

运用 Jayaweera-Mikkelsen 模型对太湖地区水稻田稻季氨挥发的模拟

李慧琳, 韩勇, 蔡祖聪

(中国科学院南京土壤研究所土壤与农业可持续发展国家重点实验室, 南京 210008)

摘要: 运用密闭气室通气法测定了太湖地区典型水稻田 lysimeter 实验中肥料施用后的稻季氨挥发动态变化和总损失量, 并使用 Jayaweera-Mikkelsen 氨挥发模型验证了测定结果. 田间测定结果表明, 施用普通尿素和控释尿素后的氨挥发显著不同, 在水稻生育期普通尿素的氨挥发损失达施入 N 量的 29% ~ 35%, 不同施 N 水平间差异显著; 而不同用量的控释尿素的氨挥发损失则相对一致, 仅为施入 N 量的 5%. 模型高估了生育期的氨挥发总量, 特别是在普通尿素高挥发时期造成了较大偏差. 对尿素处理, 模型预测值与实测值的比率为 2.95 ~ 4.19; 对控释尿素处理, 预测值对实测值有正负偏差, 比率为 1.19 ~ 1.40. 运用预测值与实测值的级数商评价了模型的实用性. 通过灵敏度分析, 对模型中的参数 NH_4^+ -N 的浓度进行了修正, 引入了限制条件. 修正后的模型能够很好地满足对高挥发量的预测, 模拟结果比率为 1.12 ~ 1.28. 实测田面水中的 NH_4^+ -N 浓度不能代表模型中参与计算的实际浓度, 可能原因是藻类活动对 NH_4^+ -N 浓度和氨挥发过程产生的影响.

关键词: 水稻田; 氨挥发; 模型

中图分类号: X131.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)04-1045-08

Modeling the Ammonia Volatilization from Common Urea and Controlled Releasing Urea Fertilizers in Paddy Soil of Taihui Region of China by Jayaweera-Mikkelsen Model

LI Hui-lin, HAN Yong, CAI Zu-cong

(State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

Abstract: The ammonia volatilization on the Typic Gleyi-stagnic Anthrosol with application of common urea and controlled release urea (LP-S100) fertilizers in the rice seasons in paddy soil of Taihui region of China was modeled by Jayaweera-Mikkelsen model. Results showed great difference of ammonia volatilization from two type fertilizers was detected with lysimeter experiment in the rice season. Nitrogen loss via ammonia volatilization after common urea application with conventional ways was 29%-35%, while only 5% of controlled release urea-N was volatilized. The Jayaweera-Mikkelsen model was over estimated the total amount of ammonia volatilization in the whole season, and great deviation from the measured data was obvious for the higher volatilization from common urea fertilizer. The estimated data were 2.95-4.19 times of the measures one for common urea treatments, while they were 1.19-1.40 times of those measured for LP-S100 treatments. The order of magnitude quotient was one of the indicators to evaluate the model estimation. The value of it was 0.8, which indicated the estimation of the model need improvement. Though sensitive analysis for the five parameters in the model was tested and amended the parameter of the concentration of NH_4^+ -N, a limited term was inducted in the model operation. The amended model got better results as the ratio of estimation to measured data was decreased to 1.12-1.28. The alga activity in the paddy field influenced ammonia volatilization and might make the failure of the model estimation of the original model.

Key words: paddy soil; ammonia volatilization; model estimation

氨挥发是稻田施肥条件下氮素损失的主要途径之一, 损失特点和数量因土壤性质、气候条件(温度、湿度、光照及风速等)、化肥品种和施用方式、种植制度以及田间管理不同而异. 氨挥发的准确测定依赖于速率控制因子和测定方法, 很多的方法和技术用于氨挥发的测定, 如密闭气室法、微气象法和好氧动力学法等^[1,2], 但上述方法有的难以描述自然条件下的氨挥发, 有的需要布置大量的实验器材. 为综合考虑各因素对氨挥发的影响以及对其进行定量化, 氨挥发模型应运而生. 通过输入土壤、环境变量, 模型

不仅能对氨挥发作出比较准确的预测, 还能作为一个子模型嵌入氮循环模型中, 为指导施肥, 抑制稻田氮素损失, 提高肥料利用率提供依据.

氨挥发模型的研究在 20 世纪 80 年代以后才得以大量开展^[3~6]. 氨挥发模型首先是从淹水土壤开始研究的, 但对水稻土的氨挥发模拟却很少^[7~10]. 在

收稿日期: 2007-05-14; 修订日期: 2007-07-27

基金项目: 中国科学院南京土壤研究所知识创新工程前沿项目 (ISSAS0609); 国家重点基础研究发展规划 (973) 项目 (2005CB121101); 国家自然科学基金项目 (40601052)

作者简介: 李慧琳 (1976 ~), 女, 博士, 助理研究员, 主要研究方向为土壤 C、N 循环和环境响应, E-mail: hlli@issas.ac.cn

为数不多的模型中, Jayaweera-Mikkelsen 氨挥发模型是最经典的^[11]. 该模型建立在 Whitman 传质双膜模型之上, 后者被广泛用于研究环境问题, 它所进行的气体挥发的预测, 在化学物质的挥发模拟方面是应用最为广泛. 同时, Jayaweera-Mikkelsen 氨挥发模型着眼于氨挥发速率是 $\text{NH}_3(\text{aq})$ 浓度和挥发速率常数 2 个参数的函数, 而参数主要受 5 个因子(NH_4^+ -N 浓度、pH、温度、风速和水深)控制这一关键点, 将对氨挥发影响较大, 又易测定的土壤和环境因子融入到理论模型之中, 对模型进行了进一步的发展, 使理论更加成熟, 模型更加完善.

我国的稻田氨挥发研究虽已进行多年, 但用系统的氨挥发模型进行分析验证还很少. 庄舜尧^[12]在表面分子膜抑制稻田氨挥发的研究中, 曾用 Jayaweera-Mikkelsen 氨挥发模型模拟了基肥施入 6 d 后的氨挥发量, 取得了较好结果, 但研究的主要目的是表面分子膜, 与常规实验有所不同, 而且只模拟了很短时间内的氨挥发, 未能对全生育期所发生的氨挥发有深入研究. 因此, 本研究选择太湖流域典型稻麦轮作制度下的水稻田, 在当地农业生产习惯施肥用量条件下, 施用普通尿素和控释尿素, 运用模型对水稻生育期内的氨挥发进行模拟分析.

1 材料与方法

1.1 实验地点和装置描述

本实验设在中国科学院常熟生态实验站(北纬 $31^{\circ}32'45''$, 东经 $120^{\circ}41'57''$), 地处亚热带中部湿润季风气候. 年均温 15.5°C , $> 10^{\circ}\text{C}$ 的有效积温 $4\,933.7^{\circ}\text{C}$. 年降雨量 $1\,038\text{ mm}$, 年日照 $2\,203\text{ h}$, 年均太阳总辐射量 $49\,400\text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$, 无霜期 242 d . 站区地形属阳澄湖低洼湖荡平原, 土壤为湖积物发育的潜

育型水稻土-乌栅土. 全 N 为 $1.80\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 全 C 为 $20\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, pH 为 7.36, CEC 为 $0.202\text{ cmol}\cdot\text{g}^{-1}$, 容重为 $1.22\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

实验在 2000 年建成的用于研究不同施肥水平下氮素损失的 lysimeters 上进行. 该 lysimeters 由 16 个未扰动土柱组成, 内径 80 cm , 高 100 cm . 在每个 lysimeter 周围有一定面积的保护区. 试验开始前通过 1 a 的运行及调试, 系统稳定.

1.2 试验处理

根据当地施肥量和施肥方式, 选择了普通尿素和 LP-S100 控释尿素, 并辅施 P 肥和 K 肥. 本实验中使用的控释尿素 LP-S100 为日本 Chisso 公司生产, 由日本农业科学国际研究中心提供. 该控释肥为包膜尿素, 含 N 40%, 施入土壤后, 理论上 20°C 时在前 30 d 少量释放氮素, 后 70 d 内释放出全 N 含量的 80%. 由于是包膜肥料, 养分释放由作为包膜物质的树脂和表面活性剂的亲水性和疏水性决定, 释放速率体现为温度的函数.

试验分 5 个处理, 即普通尿素(以 N 计, 下同)0、150 和 $300\text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$, LP-S100 控释尿素(以 N 计, 下同)100 和 $150\text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$, 分别记作 CK、UR150、UR300、CUR100 和 CUR150. 5 个处理施入 P、K 肥均为 $100\text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$. 3 次重复, 空白 4 次重复, 随机分布. 普通尿素分基肥(40%)、分孽肥(20%)和孕穗肥(40%)3 次施入(表 1). 在土柱灌水出现湿润表层后, 将基肥均匀撒到表层, 再次灌水后将土壤与肥料混匀, 平整土表, 立即移栽水稻, 每个土柱 14 穴, 每穴 3 株. 分孽肥和孕穗肥均表层撒施. LP-S100 作基肥 1 次施入. 水稻品种为武育粳七号, 2001-06-18 移栽, 2001-10-18 收割. 其它田间管理措施与当地大田相同.

表 1 水稻各生育期化肥 N、P、K 的分配¹⁾/ $\text{kg}\cdot\text{lysimeter}^{-1}$
Table 1 Fertilizer of N, P and K used in the different seasons/ $\text{kg}\cdot\text{lysimeter}^{-1}$

施肥期	肥料	施肥量				
		CK	CUR100	CUR150	U1501	UR300
苗期 2001-06-18	普通尿素	0.00	0.00	0.00	6.56	13.12
	控释尿素	0.00	12.57	18.85	0.00	0.00
	KH_2PO_4	9.64	9.64	9.64	9.64	9.64
分孽期 2001-06-26	普通尿素	0.00	0.00	0.00	3.28	6.56
孕穗期 2001-08-01	普通尿素	0.00	0.00	0.00	6.56	13.12
	KCl	2.68	2.68	2.68	2.68	2.68

1) lysimeter 面积: $0.502\,6\text{ m}^2$

1.3 氨挥发测定

施肥后用密闭气室通气法每天测定氨挥发至与对照无差别为止, 以相同装置为对照测定大气的背

景氨浓度. 测定时将气室插入实验小区田面水中保证形成密闭系统, 使用抽气减压的办法将田面挥发到空气中的氨吸入装有 $120\text{ mL}\,2\%$ 硼酸的 500 mL

洗气瓶,使其吸收固定于硼酸溶液中,再用标准硫酸溶液滴定硼酸所吸收氨的数量.抽气时调节抽气流量,通气速率以每 min 通入的空气体积为交换室容积的倍数计算,控制在 15 ~ 20 次/min^[13].由于氨挥发与温度关系很大,通过观测一昼夜 24 h 内的温度变化,该区日落前后 2 h 内的温度能代表 1 d 的平均气温,因此在每天 17:30 ~ 19:30 测定.每天的氨挥发量按照测定的量换算成 24 h 的挥发量,再将所有观测期内的日氨挥发量相加得到整个季节的氨挥发总量.

1.4 分析项目

在测定氨挥发的同时,原位测定了大气温度、交换室内温度以及表层水位深度.采集的水样立即带回实验室测定 pH、NH₄⁺-N、NO₃⁻-N、总 N 含量.温度采用量程为 50℃,精度为 1℃的水银温度计测定,水位采用精度为 1 mm 的标尺观测,pH 采用玻璃电极测定,NH₄⁺-N、NO₃⁻-N、总 N 含量采用比色法^[14],用紫外可见分光光度计测定(UV-1601, Japan).

1.5 统计分析

所有数据的分析和拟合均在 SPSS 10.0 下进行,数据用方差分析法,变量之间的相关显著性用 Pearson 系数和 F 检验.回归方程使用非线性回归和曲线估计拟合法得到.

1.6 Jayaweera-Mikkelsen 氨挥发模型

建立在 Whitman 传质双膜模型基础上的 Jayaweera-Mikkelsen 氨挥发模型认为,氨挥发是 NH₃ 通过水气界面从水体到大气中的迁移过程,该模型的理论基础和具体构架在文献[11]中有详尽说明.本部分只列出在研究中运用该模型的必要公式和计算过程.

氨挥发过程可表示为:

$$\frac{d[\text{NH}_4^+\text{-N}]}{dt} = k_a \left(\frac{k_d(\text{AN} - [\text{NH}_3(\text{aq})])}{k_a[\text{H}^+] + k_{eN}} \right) [\text{H}^+] - k_d(\text{AN} - [\text{NH}_3(\text{aq})]) \quad (1)$$

模型运行中,田面水中的 NH₄⁺-N 浓度(AN)和 pH 在实验中测得,常数 k_d 、 k_a 和 k_{eN} 通过计算得到. NH₃(aq) 浓度作为 NH₄⁺-N 浓度、pH 和温度的函数计算得到.根据这些数值可得到氨挥发速率 [mol·(L·s)⁻¹],再转化为日氨挥发量.参数的计算如下:

$$\text{p}K(T) = 0.0897 + (2729/T) \quad (2)$$

$$k_a(T) = 3.8 \times 10^{11} - 3.4 \times 10^9 T + 7.51 \times 10^6 T^2 \quad (3)$$

$$k_d(T) = K(T)k_a(T) \quad (4)$$

式中 T 为田间测定的温度(K).

k_{eN} 为氨挥发速率常数,表达为:

$$k_{eN} = \frac{K_{ON}}{d} \quad (5)$$

式中, K_{ON} 为 NH₃ 总传质系数(L·t⁻¹), d 为实测的田面水深度(m).

式中总传质系数 K_{ON} 可通过下式计算:

$$K_{ON} = (H_{nN}k_{gN}k_{iN}) / (H_{nN}k_{gN} + k_{iN}) \quad (6)$$

H_{nN} 为亨利常数, k_{gN} 和 k_{iN} 分别为 NH₃ 在气相和液相中的交换常数.

在原模型中, k_{gN} 和 k_{iN} 由风洞实验的数据计算得知.通过风洞实验的风速、摩擦速度 U_* 和水-蒸气交换常数 k_{gW} ,得到 k_{gN} .

$$k_{gN} = 19.0895 + 742.3016U_8 \quad (7)$$

式中 U_8 是在高度为 8 m 处的风速(m·s⁻¹).

同样,运用以上参数和 CO₂ 气体交换常数估计液相交换系数 k_{iN} 为:

$$k_{iN} = \{12.5853[1 + 43.0565 \exp(-0.4417U_8)]\}1.6075 \quad (8)$$

由于实验采用的密闭气室抽气法,所测氨挥发受抽气速率而不是风速的影响,而抽气速率是恒定的,因此将抽气速率代入到模型中的风速数据进行模拟.

1.7 亨利常数 H_{nN}

根据化学平衡,水体中 NH₄⁺/NH₃(aq) 体系中 NH₃(aq) 所占分数 α 为:

$$\alpha = \frac{10^{(\text{pH}-\text{p}K)}}{10^{(\text{pH}-\text{p}K)} + 1} \quad (9)$$

此时可得到 NH₃(aq) 的含量(mol·m⁻³)为:

$$c_N = \alpha c / 17.03 \quad (10)$$

若换算为 NH₃(aq) 摩尔分数 X_N ,则为:

$$X_N = \frac{\alpha c / 17.03}{\alpha c / 17.03 + c / 18.04 \times (1 - \alpha) + 10^6 \rho_w / 18.02} \quad (11)$$

式中 ρ_w 为温度为 T 时水的密度(g·cm⁻³).

NH₃ 在气相中的分压 P_N 为:

$$P_N = 18.62 \exp(-1229/T) X_N \quad (12)$$

由于 NH₃ 的亨利常数是以每摩尔分数气体的分压形式存在,定义为常数 H'_N :

$$H'_N = P_N / c_N \quad (13)$$

得到无量纲的 H_{nN} :

$$H_{nN} = \frac{H'_{nN}}{RT} \tag{14}$$

式中 R 是气体常数, 其值为 $8.315 \times 10^{-6} \text{ MPa} \cdot \text{m}^3 \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$.

通过计算得到的 k_{gN} 、 k_{iN} 、 H_{nN} , 可计算得出总传质系数 K_{ON} , 再测定田面水位高低 d , 可计算氨挥发速率系数 k_{vN} . 通过下式计算出体系中的 $\text{NH}_3(\text{aq})$:

$$[\text{NH}_3(\text{aq})] = \frac{k_a[\text{NH}_4]}{k_a[\text{H}] + k_{vN}} / 17.03 \tag{15}$$

据此可计算出氨挥发速率 $[\text{mol} \cdot (\text{L} \cdot \text{s})^{-1}]$, 将此值再换算为每日氨挥发量.

2 结果与讨论

2.1 氨挥发模拟和级数商

测定结果表明, 空白处理的氨挥发几乎为 0. 普

通尿素施入后很快发生氨挥发, 持续时间在 3 个生长期几乎都为 8~9 d. 不同施肥量的氨挥发速率变化曲线极为相似. 在整个水稻生长期, UR150 处理日挥发量为 $0.2 \sim 7 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$, UR300 处理为 $0.2 \sim 24 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$, 总挥发损失分别为 44 和 $104 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$, 占施入氮量的 29% 和 35%, 差异达显著水平 ($p < 0.01$). 氨挥发损失率 (氨挥发损失占施肥量的比例) 随施用量的增加而上升, 但未达统计显著. 与尿素相比, LP-S100 处理的氨挥发小得多, 日挥发量不超过 $1 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$, 总挥发损失分别为 5.59 和 $6.22 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$, 挥发率为 5% 左右, 2 个施氮处理间无显著差异.

图 1 显示了不同生育期各处理日氨挥发量实测值, 以及运用 Jayaweera-Mikkelsen 氨挥发模型的预测值. 由于不施肥的空白处理 (CK) 的氨挥发几乎为 0, 因此只模拟了施用肥料的 4 个处理.

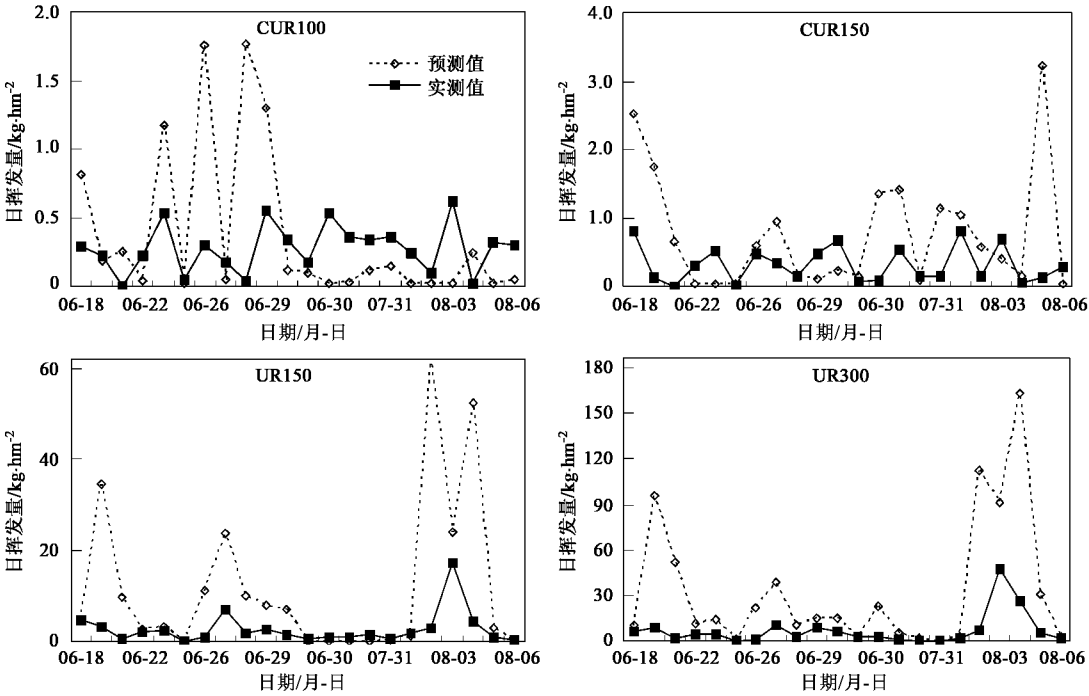


图 1 不同施肥处理的日氨挥发量实测值与模型预测值
Fig.1 Measured and simulated daily flux of ammonia volatilization in different fertilizer application treatments

总体上, 模型预测值高于实测值. 对控释尿素处理, 预测值与测定值在多数点上比较接近但有正负偏差, 在氨挥发较高点预测值偏离较明显. 对尿素处理而言, 预测值偏离较大, 而且都是正偏差, 特别是在高 N 处理发生高挥发时. 氨挥发预测值和实测值的比率, 控释肥为 1.19 和 1.40, 尿素为 2.95 和 4.19, 显然模型大大高估了氨挥发. 模型预测的氨挥发曲线与实测的并不完全一致 (图 1). 如在孕穗期, 模型预测的尿素处理氨挥发出现个挥发高峰. 不过,

统计检验表明尿素处理氨挥发预测和实测值在全生育期呈现很好的正相关 (R^2 为 $0.228^* \sim 0.423^{**}$, $n = 23$), 而控释尿素不显著.

级数商 $\log(\text{预测值}/\text{实测值})$ 是模型评价的定量参数. 一般认为, 田间实际情况较之纯粹的理论复杂而多变, 运用模型对田间实验数据的模拟值如果与实际数据在同一个数量级上, 即级数商 < 1 , 模型即可初步使用. 研究中计算了运用模型对不同施肥处理日氨挥发量的模拟值与实测值的级数商. 结果表

明,控释尿素所有处理中只有 2 个点的级数商 > 1,而且因为预测值几乎相等概率的正、负偏离测定值,平均级数商也很小(0.08),绝对值为 0.36.对尿素处理,级数商超过或等于 1 的占 25%,都是在氨挥发较高点,说明偏差很大,平均和绝对平均值分别为 0.08~0.24 和 0.42~0.45.总的来说,所有处理的绝对平均级数商为 0.40,显示了模型的准确性,但模型的预测值仍较粗糙.

2.2 参数灵敏度分析与模型修正

虽然预测值同实测值能保持在同一个数量级

上,但尿素高 N 处理上出现的较大偏差使模型在实际的运作中大大高估氨挥发量.为了使模型取得更好的模拟结果,在一定程度上对模型的修正是很必要的.一个最简单的办法是修正模型中的决定性因子.在选择灵敏度较高且有可能进行修正的因子时,本研究通过比较 1 个氨挥发预测值偏差较大的点(分蘖期,6 月 26 日),分别改变其 5 个输入参数,即以各参数实测值的平均值为中间值,分别取实测值的最高值和最低值再进行计算,检验氨挥发量的变化.结果如表 2 所示.

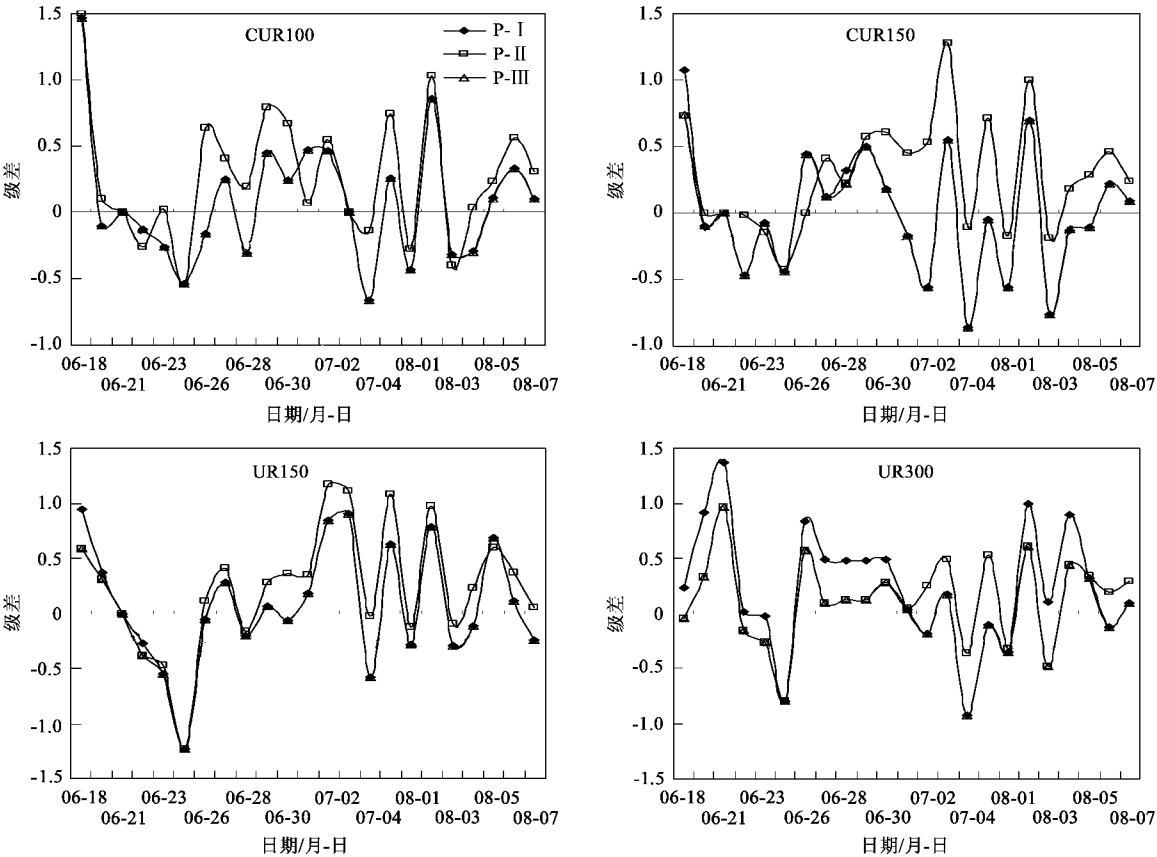
表 2 参数变化对氨挥发的影响(以数据点 6 月 26 日为例)¹⁾

Table 2 Change of ammonia volatilization by the changing of parameters in the model (for example of data on 26th, Jun)						
变化因子	数值	NH ₃ (aq) /mol•m ⁻³	挥发速率常数 k_{eN} /s ⁻¹	挥发速率 /mol•(L•s) ⁻¹	挥发量 /kg•hm ⁻²	与原预测值的比率
NH ₄ ⁺ -N/mg•L ⁻¹	3.00	0.030	5.57×10 ⁻⁵	2.85×10 ⁻⁵	19	0.47
	6.46	0.056	5.57×10 ⁻⁵	6.13×10 ⁻⁵	41	1.00
	10.00	0.101	5.57×10 ⁻⁵	9.49×10 ⁻⁵	64	1.56
pH	7.20	0.003	5.57×10 ⁻⁵	3.22×10 ⁻³	2	0.05
	8.48	0.060	5.57×10 ⁻⁵	6.09×10 ⁻³	41	1.00
	9.80	1.350	5.57×10 ⁻⁵	1.02×10 ⁻³	687	16.68
温度/℃	10	0.02	5.33×10 ⁻⁵	1.92×10 ⁻⁵	13	0.32
	25	0.06	5.57×10 ⁻⁵	6.09×10 ⁻⁵	41	1.00
	40	0.18	5.76×10 ⁻⁵	1.70×10 ⁻⁴	115	2.79
水位/cm	1.2	0.065	2.13×10 ⁻⁵	2.33×10 ⁻⁴	41	1.00
	4.6	0.065	5.57×10 ⁻⁵	6.09×10 ⁻⁵	41	1.00
	9.0	0.065	2.85×10 ⁻⁵	3.11×10 ⁻⁵	41	1.00
抽气速率/m•s ⁻¹	1.0	0.065	3.35×10 ⁻⁵	3.66×10 ⁻⁵	25	0.60
	2.3	0.065	5.57×10 ⁻⁵	6.09×10 ⁻⁵	41	1.00
	4.0	0.065	1.07×10 ⁻⁴	1.17×10 ⁻⁴	79	1.92

1) NH₄⁺-N 浓度: 6.46 mg•L⁻¹; pH: 8.48; 25℃; 水位: 4.6 cm; 抽气速率: 2.3 m•s⁻¹

从以上结果不难看出,对于决定氨挥发的 2 个参数:田面水中的 NH₃(aq)和挥发速率常数 k_{eN} ,改变因子的值对它们的影响不同,因而最后的氨挥发速率和量有差异.NH₄⁺-N 和 pH 的变化对 k_{eN} 无影响,水位和抽气速率对 NH₃(aq)无影响,只有温度对 2 个参数都有影响.在氨挥发量的变化上,从预测值与原模型预测值的比率可以得出,NH₄⁺-N 浓度与氨挥发量线性相关,回归方程相关系数为 1,其它参数与氨挥发量是直线或曲线关系,但都没达到显著水平,水位还无相关性.变化的灵敏度显示 pH 是最灵敏因子,仅 1.2 个变幅就引起了氨挥发量近 20 倍的差别,其次为温度,NH₄⁺-N 和抽气速率灵敏度相差不大,水位是最不敏感因子.因此,从参数修正的角度,似乎 pH 最有可能,但是 pH 的微小变化都能引起氨挥发量的巨大变幅,而且它们之间不是直线关

系.相比之下,NH₄⁺-N 浓度与氨挥发的线性关系特别显著,可通过改变它的值而得到相应的氨挥发量.测定数据也显示,在氨挥发差别很大的点上,pH 的差别不超过 0.3,温差 < 2℃,水位和抽气速率基本不变,只有 NH₄⁺-N 有明显变化.相关分析也表明氨挥发同 NH₄⁺-N 呈极显著的正相关.因此,本研究选择预测值和实测值偏差较大的数据,在赋予 NH₄⁺-N 参数后得到新的预测值,来探讨对模型的修正.结果显示,在寻求最佳结果的过程中,随着 NH₄⁺-N 浓度的降低,氨挥发的模型预测值也相应降低,最接近的值出现在当将 NH₄⁺-N 的平方根作为参数 NH₄⁺-N 带入模型中计算所得.随后,将这种修正运用于所有数据,图 2(P-Ⅱ)、表 3(P-Ⅱ)和图 3(P-Ⅱ)显示了模拟的日氨挥发量与实测值的级数商、氨挥发损失总量及模拟比率和挥发曲线.



P-I 表示运用原始模型的计算值,P-II 和 P-III 表示运用修正和二次修正模型的计算值

图 2 不同施肥处理日氨挥发量的模拟值与实测值的级数商

Fig.2 Order of magnitude quotient for measured and simulated daily flux of ammonia volatilization in different fertilizer application treatments

修正后的模拟数据说明,对尿素处理的确是大大低于原来模型的预测值,与实测值很接近,平均级数商也降低到 0.3 左右.相反控释肥处理的预测值却大大高于原始模拟值,与实测数据偏差增大,级数商也随之加大.这种变化不难解释,因控释肥的日氨挥发量较低,它的 NH_4^+ -N 浓度在很多时候 < 1 ,因此取其平方根反而会增加 NH_4^+ -N 的值,最后高估了实际值.因此,参数 NH_4^+ -N 的最佳修正应为:

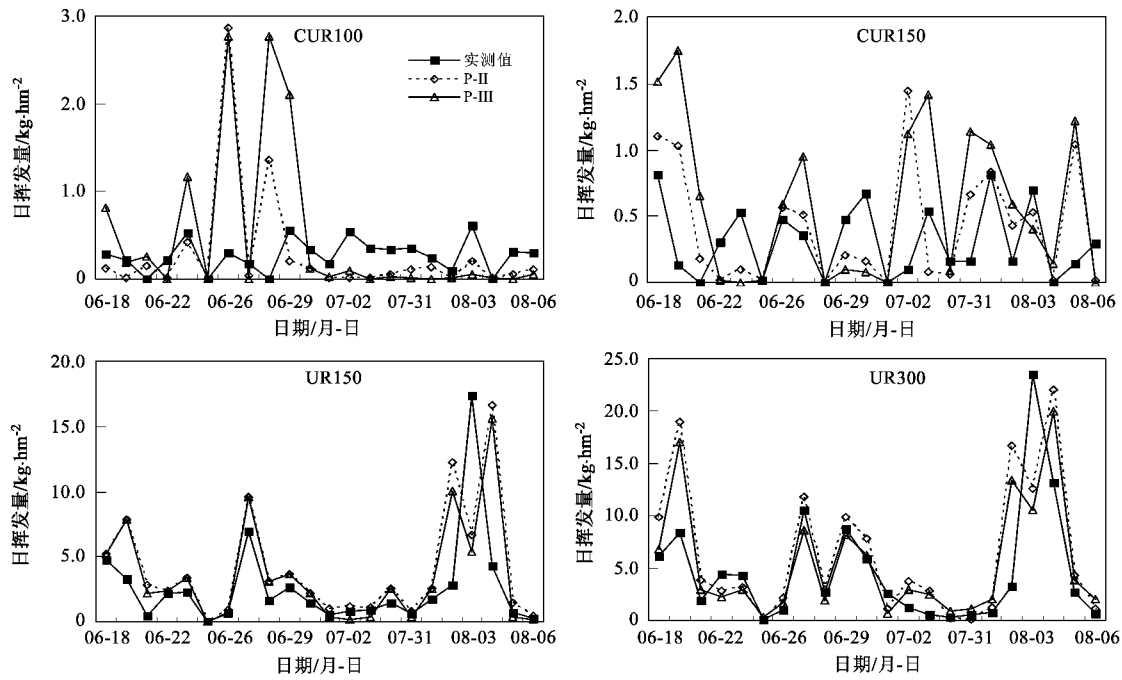
$$c = \alpha \quad (\alpha < 1) \text{ 和 } c = \sqrt{\alpha} \quad (\alpha \geq 1)$$

c 是在模型中参与计算的 NH_4^+ -N 浓度, α 为实测浓度.比较模型二次修正后得到的级数商和相应的氨挥发预测值[图 2(P-III)和图 3(P-III)],预测与实测值的比率为 1.12 ~ 1.28,级数商的平均值为 -0.02 ~ 0.06,绝对平均值为 0.35 ~ 0.41,说明修正后的模型更适合模拟该状态下的氨挥发.

2.3 参数 NH_4^+ -N 浓度与氨挥发模拟

运用 Jayaweera-Mikkelsen 模型对太湖地区水稻田 lysimeter 实验中的稻季氨挥发进行模拟,发现该

模型不同类型的肥料施入后氨挥发曲线和损失总量的预测与实测值有较大差异,通过参数灵敏度分析才发现 NH_4^+ -N 浓度是导致模型运用受阻的主要原因.为何实测田面水中的 NH_4^+ -N 浓度不能代表模型中参与计算的浓度,笔者认为藻类的活动可能对氨挥发过程产生了影响.首先,藻类光合作用和呼吸作用对田面水中的 pH 产生影响.白天当藻类进行光合作用固定 CO_2 时,田面水的 pH 随之上升;而在夜间,当藻类进行呼吸作用释放出 CO_2 时,pH 则随之下降^[15~17];其次,藻类还能通过固持氮素而降低田面水中的氨态氮量,死亡的藻类也能释放出一定的矿质氮^[18,19],因此实验中原位测定的 NH_4^+ -N 也许并不能代表平衡时实际参与氨挥发的浓度.另外,日照强度对藻类活动影响很大,一个很好的例子是雨天氨挥发很少,而决定性的 5 个因子同其他时间并没有什么变化.就一般情况而言,藻类的生长主要表现为明显促进氨挥发的损失.因此,如果在模型中能引入一个代表藻类活动的因子,或者是它与氨挥



P-II 为修正模型预测值;P-III 为二次修正预测值

图 3 氨挥发曲线

Fig.3 Curves of measured and model estimated ammonia volatilization

表 3 全生育期各处理氨挥发实测和预测值总量以及模拟比率 ¹⁾			
Table 3 Measured and simulated ammonia volatilization and the ratio of modeling for different treatment in the whole rice season			
处理	氨挥发总量实测和预测值/kg·hm ⁻²		比率(P/M)
CUR100	M	5.6	
	P- I	6.7	1.19
	P- II	11.6	2.07
	P- III	6.2	1.11
CUR150	M	6.6	
	P- I	9.3	1.40
	P- II	12.9	1.95
	P- III	8.5	1.28
UR150	M	44.0	
	P- I	128.9	2.93
	P- II	59.4	1.35
	P- III	54.6	1.24
UR300	M	104.0	
	P- I	435.8	4.19
	P- II	130.0	1.25
	P- III	216	1.19

1) M: 实测值; P- I : 原始模型预测值; P- II : 修正后模型预测值; P- III : 二次修正后的模型预测值

发的相关系数,模型的准确性和实用性将得以提高.

3 结论

(1) 在本研究中运用 Jayaweera-Mikkelsen 模型

验证了 lysimeter 实验中的稻季氨挥发.模型都高估了生育期的氨挥发总量.对日氨挥发量的模拟中,控释尿素处理预测值对实测值有正负偏差,而普通尿素处理几乎都高于实测值.在经过参数灵敏度分析进行模型修正后,模型能较好模拟水稻生长期内施用肥料后的氨挥发损失.

(2) 运用模型模拟田间原位实测氨挥发的目的是在模型得以验证后通过一些简单的指标测定就可基本预测作物生长期肥料施入后带来的氨挥发损失,为选择合理的肥料类型和施用时间提供指导,减少肥料施用对环境的不利影响.本研究结果表明使用 Jayaweera-Mikkelsen 模型能对太湖流域的典型水稻土稻季氨挥发损失取得较好的模拟结果,在运用该模型对进行大范围田间氨挥发预测时,模型参数的调整 and 修正有待验证和完善.

参考文献:

[1] Denmead O T, Freney J R, Simpson J R. A closed ammonia cycle within a plant canopy[J]. Soil Biology and Biochemistry, 1976, 8: 161-164.

[2] Beauchamp E G, Kidd G E, Thurtell G. Ammonia volatilization from sewage sludge applied in the field[J]. Journal of Environmental Quality, 1980, 7: 141-146.

[3] Moeller M B, Vlek P L G. The chemical dynamics of ammonia volatilization from aqueous solution[J]. Atmospheric Environment, 1982, 16: 709-717.

- [4] Martin J F, Reddy K R. Interaction and spatial distribution of wetland nitrogen processes[J]. *Ecological Modelling*, 1997, **105** (1): 1-21.
- [5] Hengnirun S, Barrington S, Prasher S O, *et al.* Development and verification of a model simulating ammonia volatilization from soil and manure[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1999, **28**(1): 108-114.
- [6] Sommer S G, Olesen J E. Modeling ammonia volatilization from animal slurry applied with trail hoses to cereals[J]. *Atmospheric Environment*, 2000, **34**(15): 2361-2372.
- [7] Bouwmeester R J B, Vlek P L G. Rate control of ammonia volatilization from rice paddies[J]. *Atmospheric Environment*, 1981, **15**(2): 131-140.
- [8] Sherlock R R, Goh K M. Dynamics of ammonia volatilization from simulated urine patches and aqueous urea applied to pasture. II. Theoretical derivation of a simplified model[J]. *Fertilizer Research*, 1985, **6**(1): 3-22.
- [9] Bouldin D R, Hongprayoon C, Lindau C W, *et al.* Urea transformations in flooded soil columns: II. Derivation of model and implications to ammonia volatilization[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1991, **55**(4): 1135-1142.
- [10] Hassan Z A, Young S D, Hepburn C, *et al.* Urea-rubber matrices as slow-release fertilizers. II. Efficacy under flooded rice conditions [J]. *Fertilizer Research*, 1992, **32**(1): 83-90.
- [11] Jayaweera G R, Mikkelsen D S. Ammonia volatilization from flooded soil systems: a computer model. II. Theory and model results[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1990, **54**(5): 1456-1462.
- [12] 庄舜尧. 表面分子膜降低氨挥发的 Logistic 模型研究[J]. *土壤与环境*, 2002, **11**(1): 47-49.
- [13] 朱兆良, 蔡贵信, 徐银华, 等. 种稻下氮肥的氨挥发以及在氮素损失种稻重要性的研究[J]. *土壤学报*, 1985, **22**(4): 320-327.
- [14] 谢贤, 王力军. 中国生态系统研究网络观测与分析标准方法——水环境要素观测与分析[M]. 北京: 中国标准出版社, 1998. 57.
- [15] Mikkelsen D S, De Datta S K, Obcemea W N. Ammonia volatilization losses from flooded rice soils[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1978, **42**: 725-730.
- [16] Craswell E T, De Datta S K, Obcemea W N, *et al.* Time and mode of nitrogen fertilizer application to tropical wetland rice[J]. *Fertilizer Research*, 1981, **2**: 247-259.
- [17] Fillery I R P, Simpson J R, De Datta S K. Influence of field environment and fertilizer management on ammonia loss from flooded soils[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1984, **48**: 914-920.
- [18] Vlek L G, Craswell C T. Effect of nitrogen source and management on ammonia volatilization losses from flooded rice-soil systems[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1979, **43**: 352-358.
- [19] Craswell E T, De Datta S K, Weeraratne C S, *et al.* Fate and efficiency of nitrogen fertilizers applied to wetland rice. 1. The Philippines[J]. *Fertilizer Research*, 1985, **6**: 49-63.