

王莉,刘晓岳,黄建平.典型工业城市兰州市大气氧气的高精度观测研究[J].地球科学进展,2023,38(7):715-728. DOI:10.11867/j.issn.1001-8166.2023.035. [WANG Li, LIU Xiaoyue, HUANG Jianping. High-precision observation of atmospheric oxygen in a typical industrial city of Lanzhou[J]. Advances in Earth Science, 2023, 38(7): 715-728. DOI: 10.11867/j.issn.1001-8166.2023.035.]

典型工业城市兰州市大气氧气的高精度观测研究*

王莉¹, 刘晓岳², 黄建平^{1,2*}

(1. 兰州大学西部生态安全省部共建协同创新中心, 甘肃 兰州 730000; 2. 兰州大学半干旱气候变化教育部重点实验室, 兰州大学大气科学学院, 甘肃 兰州 730000)

摘要:人类活动对城市区域的空气含氧量产生了显著的影响,这种改变已经对区域范围内的大气氧平衡构成了威胁。但是城市大气O₂的相关研究仍然薄弱,无法对城市O₂变化机制做出系统评估。因此,在城市区域进行大气O₂的长期观测具有重要意义。详细介绍了兰州市在线大气氧观测平台的基本情况,该平台是国内首个大气O₂原位高精度连续观测平台。平台采用气相色谱仪—热导检测器(GC-TCD)来测量大气中O₂含量,并构建了一种基于XGBoost模型的数据订正方法。通过使用这种方法,成功地减小了大气O₂观测数据的系统误差,使得订正后的测量结果的误差明显减小至-0.68 μmol/mol。观测结果表明,大气中O₂呈现明显的季节性和日变化特征,且大气O₂与城市人类活动指标(NO_x)之间存在良好的对应关系。该平台能够在高背景下检测到大气O₂的微变化,为城市大气O₂相关研究提供关键的数据支持。由于碳氧循环紧密相关,大气O₂的长期观测可为有效制定因地制宜的“双碳”现实路径提供科学依据。

关键词:大气氧观测;兰州市;气相色谱仪;XGBoost模型订正;变化特征

中图分类号: P412

文献标志码: A

文章编号: 1001-8166(2023)07-0715-14

1 引言

氧循环是连接自然界和人类之间的一个重要环节。一方面,氧作为光合作用和呼吸作用的关键元素,在维持生态系统平衡方面起着重要作用^[1-3]。生物体需要大气中的适量O₂来进行新陈代谢和能量产生。另一方面,O₂是化石燃料燃烧过程中消耗的重要成分。在过去几千年里,地球表面干燥空气中的O₂百分比一直保持在基本稳定的水平(20.95%)。近几十年,城市的快速扩张、工农业的发展、化石燃料的燃烧、汽车尾气的排放以及其他

人为活动的加剧,改变了区域空气的含氧量,从而威胁到区域范围内的大气平衡^[4-6]。例如,大气中CO₂浓度的迅速上升已引起人们的广泛关注^[6-8]。同时,大气中O₂不平衡的问题也逐渐被发现。1990—2008年,大气中的O₂含量下降了0.031 7%。Wei等^[9]定义了氧指数(耗氧和产氧的比值),并用氧指数评估了全球人口超过100万的大城市的氧失衡水平,发现所有的大城市正在消耗远高于其能产生的O₂量。Peng等^[3]指出珠江三角洲城市群较弱的O₂平衡能力与能源消耗密切相关。Huang等^[10]在全球

收稿日期:2023-03-01;修回日期:2023-05-31.

* 基金项目:国家自然科学基金项目“干旱半干旱地区气候变化及其水循环效应”(编号:41991231);甘肃省青年科技基金项目“兰州地区大气颗粒物及臭氧的时空分布特征及其重污染时段成因与模拟分析”(编号:21JR7RA528)资助。

作者简介:王莉(1989-),女,甘肃白银人,实验师,主要从事大气氧观测研究. E-mail: w_l@lzu.edu.cn

* 通信作者:黄建平(1962-),男,福建漳平人,教授,中国科学院院士,主要从事半干旱气候变化研究. E-mail: hjp@lzu.edu.cn

O₂收支长期变化的研究中指出,化石燃料燃烧是引起全球 O₂ 含量下降的主要原因。Radkevich 等^[11]对塔什干市高速公路附近空气中的 O₂ 浓度进行了观测,研究发现在交通高峰期,即车流量较大的时候,高速公路附近的 O₂ 含量会降低至对人体有害的水平(约为 19.6%)。这项研究结果揭示了机动车数量的持续增加可能会导致城市大气中的 O₂ 被消耗,以满足燃料燃烧过程的需求。目前,人类活动已对地球的生态系统产生了深远影响,这些影响在某种程度上也威胁着我们赖以生存的氧平衡。氧平衡的改变,可能会产生难以逆转的生态影响,甚至影响到人类生命健康。因此,迫切需要建立大气 O₂ 含量的高精度监测系统,为人居环境的长远规划“双碳”路径的制定提供关键的数据支持。

虽然大气中的 O₂ 百分比较高,但其变化相对较小。因此,测量大气 O₂ 要求仪器具备高度的精确性和稳定性,以便能够准确捕捉细微的 O₂ 变化。目前有多种仪器可供选择,例如干涉仪、顺磁氧分析仪、燃料电池氧分析仪以及气相色谱仪等^[12-16]。在全球范围内,Bender、Battle 和 Keeling 等研究团队已设立了 25 个大气 O₂ 定期观测站点^[17],旨在探究全球大气 O₂ 的长期趋势。这些观测通常是使用密封瓶进行大气采样,然后在专门的实验室对空气样本进行分析。密封瓶采样受制于实验条件,无法提供高时空分辨率的 O₂ 浓度观测资料。为进一步提高对大气传输和混合过程的认识,需要对 O₂ 浓度进行连续观测。近年来已有一些站点开始连续观测^[13-14, 18-20],但大多数站点设在人烟稀少且远离人类活动的区域,空间代表性有限,难以反映人类活动所引起的 O₂ 变化。城市区域虽然仅占全球陆地面积的 3.8%,却养育了全球 56% 的人口,贡献了全球 70% 以上的能源消耗^[9, 21-23]。因此,在人类活动高度集中的城市区域开展高精度的大气 O₂ 观测具有重要意义。然而,全球大气 O₂ 城市观测站点数量非常有限,且主要集中在国外城市,如东京^[6]、莫斯科^[24]和马萨诸塞州剑桥市^[25]。中国作为目前世界上人口最多的国家,近年来由于城市化进程的加速和经济的快速发展导致对能源和工业产品等的需求急剧增加,直接和间接的耗氧量也显著增加。但目前国内还没有城市设立高精度的大气 O₂ 浓度的原位监测站点,无法定量评估城市发展对区域氧失衡的作用关系,极大地限制了相关研究的进展。

城市氧失衡受到区域自然、经济和社会等多种因素的制约与影响。西部河谷型城市作为受到自

然条件明显制约的一类特殊城市类型,其城市人居环境对大气氧平衡非常敏感,为大气研究提供了一个合适的尺度。兰州市(36.05°N, 103.87°E)作为典型的河谷型城市,是中国西北地区重要的工业基地和综合交通枢纽,城市植被覆盖度低,固碳释氧的能力有限^[26-27]。地形屏障和逆温现象所引起的高频静稳天气状态进一步加剧了城区的缺氧^[28-30],对城市的可持续发展形成制约。基于上述考虑,作者研究团队在兰州市设立了国内首个城市大气氧含量的高精度原位观测平台。当前大气氧观测平台采用的是气相色谱—热导检测器(Gas Chromatograph Thermal Conductivity Detector, GC-TCD)技术测定大气氧含量,该技术已经使用了 20 多年,可以较准确地量化大气 O₂ 的变率。这是国内首次在城市进行高精度的大气 O₂ 测量,观测数据将支持有关城市地区大气氧失衡研究的未来发展,为城市发展规划的实施提供参考依据。同时,可为明确城市人为活动对氧失衡的影响及建设可持续发展型城市和人居环境提供重要的理论支撑。

2 观测平台

由于大气 O₂ 变化信号(百万分之一)需要在较高的大气 O₂ 背景下(210 000 μmol/mol)进行提取,这对分析仪器的精度和稳定性提出了严格的要求,特别是连续监测。为了确保数据的准确性,监测平台建立了后期的数据订正方法,以扣除测量过程中环境、样品温度以及其他大气成分影响导致的系统误差。通过数据订正,能够更准确地衡量和解释大气 O₂ 含量的变化,提高数据的可靠性和可比性。Ginzburg 等^[24]提出不利的气象条件和大气污染物会加速城市上空的大气 O₂ 含量下降。因此,将大气 O₂ 与其他痕量污染物结合起来进行连续测量,更有利于全面评估城市大气 O₂ 对人类活动与气候变化的响应。综合考虑,观测平台的研究框架中还引入了大气组分超级监测站的大气污染物和气象参数的连续观测数据。一方面,大气温度、湿度和气压的变化会造成仪器内部 O₂ 和 N₂ 的分馏,从而造成大气 O₂ 的观测结果出现误差,而气象数据有助于建立大气 O₂ 的订正模型;另一方面,大气 O₂ 受到城市自然源和人为源的双重影响,存在日变化和季节变化特征,结合大气污染物、气象参数以及大气 O₂ 的协同变化特征,有助于分析城市大气 O₂ 变化的影响机制。图 1 展示了当前大气氧观测平台从观测到后期数据分析的研究框架。

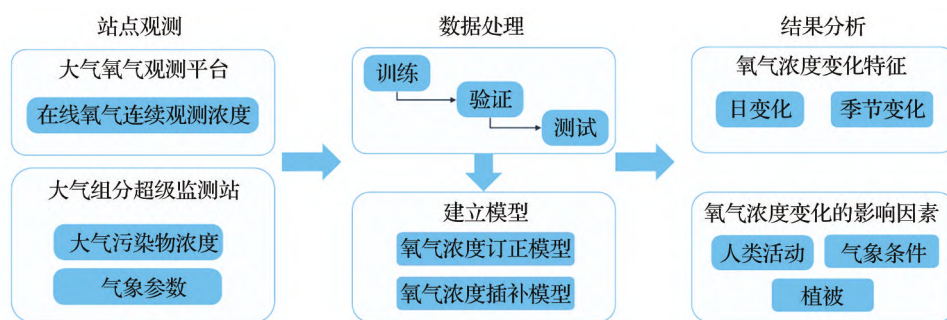


图1 基于大气氧气观测平台的城市大气氧气变化的研究框架

Fig. 1 Research framework of urban atmospheric oxygen change based on atmospheric oxygen observation platform

综合考虑自然因素和人为因素的双重影响,平台选择将大气氧观测的站点设在兰州大学本部观云楼的顶楼,观测站的样品采气口方向为兰州市城关区天水南路。城关区是兰州市人口最多的城区,且天水南路路段为双向十车道,附近的单位有兰州火车站、兰州大学、中国科学院兰州分院和甘肃省图书馆等。由于毗邻火车站,路段交通发达,公交线路密集,受人为活动影响比较明显。此外,兰州大学本部校内的大气组分超级监测站(Lanzhou Atmospheric Components Monitoring Superstation, LACMS)设在大学生活动中心顶楼,离大气 O_2 观测站约300 m,其拥有气体分析仪、挥发性有机物(Volatile Organic Compounds, VOCs)在线监测系统、OC/EC分析仪、大气颗粒物监测仪、粒径谱仪、在线离子色谱仪、大气颗粒物重金属分析仪、环境多参数激光雷达以及气象仪等多种在线仪器。大气组分超级监测站的连续观测数据将为建立大气 O_2 与大气污染物间的反应关系模型提供技术和数据支撑,进一步量化主要人类活动包括化石燃料燃烧和人类呼吸消耗 O_2 的通量。观测点如图2所示。

3 观测方法

3.1 气相色谱观测

空气中的氧摩尔分数 X_{O_2} ,定义为氧分子的数量 M_{O_2} 除以空气中的分子总数,如公式(1)和公式(2)所示:

$$X_{O_2}[\text{mol/mol}] = M_{O_2}/M_{\text{air}} \quad (1)$$

$$M_{\text{air}} = M_{O_2} + M_{N_2} + M_{CO_2} + M_{Ar} + M_{\text{其他痕量气体}} \quad (2)$$

其中,公式(2)中 M_{N_2} 、 M_{CO_2} 、 M_{Ar} 和 $M_{\text{其他痕量气体}}$ 分别表示 N_2 、 CO_2 、 Ar 以及其他痕量气体的分子数量。可见 O_2 的摩尔分数对其他空气成分的变化也很敏感,稀释效应是不可忽略的,例如,1 $\mu\text{mol/mol}$ CO_2 分子量的变化会导致0.21 $\mu\text{mol/mol}$ 的 O_2 摩尔分数的变化。因此, O_2 的变化通常表示为 O_2/N_2 值($=M_{O_2}/M_{N_2}$)的变化, O_2/N_2 值随 O_2 或 N_2 分子数量的变化而变化。由于大气中 N_2 的变化比 O_2 的变化小得多,可忽略不计,在大多数情况下, O_2/N_2 值的变化可以被认为是由 O_2 造成的^[27]。 O_2/N_2 值通常以“per meg”为单位,公式(3)中 $(O_2/N_2)_{\text{sam}}$ 表示样品气体, $(O_2/N_2)_{\text{ref}}$ 表示参考气体。

$$\Delta(O_2/N_2)(\text{per meg}) = \frac{(O_2/N_2)_{\text{sam}} - (O_2/N_2)_{\text{ref}}}{(O_2/N_2)_{\text{ref}}} \times 10^6 \quad (3)$$

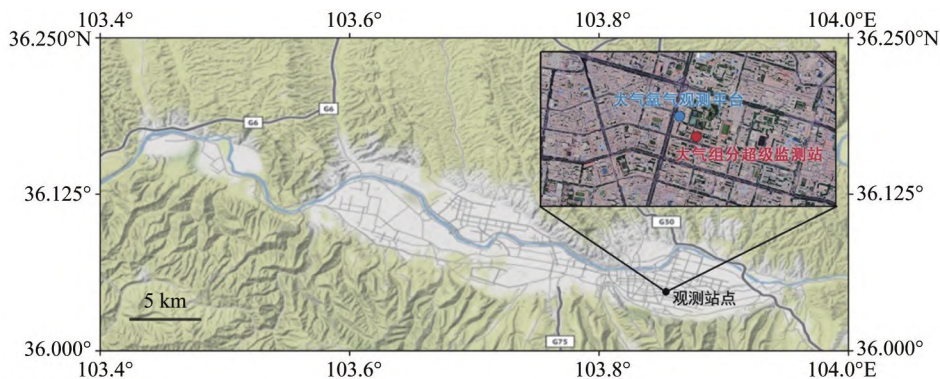


图2 大气氧气观测站点图

Fig. 2 Map of atmospheric oxygen observation sites

大气氧观测平台采用配备热导检测器 (Thermal Conductivity Detector, TCD) 的气相色谱仪 (Gas Chromatography, GC) 来测量大气 O_2/N_2 值, TCD 是通过测量气体样品传导热量的变化来监测样品中的组分含量, 通常对除载气以外的所有物质都敏感, 并具有广泛的线性范围。与干涉仪或质谱仪相比, GC/TCD 操作简单, 成本相对较低。测量的结果通过公式 (1) 进行转换来研究大气 O_2 浓度的变化。1 mol 干燥空气加入或去除 1 μmol 的 O_2 会造成 4.8 per meg 的 O_2/N_2 值的变化, 即 4.8 per meg 约等于 1 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 的大气 O_2 浓度的变化^[31], 转换后的大气 O_2 浓度的变化用 ΔO_2 表示。

3.2 测量仪器

图 3 显示了安捷伦 7890B 气相色谱仪测量大气 O_2/N_2 值的原理图。安捷伦 7890B 气相色谱系统是目前世界上应用较广泛的系统, 具有精准的温度控制和进样系统, 以及高性能电子气路控制模块, 可获得最佳保留时间和峰面积的重现性。采用氦气作为载气。配备的 TCD 检测器与普通类型的 TCD 不同, 这种 TCD 只包含 1 个电热灯丝, 无需单独的参比气, 也无需手动调节电位计, 即可提供漂移极小的稳定基线。选用材质为镍的 1 mL 样品环, 样品回路和色谱柱通过气动阀连接。该测量系统具有配备 3 个检测器的 2 个独立的通道, 能够更快地获取结果。单独的通道提高了灵活性, 阀切换用时更

短, 方法建立更为容易。第一个通道采用 2 个配备 TCD 和火焰离子化检测器 (Flame Ionization Detector, FID) 的阀, 热导检测器与甲烷转化器 (Catalytic converter, CAT) — 火焰离子化检测器串联。该通道的灵活性很好, 色谱柱 2 为内装 5 Å 分子筛的不锈钢填充柱, 可以进行 O_2 和 N_2 的分析。色谱柱温度保持在恒定的 35 $^{\circ}\text{C}$ 。此外, 该系统可以根据需要灵活运用, 将色谱柱 2 替换为 HayeSep Q 的填充柱, 该通道可以检测 CO_2 和 CH_4 。另一个配备 2 个阀的微池电子捕获检测器 (Electron Capture Detector, ECD) 通道专用于检测 N_2O 。在 GC 测量系统中, 没有使用预柱来防止滞留时间较长的成分, 如 CH_4 、 CO_2 和 H_2O 进入分离柱, 虽然前柱 (色谱柱 1 和 2) 会将较重的组分 (主要为水) 反吹至放空口, 但是分离柱在测量过程中还是会被逐渐污染, 需要定期进行烘烤。

3.3 样品分析

大气采样器 (TQC-1500Z) 用于空气样本的采集。采样器主要由隔膜泵、调节阀、缓冲器、流量计和中央处理器组成, 采用芯片机作电路计时及电源控制, 可与多种吸收管配套使用。采样器的进气端直接连接室外空气, 出气端与气相色谱仪的进样口连接, 设定流速为 0.3 L/min。由 7890B 运行的序列程序依次操作样品的运行, 以定时重复 GC 分析, 实现大气 O_2 的在线连续测量。7890B 气相色谱系统

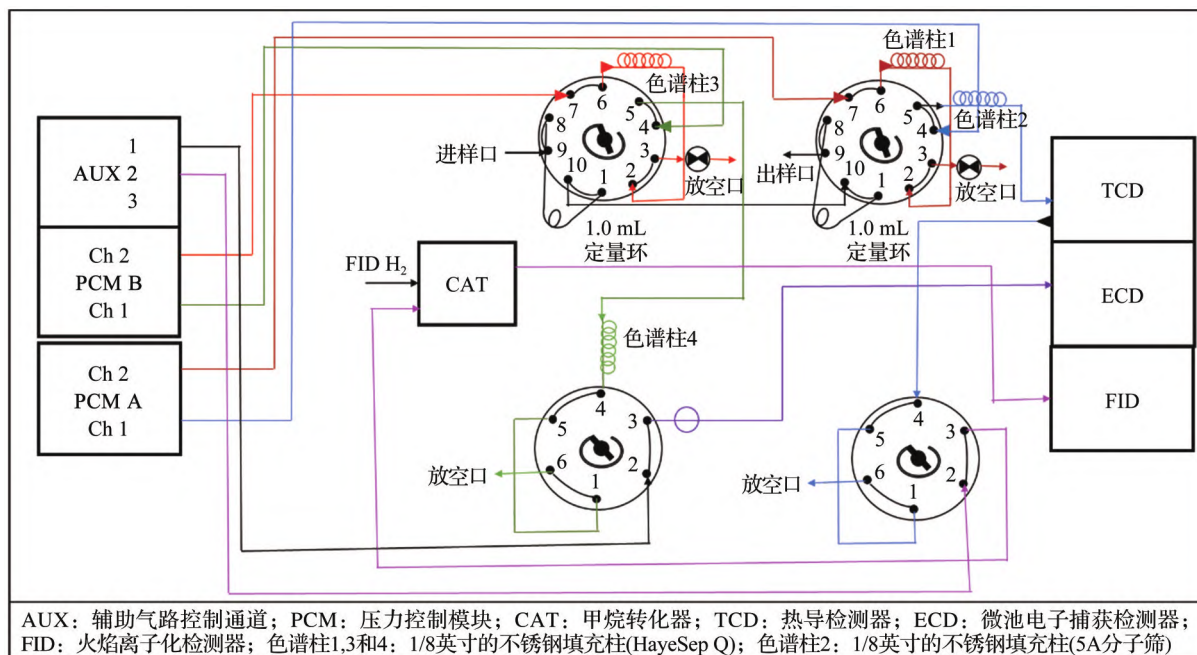


图 3 安捷伦 7890B 气相色谱仪用于大气 O_2/N_2 值测量系统的原理图

Fig. 3 Schematic diagram of the Agilent 7890B gas chromatograph for atmospheric O_2/N_2 measurement system

的积分器在获取TCD信号的同时计算 O_2 和 N_2 的气相色谱峰的高度和面积。虽然峰高和面积通常都用来计算物质的浓度,但由于峰高响应的线性度极差,因此采用面积来计算 O_2/N_2 值。 O_2 峰和 N_2 峰的特征是峰锋锐利,尾长,形状类似于高斯曲线(图4)。此外,需要每隔一段时间交替测量参比气和样品气体的 O_2/N_2 值。参比气是根据空气中 O_2 和 N_2 的比例订制的高纯混合气体。参比气的注入和测定方法与样品气体相同。此外,可通过重复交替分析样品和参考气体,在统计学上提高测量精度。当前仪器重复测量大气 O_2 的标准误差为 $\pm 3.195 \mu\text{mol/mol}$ 。

4 数据订正和分析

大气温度、湿度和气压的变化会使仪器内部 O_2 和 N_2 发生分馏(fractionation),从而造成 O_2/N_2 值的观测误差^[12],进一步影响大气 O_2 浓度的变化(ΔO_2)结果。未经校准的 ΔO_2 数据($S_{\Delta O_2}$),是由多种信号叠加而成的,包括仪器本身对大气 O_2/N_2 值变化的响应(y),仪器对于温度、湿度和气压等其他非相关要素(X)的响应 $[\beta(X)]$,以及随机误差(ε)。这些因素对于 ΔO_2 原始观测数据的复合影响,可用下式表达:

$$S_{\Delta O_2} = y + \beta(X) + \varepsilon \quad (4)$$

为了准确构建适用于平台的大气氧观测数据订正方法,平台短期租用了美国Picarro公司的G2207氧气高精度气体浓度分析仪进行比较。Picarro G2207氧气高精度气体浓度分析仪采用光腔衰荡光谱(Cavity Ring-Down Spectroscopy, CRDS)技术测量大气 O_2 浓度,能够测量水汽浓度来补偿和校正稀释效应,以干气摩尔分数($\mu\text{mol/mol}$)

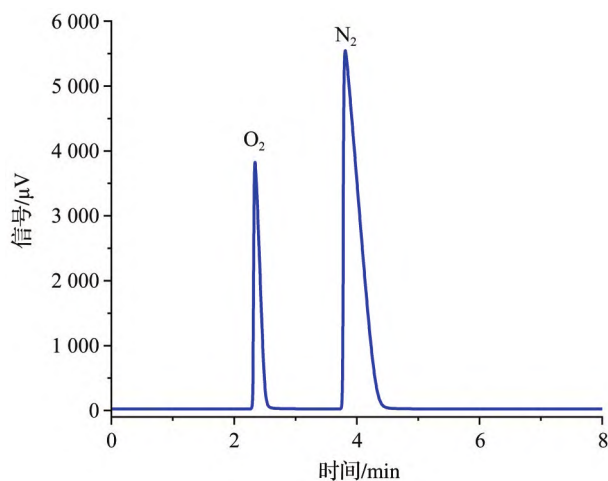


图4 空气样本色谱图

Fig. 4 Air sample chromatogram

来显示 O_2 浓度^[32]。分析仪的短期精度可达到1分钟 O_2 浓度的标准误差小于 $1 \mu\text{mol/mol}$ 。尽管该仪器测量大气 O_2 浓度时具有高精度和低漂移的优势,但是由于价格等因素,目前使用不是很广泛。

图5(a)给出了2021年12月1~9日GC数据与Picarro数据在同期观测的对比。GC数据与Picarro数据在观测趋势上有较好的一致性,但GC数据较Picarro数据系统性偏低。考虑到Picarro仪器精度更高^[32],观测误差更小,因此,本文以Picarro数据作为 O_2 观测的基准值(y),对GC原始未经校准的 ΔO_2 数据($S_{\Delta O_2}$)进行订正和插补。图5(b)~图5(d)为观测同期的气压(kPa)、气温($^{\circ}\text{C}$)、相对湿度(%)、能见度(km)、风速(m/s)和风向($^{\circ}$)的时间趋势图。从气象要素的趋势变化图中可以看出,气温和气压与 ΔO_2 具有明显的相关性。大气压升高时, O_2 浓度升高,与 ΔO_2 呈显著正相关,相关系数达0.41;气温升高时, ΔO_2 下降,相关系数为-0.43。

4.1 气相观测数据的订正

根据公式(4),GC数据与Picarro数据的差异主要由 $\beta(X)$ 引起。本文选取同期气象要素 X (气温、气压、相对湿度、能见度、风向、风速),以12月1~4日数据作为训练集,基于XGBoost(eXtreme Gradient Boosting)算法建立 $\beta(X)$,采用sklearn模块中的GridSearchCV算法用于确定参数。将训练好的XGBoost模型应用于12月6~9日的GC观测数据中,对XGBoost模型的订正效果进行评估。由于观测序列中12月4日14时至12月6日14时的GC数据因故缺测,因此,研究采用XGBoost算法建立了气象因子(气温、气压、相对湿度、能见度、风向、风速)与Picarro实测数据之间的关系,以12月1~4日数据作为训练集,插补观测序列中的缺测值,并与Picarro原始数据进行对比。

纳入数据订正与插补模型中的几个气象要素中,较为重要的是气压和气温,风向、风速和湿度对 O_2 浓度的影响较小(图6)。此外,数据的时刻也对 O_2 浓度有较大的影响,证明 O_2 浓度有明显的日变化特征^[23]。与 N_2 相比, O_2 的密度更大,从而更倾向于在气温较低、气压更高、湿度较大的地方聚集^[33]。因此,当外界气象条件发生变化时,即使测量仪器的精度较高, O_2 和 N_2 在仪器内部的分馏作用还是会导致空气组分分布不均,影响最终测量结果的准确性。建立的订正和插补模型中,气压和气温的特征重要性较高,表明气温和气压对于分馏效应的影响是最大的^[34],证明模型可针对实际影响因子提供准

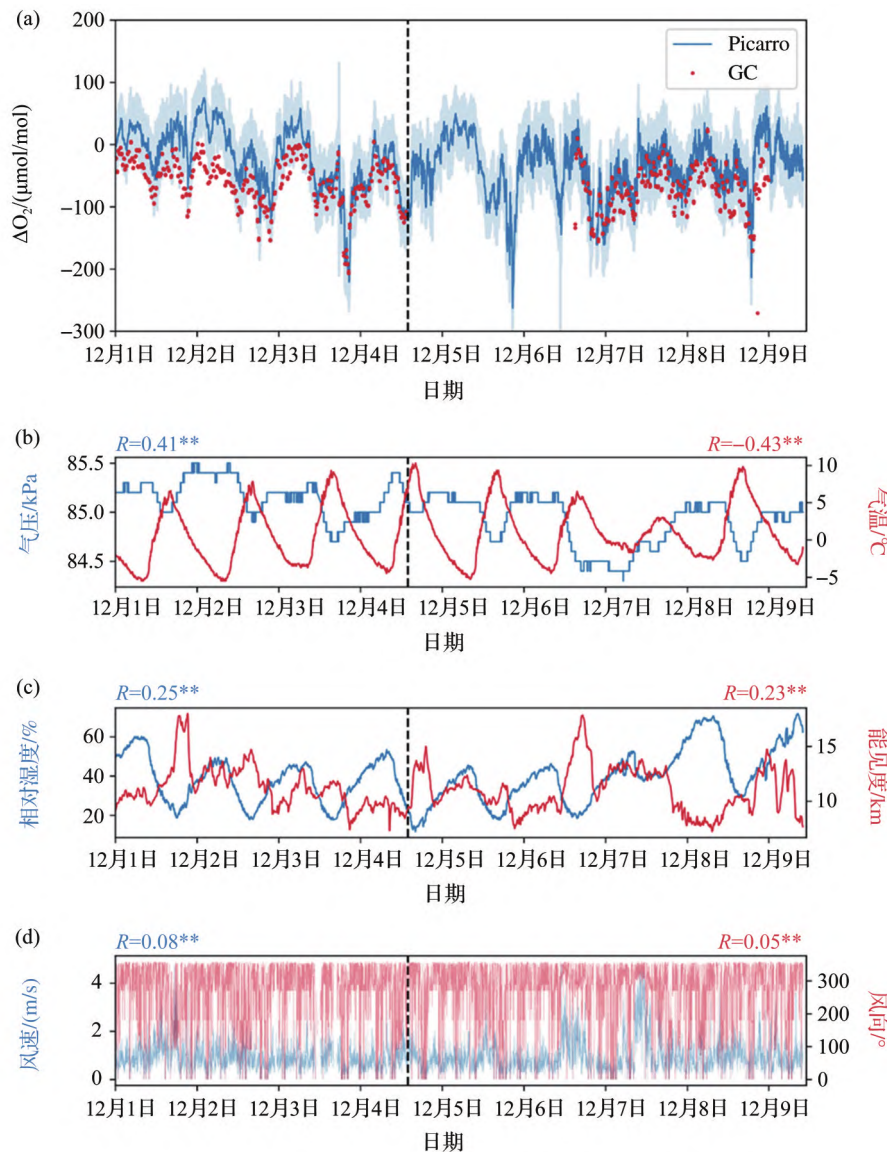


图5 2021年12月1~9日氧气浓度观测平台观测数据

Fig. 5 Oxygen concentration observation platform observation data from December 1 to December 9, 2021

(a) Picarro 与 GC 观测数据的对比; (b) 气压与气温; (c) 相对湿度与能见度; (d) 风速与风向; 12月4日14时至12月6日14时和12月9日0时至11时的GC数据因故缺失; **表示在0.01级别相关性显著

(a) Comparison of Picarro and GC observation data; (b) Pressure and temperature; (c) Relative humidity and visibility; (d) Wind speed and wind direction. 14:00 on December 4 to 14:00 on December 6, and GC data from 00:00 to 11:00 on December 9 were not measured due to reasons; ** indicating a significant correlation at the 0.01 level

确的大气 O_2 观测误差的订正值, 以此显著提高观测结果应用的普适性。

考虑到气象要素测量过程中可能会有多种因素导致数据集中包含一些未知的偏差, 因此, 本文进一步分析了气象要素对订正结果可能带来的不确定性。基于 Brohan 等^[35]、Folland 等^[36] 和李庆祥等^[37] 提出的不确定性估计方法来进行分析。对台站气象要素的不确定性可以进行细分, 假定台站小时平均气温 T_{actual} 、气压 P_{actual} 、相对湿度 H_{actual} 和能见度 V_{actual} :

$$T_{actual} = T_{ob} + \varepsilon_{ob} + \varepsilon_{RC} \quad (5)$$

$$P_{actual} = P_{ob} + \varepsilon_{ob} + \varepsilon_{RC} \quad (6)$$

$$H_{actual} = H_{ob} + \varepsilon_{ob} + \varepsilon_{RC} \quad (7)$$

$$V_{actual} = V_{ob} + \varepsilon_{ob} + \varepsilon_{RC} \quad (8)$$

式中: T_{ob} 、 P_{ob} 、 H_{ob} 和 V_{ob} 为实际报告值, ε_{ob} 为观测误差, ε_{RC} 为计算不准确或缺报导致的不确定性。观测误差导致的不确定性转化为对 ε_{ob} 和 ε_{RC} 的估计, 但 ε_{RC} 的不确定性主要来源于数字录入等过程造成的误差, 可能出现一些非常大的奇异值, 一般在台站

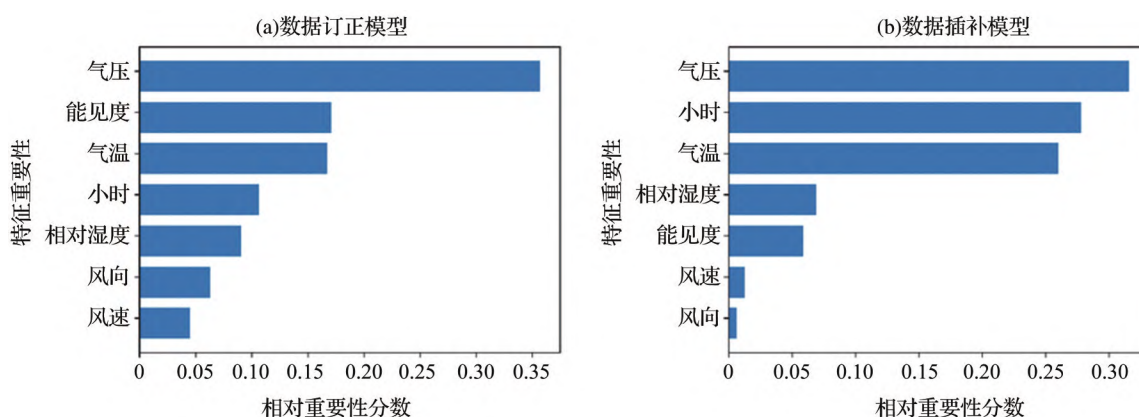


图6 基于XGBoost模型建立的数据订正模型(a)和数据插补模型(b)的特征重要性

Fig. 6 Feature importance of data correction model (a) and data interpolation model (b) built based on XGBoost model

进行质量控制和均一性检查的过程中会进行剔除处理,因此,可以忽略不计。这样,观测误差导致的不确定性只需转化为对 ε_{ob} 的估计。本研究所采用的是FWS500微型气象五参数传感器,该仪器测量气温的随机误差约为 $0.2\text{ }^{\circ}\text{C}$,仪器的时间分辨率为 1 min ,研究中所采用的小时数据为分钟数据的平均值,这样,由观测误差带来的不确定性最大值为 $0.2/\sqrt{60}=0.03\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。相应的,该仪器测量压力的随机误差约为 0.03 kPa ,观测误差带来的不确定性最大值为 $0.03/\sqrt{60}=0.004\text{ kPa}$ 。测量湿度的随机误差约为 2% ,观测误差带来的不确定性最大值为 $0.02/\sqrt{60}=0.3\%$ 。本文采用DNQ2能见度仪测量能见度,仪器的时间分辨率为 1 min ,研究中所采用的能见度小时数据也是分钟数据的平均值,在 $10\text{ m}\sim 10\text{ km}$ 的测量范围内,其随机误差约为 10% ,观测误差带来的不确定性最大值为 $0.1/\sqrt{60}=1\%$,而在 $10\sim 50\text{ km}$ 的测量范围内,其随机误差约为 20% ,观测误差带来的不确定性最大值为 $0.2/\sqrt{60}=3\%$ 。

4.2 气相观测数据订正后的结果评估

图7给出了测试集数据订正前后的对比。图7(a)和图7(b)为订正前后的GC观测数据,订正前GC观测数据系统性偏低 $-29.6\text{ }\mu\text{mol/mol}$,订正后系统误差明显缩小($-0.68\text{ }\mu\text{mol/mol}$)。图7(c)给出了插补数据在测试集中的表现,相关系数可达 0.68 ,平均误差为 $0.86\text{ }\mu\text{mol/mol}$ 。订正和插补模型在整个测试集上的相关系数达 0.69 [图7(d)],平均偏差为 $-0.56\text{ }\mu\text{mol/mol}$ 。

图7(e)给出的是12月4日14时至12月9日11时订正插补模型的完整序列,可以明显看到订正插补后的序列能够有效捕捉到 O_2 浓度的变化特征,插

补方法仅在12月5日夜间的极端值上出现偏差。

基于上述订正方法,本文对兰州市2020年7月至2021年12月的 O_2 浓度数据进行了订正和插补,订正后的结果如图8(a)所示。兰州市 O_2 浓度存在明显的季节变化特征[图8(a)]:夏季高、冬季低。为进一步体现 O_2 浓度变化的季节性周期,利用下述经验函数对兰州市 O_2 日平均浓度进行拟合^[34]:

$$X(t) = a_1 + a_2 \cos(\omega t) + a_3 \sin(\omega t) \quad (9)$$

式中: X 为 O_2 浓度, t 为观测记录在一年中的天数, $\omega=2\pi/365$, a_1 代表 O_2 浓度的平均值, a_2 和 a_3 均代表年内季节变化的振幅大小。2020—2021年的观测序列结果显示, O_2 浓度于2020年8月9日达到一年中的最高值,随后下降,于2021年2月8日下降到最低值后开始回升。

O_2 浓度的日变化特征结果显示[图8(c)],一天中 O_2 浓度的最低值通常出现在10:00前后,随后逐步上升,傍晚至夜间 O_2 浓度再次下滑。兰州市 O_2 浓度的季节变化、日变化特征与Ishidoya等^[6]在日本东京的测量结果较为一致。

大气 O_2 观测站点位于兰州市城关区主干道附近,机动车是主要的耗氧排污源。因此该站点观测到的 O_2 浓度变化能在一定程度上反映出局地 O_2 消耗和污染排放过程。研究选取了 NO_x 作为人为活动指标,通过 NO_x 与 ΔO_2 的协同变化特征来进一步分析人为活动对大气 O_2 变化特征的影响。 NO_x 是化石燃料燃烧的典型指标,兰州市 NO_x 约96%来自化石燃料燃烧源排放,包括交通、电力和工业,剩下约0.4%的排放来自其他生物源^[38]。Shaw等^[39]提出,在城市中心,由于超过95%的 NO_x 排放来自人为源,因此 NO_x 浓度可作为可持续性指标监测人为排放源对当地空气质量的影响。如图8所示, NO_x 的季节

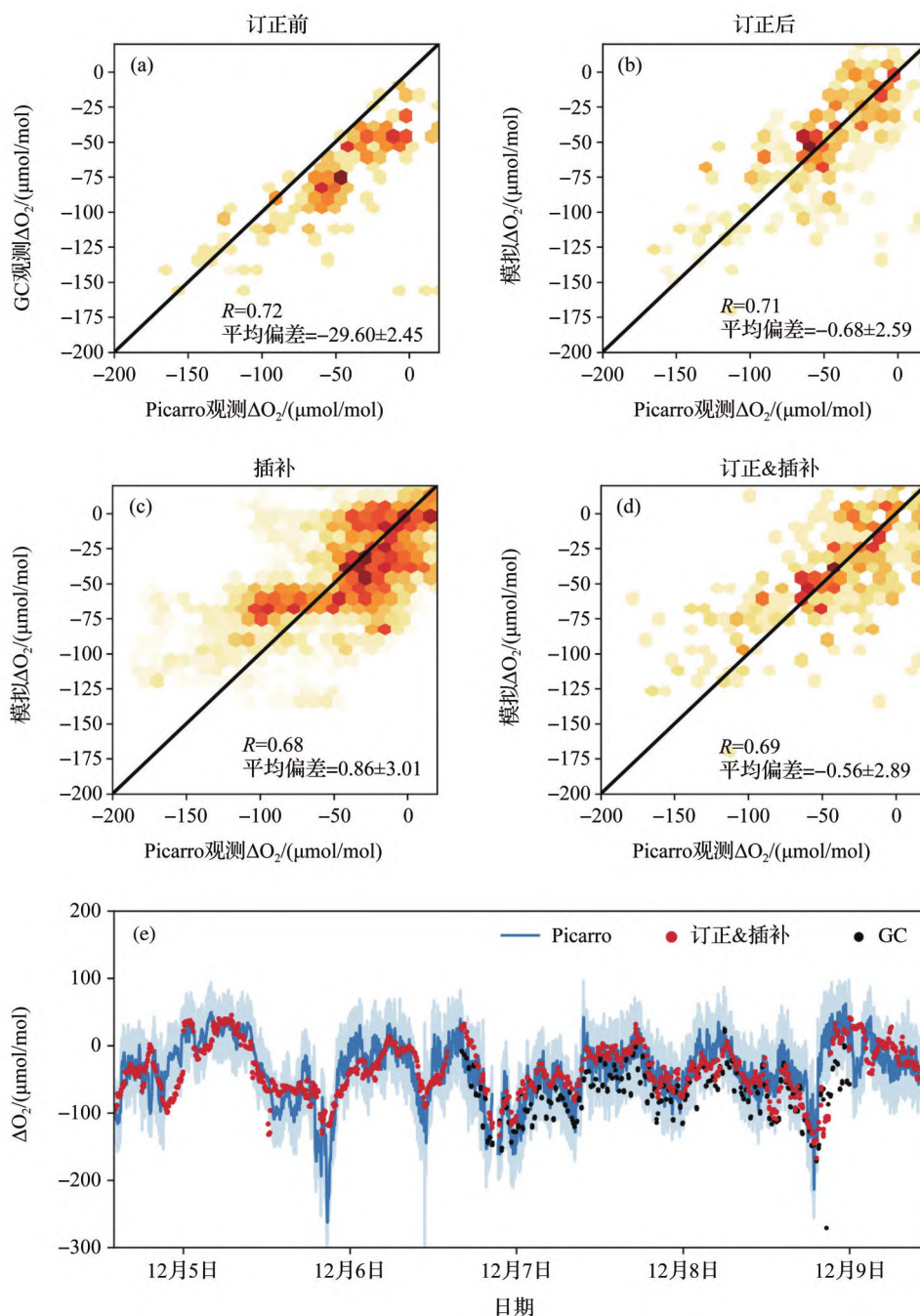


图7 基于XGBoost模型建立的数据订正模型和数据插补模型在测试集上的效果评估

Fig. 7 Evaluation of the effect of the data revision model and interpolation model based on XGBoost model on the test set

变化与 O_2 成明显的反相关[图8(b)],受冬季大气扩散效应和对流减弱的影响,污染物在市中心污染源附近聚集,同时消耗的 O_2 也难以在短时间内得到城市外部新鲜空气的补充,造成 O_2 浓度下降、污染物浓度升高,夏季则相反^[23]。此外,自然背景中夏季光合作用较强,也能补充一定的 O_2 ,而冬季光合作用受到抑制,产生的 O_2 有限,一定程度上也解释了兰州市冬季 O_2 浓度偏低的现象^[3]。 NO_x 在一年中的

峰值和低谷对应的时间较 O_2 提前约1个月,一方面,与 O_2 相比, NO_x 在大气中的寿命很短,约为几个小时^[40];另一方面, NO_x 很容易在大气中与挥发性有机化合物发生耗氧反应^[41]。在日变化尺度上,兰州市 O_2 浓度在一天中2次下降的时间也与 NO_x 浓度上升有较好的对应,这与Radkevich等^[11]观测的塔什干市高速公路附近空气中的 O_2 浓度的变化特征相一致,进一步揭示了大气中 O_2 浓度的下降与人为活动

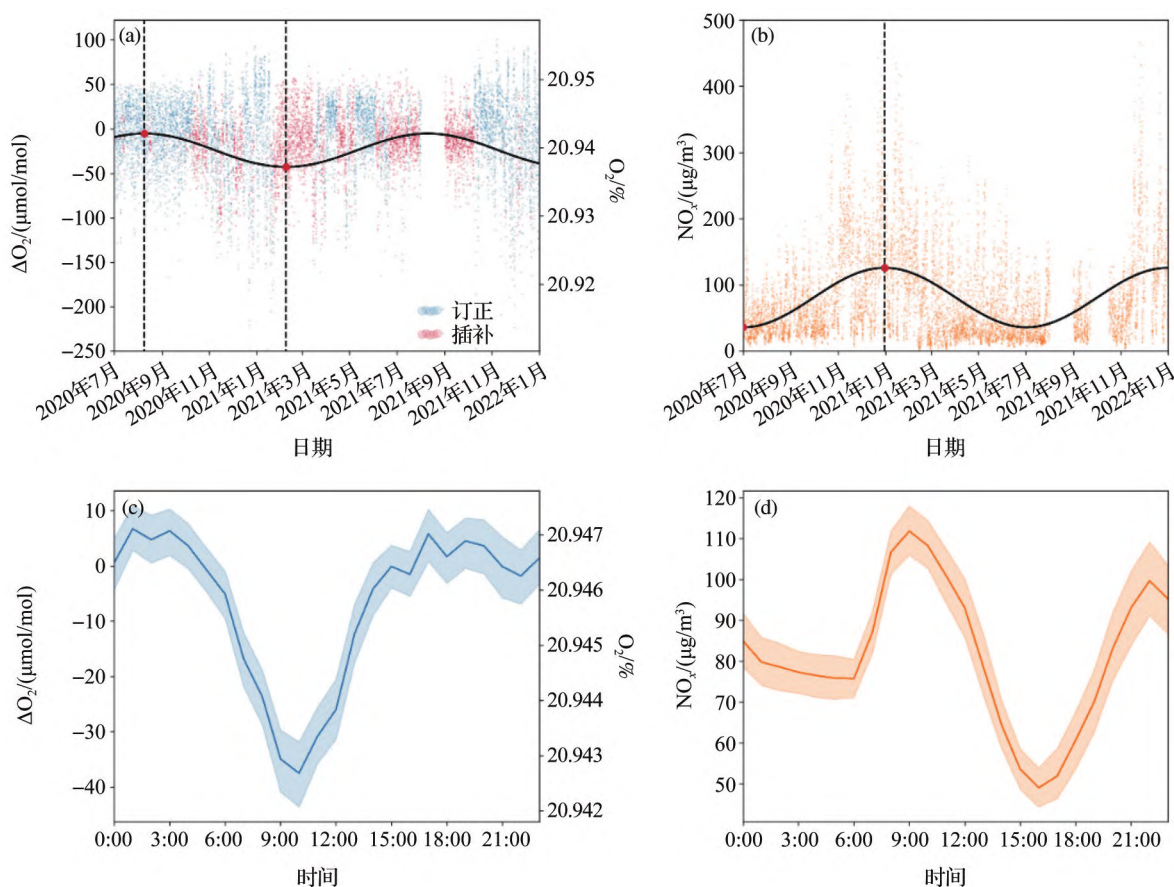


图8 兰州市氧气浓度的变化特征

Fig. 8 Characteristics of the variation of oxygen concentration in Lanzhou City

(a) 2020年7月1日至2021年12月31日 O_2 浓度变化; (b) 2020年7月1日至2021年12月31日 NO_x 浓度变化; (c) O_2 浓度的平均日循环特征; (d) NO_x 浓度的平均日循环特征; (a)和(b)中黑线表示拟合后的季节变化信号, 红点表示一年中最高值、

最低值出现的时间和浓度; (c)和(d)中阴影表示95%置信区间

(a) Variation of oxygen concentration from July 1, 2020 to December 31, 2021; (b) Variation of NO_x concentration from July 1, 2020 to December 31, 2021; (c) Average daily cycle characteristics of oxygen concentration; (d) Average daily cycle characteristics of NO_x concentration. Black lines in (a) and (b) indicate the seasonal variation signals after fitting, red dots indicate the time and concentration of the highest and lowest values occurring in a year. The shading in (c) and (d) indicates the 95% confidence interval

的影响存在一定关系。

从水平方向上也就是局地(城市内部和边缘)之间的氧交换来说, 氧气浓度的变化不仅受人为因素影响, 气象条件、城区内部及附近的植被均能影响城市内部大气 O_2 的变化。利用订正模型和实际气象观测资料, 给出了 O_2 浓度对主要气象要素(气温、气压、能见度、相对湿度)的部分依赖图(图9)。模型显示, 单一因素条件下, 即控制其他变量不变时, 气压升高、能见度的改善以及湿度增加均能在一定程度上提高 O_2 浓度。相对湿度比一天中最低值高40%~60%时, O_2 浓度会有所升高。为了进一步探索气象要素对 O_2 浓度的协同影响, 研究采用二元相对依赖图来进一步探究气象要素协同作用影

响下大气 O_2 的响应。图9(e)给出的气压与气温二维部分依赖图显示, O_2 浓度升高主要出现在相对气温较高、气压较低的情景下; 而 O_2 浓度下降则主要出现在相对气温升高、气压升高的情景下。当局地气温升高时, 空气密度减小、气压降低, 大气中对流增强, 大气扩散条件好, 城市内部消耗的 O_2 能够得到及时补充。而在气压升高的情况下, 空气密度增大, 下沉运动不利于外界 O_2 的补充, 从而导致 O_2 浓度下降。相对湿度与气温也能对 O_2 浓度变化产生一定的协同效应[图9(f)]: 气温升高、湿度增加对应 O_2 浓度升高; 气温下降、湿度降低则对应 O_2 浓度下降。与图8中季节特征的分析结果相对应。值得注意的是, 我们也发现在不同条件下, 大气 O_2 对同

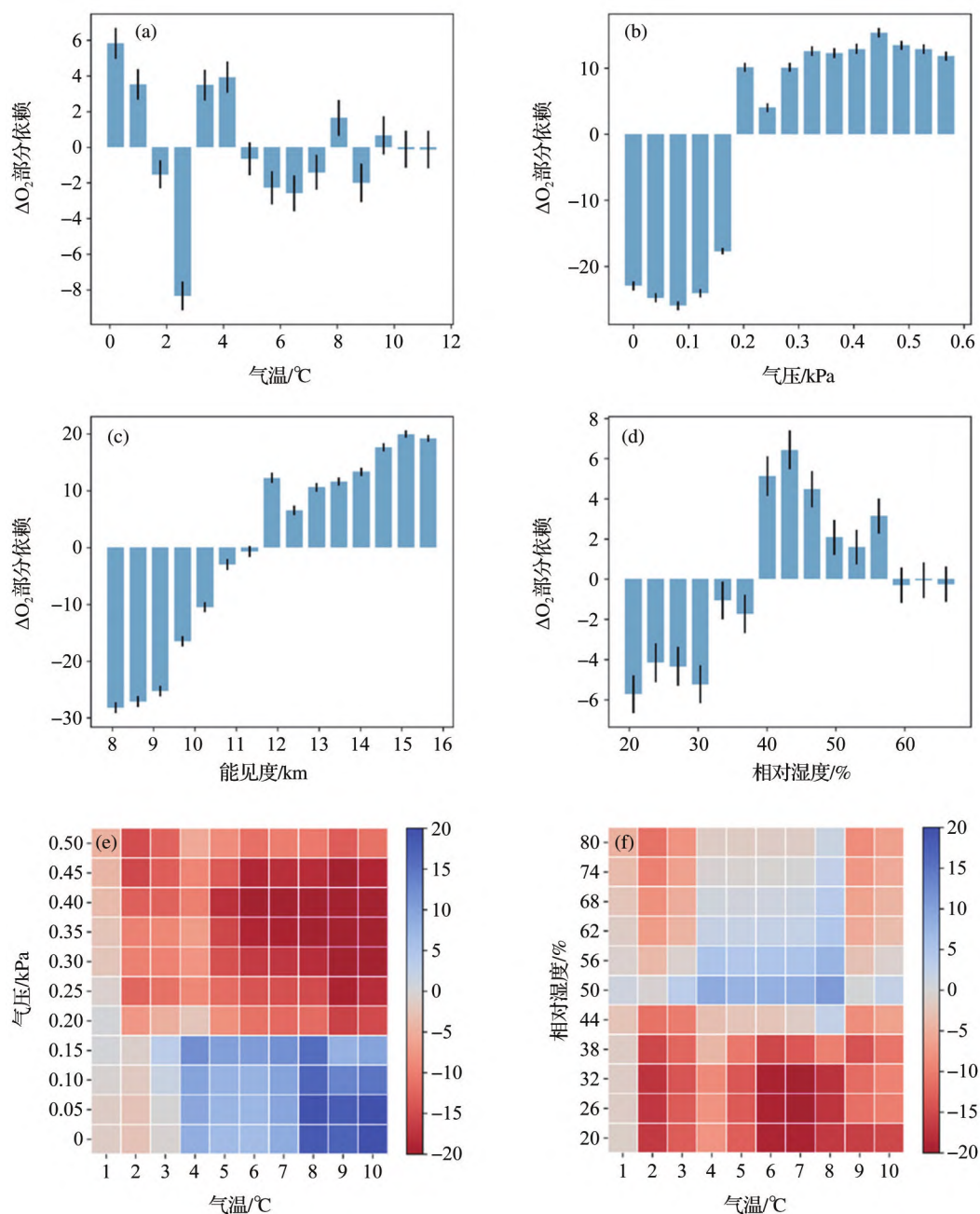


图9 兰州市氧气浓度与主要气象参数的部分依赖图

Fig. 9 The partial dependence plot between oxygen concentration and meteorological parameters in Lanzhou City

(a)气温;(b)气压;(c)能见度;(d)相对湿度;(e)气温与气压二维部分依赖图;(f)气温与相对湿度二维部分依赖图;

气象数据均减去一天中的最低值以反映其相对变化对氧气浓度造成的影响

(a) Temperature; (b) Air pressure; (c) Visibility; (d) Relative humidity; (e) Two-variable partial dependence plot of temperature and air pressure; (f) Two-variable partial dependence plot of temperature and relative humidity. The lowest value of the day is subtracted from the meteorological data to reflect the influence of its relative change on the oxygen concentration

一气象要素的响应也会有所差异。图9(b)显示气压与 O_2 呈正相关关系,在图5的结果中,大气压[图5(b)]与 O_2 浓度[图5(a)]的时间趋势图同样呈现显著的正相关关系,相关系数 $R=0.41$,而同时引入气温和气压后[图9(e)],大气 O_2 对于二者变化的响应

会发生一些变化。即气压较低、气温较高的条件同时满足时,大气 O_2 浓度也会有所升高。

从垂直方向上来说,兰州市地处青藏高原、黄土高原和内蒙古高原三大高原的交界处,当地的天气气候异常受周边青藏高原大地形、蒙古高压系统

以及西风带扰动等过程共同调制。大尺度环流异常亦可通过气团跨境传输等过程影响兰州市 O_2 浓度。当气团源于植被丰富、人类活动影响较少的地区时,可造成 O_2 浓度升高。此外,由于人为活动对大气 O_2 的消耗主要集中在近地面层。在垂直方向上,边界层内的 O_2 会明显偏低,这也会引起 O_2 在垂直方向上分布不均,并产生垂直梯度。在一定条件下,中高层大气 O_2 也会通过下沉气流输送到近地层。下沉气流通常发生在气压升高的情况,与图9(b)给出的关系一致。综上所述,大气 O_2 的升高和降低是各因素的协同作用导致的。

城市植被通过光合作用在城市低空范围内调节和改善城区碳氧平衡,是大气最主要的氧源^[2]。兰州市叶面积指数(Leaf Area Index, LAI)与大气 O_2 浓度的关系如图10所示。LAI资料来自欧洲中期天气预报中心(European Centre for Medium-Range Weather Forecasts, ECMWF)全球气候第五代(ERA5)大气再分析数据集,选取ERA5再分析资料中距离兰州最近的格点。图10(a)显示,一年中, LAI与大气 O_2 浓度的变化趋势较为一致。夏季植被茂盛, O_2 产生较多,而冬季光合作用明显减弱,产生的 O_2 较少。由图10(b)可知,当 $LAI < 2.0$ 时, O_2 浓度随 LAI 增加明显升高。而当 LAI 继续增加, O_2 浓度的增加变得不明显。这是因为城市植被的固碳释氧效应相对有限,其产氧量远低于大气环流的含氧量,因此,城市气象条件例如风速等将直接影响城市上空空气质量的变化。

5 结论和展望

本研究从仪器观测和数据订正两个方面详细

介绍了兰州市高精度大气氧观测平台。当前大气氧观测平台采用基于GC-TCD的 O_2/N_2 值测量系统。大气采样器自动收集空气样品,并使用氦气作为载气将空气样品注入装有5A分子筛填充柱的GC系统中。通过TCD检测技术,将 O_2 和 N_2 有效地分离出来。该观测系统可以实现大气 O_2 的在线连续测量。为了实现高精度的测量,大气采样器设定固定的流量和压力,并重复测量样品和参考气体。由于大气温度、湿度以及气压的变化会影响仪器内部 O_2 和 N_2 的分馏,从而造成 O_2/N_2 值的观测误差,为了解决这一问题,进一步建立了适用于平台的大气氧观测数据订正方法。大气氧观测平台自2020年7月起正式运行,已积累了近2年的大气 O_2 观测数据。本研究分析了2020年7月至2021年12月期间的大气氧观测数据,并从自然和人为因素双重角度分析了影响城市大气 O_2 变化的可能原因。结果表明,大气 O_2 呈现季节性和日变化特征。我们发现与站点附近大气中的 NO_x 浓度的对应分析发现, NO_x 的季节变化与 O_2 呈明显的反相关,在日变化的时间尺度上,兰州市 O_2 浓度在一天中2次下降的时间也与 NO_x 浓度上升有较好的对应,进一步揭示了人为活动对大气 O_2 浓度变化的影响。此外,气象条件以及城市植被均能影响城市内部的大气 O_2 的变化。

本研究的结果证明了GC-TCD技术在城市地区测量大气 O_2 的可行性和准确性。通过合理选择观测站点、准确规范操作仪器和数据处理,就能够获得连续、高精度、有代表性的城市 O_2 观测结果。在城市区域开展大气 O_2 浓度观测,有助于进一步理解全球生物地球化学循环在人类活动背景下的响应。GC-TCD的大气 O_2 观测结果提供了对所有潜

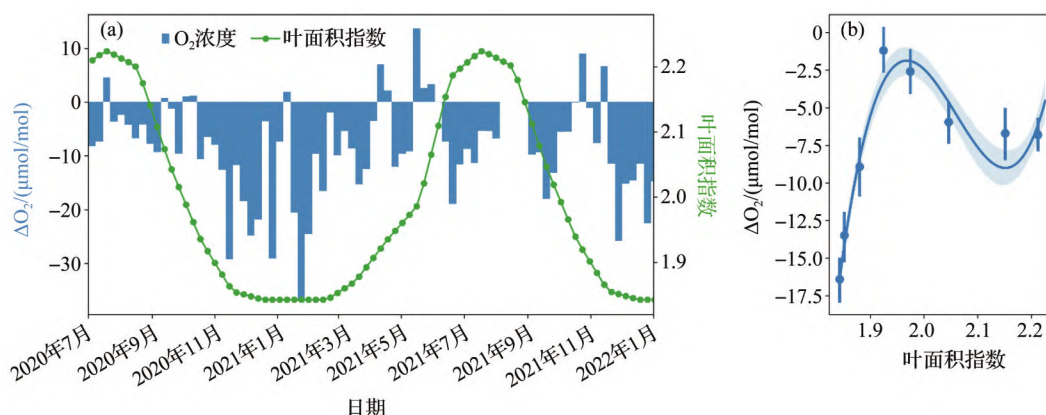


图10 叶面积指数与兰州市氧气浓度的关系

Fig. 10 The relationship between LAI and O_2 in Lanzhou

(a) 2020年7月至2021年12月7天平均 O_2 浓度与叶面积指数; (b) O_2 浓度随叶面积指数的变化

(a) 7-day averaged O_2 concentration (blue) and LAI (green) from July 2020 to December 2021; (b) Changes of O_2 concentration with LAI

在的人为和自然大气 O_2 源和汇的综合测量。由于碳氧循环紧密相关, 大气 O_2 的长期观测可为有效制定因地制宜的“双碳”现实路径提供科学依据。但目前观测平台的大气 O_2 测量点的覆盖度较低, 暂时无法获取城市大气 O_2 的空间梯度, 需要在城市的不同功能区开展对比观测, 以得出可靠的结果。因此, 在未来, 平台将从以下几个方面进行完善: ① 设立城郊对比观测站点, 大气 O_2 的季节和日变化特征不仅在城市中存在, 在郊区也有相应的特征变化, 城郊差异的对比测量将有助于更深入的理解人为活动对大气 O_2 变化的影响; ② 增加大气中 CO_2 的观测, O_2 和 CO_2 之间存在着紧密的负相关关系, 通常氧化比 ($-O_2:CO_2$) 是化石燃料类型的判断指标, CO_2 和 O_2 的协同观测可用于进一步判断区域排放的燃料类型的构成以及源清单的校对; ③ 有效提高大气 O_2 的测量精度和准确度, 开发更经济实用的仪器, 以便在不同下垫面类型区域开展 O_2 观测; ④ 细化质量控制, 统一标准、规范操作, 加强评估观测过程的质量控制和数据质量, 使平台的观测工作真正达到业务化运行的要求; ⑤ 提高大气 O_2 观测的分析结果可靠性, 还需国内外其他典型地区相关资料的配合, 通过加强不同实验室之间的数据对照和共享, 实现对城市大气 O_2 的时空分布特征以及源汇关系的探究。

虽然大气 O_2 浓度的变化在 $\mu\text{mol/mol}$ 量级, 但其参与到人类活动、植被和海洋等地球系统圈层中的关键过程中, 提供了关于碳循环和生物地球化学的关键信息。驱动 O_2 变化的主要过程是有机碳反应的产生和破坏, 如光合作用、呼吸作用和化石燃料燃烧^[42]。这些反应在消耗 CO_2 的同时产生 O_2 , 反之亦然, 产生相反的 O_2 和 CO_2 变化。因此, 大气中 O_2 的测量可以为生物地球化学过程提供一个独特的窗口, 这是通过测量 CO_2 及其同位素无法获得的。总而言之, 在大气科学中, 几乎没有一个课题比研究大气中的 O_2 分子分数的变化更为基础, 但目前对大气 O_2 的变化及其影响机制的理解甚少。在未来, 大气中 O_2 的测量可能成为气象数据和空气质量网络的一部分, 将对全球碳氧循环及其人类活动扰动的相关研究产生重大影响, 有助于研究人员更好地理解大气环境, 推断大气环境演变, 为维持人类健康平衡和保障生态系统的稳定提供重要信息。

参考文献 (References):

- [1] HUANG Jianping, LIU Xiaoyue, HE Yongsheng, *et al.* The oxygen cycle and a habitable Earth [J]. *Science China: Earth Sciences*, 2021, 51 (4): 487-506. [黄建平, 刘晓岳, 何永胜, 等. 氧循环与宜居地球[J]. 中国科学: 地球科学, 2021, 51(4): 487-506.]
- [2] DING Lei, HUANG Jianping, WANG Li, *et al.* Advances in researches of terrestrial oxygen cycle processes[J]. *Advances in Earth Science*, 2022, 37(2): 135-148. [丁磊, 黄建平, 王莉, 等. 陆地氧循环过程研究进展[J]. 地球科学进展, 2022, 37(2): 135-148.]
- [3] PENG J, WANG A, LIU Y X, *et al.* Assessing the atmospheric oxygen balance in a region of rapid urbanization: a case study in the Pearl River Delta, China [J]. *Sustainability*, 2015, 7 (10): 13 055-13 072.
- [4] LU H L, LIU G F. Opportunity costs of carbon emissions stemming from changes in land use[J]. *Sustainability*, 2015, 7(4): 3 665-3 682.
- [5] YANG X B, CHEN Z L, CAI H, *et al.* A framework for assessment of the influence of China's urban underground space developments on the urban microclimate [J]. *Sustainability*, 2014, 6(12): 8 536-8 566.
- [6] ISHIDOYA S, SUGAWARA H, TERAOKA Y, *et al.* $O_2:CO_2$ exchange ratio for net turbulent flux observed in an urban area of Tokyo, Japan, and its application to an evaluation of anthropogenic CO_2 emissions [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2020, 20(9): 5 293-5 308.
- [7] LIU Y P, YU D Y, XUN B, *et al.* The potential effects of climate change on the distribution and productivity of *Cunninghamia lanceolata* in China [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2014, 186(1): 135-149.
- [8] TIAN Jing. Effects of atmospheric CO_2 concentration on vegetation transpiration over China [J]. *Advances in Earth Science*, 2021, 36(8): 826-835. [田静. 大气 CO_2 浓度增加对中国区域植被蒸腾的影响[J]. 地球科学进展, 2021, 36(8): 826-835.]
- [9] WEI Y, WU J G, HUANG J P, *et al.* Declining oxygen level as an emerging concern to global cities [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(12): 7 808-7 817.
- [10] HUANG J P, HUANG J P, LIU X Y, *et al.* The global oxygen budget and its future projection [J]. *Science Bulletin*, 2018, 63 (18): 1 180-1 186.
- [11] RADKEVICH M, SHIPILOVA K, POCHUZHEVSKIY O, *et al.* Assessment of oxygen concentration reduction near the highway-importance for health and quality of life [J]. *International Journal for Quality Research*, 2022, 16(3): 863-876.
- [12] KEELING R F, MANNING A C. Studies of recent changes in atmospheric O_2 content [J]. *Treatise on Geochemistry*, 2014, 5: 385-404.
- [13] MANNING A C, KEELING R F, SEVERINGHAUS J P. Precise atmospheric oxygen measurements with a paramagnetic oxygen analyzer [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 1999, 13 (4): 1 107-1 115.
- [14] STEPHENS B B, BAKWIN P S, TANS P P, *et al.* Application of a differential fuel-cell analyzer for measuring atmospheric oxygen variations [J]. *Journal of Atmospheric and Oceanic*

- Technology, 2007, 24(1): 82-94.
- [15] BENDER M L, SOWERS T, BARNOLA J M, *et al.* Changes in the O_2/N_2 ratio of the atmosphere during recent decades reflected in the composition of air in the firm at Vostok Station, Antarctica [J]. *Geophysical Research Letters*, 1994, 21 (3): 189-192.
- [16] TOHJIMA Y, MUKAI H, MACHIDA T, *et al.* Gas-chromatographic measurements of the atmospheric oxygen/nitrogen ratio at Hateruma Island and Cape Ochi-ishi, Japan [J]. *Geophysical Research Letters*, 2003, 30(12). DOI:10.1029/2003GL017282.
- [17] STEINBACH J. Enhancing the usability of atmospheric oxygen measurements through emission source characterization and airborne measurements [D]. Postanschrift: Friedrich-Schiller-Universität Jena, 2010.
- [18] POPA M E, GLOOR M, MANNING A C, *et al.* Measurements of greenhouse gases and related tracers at Bialystok tall tower station in Poland [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2010, 3(2): 407-427.
- [19] THOMPSON R L, MANNING A C, GLOOR E, *et al.* In-situ measurements of oxygen, carbon monoxide and greenhouse gases from Ochsenkopf tall tower in Germany [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2009, 2(2): 573-591.
- [20] van der LAAN-LUIJKX I T, NEUBERT R E M, van der LAAN S, *et al.* Continuous measurements of atmospheric oxygen and carbon dioxide on a North Sea gas platform [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2010, 3(1): 113-125.
- [21] FAN S, GLOOR M, MAHLMAN J, *et al.* A large terrestrial carbon sink in North America implied by atmospheric and oceanic carbon dioxide data and models [J]. *Science*, 1998, 282 (5 388): 442-446.
- [22] GLOOR M, FAN S M, PACALA S, *et al.* Optimal sampling of the atmosphere for purpose of inverse modeling: a model study [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2000, 14 (1): 407-428.
- [23] LIU X Y, HUANG J P, WANG L, *et al.* "Urban respiration" revealed by atmospheric O_2 measurements in an industrial metropolis [J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57 (6): 2 286-2 296.
- [24] GINZBURG A S, VINOGRADOVA A A, FEDOROVA E I, *et al.* Content of oxygen in the atmosphere over large cities and respiratory problems [J]. *Izvestiya, Atmospheric and Oceanic Physics*, 2014, 50(8): 782-792.
- [25] KEELING R F. Measuring correlations between atmospheric oxygen and carbon dioxide mole fractions: a preliminary study in urban air [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 1988, 7 (2): 153-176.
- [26] LIU Xiaoyue, YU Haipeng, SHENG Xia, *et al.* Mechanism analysis of a rare "thunder snow" process in semi-arid area [J]. *Meteorological Monthly*, 2020, 46(12): 1 596-1 607. [刘晓岳, 于海鹏, 盛夏, 等. 半干旱区一次罕见“雷打雪”天气形成机制分析 [J]. 气象, 2020, 46(12): 1 596-1 607.]
- [27] HAN D L, HUANG J P, DING L, *et al.* Oxygen footprint: an indicator of the anthropogenic ecosystem changes [J]. *CATE-NA*, 2021, 206. DOI:10.1016/j.catena.2021.105501.
- [28] ZHAO L, OPPENHEIMER M, ZHU Q, *et al.* Interactions between urban heat islands and heat waves [J]. *Environmental Research Letters*, 2018, 13(3). DOI:10.1088/1748-9326/aa9f73.
- [29] ZONG L, LIU S H, YANG Y J, *et al.* Synergistic influence of local climate zones and wind speeds on the urban heat island and heat waves in the megacity of Beijing, China [J]. *Frontiers in Earth Science*, 2021, 9. DOI:10.3389/feart.2021.673786.
- [30] HUANG J, LI Y, FU C, *et al.* Dryland climate change: recent progress and challenges [J]. *Reviews of Geophysics*, 2017, 55 (3): 719-778.
- [31] KEELING R F, SHERTZ S R. Seasonal and interannual variations in atmospheric oxygen and implications for the global carbon cycle [J]. *Nature*, 1992, 358(6 389): 723-727.
- [32] BERHANU T A, HOFFNAGLE J, RELLA C, *et al.* High-precision atmospheric oxygen measurement comparisons between a newly built CRDS analyzer and existing measurement techniques [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2019, 12 (12): 6 803-6 826.
- [33] KEELING R F, MANNING A C, McEVOY E M, *et al.* Methods for measuring changes in atmospheric O_2 concentration and their application in southern hemisphere air [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1998, 103(D3): 3 381-3 397.
- [34] JIANG X, LI Q B, LIANG M C, *et al.* Simulation of upper tropospheric CO_2 from chemistry and transport models [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2008, 22 (4). DOI: 10.1029/2007GB003049.
- [35] BROHAN P, KENNEDY J J, HARRIS I, *et al.* Uncertainty estimates in regional and global observed temperature changes: a new data set from 1850 [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2006, 111(D12). DOI:10.1029/2005JD006548.
- [36] FOLLAND C K, RAYNER N A, BROWN S J, *et al.* Global temperature change and its uncertainties since 1861 [J]. *Geophysical Research Letters*, 2001, 28(13): 2 621-2 624.
- [37] LI Qingxiang, DONG Wenjie, LI Wei, *et al.* Uncertainty estimation in temperature changes in China over the past century [J]. *Scientific Bulletin*, 2010, 55 (16): 1 544-1 554. [李庆祥, 董文杰, 李伟, 等. 近百年中国气温变化中的不确定性估计 [J]. 科学通报, 2010, 55 (16): 1 544-1 554.]
- [38] ZHANG Kai. Grid emission inventory and its spatial distribution characteristics of major air pollutants in Lanzhou, Western China [D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2017. [张凯. 中国西部兰州地区主要大气污染物网格化排放清单及其空间分布特征 [D]. 兰州: 兰州大学, 2017.]
- [39] SHAW S, van HEYST B. Nitrogen Oxide (NO_x) emissions as an indicator for sustainability [J]. *Environmental and Sustainability Indicators*, 2022, 15. DOI:10.1016/j.indic.2022.100188.
- [40] LIU F, BEIRLE S, ZHANG Q, *et al.* NO_x lifetimes and emissions of cities and power plants in polluted background estimated by satellite observations [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, 16(8): 5 283-5 298.
- [41] CHENG Linjun. Study on ozone pollution characteristics and zoning management methods in China [D]. Beijing: China

University of Geosciences, 2018.[程麟钧. 我国臭氧污染特征及分区管理方法研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2018.]

[42] KEELING R F, GRAVEN H D. Insights from time series of atmospheric carbon dioxide and related tracers [J]. *Annual Review of Environment and Resources*, 2021, 46: 85-110.

High-precision Observation of Atmospheric Oxygen in a Typical Industrial City of Lanzhou^{*}

WANG Li¹, LIU Xiaoyue², HUANG Jianping^{1,2*}

(1. Collaborative Innovation Center for Western Ecological Safety, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China;

2. Key Laboratory for Semi-Arid Climate Change of the Ministry of Education, College of Atmospheric and Sciences, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Abstract: Human activities have changed the air oxygen content in urban areas and threatened the regional atmospheric oxygen balance. However, studies on urban atmospheric oxygen (O₂) remain limited, and a systematic assessment of the mechanisms that drive urban O₂ variability is not yet possible. Therefore, the long-term observation of atmospheric O₂ in urban areas is of utmost importance. This study provides an in-depth overview of the Lanzhou online atmospheric oxygen observation platform, which is the first in situ, high-precision, continuous atmospheric O₂ observation platform in China. The platform uses a gas chromatography-thermal conductivity detector (GC-TCD) method to measure the atmospheric O₂ content and establishes an XGBoost-based correction model for atmospheric O₂ observation data. After correction, the observation system error of atmospheric O₂ has significantly reduced to -0.68 μmol/mol. The observation results showed that atmospheric O₂ has clear seasonal and daily variation characteristics and good correspondence with urban human activity indicators (NO_x). Based on the capabilities of the atmospheric oxygen observation platform demonstrated in this study, the platform can detect microvariations in atmospheric O₂ against a high background, providing crucial data to support research into urban atmospheric O₂ levels. Due to the close relationship between carbon and oxygen cycles, the long-term observation of atmospheric O₂ can be a scientific basis for establishing regionally appropriate “double carbon” practical paths.

Key words: Atmospheric oxygen observation; Lanzhou City; Gas chromatography; XGBoost-based correction model; Variation characteristics.

* **Foundation item:** Project supported by the National Natural Science Foundation of China “Climate change in arid and semi-arid regions and its effects on hydrologic cycle” (Grant No. 41991231); Youth Science and Technology Fund Project of Gansu Province of China “Temporal and spatial distribution characteristics of atmospheric particulates and ozone in Lanzhou and the causes and simulation analysis of heavy pollution period” (Grant No. 21JR7RA528).

First author: WANG Li (1989-), female, Baiyin City, Gansu Province, Laboratory technician. Research area includes atmospheric oxygen observation. **E-mail:** w_l@lzu.edu.cn

* **Corresponding author:** HUANG Jianping (1962-), male, Zhangping City, Fujian Province, Professor, Academician of the Chinese Academy of Sciences. Research areas include climate change in semi-arid regions. **E-mail:** hjp@lzu.edu.cn