوپتیلولایت، LEACHN، عدم قطعیت، SUFI-2

۱. گروه مهندسی آب، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان

*: مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: ramalekian@yahoo.com

مقدمه

تولید و توسعه محصولات جدید که سبب بهبود راندمان کاربرد کود و افزایش عملکرد محصول شده و خود باعث آلودگی محیط زیست نگردد یکی از دغدغه‌های متخصصان علوم کشاورزی و محیط زیست در سراسر دنیا می‌باشد. زئولیت‌ها به دلیل فراوانی و گستردگی آنها در سطح جهان و دارا بودن خصوصیات ویژه، مورد توجه مطالعات جدید در محیط زیست قرار گرفته‌اند. به دلیل تبادل کاتیونی بالای این ماده طبیعی، از آن به عنوان اصلاح کننده ارزان قیمت خاک به منظور کنترل رهاسازی آمونیوم و افزایش راندمان کاربرد کود استفاده می‌شود (۲۸).

مدل‌ها ابزاری مفید برای در کنار هم قرار دادن فرایندهای مختلف حرکت نیتروژن در خاک می‌باشند. این در حالی است که تاکنون مشکلات زیادی در مدل‌سازی حرکت نیتروژن در خاک در رابطه با فقدان اطلاعات کافی از فرایندهای بیولوژیک خاک (۲۴)، تأثیر فاکتورهای فیزیکی خاک (۱۸) و طبیعت سوبستراهای تجزیه کننده (۲۳) و همچنین مشکلات موجود در اندازه‌گیری داده‌های ورودی (۱۵) گزارش شده است. به همین دلیل و با توجه به محدودیت‌های زمانی، مالی، عملیاتی و همچنین نامناسب بودن روش‌های آزمایشگاهی، گاهی مدل‌سازی معکوس تنها گزینه مناسب به منظور تخمین پارامترهای مدل در یک مطالعه مزرعه‌ای می‌باشد (۲۶).

مدل LEACHN دارای یک‌سری پارامترهای ناشناخته‌ای است که می‌توانند به روش معکوس تخمین زده شوند. مدل‌سازی معکوس اغلب به گونه‌ای است که تعدادی از پارامترهای ناشناخته از طریق به حداقل رساندن تابع هدف مورد نظر تخمین زده می‌شوند. روش‌های زیادی به منظور حل مسائل حداقل رسانی غیرخطی معرفی شده‌اند. در میان این روش‌ها، روش گرادیانی لوبنبرگ-مارکوارت، منتخب محققان علوم خاک و هیدرولوژیست‌های ناحیه غیراشباع بوده است (۱۷). مشکل اساسی روش‌های گرادیانی، حساسیت بیش از حد آنها به مقادیر اولیه پارامترهای بهینه‌سازی و همچنین گرفتار شدن آنها در مینیمم‌های محلی می‌باشد. همچنین کاربرد آنها

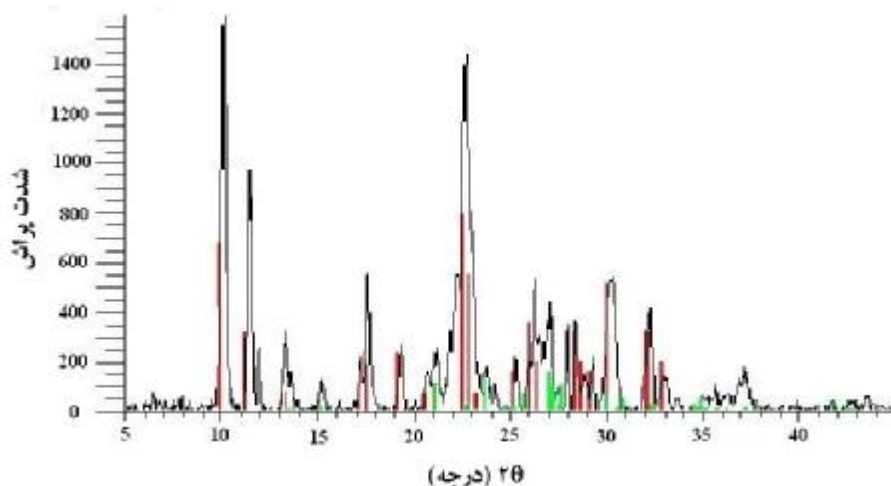
برای مسائلی که دارای تعداد زیادی پارامتر می‌باشند، مشکل‌ساز است. از طرفی روش‌های گرادیانی تخمین قابل اعتمادی از عدم قطعیت پارامترها و در نتیجه عدم قطعیت شبیه‌سازی ارائه نمی‌دهند (۳). به منظور غلبه بر این مشکلات الگوریتم SUFI-2 (Sequential Uncertainty Fitting, ver. 2) توسط عباسپور و همکاران (۴) ارائه شد که در آن از طریق گام‌های متوالی، عدم قطعیت بالای اولیه پارامترهای مدل به تدریج تا رسیدن به محدوده‌های قطعی واسنجی برای تخمین غیرقطعی کاهش می‌یابد. این برنامه یک روش کارا (لاتین هایپرکیوب) همراه با یک الگوریتم جستجوی کلی که رفتار تابع هدف را بررسی می‌کند، به کار می‌گیرد.

اهداف این مطالعه شامل: (۱) بررسی امکان استفاده از تخمین معکوس پارامترهای مدل LEACHN در سیستم پیچیده خاک و گیاه در مزرعه، (۲) تعیین پارامترهایی که مشاهدات مزرعه‌ای این تحقیق را در دو حالت عدم استفاده از اصلاح کننده و کاربرد اصلاح کننده زئولیت کلینوپتیلولایت (Cp) تشریح کند و (۳) بررسی تأثیر کاربرد Cp بر پارامترهای مدل می‌باشد.

مواد و روش‌ها

خصوصیات زئولیت

زئولیت طبیعی کاربردی در این مطالعه از سنگ‌های آتشفشانی معدن سمنان تهیه شد. نتایج تعیین کانی با استفاده از پراش پرتو ایکس نشان داد که زئولیت مورد استفاده دارای درصد بالای کانی کلینوپتیلولایت (۸۳٪) می‌باشد (شکل ۱). همچنین تجزیه عنصری نمونه که با استفاده از دستگاه تجزیه عنصری (Spectro X-lab X-Ray) 2000 انجام شد، نشان داد که زئولیت دارای خصوصیات شیمیایی به ترتیب زیر می‌باشد (برحسب درصد وزنی): $SiO_2 = 56/90$ ، $Al_2O_3 = 11/20$ ، $Na_2O = 2/10$ ، $K_2O = 2/31$ ، $CaO = 3/20$ ، $MgO = 0/52$ ، $Fe_2O_3 = 1/25$ ، $Loss\ of = 11/89$ ، $SiO_2/Al_2O_3 = 5/9$ ignition. اندازه زئولیت کاربردی بین ۰/۲ تا ۰/۸ میلی‌متر بود. ظرفیت تبادل کاتیونی که به روش استات سدیم



شکل ۱. (رنگی در نسخه الکترونیکی) الگوی پراش پرتو ایکس نمونه زئولیت مورد مطالعه (■) (قرمز): کلینوپتیلولایت (۸۳%) و (■) (سبز): فلدسپار (۱۷%)

محاسبه شده اعمال گردید. سپس با در نظر گرفتن سطح لایسیمتر حجم آب آبیاری تعیین شد. مشخصات آب آبیاری در جدول ۲ ارائه شده است.

لایسیمترها به صورت سطحی و با استفاده از لوله‌های پلی اتیلن ۱۶ میلی متری آبیاری شدند. لوله‌های پلی اتیلن از ظروف ۱۰ لیتری موجود در جعبه تقسیم کننده انشعاب یافته بودند. برای یکسان بودن دبی ورودی برای لایسیمترها، جعبه تقسیم در ارتفاع یک متری قرار گرفته بود. حجم آب ورودی به هر ظرف با استفاده از کنتور حجمی تعیین می‌شد. کود نیتروژن نیتراتی از طریق آب آبیاری (کود آبیاری)، به میزان ۱۵۰ کیلوگرم در هکتار و به صورت نیترات آمونیوم اعمال شد. این میزان در دو نوبت به طور مساوی (۱۷ و ۴۹ روز پس از کشت گیاه) به کار برده شد. غلظت نیتروژن نیتراتی در آب آبیاری ۳/۴ میلی‌گرم در لیتر بود (جدول ۲) که این میزان معادل با ۲۵ کیلوگرم نیتروژن در طول دوره رشد بود. مجموع نیتروژن اعمال شده از طریق کود و نیتروژن ورودی از طریق آب آبیاری برابر با مقدار توصیه شده برای گیاه ذرت براساس آزمایش‌های خاک است (۱).

معرفی مدل LEACHN

LEACHN یکی از ۴ زیر مدول LEACHM است که می‌تواند

(۹) اندازه‌گیری شد، 140 cmol kg^{-1} به دست آمد.

مطالعه مزرعه‌ای

این تحقیق در سال ۱۳۸۸ در دانشگاه صنعتی اصفهان و در لایسیمترهایی به قطر ۵۰ سانتی‌متر و ارتفاع ۹۰ سانتی‌متر انجام شد. خاک مورد استفاده دارای بافت لوم شنی با ۱۸% رس، ۲۵/۵% سیلت و ۵۶/۵% شن بود. برخی از مشخصات خاک مورد استفاده در لایسیمترها در ابتدای آزمایش در جدول ۱ ارائه شده است. اصلاح‌کننده خاک (Cp) در سطح ۶۰ گرم در کیلوگرم خاک (۲۷ تن در هکتار) پیش از کاشت گیاه و در عمق ۳ سانتی‌متری سطح خاک لایسیمتر مخلوط شد (تیمار Z). هم‌چنین خاک اصلاح نشده به‌عنوان کنترل در نظر گرفته شد (تیمار کنترل). در اواسط تیرماه، ۳ دانه از ذرت سینگل کراس ۷۰۴ در عمق ۴ سانتی‌متری هر لایسیمتر کشت شد و پس از ۲۲ روز تعداد ذرت‌ها در هر لایسیمتر به یک عدد کاهش داده شد.

عمق آب آبیاری برای همه تیمارها یکسان و براساس دور آبیاری دوروزه و با توجه به تبخیر و تعرق محاسبه شده از روش پنمن - مانیتث فائو-۵۶ (۶) و به‌صورت تابعی از مراحل رشد گیاه محاسبه شد. هم‌چنین به منظور اطمینان از خروج زه‌آب از لایسیمتر، میزان آب آبیاری ۱۵ درصد بیش از مقدار

جدول ۱. نتایج اندازه‌گیری پارامترهای خاک قبل از شروع آزمایش

عمق خاک پارامتر	۰-۳۰ سانتی‌متر	۳۰-۶۰ سانتی‌متر
پ- هاش	۷/۶	۷/۸
هدایت الکتریکی (dSm^{-1})	۰/۹۹	۰/۸۳
ظرفیت کاتیون تبادل (cmol kg^{-1})	۶/۸	۶/۸
نیترژن نیتراتی (mg kg^{-1})	۴۲	۲۸
نیترژن آمونیومی (mg kg^{-1})	۳۲	۲۵
پتاسیم قابل جذب خاک (mg kg^{-1})	۳۸۲	۳۱۶
فسفر قابل جذب خاک (mg kg^{-1})	۲۹/۸	۲۷/۲
نیترژن کل (%)	۰/۱	۰/۱
ماده آلی (%)	۱/۰	۰/۹

جدول ۲. پارامترهای اندازه‌گیری شده (میانگین \pm انحراف معیار) آب آبیاری

پارامتر	مقدار
تعداد نمونه‌گیری	۳
پ- هاش	$۸/۳ \pm ۰/۱$
هدایت الکتریکی (dSm^{-1})	$۰/۴ \pm ۰/۲$
کلسیم (mg L^{-1})	$۵۲ \pm ۸/۷۲$
منیزیم (mg L^{-1})	$۱۰/۸ \pm ۱/۵۶$
سدیم (mg L^{-1})	$۱۰/۵ \pm ۷/۴$
پتاسیم (mg L^{-1})	$۲/۱ \pm ۰/۵$
نیترژن نیتراتی (mg L^{-1})	$۳/۴ \pm ۰/۲$
کلراید (mg L^{-1})	$۱۰۶/۵ \pm ۱/۵$
سولفات (mg L^{-1})	$۱/۵ \pm ۰/۵$

نیترات از نظرات و روابط ارائه شده توسط جانسون و همکاران (۱۴) استفاده می‌شود. به منظور شبیه‌سازی رشد و توسعه گیاه از زیر برنامه GROWTH در درون مدل LEACHN استفاده می‌شود و میزان پتانسیل برداشت نیترژن توسط گیاه در هر روز با استفاده از روش واتز و هنکس (۲۹) محاسبه می‌شود.

جمع‌آوری داده‌ها و تنظیمات مدل LEACHN

نمونه‌برداری از زه‌آب لایسیمترها به‌طور متوسط به صورت

به پیش‌بینی تبدیلات و حرکت نیترژن در خاک در مقیاس مزرعه‌ای و در شرایط غیراشباع پردازد. در این مدل از شکل تفاضل محدود معادله ریچاردز در تخمین میزان آب خاک، پتانسیل آب خاک و حرکت آب در خاک استفاده می‌شود. هم‌چنین به منظور تعیین رابطه بین میزان آب و پتانسیل فشاری از توابع پیشنهاد شده توسط کمپیل (۸) که پس از آن توسط هاتسون و کاس (۱۲) اصلاح شد، استفاده می‌شود. در معرفی تبدیلات و حرکت نیترژن آلی و فرم‌های معدنی آمونیوم و

که در این مطالعه خروجی مدل برای زمان‌های نمونه‌برداری تنظیم شد.

تخمین پارامترهای مدل LEACHN به روش معکوس با استفاده از SUFI-2

مدل LEACHN دارای یکسری پارامترهای ناشناخته‌ای است که می‌توانند با استفاده از برنامه SUFI-2 که در بسته نرم‌افزاری LEACHN-CUP به مدل LEACHN متصل شده است، به روش معکوس تخمین زده شوند. در SUFI-2، عدم قطعیت پارامترها در برگیرنده تمام منابع عدم قطعیت ورودی‌ها، مدل مفهومی و پارامترهای موجود در بحث مدل‌سازی است. درجه عدم قطعیت توسط دو پارامتر R-factor و P-factor محاسبه می‌شود. P-factor عبارت است از درصد داده‌های مشاهده‌ای (با در نظر گرفتن ۱۰ درصد خطا برای مقادیر مشاهده‌ای) که در باند تخمین عدم قطعیت ۹۵ درصد (۹۵PPU) قرار گرفته‌اند. تخمین عدم قطعیت ۹۵ درصد در سطوح ۲/۵ و ۹۷/۵ درصد تابع توزیع تجمعی متغیر خروجی که با روش نمونه‌برداری لاتین هاپیرکیوب به دست آمده، محاسبه می‌گردد. R-factor عبارت است از تقسیم میانگین باند تخمین عدم قطعیت ۹۵ درصد بر انحراف معیار داده‌های مشاهده‌ای. برای اطلاع از جزئیات بیشتر در مورد این نرم‌افزار به عباسپور و همکاران (۲) مراجعه شود.

در برنامه SUFI-2 یک دامنه بزرگ عدم قطعیت برای هر پارامتر فرض می‌شود. بنابراین در ابتدا داده‌های اندازه‌گیری شده در سطح ۹۵PPU قرار می‌گیرند و سپس این عدم قطعیت در گام‌های متوالی کاهش می‌یابد تا اکثر داده‌های مشاهده‌ای در باند تخمین عدم قطعیت ۹۵ درصد واقع شوند (P-factor تا حد امکان بزرگ) و ضخامت باند تخمین عدم قطعیت ۹۵ درصد تا حد امکان کوچک شود (R-factor تا حد امکان کوچک). علاوه بر دو فاکتور فوق، می‌توان به منظور نیکویی برازش بین داده‌های مشاهده‌ای و بهترین شبیه‌سازی از ضرایب R^2 (ضریب تشخیص، تبیین یا تعیین)، ضریب نش - ساتکلیف (NS-Nash)

هفتگی انجام می‌شد و غلظت نیترات موجود در نمونه‌ها با استفاده از روش تقطیر با بخار آب (۱۶) تعیین شد. برداشت گیاه در اواخر مهرماه ۱۳۸۸ انجام شد. وزن خشک برگ و ساقه ذرت و همچنین دانه ذرت تعیین شد و سپس میزان نیتروژن موجود در آنها با استفاده از روش کلدال تعیین شد (۷). نیتروژن برداشت شده توسط گیاه در زمان برداشت آن با در نظر گرفتن وزن و میزان نیتروژن ساقه و برگ و دانه گیاه محاسبه و به مدل وارد شد.

شبیه‌سازی از روز ۴ ژوئیه تا ۱۴ اکتبر انجام شد. عمق پروفیل خاک ۶۰ سانتی‌متر در نظر گرفته شد و به ۱۲ قسمت به ضخامت ۵/۰ سانتی‌متر تقسیم شد. برای شبیه‌سازی، گزینه‌های معادله ریچاردز و نگهداشت آب خاک کمپبل در مدل انتخاب شد. شرایط مرزی بالایی، اتمسفر با بارندگی و آبیاری در نظر گرفته شد و برای شرایط مرزی پایین شرایط لایسیمتری انتخاب گردید.

محاسبه تبخیر و تعرق با استفاده از مدل REF-ET (Reference Evapotranspiration Calculator) و از روش پنمن - مانیتث فائو-۵۶ انجام شد (۵). داده‌های ورودی این نرم‌افزار شامل سرعت باد، ساعات آفتابی، دمای کمینه و بیشینه هوا، رطوبت نسبی و بارش است. در این مطالعه از آمار داده‌های نزدیک‌ترین ایستگاه هواشناسی به محل تحقیق (ایستگاه هواشناسی نجف‌آباد) استفاده شد. پس از محاسبه تبخیر و تعرق پتانسیل، مجموع تبخیر و تعرق پتانسیل هفتگی، مقادیر روزانه آبیاری و بارندگی، متوسط دمای هوا به صورت هفتگی و متوسط هفتگی دامنه تغییرات دمای هوا به مدل وارد شد.

در LEACHN مقدار ۱/۰ روز (۱۰ بار در روز) به عنوان پیش فرض حداکثر بازه زمانی در یک روز در نظر گرفته می‌شود. در صورت وجود وقایع ویژه‌ای مانند بارندگی، کاربرد کود شیمیایی و یا فلاکس بالای آب، بازه زمانی به طور خودکار به دوره‌های کوچک‌تری تقسیم می‌شود (۱۱). خروجی مدل می‌تواند برای بازه‌های زمانی و یا زمان‌های خاصی تنظیم شود

زنولیت Cp (تیمار Z) مورد ارزیابی قرار گرفت.

نتایج و بحث

تخمین پارامترهای مؤثر در حرکت آب در خاک

براساس مطالعات اشמיד و همکاران (۲۶) و جانگ و همکاران (۱۵) پارامترهای معرفی شده در جدول ۳ به‌عنوان متغیرهای تصادفی ناشناخته (پارامترهای واسنجی) در نظر گرفته شده و به مدل معرفی شدند. پس از آن براساس تحلیل حساسیت انجام شده، پارامترهای کلیدی و حساس مشخص شدند (جدول ۳). مقادیر t-value در جدول ۳ بیان‌کننده میزان حساسیت پارامتر می‌باشد و مقادیر p-value اهمیت حساسیت را نشان می‌دهد (۲). بر این اساس پارامترهای کمپیل حساس‌ترین پارامترها می‌باشند. پس از آنها هدایت هیدرولیکی غیراشباع، چگالی ظاهری خاک، حداکثر نسبت تعرق واقعی به پتانسیل و عمق نسبی ریشه در مرتبه‌های بعدی حساسیت قرار دارند

تخمین پارامترهای ناشناخته با استفاده از مقادیر تجمعی زه‌آب خروجی از لایسیمتر کنترل در طول دوره مطالعه انجام شد. از آنجایی‌که پروفیل خاک دارای دولابه مختلف است (جدول ۱)، در مجموع ۱۰ پارامتر ناشناخته برای تخمین به مدل LEACHN-CUP معرفی شد. محدوده حداقل و حداکثر مطلق معنی‌دار پارامترهای ناشناخته با استفاده از مطالعات پیشین تعیین شدند. محدوده غیرقطعی اولیه پارامترها، محدوده بهینه غیرقطعی نهایی آنها و هم‌چنین بهترین تخمین برای هر پارامتر در جدول ۴ ارائه شده است.

در شکل ۲، باند ۹۵PPU زه‌آب شبیه‌سازی شده و هم‌چنین بهترین شبیه‌سازی و مقادیر اندازه‌گیری شده زه‌آب در تیمار کنترل نشان داده شده است. با توجه به این شکل، اکثر داده‌های اندازه‌گیری شده در محدوده ۹۵PPU قرار دارند (۷۱٪ = P-factor). هم‌چنین مقدار R-factor کمتر از یک و برابر با ۰/۷۶ می‌باشد که نشان‌دهنده واسنجی خوب مدل در تخمین مقدار زه‌آب است (جدول ۵). از طرفی نزدیک به یک بودن پارامترهای آماری R^2 و NS (به ترتیب برابر با ۰/۹۸ و

Sutcliffe coefficient) و میانگین مربعات خطا (RMSE) استفاده کرد. باید به این نکته توجه داشت که در روش‌های تصادفی، هدف یافتن بهترین شبیه‌سازی نیست، بلکه یافتن محدوده نهایی برای هر پارامتر است (۲).

در این مطالعه از تابع ضریب نش-ساتکلیف (NS) به عنوان تابع هدف در الگوریتم SUFI-2 استفاده شد. پس از انتخاب پارامترهای ناشناخته (واسنجی)، محدوده حداقل و حداکثر مطلق معنی‌دار (از نظر فیزیکی) پارامترهای مورد نظر تعریف شدند. در مراحل اولیه واسنجی تحلیل حساسیت مطلق (تغییر یک پارامتر به شرط ثابت نگه‌داشتن سایر پارامترها) انجام گردید. پس از آن ۲۰۰۰ مرحله شبیه‌سازی در چندین تکرار انجام شد. دامنه پارامترها پس از هر تکرار اصلاح شد و عدم قطعیت پارامترها در هر مرحله کاهش یافت. حساسیت نسبی پارامترها (تغییر یک پارامتر همزمان با تغییرات سایر پارامترها) نیز با استفاده از نرم‌افزار LEACHN-CUP تعیین شد.

کاربرد مدل LEACHN-CUP

تخمین پارامترهای مدل با استفاده از LEACHN-CUP در دو مرحله انجام شد. در مرحله اول، پارامترهای حرکت آب خاک با استفاده از زه‌آب تجمعی خروجی از لایسیمتر کنترل (عدم کاربرد اصلاح‌کننده Cp) تعیین شدند. در مرحله دوم، پارامترهای مؤثر در انتقال و تبدیلات نیتروژن در خاک با استفاده از نیتروژن نیتراتی تجمعی خارج شده از لایسیمتر کنترل و با ثابت نگه داشتن پارامترهای موجود در مرحله اول تعیین شدند.

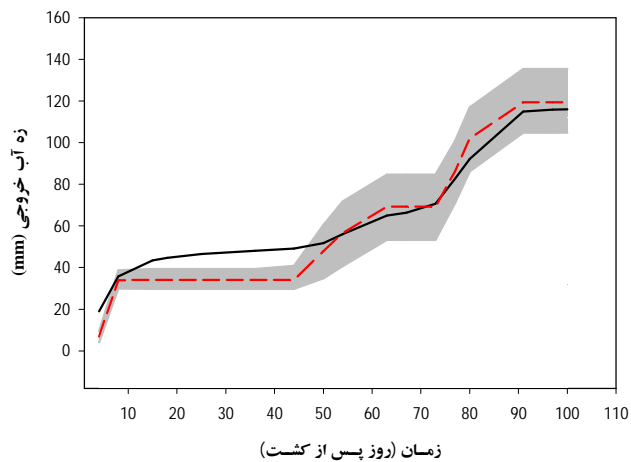
در این مطالعه هم‌چنین عملکرد مدل در صورت کاربرد اصلاح‌کننده Cp در خاک و امکان استفاده از محدوده پارامترهای تعیین شده در شرایط عدم کاربرد Cp (کنترل) برای شرایط کاربرد آن بررسی شد. به این منظور پس از به‌کارگیری مدل برای تیمار کنترل و تعیین محدوده مناسب پارامترها، عملکرد مدل برای پیش‌بینی میزان تجمعی زه‌آب و نیتروژن نیتراتی خروجی از لایسیمتر اصلاح شده با ۶۰ گرم در کیلوگرم

جدول ۳. پارامترهای مؤثر در حرکت آب در خاک در مدل LEACHN و تحلیل حساسیت آنها

پارامتر	کد پارامتر	t-value	p-value
ثابت کمپیل (مقدار ورود هوا) (kPa)			
لایه ۰-۳۰ سانتی متری خاک	AV_1	۶/۱	۰
لایه ۳۰-۶۰ سانتی متری خاک	AV_2	۰/۵	۰/۶
ثابت توانی کمپیل			
لایه ۰-۳۰ سانتی متری خاک	EX_1	-۳/۷	۰
لایه ۳۰-۶۰ سانتی متری خاک	EX_2	۱/۷	۰/۱
هدایت هیدرولیکی اشباع (mm day ⁻¹)			
لایه ۰-۳۰ سانتی متری خاک	Kh_1	۰/۳	۰/۸
لایه ۳۰-۶۰ سانتی متری خاک	Kh_2	-۰/۸	۰/۵
چگالی ظاهری خاک (kg dm ⁻³)			
لایه ۰-۳۰ سانتی متری خاک	BD_1	-۰/۱	۰/۹
لایه ۳۰-۶۰ سانتی متری خاک	BD_2	-۰/۷	۰/۶
عمق نسبی ریشه	RD	۰/۲	۰/۸
حداکثر نسبت تعرق واقعی به پتانسیل	RT	۰/۵	۰/۶

جدول ۴. محدوده اولیه پارامترهای مؤثر در حرکت آب در خاک و محدوده نهایی تخمین زده شده توسط مدل

کد پارامتر	محدوده غیر قطعی اولیه	محدوده غیر قطعی نهایی	بهترین تخمین	منابع تعیین محدوده اولیه
AV_1	[-۰/۱۵ و -۱۷]	[-۰/۷۱۱ و -۱/۴۸]	-۱/۰۹	(۲۶)
AV_2	[-۰/۱۵ و -۱۷]	[-۱۱/۸۵ و -۱۱/۸۴]	-۱۱/۸۴	(۲۶)
EX_1	[۰/۱۴ و ۳۱/۵]	[۱۲/۲۸ و ۱/۱۲]	۱۰/۲۰	(۲۶)
EX_2	[۰/۱۴ و ۳۱/۵]	[۲۷/۸۶ و ۲۳/۵۷]	۲۵/۷۱	(۲۶)
Kh_1	[۲۶۴ و ۱۳۴۰۰]	[۳۰۷۸/۳۳ و ۱۰۵/۸۹]	۱۹۴۲/۱۱	(۲۶)
Kh_2	[۲۶۴ و ۱۳۴۰۰]	[۸۷۹۲/۰۸ و ۷۷۵۶/۳۵]	۸۲۷۴/۲۱	(۲۶)
BD_1	[۱/۳ و ۱/۸۵]	[۱/۶۳ و ۱/۶۳]	۱/۶۳	(۲۷)
BD_2	[۱/۳ و ۱/۸۵]	[۱/۴۶ و ۱/۵۳]	۱/۴۹	(۲۷)
RD	[۰/۵ و ۲]	[۱/۱۲ و ۱/۵۹]	۱/۳۵	(۲۱)
RT	[۱ و ۱/۵۵]	[۱/۱۴ و ۱/۲۲]	۱/۱۸	(۲۶)



شکل ۲. نتایج شبیه‌سازی زه‌آب برای شرایط عدم کاربرد C_p (کنترل): داده‌های مشاهده‌ای (خط) و بهترین شبیه‌سازی (خط چین) و باند ۹۵PPU زه‌آب شبیه‌سازی شده (قسمت خاکستری).

گرفتند. نتایج شبیه‌سازی زه‌آب در تیمار Z نشان داد که عدم قطعیت مدل در پیش‌بینی زه‌آب در شرایط کاربرد C_p مشابه با شرایط عدم کاربرد آن می‌باشد (شکل ۳). پارامترهای P-factor و R-factor تعیین شده نیز تأییدی بر این ادعاست (جدول ۵). با وجود کمتر بودن ضریب NS در Z نسبت به کنترل، با مقایسه پارامترهای آماری R^2 و RMSE می‌توان عملکرد مدل را در پیش‌بینی زه‌آب خروجی از Z مناسب ارزیابی کرد (جدول ۵).

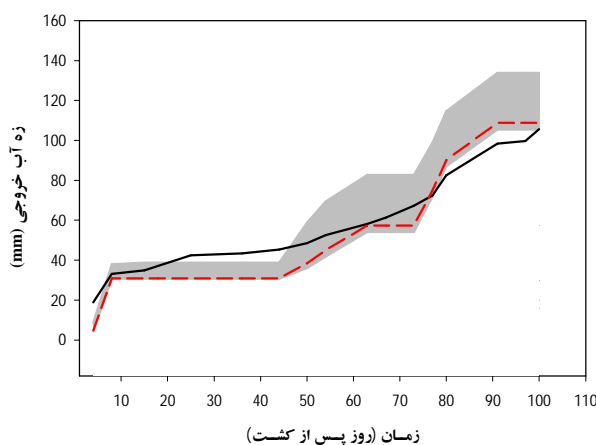
تخمین پارامترهای مؤثر در چرخه نیتروژن

با بررسی مطالعات اشمید و همکاران (۲۶) و جانگ و همکاران (۱۵) و با توجه به نوع کود کاربردی در این مطالعه، ۹ پارامتر مرتبط با نیترات به عنوان متغیرهای تصادفی ناشناخته (پارامترهای واسنجی) در نظر گرفته شده و به مدل LEACHN-CUP معرفی شدند. پس از آن براساس تحلیل حساسیت انجام شده، پارامترهای کلیدی و حساس تعیین شدند. براساس نتایج تحلیل حساسیت ارائه شده در جدول ۶، پارامتر شدت دنیتریفیکاسیون حساس‌ترین پارامتر می‌باشد. پس از آن ضریب توزیع NO_3-N ، شدت نیتریفیکاسیون، دمای پایه، فاکتور افزایشی به ازای ۱۰ درجه افزایش دما، ضریب توزیع NH_4-N ، ضریب پخشیدگی مولکولی، بیشترین میزان رطوبت مطلوب

و هم‌چنین مقدار قابل قبول RMSE (جدول ۵) در مقایسه با مطالعات پیشین، نشان‌دهنده این است که مدل به‌خوبی واسنجی شده است. جانسون و همکاران میزان RMSE را در تخمین زه‌آب تجمعی در خاک شنی در واسنجی مدل LEACHN، ۳۷/۶ گزارش کردند (۱۳). خارج بودن تعدادی از داده‌های مشاهده‌ای از باند تخمین عدم قطعیت ۹۵ درصد، نشان دهنده عدم قطعیت در پیش‌بینی مقادیر زه‌آب می‌باشد. با توجه به شکل ۲، در محدوده‌ای که داده‌های مشاهده‌ای در خارج از باند قرار دارند، مدل میزان زه‌آب را کم برآورد کرده است. علت این امر را می‌توان در انتخاب گزینه شرط مرزی انتهایی لایسمتری در مدل دانست. در شرایط مرزی انتهایی لایسمتری، خروج زه‌آب در انتهای لایسمتر تنها زمانی اتفاق می‌افتد که لایه انتهایی کاملاً اشباع بوده و تحت فشار صفر و یا بالاتر قرار داشته باشد، در غیر این صورت میزان زه‌آب برابر با صفر در نظر گرفته می‌شود (۲۵). نتیجه مشابهی توسط ری و همکاران در تخمین حرکت آب در خاک شن لومی در لایسمتر تحت پوشش چمن گزارش شد (۲۵). پس از تعیین محدوده پارامترهای واسنجی با توجه به داده‌های زه‌آب اندازه‌گیری شده در تیمار کنترل، این محدوده‌ها برای شبیه‌سازی میزان زه‌آب خروجی از تیمار Z در این تیمار مورد ارزیابی قرار

جدول ۵. ضرایب آماری در تخمین زه آب خروجی

RMSE	NS	R ²	R-factor	P-factor	تیمار
۸/۱۱	۰/۹۲	۰/۹۸	۰/۷۶	۰/۷۱	کنترل
۸/۸۰	۰/۸۷	۰/۹۸	۰/۷۸	۰/۸۲	Z



شکل ۳. نتایج شبیه‌سازی زه آب برای شرایط کاربرد Cp (تیمار Z) با استفاده از پارامترهای به دست آمده از کنترل: داده‌های مشاهده‌ای (خط) و بهترین شبیه‌سازی (خط‌چین) و باند ۹۵PPU زه آب شبیه‌سازی شده (قسمت خاکستری).

(a time) پارامترهای حساس در حرکت نیترات را تعیین کرده و پس از واسنجی مدل برای پارامترهای حساس، مقدار RMSE را در تخمین نیترات آبشویی شده در اثر کاربرد کود اوره از لایه‌های ۵۰ و ۱۰۰ سانتی‌متری به ترتیب ۳/۶۷ و ۱/۴۰ به دست آوردند (۱۵).

با توجه به باند تخمین عدم قطعیت ۹۵ درصد و چگونگی وضعیت داده‌های مشاهده‌ای نسبت به این باند (شکل ۴) و هم‌چنین مقادیر P-factor و R-factor ارائه شده در جدول ۸ و مقایسه این مقادیر با مقادیر به دست آمده در تخمین زه آب خروجی (جدول ۵)، افزایش عدم قطعیت در پیش‌بینی آبشویی نیترات مشاهده می‌شود. از آنجایی‌که انتقال نیترات تحت تأثیر حرکت آب در خاک قرار دارد، عدم قطعیت موجود در تخمین زه آب خروجی بر عدم قطعیت پیش‌بینی نیترات آبشویی شده تأثیر گذاشته و بر آن افزوده است.

پس از تعیین محدوده پارامترهای واسنجی با توجه به

فاکتور راندمان سنتز در مرتبه‌های بعدی حساسیت قرار دارند. تخمین پارامترها با استفاده از مقادیر تجمعی نیتروژن نیتراتی خروجی از لایسیمتر کنترل انجام شد. محدوده حداقل و حداکثر مطلق معنی‌دار پارامترهای ناشناخته با استفاده از مطالعات پیشین تعیین شدند. محدوده غیرقطعی اولیه پارامترها، محدوده بهینه غیر قطعی نهایی آنها و هم‌چنین بهترین تخمین برای هر پارامتر در جدول ۷ ارائه شده است.

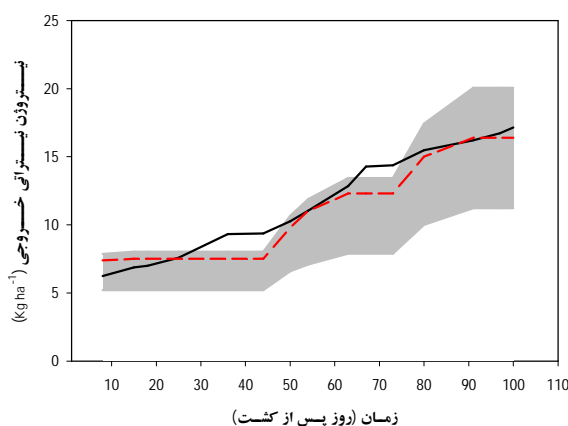
نتایج عملکرد مدل در تخمین نیتروژن نیتراتی خروجی از لایسیمتر کنترل در شکل ۴ نشان داده شده است. مشابه با زه آب، مدل در شبیه‌سازی نیترات خروجی دارای عملکرد مناسبی است. مقادیر R² و NS به ترتیب ۰/۹۳ و ۰/۹۱ به دست آمده که مقادیر قابل قبولی است (جدول ۸). از طرفی مقدار پایین RMSE (۱/۱۱۱) دلیل دیگری بر عملکرد خوب مدل در پیش‌بینی مقادیر مشاهده‌ای می‌باشد. جانگ و همکاران با استفاده از تکنیک LH-OAT (Latin hypercube one factor at)

جدول ۶. پارامترهای مؤثر در آیشویی نترات در مدل LEACHN و تحلیل حساسیت آنها

پارامتر	کد پارامتر	t-value	p-value
شدت دنیتریفیکاسیون (day^{-1})	K_{den}	۶/۰۴	۰
ضریب توزیع $\text{NO}_3\text{-N}$ ($\text{dm}^3 \text{kg}^{-1}$)	K_{dNO_3}	۵/۳۹	۰
شدت نیتریفیکاسیون (day^{-1})	K_{nit}	-۲/۴۴	۰/۰۲
دمای پایه ($^{\circ}\text{C}$)	BT	-۱/۶۸	۰/۰۸
فاکتور افزایشی به ازای 1° درجه افزایش دما	Q10	-۱/۲۱	۰/۲۴
ضریب توزیع $\text{NH}_4\text{-N}$ ($\text{dm}^3 \text{kg}^{-1}$)	K_{dNH_4}	۰/۶۱	۰/۵۵
ضریب پخشیدگی مولکولی ($\text{mm}^2 \text{day}^{-1}$)	D_{mol}	۰/۴۲	۰/۶۸
بیشترین میزان رطوبت مطلوب (%)	HiWC	-۰/۳۸	۰/۷۱
فاکتور راندمان سنتز	C_s	-۰/۰۸	۰/۹۴

جدول ۷. محدوده اولیه پارامترهای مؤثر در آیشویی نترات و محدوده نهایی تخمین زده شده توسط مدل

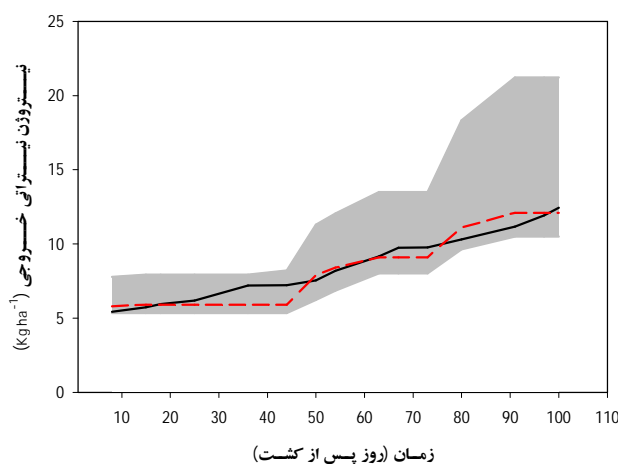
کد پارامتر	محدوده غیر قطعی اولیه	محدوده غیر قطعی نهایی	بهترین تخمین	منابع تعیین محدوده اولیه
K_{den}	[۰/۱۲ و ۰/۰۰۰۰۲]	[۰/۰۲۵ و ۰/۰۸]	۰/۰۵۵	(۲۶)
K_{dNO_3}	[۰ و ۰/۵]	[۰/۳۰ و ۰/۴۸]	۰/۳	(۱۹)
K_{nit}	[۰/۰۰۰۹۲ و ۱/۵]	[۰/۵۲ و ۰/۸۲]	۰/۸۰۵	(۲۶)
BT	[۱۵ و ۲۵]	[۱۵/۹۳ و ۱۵/۶۳]	۱۵/۴۱۳	(۱۰)
Q10	[۱/۵ و ۳]	[۱/۹۹۹۸ و ۲/۰۵۶]	۲/۰۲۸	(۲۶)
K_{dNH_4}	[۰/۹۸ و ۹]	[۵/۸۲ و ۶/۶۵]	۶/۲۳۸	(۲۶)
D_{mol}	[۱۷ و ۱۶۶]	[۲۸/۶۵۳ و ۶۲/۴۷۲]	۴۱/۳۷	(۲۷)
HiWC	[۰/۳۹۸ و ۰/۵۰۱]	[۰/۴۴۳ و ۰/۴۴۷]	۰/۴۴۵	(۱۳)
C_s	[۰/۵ و ۰/۶۸]	[۰/۵۳۳۸ و ۰/۵۷۸۵]	۰/۵۵۶	(۲۶)



شکل ۴. نتایج شبیه‌سازی نیتروژن نتراتی آیشویی شده برای شرایط عدم کاربرد C_p (کنترل): داده‌های مشاهده‌ای (خط) و بهترین شبیه‌سازی (خط چین) و باند ۹۵PPU زه‌آب شبیه‌سازی شده (قسمت خاکستری).

جدول ۸. ضرایب آماری در تخمین نیتروژن نیتراتی خروجی

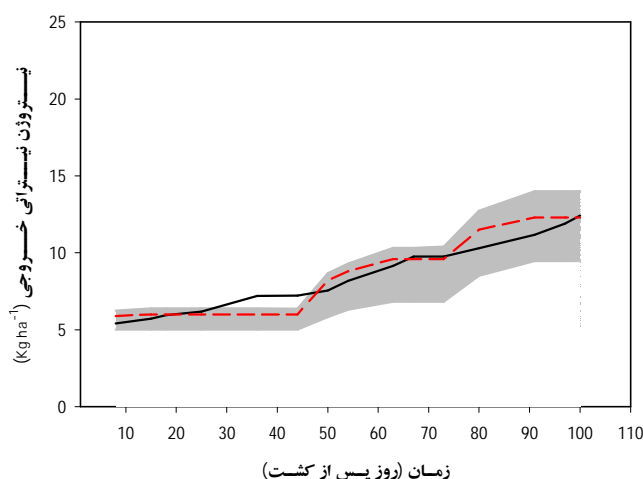
تیمار	P-factor	R-factor	R ²	NS	RMSE
کنترل	۰/۸۷	۱/۳۶	۰/۹۳	۰/۹۱	۱/۱۱
Z	۱	۲/۴۶	۰/۹۳	۰/۹۱	۰/۶۵



شکل ۵. نتایج شبیه‌سازی نیتروژن نیتراتی آبشویی شده برای شرایط کاربرد Cp (تیمار Z) با استفاده از پارامترهای به دست آمده از کنترل: داده‌های مشاهده‌ای (خط) و بهترین شبیه‌سازی (خط چین) و باند ۹۵PPU زه‌آب شبیه‌سازی شده (قسمت خاکستری).

کنترل مشاهده می‌شود. به این ترتیب با کاربرد محدوده پارامترهای مؤثر در آبشویی نیترات تعیین شده در شرایط عدم کاربرد Cp برای شرایط کاربرد Cp، پارامترهای آماری تعیین کننده نیکویی برازش، مقادیر قابل قبولی را دارا می‌باشند، درحالی‌که عدم قطعیت شبیه‌سازی به مقدار قابل توجهی افزایش می‌یابد. نتیجه به دست آمده بیان می‌کند که امکان استفاده از محدوده پارامترهای به دست آمده در شرایط عدم کاربرد اصلاح‌کننده Cp برای شرایط کاربرد این اصلاح‌کننده وجود ندارد. در اثر کاربرد Cp تمایل جذب NH_4^+ خاک سطحی ترکیب شده با زئولیت افزایش یافته و به این ترتیب میزان دسترسی باکتری‌های نیتريت‌کننده خاک به NH_4^+ و در نتیجه میزان آبشویی نیترات کاهش می‌یابد (۲۲). این اصلاح‌کننده قادر به جذب نیتروژن به شکل NH_4^+ و سپس رهاسازی تدریجی آن همانند کودهای کندرهش می‌باشند (۲۰). به این ترتیب در اثر کاربرد Cp گیاه در معرض نیتروژن بیشتر و

داده‌های مشاهده‌ای نیترات آبشویی شده در کنترل، امکان استفاده از این محدوده‌ها برای شبیه‌سازی میزان نیترات آبشویی شده در صورت کاربرد اصلاح‌کننده Cp مورد ارزیابی قرار گرفت. در صورتی که داده‌های اندازه‌گیری شده در باند تخمین عدم قطعیت ۹۵ درصد قرار گیرند، محدوده به دست آمده برای شرایط عدم کاربرد اصلاح‌کننده قابل کاربرد برای تخمین نیترات آبشویی شده در شرایط کاربرد اصلاح‌کننده Cp است. باند تخمین عدم قطعیت ۹۵ درصد نیترات خروجی شبیه‌سازی شده به‌علاوه بهترین شبیه‌سازی و مقادیر مشاهده‌ای نیترات آبشویی شده برای تیمار Z در شکل ۵ نشان داده شده است. با توجه به پارامترهای آماری R^2 ، NS و RMSE، می‌توان عملکرد مدل را در پیش‌بینی نیترات خروجی در صورت کاربرد Cp مناسب ارزیابی کرد. درحالی‌که با توجه به مقادیر P-factor و R-factor در جدول ۸، عدم قطعیت بالای مدل در شبیه‌سازی نیترات آبشویی شده در صورت کاربرد اصلاح‌کننده نسبت به شرایط



شکل ۶. نتایج شبیه‌سازی نیتروژن نیتراتی آبشویی شده برای شرایط کاربرد Cp (تیمار Z) و اصلاح پارامترهای کنترل: داده‌های مشاهده‌ای (خط) و بهترین شبیه‌سازی (خط چین) و باند ۹۵PPU زه‌آب شبیه‌سازی شده (قسمت خاکستری).

کاهش داده است.

نتیجه‌گیری

نتایج این تحقیق نشان داد که با استفاده از مقادیر اندازه‌گیری شده خروجی مدل و با کاربرد تکنیک تخمین معکوس، امکان تعیین پارامترهایی که اندازه‌گیری مستقیم آنها مشکل، هزینه‌بر و وقت‌گیر بود، میسر است. در واقع در این تکنیک داده‌های دارای ارزش کمتر برای تعیین داده‌های دارای ارزش بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرند. از طرفی نتایج به‌دست آمده در این تحقیق نشان داد که از محدوده پارامترهای هیدرولیکی به‌دست آمده با استفاده از الگوریتم تخمین معکوس در شرایط عدم کاربرد اصلاح‌کننده، می‌توان در پیش‌بینی میزان زه‌آب خروجی در صورت کاربرد اصلاح‌کننده استفاده کرد. درحالی‌که کاربرد محدوده پارامترهای مؤثر در انتقال و تبدیلات نیتروژن برای شرایط کنترل سبب افزایش عدم قطعیت در پیش‌بینی میزان نیتروژن نیتراتی خروجی در شرایط کاربرد اصلاح‌کننده Cp خواهد شد. با مقایسه محدوده این پارامترها در دو حالت عدم کاربرد و کاربرد اصلاح‌کننده، افزایش K_{den} ، افزایش Kd_{NO_3} و کاهش K_{nit} در اثر کاربرد اصلاح‌کننده Cp مشاهده شد.

در نتیجه شرایط رشد بهتری نسبت به کنترل قرار دارد (۲۰). به‌همین دلیل امکان استفاده از محدوده پارامترهای کنترل برای شرایط کاربرد Cp وجود ندارد.

چنانچه با تغییر محدوده پارامترهای حساس (K_{den} ، K_{nit} و Kd_{NO_3}) به دست آمده برای کنترل، سعی در کاهش عدم قطعیت پیش‌بینی آبشویی نیترات در Z کنیم، مقادیر P-factor و R-factor به ترتیب ۰/۸۷ و ۱/۲۷ به دست می‌آید (شکل ۶). در این صورت محدوده پارامتری به‌دست آمده برای K_{den} برابر با ۰/۰۸ - ۰/۰۵۶، برای Kd_{NO_3} برابر با ۰/۴۶۶ - ۰/۴۱۴ و برای K_{nit} برابر با ۰/۵۳۹ - ۰/۵۱۹ به دست می‌آید. مقایسه این مقادیر با مقادیر به‌دست آمده در تیمار کنترل (جدول ۷) نشان می‌دهد که بازه پارامتری مربوط به K_{den} کاهش یافته و این کاهش به‌گونه‌ای است که مقادیر این پارامتر افزایش می‌یابد. در رابطه با پارامتر Kd_{NO_3} ، کاهش بازه و افزایش مقادیر این پارامتر در تیمار Z در مقایسه با تیمار کنترل مشاهده می‌شود. هم‌چنین بازه پارامتر K_{nit} نیز کوچک‌تر شده و مقادیر آن نیز نسبت به تیمار کنترل کاهش یافته است. به این ترتیب مدل برای لحاظ کردن اثر کاربرد اصلاح‌کننده Cp بر آبشویی نیترات، مقادیر دنیتریفیکاسیون را افزایش، جذب نیترات در خاک را افزایش و نیتریفیکاسیون را

منابع مورد استفاده

۱. ملکوتی، م. ج. و م. ن. غیبی. ۱۳۷۹. تعیین حد بحرانی عناصر غذایی مؤثر در خاک، گیاه و میوه در راستای افزایش عملکرد کمی و کیفی محصولات استراتژیک کشور. نشر آموزش کشاورزی، ۹۱ صفحه.
2. Abbaspour, K. C. 2007. User manual for SWAT-CUP, SWAT calibration and uncertainty analysis programs. Swiss Federal Institute of Aquatic Science and Technology. Eawag, Dubendorf, Switzerland.
3. Abbaspour, K. C., R. Schulin and M. T. Van Genuchten. 2001. Estimating unsaturated soil hydraulic parameters using ant colony optimization. *Adv. Water Resour.* 24(8): 827-841.
4. Abbaspour, K. C., C.A. Johnson and M. T. Van Genuchten. 2004. Estimating uncertain flow and transport parameters using a sequential uncertainty fitting procedure. *Vadose Zone J.* 3(4): 1340-1352.
5. Allen, R. G. 2000. REF-ET, Reference evapotranspiration calculator, Version – Windows2.0. University of Idaho Research and Extension Center.
6. Allen, R. G., L. S. Pereira, D. Raes and M. Smith. 1998. Crop evapotranspiration- guidelines for computing crop water requirements, FAO irrigation and drainage paper 56. Rome, Italy.
7. Bremner, J. M. and C. S. Mulvaney. 1982. Nitrogen total, PP. 595-624. *In: Page, A. L. (Eds.), Methods of Soil Analysis, Part 2, 2nd ed., Agronomy Vol. 9, ASA. SSSA, Madison.*
8. Campbell, G. S. 1974. A simple method for determining unsaturated conductivity from moisture retention data. *Soil Sci.* 117(6): 311-314.
9. Chapman, H. D. 1965. Cation exchange capacity, PP. 891-901. *In: Black, C. A. (Eds.), Method of Soil Analysis. SSSA, Madison, Wisc.*
10. Heinen, M. 2006. Simplified denitrification models: Overview and properties. *Geoderma* 133(3-4): 444-463.
11. Hutson, J. L. 2003. *LEACHM, Model description and user's guide*, School of Chemistry, Physics, and Earth Sciences. The Flinders Univ. of South Australia, Adelaide.
12. Hutson, J. L. and A. Cass. 1987. A retentivity function for use in soil–water simulation models. *J. Soil Sci.* 38(1): 105-113.
13. Johnson, A. D., M. L. Cabrera, D. V. Mccracken and D. E. Radcliffe. 1999. LEACHN simulations of nitrogen dynamics and water drainage in an ultisol. *Agron. J.* 91(4): 597-606.
14. Johnsson, H., L. Bergstrom, P. E. Jansson and K. Paustian. 1987. Simulated nitrogen dynamics and losses in a layered agricultural soil. *Agric. Ecosys. Environ.* 18(4): 333-356.
15. Jung, Y. W., D. S. Oh, M. Kim and J. W. Park. 2010. Calibration of LEACHN model using LH-OAT sensitivity analysis. *Nutr. Cycl. Agroecosys.* 87(2): 261-275.
16. Keeney, D. R. and D. W. Nelson. 1982. Nitrogen inorganic forms, *In: Page, A. L. (Eds.), Methods of soil analysis, Part 2, second ed., Agronomy Vol. 9, ASA. PP. 643-698. SSSA, Madison.*
17. Kool, J. B., J. C. Parker and M. TH. Van Genuchten. 1987. Parameter estimation for unsaturated flow and transport models. *A review. J. Hydrol.* 91(3-4): 255-293
18. Ladd, J. N., R. C. Foster and J. O. Skjemstad. 1993. Soil Structure - Carbon and nitrogen-metabolism. *Geoderma* 56(1-4): 401-434.
19. Lotse, E. G., J. D. Jabro, K. E. Simmons and D. E. Baker. 1992. Simulation of nitrogen dynamics and leaching from arable soils. *J. Contam. Hydrol.* 10(3): 183-196.
20. Malekian, R., J. Abedi-Koupai, S. S. Eslamian, S. F. Mousavi, K. C. Abbaspour and M. Afyuni. 2011. Ion-exchange process for ammonium removal and release using natural Iranian zeolite. *Appl. Clay Sci.* 51(3): 323-329.
21. Mengel, K. and E. A. Kirkby. 2001. Principles of Plant Nutrition. Kluwer Pub., Dordrecht.
22. Mercer, B. W., L. L. Ames, C. J. Touhill, W. J. Van Slyke and R. B. Dean. 1970. Ammonia removal from secondary effluents by selective ion exchange. *J. Water Pollut. Control Fed.* 42(2): 95-107.
23. Motavalli, P. P., C. A. Palm, W. J. Parton, E. T. Elliott and S. D. Frey. 1995. Soil pH and organic C dynamics in tropical forest soils: Evidence from Laboratory and simulation studies. *Soil Biol. Biochem.* 27(12): 1589-1599.
24. Otter-Nacke, S. and H. Kuhlmann. 1991. A comparison of the performance of N simulation models in the prediction of N_{min} on farmers' fields in the spring. *Fert. Res.* 27(2-3): 341-347.

25. Roy, J. W., G. W. Parkin and C. Wagner-Riddle. 2000. Water flow in unsaturated soil below turfgrass: Observations and LEACHM (within EXPRES) predictions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 64(1): 86-93.
26. Schmied, B., K. Abbaspour and R. Schulin. 2000. Inverse estimation of parameters in a nitrogen model using field data. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 64(2): 533-542.
27. Sumner, M. E. 2000. *Handbook of soil science*. CRC Press, Boca Raton.
28. Wang, S. and Y. Peng. 2010. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chem. Eng. J.* 156(1): 11-24.
29. Watts, D. G. and R. J. Hanks. 1978. A soil-water-nitrogen model for irrigated corn on sandy soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 42(3): 492-499 .