

量子级联激光光谱在土壤生态系统中的应用

刘宁武, 许林广, 周胜, 何天博, 李劲松*

安徽大学物理与材料科学学院, 安徽 合肥 230601

摘要 土壤呼吸是地气间碳氮流通的主要途径。实时原位测量不同土壤生态环境下的气体排放, 是研究大气温室气体形成、转移和消耗等动态过程的有力手段, 可以为揭示碳氮生态系统循环与环境演化的主要过程及其驱动机制提供关键的科学依据。以室温连续量子级联激光器(RT-CW-QCL)作为激光光源, 结合长程光学吸收池和直接吸收光谱探测技术, 建立了一套高灵敏度、高精度的激光光谱系统, 并以不同生态环境下的土壤样品为研究对象, 开展了土壤和空气中 CO、N₂O 气体交换过程的实时监测分析研究。实验结果表明: 4 种不同生态环境(芦苇丛、池塘、有机培土和草地)的土壤表现出不同的 CO 和 N₂O 释放、吸收过程。

关键词 光谱学; 激光光谱; 量子级联激光器; 土壤生态; 气体交换

中图分类号 O433.5+1

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201939.1130001

Application of Quantum-Cascade Laser Spectroscopy to Soil Ecosystems

Liu Ningwu, Xu Linguang, Zhou Sheng, He Tianbo, Li Jingsong*

School of Physics and Materials Science, Anhui University, Hefei, Anhui 230601, China

Abstract Soil respiration is the main process of carbon and nitrogen circulation between the earth and atmosphere. Real-time *in-situ* measurement of gas emissions from different ecological soil environments is a powerful tool for studying the dynamic processes of atmospheric-greenhouse-gas formation, transfer, and consumption, which provides the key scientific basis for revealing the main processes of carbon and nitrogen ecosystem cycling and environmental evolution. In this paper, we describe the development of a laser-spectroscopy system based on a room-temperature, continuous-wave, quantum-cascade laser (RT-CW-QCL), a long-path optical-absorption cell, and a direct-absorption spectroscopic detection technology for the high-sensitivity and high-precision analysis of CO and N₂O gas-exchange processes between soil samples under different ecological environments and ambient air. The results show that soil samples from four different ecological environments (*i. e.*, reed, pond, organic, and grassland soils) exhibit visibly different CO and N₂O release and absorption processes.

Key words spectroscopy; laser spectroscopy; quantum-cascade laser; soil ecology; gas exchange

OCIS codes 300.6390; 300.1030; 120.4820

1 引 言

近年来全球气候变化显著, 除了温室气体 CO₂、CH₄ 和 N₂O 外, 大气中的其他痕量气体亦会对全球气候变化有着直接或间接的影响。N₂O 是一种典型的温室气体, 其增温潜能约为 CO₂ 的 300 倍, 并且 N₂O 在大气中的寿命(约 120 年)要远远长于 CO₂。N₂O 的汇主要发生在大气平流层, 通过光化学反应成为氮氧化物(NO 和 NO₂)重要的源, 破坏平流层中的臭氧, 引起臭氧空洞等问题。目前, 科学界对大气中 N₂O 的源与汇进行了大量研究, 结

果显示 N₂O 的源主要分为自然源和人为源。自然源包括海洋、未开垦的土地、地下水等; 人为源则主要包括农田土壤、生物或化石燃料、工业排放等^[1-2]。联合国政府间气候变化专门委员会(IPCC)的第 3 次和第 4 次评估报告中明确指出: 生态系统及农业活动中土壤的排放是 N₂O 的重要来源^[3], 它主要通过微生物的硝化和反硝化过程产生。由于传统测量技术的限制以及土壤的空间结构差异等因素, N₂O 排放量的精确计算仍存在一定的不确定性, 从而导致无法定量各种源的贡献。深入了解土壤生态系统中 N₂O 的产生机理及不同因素对 N₂O 的影响规

收稿日期: 2019-06-04; 修回日期: 2019-06-30; 录用日期: 2019-07-15

基金项目: 国家自然科学基金(41875158, 61675005, 61905001)、科技部国家重点研发计划(2016YFC0302202)

* E-mail: ljs0625@126.com

律,为 N_2O 的减排提供理论和技术支持,对全球环境的研究具有重要意义。

此外, CO 气体虽然不能直接导致温室效应,但其在地球大气的氧化化学中起着重要的作用。近几年来,大气中的 CO 浓度变化已经引起人们的高度重视,人类活动每年要向大气中排放大量的 CO ,而 CO 在对流层中能直接与 OH^- 发生氧化反应,这将会消耗大量的 OH^- ,导致 OH^- 与大气中其他成分(O_3 、 CH_4 等)的反应减弱,使得大气中 CH_4 等气体浓度增大^[4],从而破坏对流层中大气化学平衡。土壤是影响对流层中 CO 浓度的一个重要自然汇,地球每年有 10%~15% 的 CO 气体经土壤沉降^[5],因此,土壤对大气中 CO 的循环起着决定性作用。

常见的气体检测方法有电化学法^[6]、色谱分析法、色谱-质谱测量法和红外光谱分析法^[7-9]等。电化学检测方法通过电极之间的电势差来检测待测气体,其缺点是精度有限,并且操作复杂;色谱分析法和色谱-质谱法是常用的痕量气体检测方法,灵敏度高,但采样和预处理过程复杂耗时,且分析成本较高;光谱分析法则基于分子的特征吸收光谱,通过选择适当的波段和检测方法,可以实现分子浓度的高灵敏度检测,并可用于实时在线监测。近年来,以半导体激光器作为激发光源而发展起来的可调谐半导体激光吸收光谱(TDLAS)技术^[10-12],以及基于光声效应的光声光谱(PAS)或石英增强型光声光谱(QEPAS)技术^[13-14]被广泛应用于痕量气体测量的研究中^[15-17]。QEPAS技术采用微型石英音叉作为声信号探测器,利用其压电效应和共振特性,将激光与气体吸收过程产生的声波引起的音叉的振动幅值转变成电信号,从而获得气体的相关信息,具有灵敏度高、系统体积小等优点。然而,该技术亦有不足之处,如:对光源功率要求高;受能量弛豫过程时间限制,光源波长无法实现快速调谐(1 Hz 以内),导致响应时间有限。TDLAS技术具有成本低、结构简单和响应速度快(可达 kHz 量级)等特性,技术原理相对简单,但易受到噪声的影响,测量精度和灵敏度有限,通常可分别从硬件和软件方面改进该类光谱系统,以满足高灵敏度的应用需求。硬件方面的改进措施主要包括结合长光程吸收池及选择对应目标分子强吸收波段的激光光源,以提高吸收信号的强度;软件方面的改进措施主要是采用适当的数字信号处理算法[如多次信号平均法、小波变换和 Savitzky-Golay(S-G)滤波算法等]去除信号噪声,

以提高光谱的信噪比(SNR)。总体而言,基于软件的数字信号处理技术具有成本低、灵活性和兼容性强,且易与硬件集成等优点。

近年来,对土壤中释放物的研究也因痕量气体检测技术的发展而取得了很大进步。Bruhn 等^[18]利用腔增强激光光谱技术测量了紫外线(UV)诱导下自然草地上的 CO 排放速率对温度的依赖特性;van Asperen 等^[19]利用傅里叶红外光谱技术研究了土壤在无光照条件下热降解诱导产生的 CO 和 CO_2 通量;Pihlatie 等^[20]使用量子级联激光器系统结合微气象旋涡协方差法连续测量了芬兰东部地区生物能源作物生态系统的 CO 通量,并评估了 CO 随季节变换的沉降和释放,以及昼夜变化对 CO 通量的影响;Sun 等^[21]使用低温(-19.8 °C)单个连续波量子级联激光器结合单个光电二极管红外探测器,对芬兰南部森林土壤中硫化羰(COS)、 CO 和 CO_2 的通量进行了研究,发现土壤对 CO 和 COS 的吸收在一定温度范围(3~16 °C)内的变化不明显,而土壤水分才是土壤吸收 CO 和 COS 的主要驱动因素;Singh 等^[22]的研究表明不同种类生物炭(木材和家禽粪便)会影响土壤中 N_2O 的排放量;Cui 等^[23]利用气象色谱仪对华北平原淤泥钙质土壤中的 N_2O 和 NO 进行了研究,发现施肥后的灌溉和降雨导致 N_2O 和 NO 的排放量分别约占其年排放量的 73% 和 88%;Sakata 等^[24]对棕榈油种植园的 N_2O 和 CO_2 的排放量进行了研究,并探究了不同土壤类型和氮肥对棕榈油种植园中 N_2O 和 CO_2 排放量的影响;Ruan 等^[25]的研究表明积雪的减少会使美国中西部上游农业土壤的 N_2O 排放量在冬季增加。

本文将室温连续量子级联激光器(QCL)与长光程气体吸收池结合,建立了一套高灵敏度激光光谱系统,对不同生态环境下土壤中释放的 N_2O 和 CO 进行实时测量,利用量子级联激光器的宽调谐特性,在固定的工作温度下,通过快速改变注入电流,实现了同时对 N_2O 和 CO 两种气体分子吸收谱线的波长扫描。与传统的基于多个激光光源的光谱仪器相比,该系统在很大程度上减小了体积,降低了成本。

2 实验系统

所建立的激光光谱分析仪器系统主要由量子级联激光器及其控制器、长程吸收池、中红外光电探测器及相关光学元器件组成。实验系统中的激光光源为瑞士 ALPES 公司生产的室温连续模式量子级联

激光器,该激光器主要由温度和电流控制器实现不同波长的输出,在工作温度 $-20\sim 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内,输出波数范围为 $2182\sim 2202\text{ cm}^{-1}$,最高输出功率可达 30 mW ;AMAC-76型长程吸收池的有效光程最高可达 76 m ;中红外光电探测器为室温下工作的PVI-4TE-5热释电制冷型碲镉汞光电探测器。该实验系统可工作在2种不同的模式下,即直接吸收光谱法和波长调制二次谐波探测法,在最佳状态下其灵敏度可达 10^{-9} [11]。为了实现对土壤中排放的CO和 N_2O 气体的直接测量,选择直接吸收光谱探测方式,首先对其吸收指纹谱进行模拟研究。

根据高频谱分辨率传输(HITRAN)光谱数据库,图1(a)给出了激光器发射波长范围内CO和 N_2O 分子的吸收谱线。由图1(a)可知:在模拟的波数范围内,CO有2个较强的吸收峰(线强为 10^{-19} 量级),分别在 2190.0 cm^{-1} 附近和 2193.3 cm^{-1} 附近,选择谱线时需要避免CO和 N_2O 的吸收峰受到其他吸收峰的干扰或两者自身之间的吸收干扰。模拟结果显示: 2193.3 cm^{-1} 附近CO的吸收峰附近受到两个 N_2O 弱吸收峰叠加干扰,并且CO的吸收峰与 N_2O 的强吸收峰距离很小,这也会造成干扰,因

此本实验选择了 2190.0 cm^{-1} 波段。此外,考虑到大气中其他成分的影响,对空气中的 H_2O 和 CO_2 在研究波长范围内进行了光谱模拟研究,结果如图1所示。由图1可知:在整个激光器光谱范围内, H_2O 和 CO_2 的吸收强度非常微弱,相比于目标气体可完全忽略。实验时,激光器温度控制器的温度和电流控制器的电流分别设置为 $22.75\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 83.9 mA ,并以低频(100 Hz)三角波信号(幅值为 0.025 V)作为激光器电流驱动信号,从而实现 $2189.8\sim 2190.6\text{ cm}^{-1}$ 波数范围的激光输出。为了提高光谱的信噪比,对采集到的光谱数据进行20次平均,并利用S-G滤波算法对光谱信号进行滤波(以提高测量信号的信噪比),此时系统对CO气体的检测限为 12×10^{-9} ,对 N_2O 气体的检测限为 14.5×10^{-9} ,系统测量气体的时间分辨率为 1 s 。图1(b)是在温度为 $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、压力为 100 mbar (10 kPa)和光程为 62 m 的条件下模拟得到的光谱信号,CO和 N_2O 的体积分数分别为 1.7×10^{-6} 和 1×10^{-6} ;图1(c)是在温度为 $21\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、压力为 100 mbar (10 kPa)和光程为 62 m 的条件下测量得到的CO和 N_2O 的吸收光谱数据,可见两者具有良好的一致性。

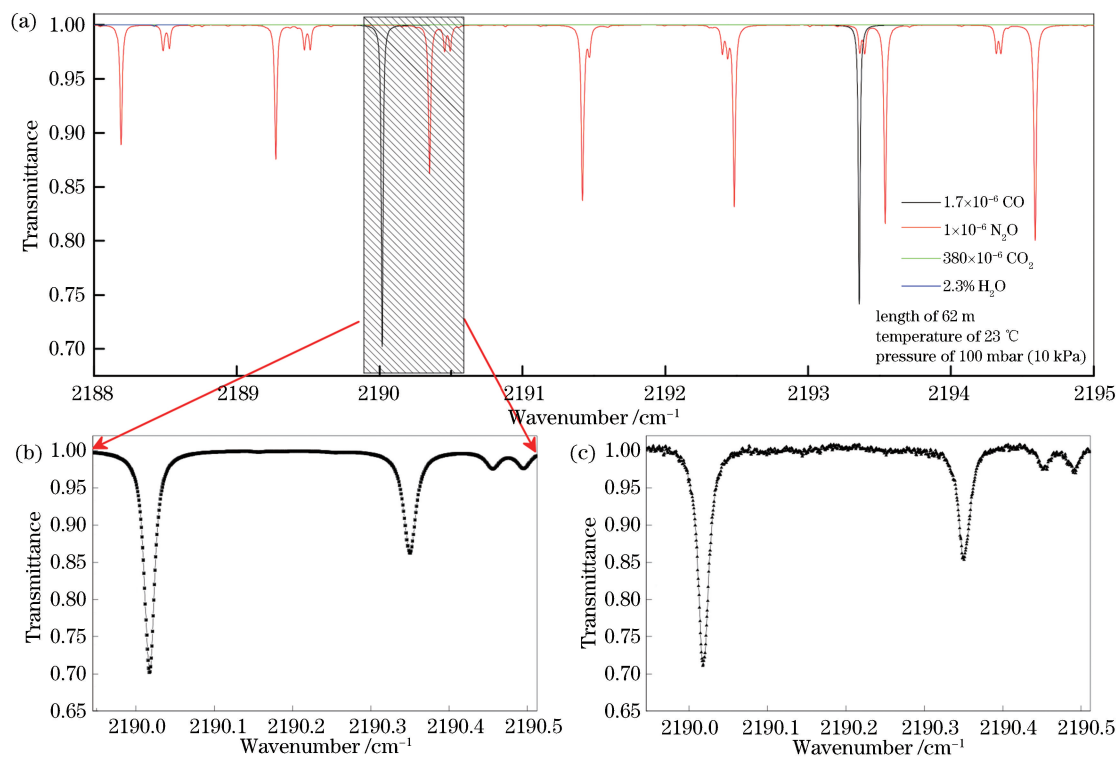


图1 激光器工作范围内CO和 N_2O 的光谱指纹。(a)(b)理论模拟得到的CO和 N_2O 吸收光谱;
(c)实验测量得到的吸收光谱

Fig. 1 Spectral fingerprints of CO and N_2O in working range of laser. (a)(b) Simulated absorption spectra of CO and N_2O ; (c) experimentally measured absorption spectra

实验中的气体采样系统结构如图 2 所示。采样气体前端通过三通阀 1 可实现土壤样品挥发气体和空气(或标准气体样品)进样通道的切换。气体首先通过过滤膜过滤灰尘等颗粒物,再经过干燥管除去进样气体中的水汽(采用 MCR-2000 slpm 流量计控制气流的流速),气体随后进入长程光学吸收池,吸收池内的气体压力通过其后端的 PC3-Series 压力控制器和无油真空泵进行调节控制。实验中,气体流速和采样压力分别设定为 $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 和 100 mbar (10 kPa)。

为了研究不同生态环境系统中土壤 CO 和 N_2O 两种气体的释放与吸收特性,以周围环境为例,分别

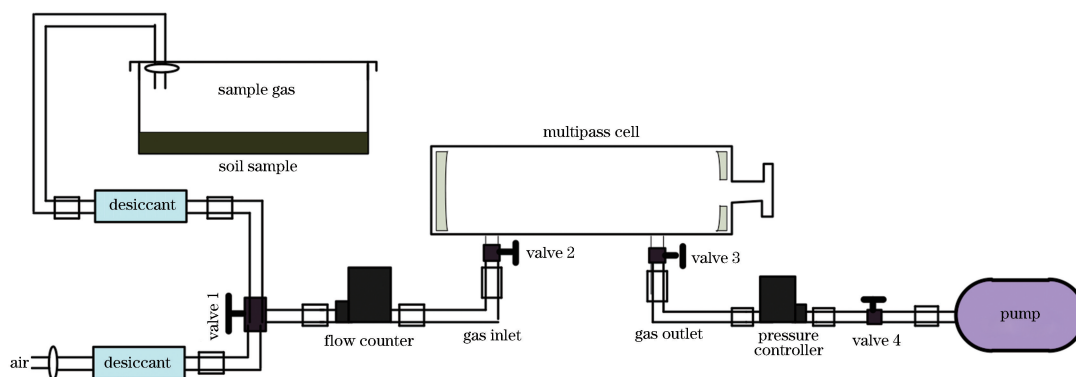


图 2 气体采样系统示意图

Fig. 2 Schematic of gas sampling system

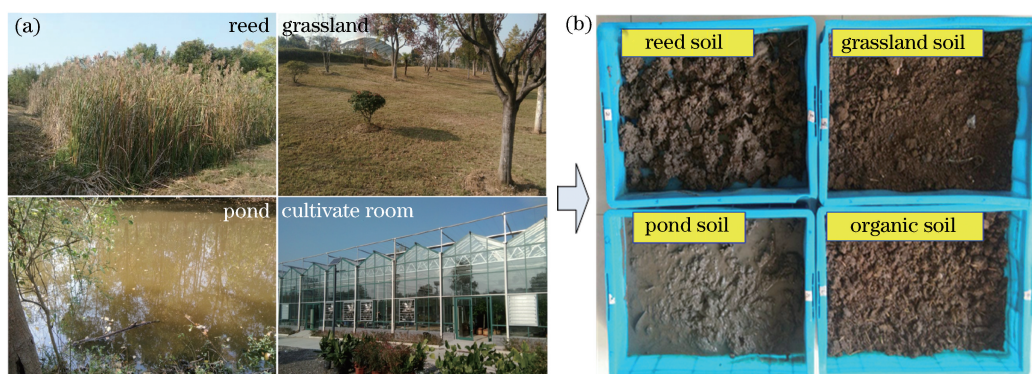


图 3 不同生态环境下的土壤样品。(a)取样地;(b)土壤样本

Fig. 3 Soil samples indifferent ecological environments. (a) Sampling pools; (b) soil samples

3 实验结果与分析

实验前先通过南京特种气体厂有限公司提供的标准气体(N_2O 的体积分数为 1×10^{-6})对长程光学吸收池的有效光程进行校准,测量标准气体中 N_2O 的直接吸收光谱,通过计算获得实际的有效吸收光程为 6200 cm 。测得的不同环境下土壤中 CO 和 N_2O 的直接吸收光谱数据如图 4 所示,实验时,压力

以图 3(a)所示的芦苇丛、池塘、人工培育基地和普通草地作为典型土壤环境进行了土壤样品的采样。利用采样器随机地从这些生态环境中获取土壤样品,并将样品放入采样袋中密封带回实验室,利用排水法测量样品的体积,测得每份土壤样品的体积约为 2400 cm^3 ,将这些样品分别放入容积约为 32197.5 cm^3 的容器中(长为 53 cm ,宽为 45 cm ,高为 13.5 cm)。图 3(b)为采样后放入培养盒中的土壤样品。为了精确测量土壤和空气之间的气体净交换量,实验前先将培养盒密封,每隔一段时间(约 12 h)再将培养盒打开,使得培养盒内空气浓度恢复到原始本底状态。

为 100 mbar (10 kPa),室内温度约为 $21.6 \text{ }^\circ\text{C}$,利用 Voigt 线型拟合,计算出各种气体的体积分数。测量的光谱数据展示了 4 种环境下的土壤在密封 12 h 后,密封盒内 CO 和 N_2O 的浓度有较大的区别:芦苇丛土壤中 CO 和 N_2O 的体积分数分别约为 428×10^{-9} 和 822×10^{-9} ,池塘淤泥中 CO 和 N_2O 的体积分数分别约为 916×10^{-9} 和 363×10^{-9} ,有机培土中 CO 和 N_2O 的体积分数分别约为 268×10^{-9} 和

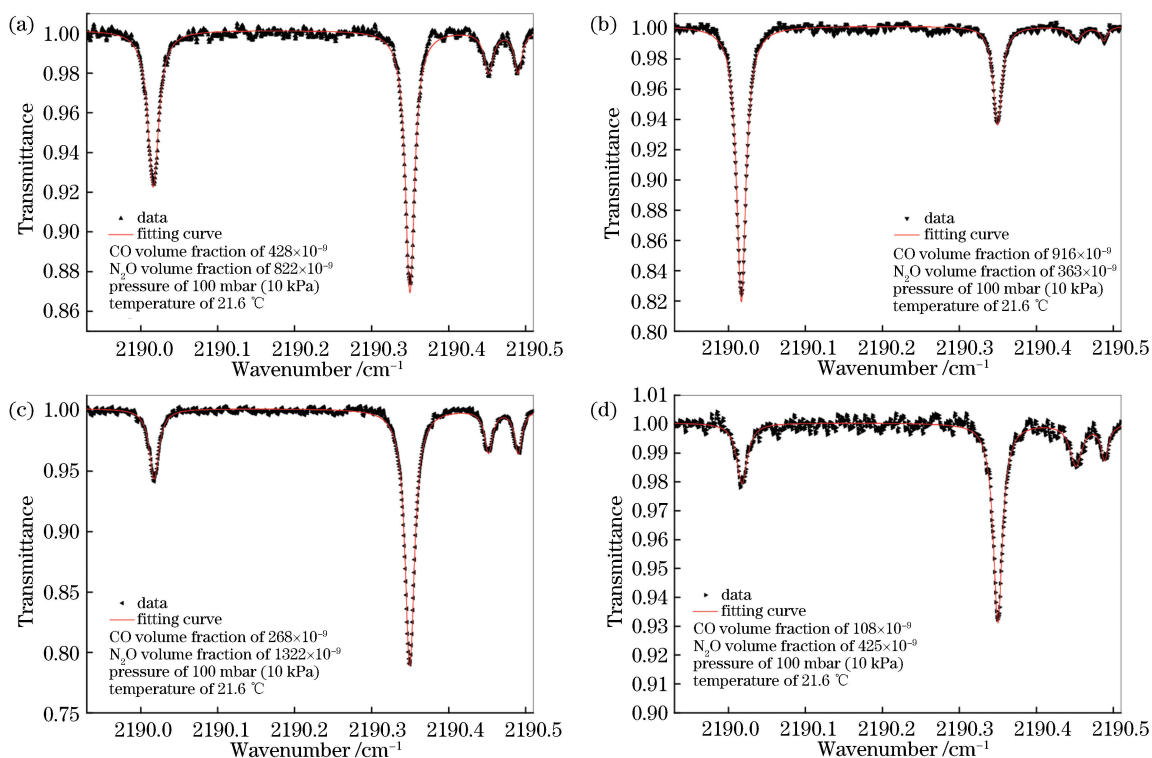


图 4 测量得到的不同土壤的光谱数据。(a)芦苇丛土壤;(b)池塘淤泥;(c)有机培土;(d)草地土壤

Fig. 4 Measured spectral data from different soil samples. (a) Reed soil; (b) pond silt; (c) organic soil; (d) grassland soil

1322×10^{-9} , 普通草地土壤中 CO 和 N_2O 的体积分数分别约为 108×10^{-9} 和 425×10^{-9} 。

由图 4 可知:不同生态环境土壤中两种气体的释放量明显不同,其中:有机培土和芦苇丛土壤中释放的 N_2O 量要明显高于池塘淤泥和普通草地土壤;对于 CO 含量,则是池塘淤泥的释放浓度明显高于其他土壤的释放浓度。为了进一步研究 4 种生态环境土壤中 CO 和 N_2O 气体的释放量进行反复长时间的动态测量。过程如下:首先将阀门 1 与空气进气端打开,测量空气背景浓度,并且将温度计和湿度计放置于进气端口处,测量空气样品的温湿度,持续测量 10 min(每秒测量一次),记录光谱数据、浓度信息、温湿度、压力和流速信息;然后将阀门 1 的进气端切换到土壤挥发气进样端口,并同时记录其温湿度值,同样持续测量 10 min,记录上述数据;样品气体测量完毕后,重复以上测量操作,并测量不同土壤样品盒内的气体含量。

2018 年 11 月 5 日 20—22 时的动态测量结果如图 5 所示,测量过程中流量计的流速约为 100 mL/min,压力控制器控制的压力约为 100 mbar (10 kPa)。图 5(c)和图 5(d)分别表示 N_2O 和 CO

体积分数的实测结果,其中第 I(1)~I(5)阶段表示阀门切换到空气为进气端测量的空气中两种气体的结果;第 II 阶段表示测量得到的芦苇丛土壤中两种气体的释放量;第 III 阶段表示测得的池塘淤泥中两种气体的释放量;第 IV 阶段和第 V 阶段分别表示测量得到的有机培土和普通草地土壤中两种气体的释放量。由图 5 可知:不同土壤培养盒中两种气体的释放量各不相同,呈现出明显梯度,并且通过与空气背景进行对比,可确定各种土壤中两种气体的净吸收量或释放量。在此次测量中,芦苇丛土壤培养盒封闭 10 h 后释放出较多的 N_2O ,而 CO 含量和空气中的浓度近似相等;池塘淤泥则表现为 CO 的净释放,吸收和释放的 N_2O 较少;有机培土和普通草地土壤都表现出 CO 的吸收过程,相比之下,有机培土中释放的 N_2O 的量要远远高于其他类型土壤;草地土壤表现出微弱的 N_2O 释放。图 5(b)为实验中温度和湿度的测量值,温度在 21.2 °C 附近波动,变化量约为 ± 0.4 °C,测量得到的 4 种土壤样品盒内的湿度都达到了该温度下的饱和状态。

为了验证实验的可重复性,对样品土壤进行了反复测量。在第一次测量完毕后,将培养盒的封口打开,煽动周围空气,使培养盒内空气与实际大气充

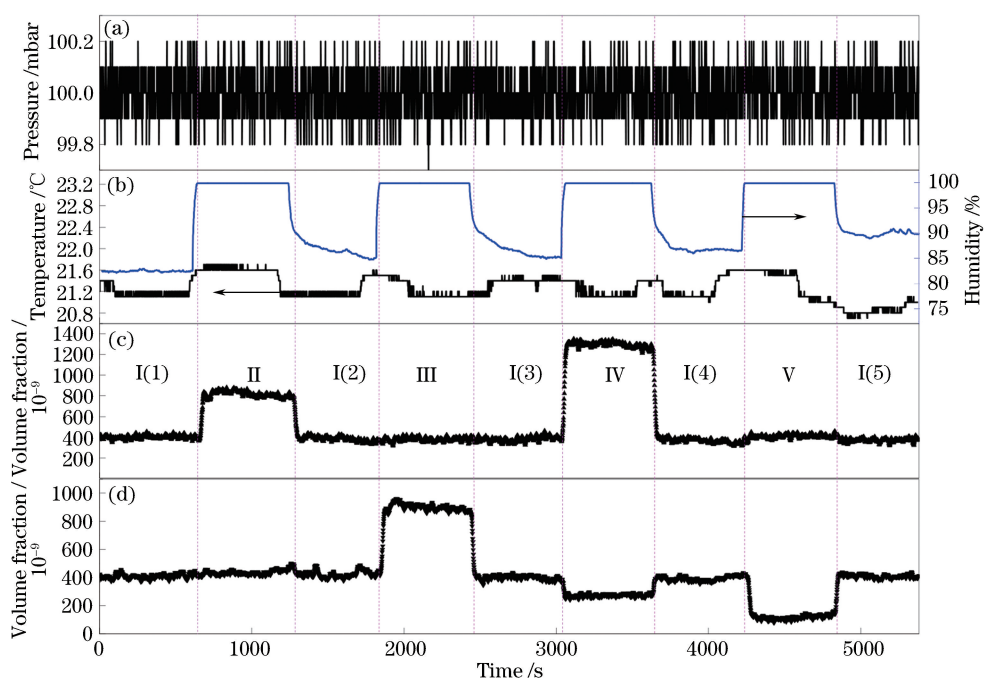


图 5 2018 年 11 月 5 日 20—22 时的动态测量结果。(a) 被测气体压力;(b) 被测气体温度和湿度;
(c) N_2O 的实时测量结果;(d) CO 的实时测量结果

Fig. 5 Results of dynamic measurement from 20:00 to 22:00 on November 5, 2018. (a) Measured gas pressure;
(b) measured gas temperature and humidity; (c) result of real-time measurement of N_2O ; (d) results of real-time
measurement of CO

分稀释,10 min 后再次将培养盒封闭,静置 10 h 后重复测量。本实验于 2018 年 11 月 5 日 20 时进行第一次测量,11 月 6 日 8 时进行第二次测量,直至 11 月 8 日 8 时共进行 6 次重复实验。测量的部分数据如图 6 所示,分别表示 11 月 5 日 20 时、11 月 7 日 8 时和 11 月 8 日 8 时的测量结果。图 6(a)~(c)为 N_2O 浓度的测量结果,图 6(d)~(f)为 CO 浓度的测量结果。由图 6 可知:不同测量次数下,芦苇丛土壤和有机培土都表现为 N_2O 的净释放;池塘淤泥和草地土壤的 N_2O 释放量较少,并随测量次数增加而略有增大的趋势;总体上,除了池塘淤泥呈现出 CO 的释放外,其他 3 种土壤都表现为对 CO 的吸收,且对 CO 的吸收量呈递增的趋势。

对比 6 次测量的结果,首先对 4 种样品在不同时间释放或吸收 CO 的量进行总结,取样品 10 min 内测量浓度的平均值作为该种样品本次测量的浓度值,将与本次样品测量接近的空气中的 CO 测量值作为背景,计算出的 CO 相对浓度为该种样品中 CO 的浓度减去空气中 CO 的浓度。计算出的结果如果大于 0,则此样品表现为对 CO 净释放;若小于 0,则此样品表现为对 CO 净吸收。6 次测量的相对浓度如图 7 所示。由图 7 可知:随着时间延长和测量次

数增多,4 种样品表现出对 CO 的净释放量减少,净吸收量增加;池塘淤泥表现为对 CO 的释放,且释放量在逐渐减少;芦苇土壤开始表现为对 CO 的微弱释放,随时间延长表现为对 CO 的净吸收;有机培土和草地土壤则始终呈现为对 CO 的净吸收,并且吸收量越来越大。在相对浓度与测量次数的关系上,池塘淤泥、芦苇丛土壤、有机培土和草地土壤的 CO 吸收(或释放)量与测量次数(时间)的线性度分别为 0.958、0.944、0.929 和 0.742,其中草地土壤在多次测量中,其 CO 的绝对浓度都接近于 0,草地土壤样品几乎将培养盒内的 CO 消耗殆尽,这表明草地土壤样品对 CO 具有较强的净吸收能力。

N_2O 的 6 次测量结果显示芦苇丛土壤和有机培土中有明显的 N_2O 释放,如图 8 所示。随着释放次数增加,有机培土中的 N_2O 释放量有明显减弱的趋势,这可能是因为有有机培土中氮肥的量随着释放次数增加和释放时间延长而减小。芦苇丛中 N_2O 的释放量略有增加的趋势,这说明了芦苇丛土壤中的氮源较为丰富, N_2O 的释放可持续较长时间。此外,池塘淤泥和草地土壤释放出的 N_2O 不明显,但是随着测量时间延长,也能看出 N_2O 释放量呈微弱增大的趋势。

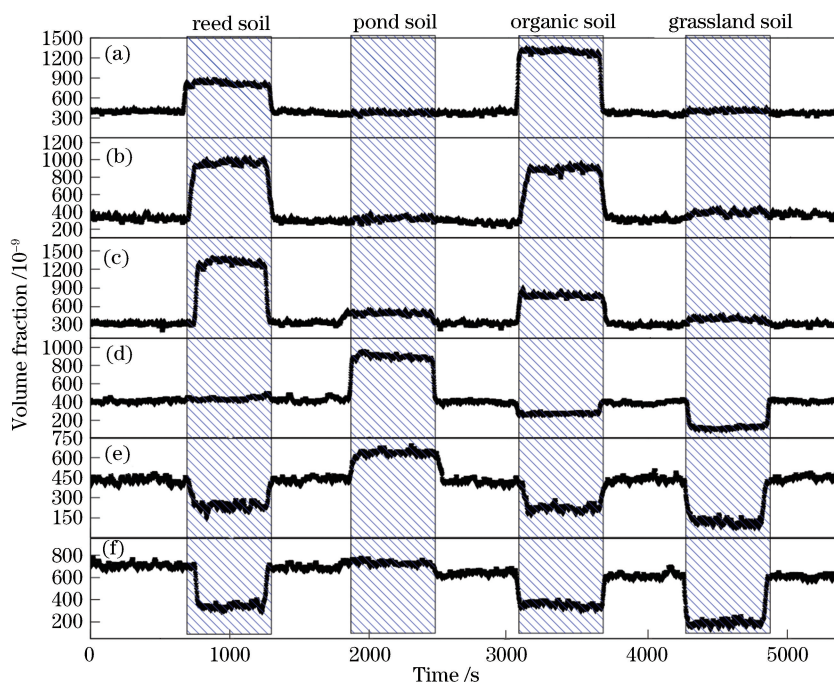


图 6 多次测量得到的不同土壤中 N_2O 和 CO 气体的释放浓度或吸收浓度。(a) 2018 年 11 月 5 日 20 时测量得到的 N_2O 的浓度;(b) 2018 年 11 月 7 日 8 时测量得到的 N_2O 的浓度;(c) 2018 年 11 月 8 日 8 时测量得到的 N_2O 的浓度;(d) 2018 年 11 月 5 日 20 时测量得到的 CO 的浓度;(e) 2018 年 11 月 7 日 8 时测量得到的 CO 的浓度;(f) 2018 年 11 月 8 日 8 时测量得到的 CO 的浓度

Fig. 6 Multiple measurements of N_2O and CO gas release and absorption in different soil samples. (a) Measured concentration of N_2O at 20:00 on November 5, 2018; (b) measured concentration of N_2O at 8:00 on November 7, 2018; (c) measured concentration of N_2O at 8:00 on November 8, 2018; (d) measured concentration of CO at 20:00 on November 5, 2018; (e) measured concentration of CO at 8:00 on November 7, 2018; (f) measured concentration of CO at 8:00 on November 8, 2018

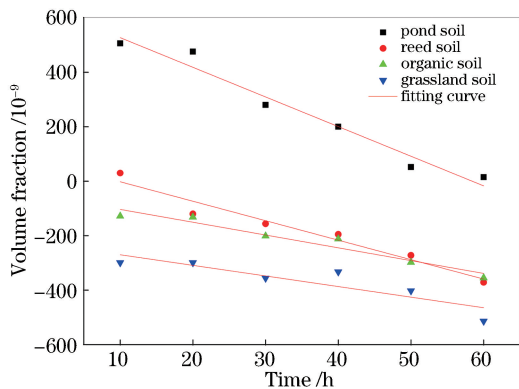


图 7 CO 相对浓度随时间的变化

Fig. 7 Variation of CO relative concentration with time

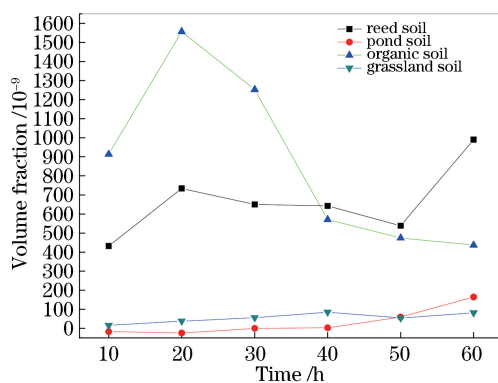


图 8 N_2O 气体相对浓度随时间的变化

Fig. 8 Changes of N_2O relative concentration with time

4 结 论

采用室温可调谐量子级联激光器作为光源, 结合长程光学吸收池技术和激光吸收光谱技术, 通过选取适当的 CO 和 N_2O 分子吸收指纹谱线, 对不同生态环境下土壤中 CO 和 N_2O 气体的吸收、释放过程进行深入研究。实验结果表明, 芦苇丛土壤、池塘

淤泥、有机培土和草地土壤中 CO 和 N_2O 的释放量各不相同: 芦苇丛土壤和有机培土呈现出对 N_2O 的净释放, 而池塘淤泥和草地土壤则无明显的 N_2O 释放或吸收; 池塘淤泥表现为对 CO 的净释放, 其他 3 种土壤(芦苇丛土壤、有机培土和草地土壤)则表现为对 CO 的净吸收。多次测量结果显示: 随测量次数增加, N_2O 整体的变化趋势较为平稳, 只有有机

培土中 N_2O 的释放量略有降低,而其他 3 种土壤中 N_2O 的释放量都略有上升的趋势。总体上,CO 的吸收和释放趋势较为明显,且 4 种土壤在 6 次测量中均表现为净释放的减少和净吸收的增加,并且表现出较好的线性度。此外,实验结果表明所建立的量子级联激光光谱系统可广泛应用于土壤生态系统中地气交换过程的实时在线应用研究,为深度解析生态系统循环与环境演化提供了一种新的有效分析手段。

参 考 文 献

- [1] Zhang Y S, Ding H, Qin S J. Progress in the studies of nitrogen denitrification and N_2O emission in agro-ecosystem[J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2010, 26(6): 253-259.
张玉树, 丁洪, 秦胜金. 农业生态系统中氮素反硝化作用与 N_2O 排放研究进展[J]. 中国农学通报, 2010, 26(6): 253-259.
- [2] Yuan W H, Zhang Y J, Wang J G, *et al.* Study on the extreme cold and warm weather climate events in Shandong Province in recent 45 years by using the detection method based on median[J]. Meteorological and Environmental Research, 2010, 1(11): 42-55.
- [3] Griggs D J, Noguera M. Climate change 2001: the scientific basis. Contribution of working group I to the third assessment report of the intergovernmental panel on climate change[J]. Weather, 2002, 57(8): 267-269.
- [4] Frankenberg C, Bergamaschi P, Butz A, *et al.* Tropical methane emissions: a revised view from SCIAMACHY onboard ENVISAT [J]. Geophysical Research Letters, 2008, 35(15): L15811.
- [5] King G M, Weber C F. Distribution, diversity and ecology of aerobic CO-oxidizing bacteria[J]. Nature Reviews Microbiology, 2007, 5(2): 107-118.
- [6] Wu R J, Wu J G, Tsai T K, *et al.* Use of cobalt oxide CoOOH in a carbon monoxide sensor operating at low temperatures [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2006, 120(1): 104-109.
- [7] Shemshad J, Aminossadati S M, Kizil M S. A review of developments in near infrared methane detection based on tunable diode laser [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2012, 171/172: 77-92.
- [8] Wang Q, Chang J, Wei W, *et al.* Dual-beam wavelength modulation spectroscopy for sensitive detection of water vapor [J]. Applied Physics B, 2014, 117(4): 1015-1023.
- [9] Gao Q, Zhang Y G, Yu J, *et al.* Tunable multi-mode diode laser absorption spectroscopy for methane detection [J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2013, 199: 106-110.
- [10] Kan R F, Liu W Q, Zhang Y J, *et al.* Tunable diode laser absorption spectrometer monitors the ambient methane with high sensitivity [J]. Chinese Journal of Lasers, 2005, 32(9): 1217-1220.
阚瑞峰, 刘文清, 张玉钧, 等. 可调谐二极管激光吸收光谱法监测环境空气中甲烷的浓度变化 [J]. 中国激光, 2005, 32(9): 1217-1220.
- [11] Li J S, Deng H, Sun J, *et al.* Simultaneous atmospheric CO, N_2O and H_2O detection using a single quantum cascade laser sensor based on dual-spectroscopy techniques [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2016, 231: 723-732.
- [12] Cui X J, Dong F Z, Chen W D, *et al.* Nitrous acid measurement based on room-temperature continuous wave quantum cascade laser [J]. Acta Optica Sinica, 2013, 33(4): 0430002.
崔小娟, 董凤忠, 陈卫东, 等. 基于室温连续量子级联激光器的 HONO 气体检测 [J]. 光学学报, 2013, 33(4): 0430002.
- [13] Ma Y F, Lewicki R, Razeghi M, *et al.* QEPAS based ppb-level detection of CO and N_2O using a high power CW DFB-QCL [J]. Optics Express, 2013, 21(1): 1008-1019.
- [14] Tong Y, Ma Y F. Research progress of the trace gas sensing based on quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy [J]. Journal of Liaocheng University (Nat. Sci.), 2019, 32(2): 34-41.
佟瑶, 马欲飞. 基于石英增强光声光谱的痕量气体传感技术研究进展 [J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2019, 32(2): 34-41.
- [15] Wei M, Liu J G, Kan R F, *et al.* Study on detection of greenhouse gases based on quantum cascade laser [J]. Acta Optica Sinica, 2014, 34(12): 1230003.
魏敏, 刘建国, 阚瑞峰, 等. 基于量子级联激光器的温室气体测量方法研究 [J]. 光学学报, 2014, 34(12): 1230003.
- [16] Wei W, Chang J, Huang Q J, *et al.* Wavelength modulation spectroscopy with signal-reference beam method for highly sensitive gas detection [J]. Applied Physics B, 2015, 118(1): 75-83.
- [17] Zhou C, Zhang L, Li J S. Detection of atmospheric multi-component based on a single quantum cascade laser [J]. Acta Physica Sinica, 2017, 66(9): 094203.
周超, 张磊, 李劲松. 基于单个量子级联激光器的大气多组分测量方法 [J]. 物理学报, 2017, 66(9): 094203.
- [18] Bruhn D, Albert K R, Mikkelsen T N, *et al.* UV-induced carbon monoxide emission from living vegetation [J]. Biogeosciences, 2013, 10(12): 7877-

- 7882.
- [19] van Asperen H, Warneke T, Sabbatini S, *et al.* The role of photo- and thermal degradation for CO₂ and CO fluxes in an arid ecosystem[J]. *Biogeosciences*, 2015, 12(13): 4161-4174.
- [20] Pihlatie M, Rannik Ü, Haapanala S, *et al.* Seasonal and diurnal variation in CO fluxes from an agricultural bioenergy crop [J]. *Biogeosciences*, 2016, 13(19): 5471-5485.
- [21] Sun W, Kooijmans L M J, Maseyk K, *et al.* Soil fluxes of carbonyl sulfide (COS), carbon monoxide, and carbon dioxide in a boreal forest in southern Finland[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, 18(2): 1363-1378.
- [22] Singh B P, Hatton B J, Singh B, *et al.* Influence of biochars on nitrous oxide emission and nitrogen leaching from two contrasting soils[J]. *Journal of Environment Quality*, 2010, 39(4): 1224-1235.
- [23] Cui F, Yan G X, Zhou Z X, *et al.* Annual emissions of nitrous oxide and nitric oxide from a wheat-maize cropping system on a silt loam calcareous soil in the North China Plain [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2012, 48: 10-19.
- [24] Sakata R, Shimada S, Arai H, *et al.* Effect of soil types and nitrogen fertilizer on nitrous oxide and carbon dioxide emissions in oil palm plantations[J]. *Soil Science and Plant Nutrition*, 2015, 61(1): 48-60.
- [25] Ruan L L, Robertson G P. Reduced snow cover increases wintertime nitrous oxide (N₂O) emissions from an agricultural soil in the upper US midwest [J]. *Ecosystems*, 2017, 20(5): 917-927.