

基于激光吸收光谱技术的农田氨挥发研究

阙华礼^{1,2}, 杨文亮¹, 信秀丽¹, 马东豪¹, 张先凤¹, 朱安宁^{1*}

1. 封丘农业生态实验站, 土壤与农业可持续发展国家重点实验室, 中国科学院南京土壤研究所, 江苏 南京 210008
2. 中国科学院大学, 北京 100049

摘要 氨挥发是农田氮素向环境输出的重要途径, 也是我国空气中 PM_{2.5} 形成的主要因素, 给环境和农业生产带来了诸多不利影响。传统的农田氨挥发测定大多依赖酸吸收法, 但因采样时间长、劳动量大, 难以获取氨挥发日内动态变化规律。基于开放光程可调谐二极管激光吸收光谱技术进行田间痕量氨气测定, 测量精度高、选择性好、系统响应速度快, 不需要复杂的采样操作, 就可以实现激光发射器与反射镜之间数十至数百米的高时间分辨率的氨气浓度原位快速监测。其与微气象反向拉格朗日随机扩散模型相结合(TD-LAS-BLS法)是目前农业源氨挥发监测技术领域的研究热点。通过田间试验, 分析比较 TDLAS-BLS法与微气象水平通量积分法(IHF法)测定的氨挥发速率及氨挥发损失结果, 实现对 TDLAS-BLS法测定大面积农田氨挥发的可靠性验证。利用监测获取的高时间分辨率数据研究冬小麦追肥期氨挥发日内变化规律及影响因素。结果表明: TDLAS-BLS法和 IHF法测定农田氨挥发速率基本一致(斜率为 0.97, $R^2 = 0.97$, $n = 14$), TDLAS-BLS法测定氨挥发速率仅比 IHF法低 3%, 总氨挥发损失仅低 6%, 证明 TDLAS-BLS法可用于冬小麦追肥期大面积农田氨挥发监测中。冬小麦追肥期白天氨浓度明显高于夜间, 且受风速波动影响, 氨浓度瞬时波动较大。氨挥发速率在追肥后缓慢升高, 施肥后第 6 天出现氨挥发速率峰值 8.9 kg N · ha⁻¹ · d⁻¹, 随后逐渐降低, 至第 15 天与背景接近。氨挥发损失主要集中在施肥后的第 5~8 d(79~175 h), 该时段氨挥发损失占总氨挥发损失的 69%。整个监测期间 TDLAS-BLS法测定总氨挥发损失为 8.8 kg N · ha⁻¹(占施氮量 6.3%), 较低的损失量与沟施覆土的施肥方式及低温、低光照强度有关。TDLAS-BLS法实现了在线监测大面积农田氨挥发日内变化规律, 高时间分辨率数据可更准确地评估气象因素对氨挥发的影响。冬小麦追肥期氨挥发日内波动较大, 存在明显的昼高夜低变化规律, 与温度、风速、光照有很高的相符性。相关分析表明风速、光照、土壤温度、降水都与氨挥发有显著相关性, 异常天气下主导气象因素(如降水)是氨挥发主要控制因素。

关键词 激光吸收光谱技术; 反向拉格朗日随机扩散模型; 微气象水平通量积分法; 冬小麦; 氨挥发; 影响因素

中图分类号: O433.1 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)03-0885-06

引言

氨挥发是氮肥施入农田后氮素损失的重要途径, 也是大气中氨气的主要来源。研究报道 2010 年我国农田施肥产生的氨气排放量高达 448 万吨, 约占当年氮肥施用总量的 15%^[1]。精准计算农田氨气排放速率的关键是高精度监测农田上方空气中氨气浓度。目前的测定方法, 主要有酸吸收法、光谱分析法。酸吸收法采样时间长, 难以获取氨挥发日

内动态变化规律。此外, 氨气吸附性强, 极易粘附在采样管壁上, 造成采样误差^[2]。光谱分析法具有高灵敏、高分辨、快速检测的优点, 在农田痕量氨监测方面得到了广泛的应用。

应用于农田痕量氨气光谱检测的技术主要包括傅里叶红外光谱技术、差分光学吸收光谱技术、可调谐激光吸收光谱技术。傅里叶变换光谱技术使用宽带光谱, 可同时高灵敏检测多种气体, 但设备体积庞大, 不便携带, 难以在农田环境中使用^[3]。差分光学吸收光谱技术通过修订 Beer-Lambert 定

收稿日期: 2019-01-08, 修订日期: 2019-04-16

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFD0200304), 国家自然科学基金项目(41501327), 江苏省自然科学基金青年项目(BK20151055)资助

作者简介: 阙华礼, 1993 年生, 中国科学院南京土壤研究所及中国科学院大学硕士研究生 e-mail: hlque@issas.ac.cn

* 通讯联系人 e-mail: anzhu@issas.ac.cn

律消除实际测定环境下瑞利散射、米氏散射及其他气体对测定的影响来定量氨气浓度。使用宽波段光源还可同步测量多种气体,但光谱分辨率较低,且测定时易受水汽和气溶胶的影响^[4]。可调谐半导体激光器具有窄线宽、波长扫描快、室温工作等特性^[5],基于开放光程可调谐二极管激光吸收光谱技术(tunable diode laser absorption spectroscopy, TDLAS)是目前氨浓度测定领域的新技术。其在测定氨浓度时,不需要复杂的采样操作,就可以实现激光发射器与反射镜之间数十至数百米的高时间分辨率的氨浓度原位快速监测,因此该技术非常适合在大面积的农田环境中应用。TDLAS技术是基于二极管激光器的波长调谐特性及吸收光谱技术,实现对气体浓度的定量分析。微气象反向拉格朗日随机扩散模型(backward lagrangian stochastic model, BLS)是近十几年发展起来的气体排放监测技术,也是目前气体排放测定技术领域内的研究热点。BLS模型相对于其他微气象法,在实际应用中只需要获取氨挥发源烟羽任一高度处的氨浓度、背景氨浓度和三维超声风速仪测定的气象数据,即可反演得到氨挥发通量。而且该模型适用于任意几何形状、规模的挥发源。在过去十多年,开放光程 TDLAS 技术与 BLS 模型结合建立的氨挥发测定方法(TDLAS-BLS法),已广泛应用于养殖场氨排放监测中^[6]。

华北平原是我国重要的粮食生产核心区,其中河南、山东、河北、天津、北京 5 个主要粮食种植省市耕地面积达 3.4 亿亩,主要种植制度是冬小麦-夏玉米轮作。学者们围绕华北平原农田氨挥发变化规律及其影响因素等相关问题,利用不同的监测方法开展了大量研究。通气法是目前该地区农田氨挥发测定应用最广泛的方法,也有部分学者采用了动态箱式法、风洞法、梯度扩散法、微气象水平通量积分法(integrated horizontal flux, IHF)等研究该地区的农田氨挥发^[7-9]。但 these 方法依赖酸性物质采集挥发氨气,时间分辨率较低,难以获取氨挥发日内动态变化规律。本研究拟采用高时间分辨率的开放光程 TDLAS-BLS 技术监测河南省典型潮土区冬小麦追肥期农田氨挥发,以 IHF 法为参比验证 TDLAS-BLS 法测定农田氨挥发的可靠性,并研究冬小麦追肥期农田氨挥发日内、日际变化规律及影响因素。

1 实验部分

1.1 试验地概况

试验在中国科学院封丘农业生态实验站(北纬 35°04', 东经 113°10')外小麦田内开展。该试验区地处华北平原,属半干旱半湿润季风气候。年均降水量 615 mm,年均气温 13.9 °C,且呈现夏季高温多雨冬季低温少雨的分佈。土壤类型为黄河冲击物发育的轻质潮土,冬小麦-夏玉米轮作是当地农作物主要种植模式。

1.2 试验设计

本试验于 2011 年 3 月 25 日至 4 月 8 日开展。试验地地势平坦,附近无明显障碍物。在试验地中间筑造埂高 15 cm、半径 25 m 的圆形区域为试验施肥区(图 1),3 月 25 日 14:00—17:00 在圆形试验区内采用沟施方式追施尿素 300

kg · ha⁻¹ (139.2 kg N · ha⁻¹),并于施肥后立即灌水约 50 mm。为防止周围农田氨气排放对监测试验的干扰,本试验区施肥时间与周围农田错开 3 周左右。施肥后,立即采用开放光程 TDLAS-BLS 技术测定农田氨挥发,并以 IHF 法为参比方法同时测定。收集和记录试验期间的各种气象数据(风速、气温、降水、太阳辐射、土壤温度)。

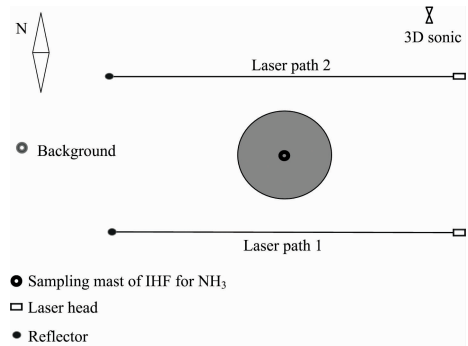


图 1 试验区及监测仪器设置

Fig. 1 The experiment plot and source-laser configurations

1.3 激光吸收光谱技术测定农田氨挥发

农田氨气浓度在线监测系统由中国科学院安徽光学精密机械研究所研制。在圆形试验区的南面、北面的东西朝向各设置一组监测线,定为监测线路 1、监测线路 2(图 1)。两条监测线光路高度均为 1.1 m,测线长度均为 150 m,测线距离圆形试验区中心均为 28 m。当风向为北风时,监测线路 1 监测试验区挥发氨气浓度,监测线路 2 监测背景空气氨浓度;当风向为南风时,则反之。该系统在施肥后从 3 月 25 日 17:00 开始运行,直至 4 月 8 日 17:00 两条测线测定浓度值相近为止,共连续监测 336 h。程序设定 2 s 记录一次数据。获得的高时间分辨率的氨气浓度数据和气象数据通过反向拉格朗日随机扩散模型计算,即可得到农田氨气排放速率。

反向拉格朗日随机扩散模型根据三维超声风速仪测定的风向数据反向模拟氨气分子运动轨迹,估算挥发源上、下风向两条监测线路的氨浓度差值与氨挥发速率比值(c/Q)_{sim},氨挥发速率 Q_{BLS} 可由式(1)计算

$$Q_{BLS} = \frac{c_{down} - c_{up}}{(c/Q)_{sim}} \quad (1)$$

其中, c_{down} 是试验区下风向氨气浓度; c_{up} 是试验区上风向氨气浓度。BLS 模型估算气体挥发速率通过软件 WindTrax2.0 (Thunder Beach Scientific, Halifax, Nova Scotia, Canada) 完成^[10]。

BLS 模型所需三维风速参数、气温、气压等气象数据由三维超声风速仪(CSAT3, Campbell Scientific, Logan, USA)测定,安装高度距离地面 3 m,数据采集频率为 10 Hz,数据平均周期为 30 min;模型中氨浓度数据处理为 30 min 均值与气象数据对应,用于估算氨挥发速率(氨挥发时间分辨率为 30 min)。土壤温度由土壤温度仪(RC-30B,上海精创电器制造有限公司)测定。光照数据由净辐射传感器(CNR4, Kipp&zonen, Delft, Netherlands)测定,降水数据取自封丘试验站气象观测场。

1.4 微气象水平通量积分法测定农田氨挥发

微气象水平通量积分法是比较成熟的微气象法，常被用作验证其他微气象法的参比方法。基于质量守恒原理，通过测定氨挥发烟羽不同高度处氨气水平通量，然后对不同高度净氨气水平通量积分计算氨挥发速率

$$Q = \frac{1}{x} \int_0^l (\overline{uc}_z - \overline{uc}_0) dz \quad (2)$$

其中： Q 是氨挥发速率； x 是圆形试验区的半径； l 是挥发烟羽顶端高度，此处为氨气采集器测定最高高度； \overline{uc}_z 是圆形试验区中心采样杆高度 z 处的平均氨气水平通量； \overline{uc}_0 是高度 z 处的背景平均氨气水平通量。

氨气水平通量由火箭筒形氨气采集器采样测定，氨气采集器内预先处理得到的草酸涂层吸收固定空气中的氨气，采集到的氨气在实验室内用蒸馏水浸提后，选用靛酚蓝比色法测定。氨气水平通量可由式(3)计算

$$\overline{uc} = \frac{N}{Rh} \quad (3)$$

其中： N 是氨气采集器收集到的氨气质量； R 是氨气采集器进气口截面面积； h 是氨气采集器采样时间。

如图 1 所示，在圆形试验区中心垂直安放一采样杆，分别在距离地面 0.4, 0.8, 1.2, 1.6 和 2.5 m 处安装氨气采集器采集试验区挥发氨气，同时在距离圆形试验区西侧 100 m 处相同高度安置氨气采集器测定背景氨浓度。该系统在施肥后从 3 月 25 日 17:00 至 4 月 8 日 17:00 连续监测 336 h，每 24 h 更换一次采样器。

1.5 数据处理

采用 MicrosoftOffice2007 进行数据处理，SPSS19.0 进行数据分析。

2 结果和讨论

2.1 TDLAS-BLS 方法田间对比验证

TDLAS-BLS 法测定氨挥发速率时间分辨率设置为 30 min，IHF 法 24 h 获取一个氨挥发速率值，因此将 TDLAS-BLS 法测定结果处理为 24 小时均值与 IHF 法对比。如图 2 (a)所示，TDLAS-BLS 法、IHF 法连续测定施肥后的农田氨挥发速率基本一致(斜率为 0.97, $R^2 = 0.97$, $n = 14$)，TDLAS-BLS 法测定结果仅比 IHF 法低 3%，配对 t 检验分析也表明两种方法测定结果没有显著差异($p = 0.07$)。图 2 (b)所示为两种方法测定累积氨挥发量，TDLAS-BLS 法测定累积氨挥发量为 $8.8 \text{ kg N} \cdot \text{ha}^{-1}$ (占施氮量 6.3%)，略低于 IHF 法测定结果($9.4 \text{ kg N} \cdot \text{ha}^{-1}$ ，占施氮量 6.8%)。施肥后的前 192 h 内两种方法测定累积氨挥发量基本一致，而随后微气象 IHF 法测定结果略高于 TDLAS-BLS 法，可能是由于后期氨挥发速率较低，两种方法测定误差增大所致。Yang 等用 TDLAS-BLS 法与 IHF 法测定氨挥发速率相差仅 2.3%，与本研究结果一致^[1]。因此 TDLAS-BLS 法测定冬小麦追肥期氨挥发具有很高的可靠性。

2.2 氨浓度变化规律

与传统氨浓度采样测定技术相比，TDLAS 技术具有高

灵敏度、高时间分辨率特性。图 3 所示为施肥后 103~127 h 挥发烟羽内空气净氨浓度日内变化动态，氨浓度瞬时波动较大，且白天氨浓度明显大于夜间。分析认为，光照、气温、土壤温度等因素变化相对平稳，风速的瞬时波动引起氨气浓度的瞬时强烈变化。此外，由于夜间光照、气温、土壤温度相对较低，抑制氨挥发，导致挥发烟羽内氨浓度较低。

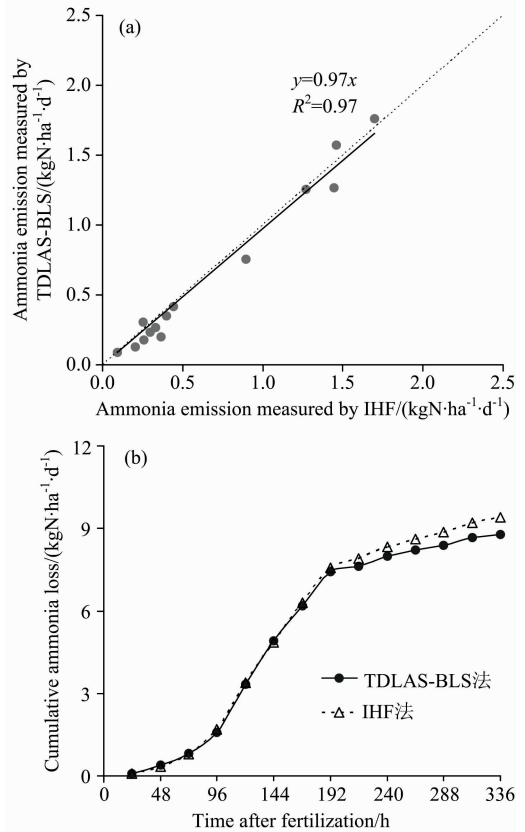


图 2 TDLAS-BLS 法、IHF 法测定氨挥发速率(a)与累积氨挥发量(b)对比

Fig. 2 Ammonia emission rate (a) and cumulative ammonia loss (b) measured by the TDLAS-BLS method and IHF method

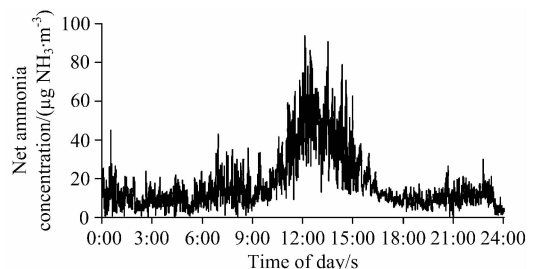


图 3 氨浓度变化动态

Fig. 3 Dynamics of ammonia concentration

2.3 氨挥发动态及累积氨挥发量

如图 4 所示，在监测初期氨挥发速率稳步上升，但都居于较低水平。在施肥后第 6 天出现氨挥发峰值 $8.9 \text{ kg N} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ ，随后开始逐渐下降，但在第 9 天由于雨雪天气氨

挥发骤然停止,而后以较慢速率保持氨挥发态势,并于施肥后第 15 天氨挥发速率回落至施肥初期状况。氨挥发损失主要集中在施肥后的第 5~8 天(79~175 h),该时间段的累积氨挥发量达 6.1 kg N · ha⁻¹,约占总氨挥发损失的 69%。整个监测期间 TDLAS-BLS 法测定总氨挥发损失为 8.8 kg N · ha⁻¹,仅占施氮量 6.3%。前一年冬小麦追肥采用地表撒施(施肥量相同),测定总氨挥发损失为 16.4 kg N · ha⁻¹(占施氮量 11.8%)^[12],高于本研究结果。是由于本研究中采用沟施覆土追肥方式,尿素深施后土壤对水解产生的 NH₄⁺ 固定及覆盖土层阻碍氨挥发有一定关系。

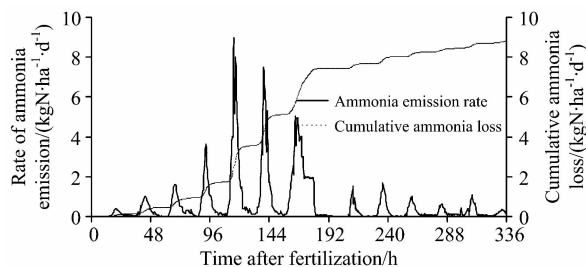


图 4 氨挥发速率变化动态及累积氨挥发量
Fig. 4 Dynamics of ammonia emission rate and cumulative emission loss

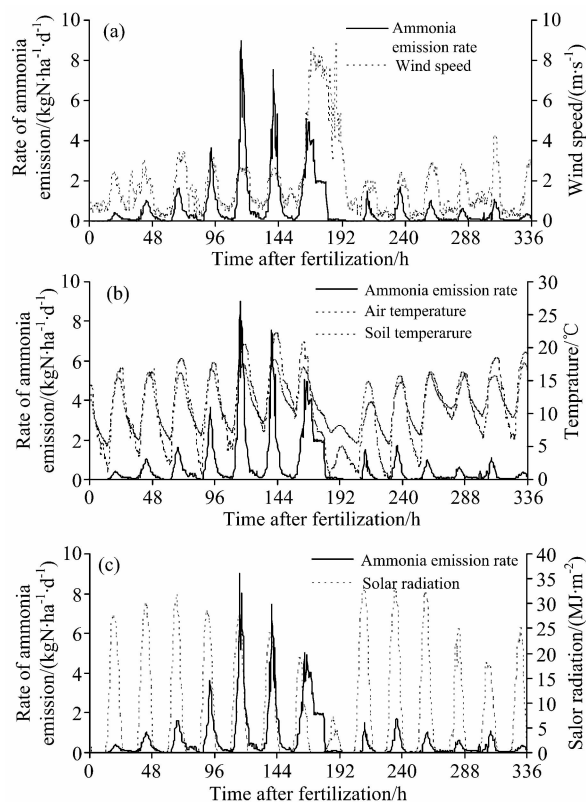


图 5 施肥后土壤氨挥发速率与风速 (a), 温度 (b) 和光照 (c) 之间的关系

Fig. 5 The relationship between ammonia emission rate and wind speed (a), temperature (b), solar radiation respectively (c)

2.4 农田氨挥发影响因素

TDLAS-BLS 法时间分辨率远高于 IHF 法,可获取氨挥发日内变化动态,高时间分辨率的氨挥发和气象数据能更直观显示气象因素对氨挥发的影响。如图 5 所示,冬小麦追肥期氨挥发日内波动较大,存在明显的昼高夜低变化动态。氨挥发日内变化动态与温度、风速、光照有极为相似的变化趋势,夜间氨挥发速率低且波动小,同时期相关气象因素也处于低谷;白天随温度、风速、光照升高,氨挥发速率也迅速升高,并在 12:00—14:00 左右达到峰值。可见气象因素是冬小麦追肥期氨挥发日内变化的主要控制因素。

由于氨挥发速率较低时,比较氨挥发速率与各气象因素之间的关系没有意义。因此仅选取施肥后第 5~8 天中氨挥发速率较高的 8:00—20:00 时段数据进行相关分析,研究各气象因素对氨挥发速率的影响。由表 1 可知,在各时间段中,氨挥发速率主要受风速的影响,其次是土壤温度和光照。原因是本研究采用沟施覆土的追肥方式,尿素在土壤发生水解反应后, NH₄⁺ 以氨气的形式从土壤水溶液中向大气中释放,风速及太阳光照是影响土壤水分向上运移的直接因素,而风速的影响更为关键。小麦高度较矮,阳光可以直接照射地表,也可以通过气温升高、热量传递使土壤温度上升,从而促进土壤中尿素水解成 NH₄⁺,为 NH₃ 向大气的扩散提供充足的源。氨挥发与气温相关性较低,是因为沟施的尿素水解主要受土壤温度的直接影响。

表 1 风速、气温、土壤温度与光照对氨挥发的影响

Table 1 The effect of wind speed, atmosphere temperature, soil temperature and solar radiation on ammonia emission

施肥后时间 /h	相关系数(n=24)			
	风速	气温	土温	光照
87~99	0.858**	0.467*	0.708**	0.454*
111~123	0.635**	0.405*	0.564**	0.615**
135~147	0.770**	0.315	0.564**	0.608**
159~171	0.755**	0.134	0.415*	-0.719**

注: * 在 p<0.05 水平显著相关; ** 在 p<0.01 水平显著相关

研究中氨挥发与风速有显著正相关性,但高风速时不一定同步出现高氨挥发速率。图 6 所示为施肥后 151~199 h(4 月 1 日—2 日)的氨挥发速率与风速、降水变化动态。4 月 1 日 7:00 左右风速开始增加,氨挥发速率也相应增加,并于下

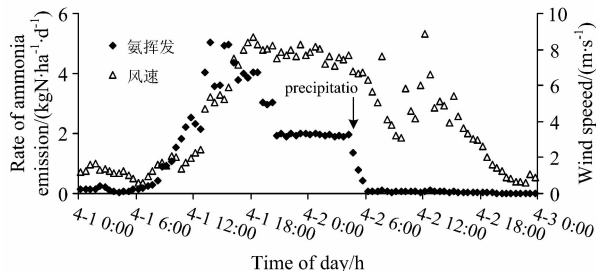


图 6 风速与降水对氨挥发速率的影响

Fig. 6 Effect of wind speed and precipitation on ammonia emission rate

午 2:00 达到日内最高; 下午 2:00—8:00 期间, 风速继续保持较强态势, 但此时氨挥发速率随温度和光照强度的降低而逐渐减小(图 4)。分析认为农田土壤中铵氮上一时段随风速增加持续高强度的供应导致后期输出不足, 所以氨挥发速率出现下降; 随后氨挥发保持平稳较慢的状态, 但在 4 月 2 日 5:00 出现降雨天气后, 氨挥发速率又迅速降低, 直至无明显氨挥发产生。这是由于雨水溶解土壤表面铵氮并向下层土壤迁移, 降低了表面土壤中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度, 从而导致氨挥发速率减小。此外, 伴随雨雪天气的气温骤降也是氨挥发基本停止的重要影响因素。这一时段氨挥发受风速、温度、降水的共同作用证明了在不同天气条件下, 氨挥发变化规律受主导气象因素的影响。

3 结 论

TDLAS-BLS 法和 IHF 法测定冬小麦沟施覆土追肥氨挥

发速率结果具有很好的一致性, 且测定的累积氨挥发量差异较小, 证明 TDLAS-BLS 法可有效定量测定冬小麦追肥期农田氨挥发。农田氨挥发在施肥后持续约 2 周时间, 氨挥发速率呈先升高后降低的趋势, 且氨挥发损失主要集中在施肥后的第 5~8 天(79~175 h), 该时段氨挥发损失占总氨挥发损失的 69%; 受沟施覆土及低温的影响, 总氨挥发损失较低(占施氮量 6.3%)。TDLAS-BLS 法实现了在线监测大面积农田氨挥发日内变化规律, 高时间分辨率数据可更准确地评估气象因素对氨挥发的影响。数据显示冬小麦追肥期氨挥发变化规律与温度、风速、光照有很高的相符性, 相关分析表明风速、光照、土壤温度、降水都与氨挥发有显著相关性, 异常天气下主导气象因素(如降水)是氨挥发主要控制因素。

References

- [1] Xu P, Zhang Y S, Gong W W, et al. *Atmospheric Environment*, 2015, 115: 141.
- [2] Hu E Z, Babcock E L, Bialkowski S E, et al. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 2014, 44(3): 200.
- [3] Ungermann J, Blank J, Dick M, et al. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2015, 8(6): 2473.
- [4] Stutz J, Werner B, Spolaor M, et al. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2017, 10(3): 1017.
- [5] TANG Qi-xing, ZHANG Yu-jun, CHEN Dong, et al(唐七星, 张玉钧, 陈东, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2018, 38(11): 3328.
- [6] Grant R H, Boehm M T, Heber A J, et al. *Agricultural and Forest Meteorology*, 2016, 228-229: 73.
- [7] Wang X, Xu S J, Wu S H, et al. *Journal of Environmental Sciences*, 2018, 66: 199.
- [8] Zhang T, Liu H B, Luo J F, et al. *Science of the Total Environment*, 2018, 633: 230.
- [9] Li M N, Wang Y L, Adeli A, et al. *Field Crops Research*, 2018, 218: 115.
- [10] Bai M, Sun J, Denmead O T, et al. *Environmental Pollution*, 2017, 230: 584.
- [11] Yang W L, Zhu A N, Zhang J B, et al. *Agricultural and Forest Meteorology*, 2017, 234-235: 196.
- [12] Yang W L, Zhu A N, Chen X M, et al. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 2014, 99(1-3): 107.

Ammonia Volatilization from Farmland Measured by Laser Absorption Spectroscopy

QUE Hua-li^{1, 2}, YANG Wen-liang¹, XIN Xiu-li¹, MA Dong-bao¹, ZHANG Xian-feng¹, ZHU An-ning^{1*}

1. Fengqiu Agro-ecological Experimental Station, State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract Ammonia volatilization is an important path of nitrogen loss from farmland into the environment, and is also the main factor of $\text{PM}_{2.5}$ formation, which has serial disadvantageous effect on the ecological environment and agricultural production. Previously, most of the traditional methods for ammonia emission measurement collected atmospheric ammonia by an acid absorbent. However, these techniques were labor intensive, making it difficult to determine diurnal variation of ammonia volatilization. The open-path tunable diode laser absorption spectroscopy is a reliable tool with high precision, high selectivity, and fast response time for continuous and nonintrusive monitoring of ammonia concentrations over distances from tens to hundreds of meters under field conditions. Currently, the combination of tunable diode laser absorption spectroscopy and micrometeorological backward Lagrangian stochastic diffusion model (TDLAS-BLS) has become a popular technique in the measurement of ammonia

volatilization in the field. The objectives of the study are first, to compare TDLAS-BLS technique with the micrometeorological integrated horizontal flux method for its accuracy and applicability for quantitatively measuring ammonia emission from large area of farmland through field experiments. Second, determine the dynamics of ammonia volatilization via high-temporal resolution data and identify the factors that govern ammonia volatilization from urea applied to winter wheat. The results indicated that the estimates made by TDLAS-BLS method were statistically equivalent to those made by the IHF method (regression gradient = 0.97, $R^2 = 0.97$, $n = 14$). The ammonia emission rates and total ammonia loss estimated by the TDLAS-BLS technique were only 3% and 6% lower than those from the IHF method, respectively. This implied that TDLAS-BLS technique can be used to quantitatively estimate ammonia emission from large area of farmland during topdressing period of winter wheat with acceptable accuracy. Ammonia concentration was higher in daytime than in the night at topdressing stage of winter wheat, due to wind speed fluctuation causing it to fluctuate greatly. Ammonia volatilization rate increased slowly after fertilization, and reached a maximum value at the sixth day after fertilization and then decreased gradually after 15 days. This was mainly concentrated in the 5~8 days after fertilization, and accounted for 69% of the total during the overall monitoring period. During this period, the total loss determined by TDLAS-BLS method was $8.8 \text{ kg N} \cdot \text{ha}^{-1}$ (6.3% of the total applied N). The lower loss was related due to furrow application of urea and low temperature. This demonstrated the ability of the TDLAS-BLS method to characterize the diurnal patterns of ammonia emission and the environmental influences on ammonia emission from cropland via high-temporal resolution data. Ammonia volatilization showed large diurnal variability during the daytime, which was coincident with temperature, wind speed and solar radiation. Wind speed, solar radiation, soil temperature and precipitation are significantly correlated with ammonia volatilization. Meteorological factor (such as precipitation) are the main factors influencing ammonia volatilization in abnormal weather.

Keywords Laser absorption spectroscopy; Backward Lagrangian stochastic diffusion model; Micrometeorological integrated horizontal flux method; Winter wheat; Ammonia volatilization; Influencing factors

(Received Jan. 8, 2019; accepted Apr. 16, 2019)

* Corresponding author