

唐颖潇, 邱雨露, 朱佳, 等. 2018. 基于模式分析一次沙尘暴过程中沙尘表面非均相化学过程对中国地区污染物浓度的影响 [J]. 气候与环境研究, 23 (4): 413–428. Tang Yingxiao, Qiu Yulu, Zhu Jia, et al. 2018. A modeling study of impacts of dust surface heterogeneous chemistry on atmospheric pollutants concentrations in China during a dust storm event [J]. Climatic and Environmental Research (in Chinese), 23 (4): 413–428, doi:10.3878/j.issn.1006-9585.2017.17028.

基于模式分析一次沙尘暴过程中沙尘表面非均相化学过程对中国地区污染物浓度的影响

唐颖潇^{1,2} 邱雨露^{1,2} 朱佳^{1,2} 陈磊^{1,2} 廖宏³

1 中国科学院大气物理研究所大气边界层物理和大气化学国家重点实验室, 北京 100029

2 中国科学院大学, 北京 100049

3 南京信息工程大学环境科学与工程学院, 南京 210044

摘要 利用戈达德对地观测系统 (GEOS) 提供的再分析气象场 GEOS-5 驱动的 GEOS-Chem 模式, 模拟中国地区 2009 年 4 月 22~29 日沙尘暴期间沙尘气溶胶表面非均相化学过程对我国污染物的影响。模拟结果表明, 沙尘暴期间, 全国平均沙尘硝酸盐和沙尘硫酸盐浓度分别为 $0.2 \mu\text{g m}^{-3}$ 和 $0.4 \mu\text{g m}^{-3}$, 占总硝酸盐 (非沙尘硝酸盐与沙尘硝酸盐之和) 和总硫酸盐 (非沙尘硫酸盐与沙尘硫酸盐之和) 的 24% 和 10%。我国西部地区沙尘硝酸盐占比 (>80%) 要大于其他地区, 而西部地区的沙尘硫酸盐占比则要小于下游地区。考虑非均相化学反应后, 沙尘暴期间, 全国平均的二氧化硫 (SO_2)、硝酸 (HNO_3)、臭氧 (O_3)、非沙尘硫酸盐、总硫酸盐、非沙尘硝酸盐、总硝酸盐、 NH_3 、总铵盐浓度变化量分别为 -7%、-15%、-2%、-8%、3%、-2%、14%、21%、-5%。

关键词 GEOS-Chem 模式 非均相化学 沙尘暴 气溶胶

文章编号 006-9585 (2018) 04-0413-16

中图分类号 P402

文献标识码 A

doi:10.3878/j.issn.1006-9585.2017.17028

A Modeling Study of Impacts of Dust Surface Heterogeneous Chemistry on Atmospheric Pollutants Concentrations in China during a Dust Storm Event

TANG Yingxiao^{1,2}, QIU Yulu^{1,2}, ZHU Jia^{1,2}, CHEN Lei^{1,2}, and LIAO Hong³

1 State Key Laboratory of Atmospheric Boundary Layer Physics and Atmospheric Chemistry, Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029

2 University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049

3 School of Environmental Science and Engineering, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044

Abstract In this study, the impact of dust surface heterogeneous chemistry on the pollutants over China during 22–29 April 2009 is investigated by using GEOS-Chem model driven by GEOS-5 assimilated meteorological field from the Goddard Earth Observing System (GEOS). During the dust storm period, the simulated concentrations of dust nitrate and

收稿日期 2017-02-23; 网络预出版日期 2017-05-18

作者简介 唐颖潇, 男, 1990 年出生, 博士研究生, 主要从事沙尘气溶胶的模拟研究。E-mail: tangyx@mail.iap.ac.cn

通讯作者 廖宏, E-mail: hongliao@mail.iap.ac.cn

资助项目 国家重点基础研究发展计划 (973 计划) 项目 2014CB441200, 国家自然科学基金项目 41475137、91544219

Funded by National Basic Research Program of China (973 Program, Grant 2014CB441202), National Natural Science Foundation of China (Grants 41475137 and 91544219)

dust sulfate averaged over China are about $0.2 \mu\text{g m}^{-3}$ and $0.4 \mu\text{g m}^{-3}$, respectively, which account for 24% of the total nitrate (sum of non-dust and dust nitrate) and 10% of the total sulfate (sum of non-dust and dust sulfate), respectively. The percentage of total nitrate accounted for by dust nitrate in western China is higher than those in other regions by more than 80%, while the percentage of the total sulfate accounted for by dust sulfate is lower than those in the down-wind areas. After considering the dust surface heterogeneous chemistry, the simulated changes in concentrations of sulfur dioxide (SO_2), nitric acid (HNO_3), ozone (O_3), non-dust sulfate, total sulfate, non-dust nitrate, total nitrate, NH_3 , and ammonium averaged over China during the dust storm event are about -7%, -15%, -2%, -8%, 3%, -2%, 14%, 21%, and -5% by percentage, respectively.

Keywords GEOS-Chem model, Heterogeneous chemistry, Dust storm, Aerosol

1 引言

沙尘气溶胶是一种十分常见的大气污染物。全球每年平均起沙量约 1000~3000 Mt, 平均沙尘柱浓度为 8~36 Tg (Zender et al., 2004)。全球最大的沙源区位于北非的撒哈拉—沙赫尔地区, 东亚主要沙源区位于塔里木盆地、柴达木盆地、准格尔盆地以及吐鲁番盆地等。中国西部以及蒙古南部的戈壁也是相对比较强的沙源区 (Prospero et al., 2002)。

从 20 世纪 90 年代开始, 研究就发现沙尘在传输过程中会与人为污染物相混合, 同时研究也发现在沙尘表面有硝酸盐和硫酸盐的生成 (Yamato and Tanaka, 1994; Fan et al., 1996; Sullivan et al., 2007)。Mori et al. (1999) 发现沙尘暴期间的硝酸盐、硫酸盐和铵盐的浓度要高于非沙尘暴期间, 且硝酸盐在沙尘暴期间主要分布在大粒径上 ($>1 \mu\text{m}$), 而在这个粒径上除了钙离子外其它离子很少, 且两者在不同粒径上的数浓度分布有着很好的相关性, 进一步的分析表明沙尘上有硝酸盐的形成。Trochkin (2003) 通过利用 X 射线分析对比了在 2001 年和 2002 年不同季节中国和日本收集的气溶胶颗粒, 发现超过 40%~45% 的矿物质颗粒 (沙尘) 在从中国到日本的输送过程中可以和硫酸盐相混合。Huang et al. (2010) 研究了在 2007 年 3 月 20 日至 4 月 20 日之间收集到的 $\text{PM}_{2.5}$ (空气动力学当量直径小于等于 $2.5 \mu\text{m}$ 的颗粒物, 即细颗粒物) 和 TSP (总悬浮颗粒物) 气溶胶颗粒组分, 以及中国西部、北部和东部等地沙尘气溶胶在长距离传输中与大气污染物的混合情况, 发现在沙尘暴期间二次硫酸盐的浓度比平时更高, 而硝酸盐和铵盐的浓度则比平时低, 并推测这与污染物在沙尘表面的非均相化学过程有关。数值模式也被用来研究沙尘气溶胶对大气污染物浓度的影响 (Dentener et al., 1996; Liao et

al., 2003; Huang et al., 2014; Dong et al., 2016)。Xiao et al. (1997) 利用 STEM-II 模式研究了 1994 年 3 月 1~4 日东亚地区的气溶胶化学过程, 发现 SO_2 在沙尘气溶胶上的转化占总硫酸盐产率的 20%~40%, 在高沙尘浓度期间, 中国东部城市这一比例可高达 70% 左右, 在日本东南部地区对流层中部, 这一比例在 30%~50% 范围内, 在对流层下部则占 10%~20%。Fairlie et al. (2010) 在 GEOS-Chem 模式中添加了沙尘表面的非均相化学过程, 并模拟和分析了 2006 年 4~5 月气溶胶化学过程, 发现沙尘反应使得硝酸盐气溶胶在亚洲和太平洋东北部分别增加 30% 和 80%~90%, 这是因为沙尘表面的非均相反应部分程度上削弱了硝酸铵的挥发, 导致多余的氮氧化物 (NO_x) 可以在沙尘表面转化为硝酸盐。可以看出沙尘表面非均相化学反应对于大气化学过程非常重要。

2009 年 4 月 23~26 日, 受蒙古气旋和冷锋天气系统的共同影响, 我国的内蒙古、甘肃、陕西等地出现了一次强沙尘暴过程。这次沙尘暴影响了我国大部分地区, 从甘肃到四川, 再经由湖北等中东部, 最后影响我国南部地区 (申冲等, 2012; Fan et al., 2013; Wang et al., 2014; Li and Han, 2015)。沙尘暴在传输的过程中影响了污染物的生成, 使得污染物的浓度发生变化。Nie et al. (2012) 分析了衡山在此次沙尘暴前后气溶胶浓度的变化, 发现相比于非沙尘暴期间, 沙尘暴期间硫酸盐浓度增加了 56%, 硝酸盐增加了 5~7 倍, 这些水溶性气溶胶浓度的增加主要是由于沙尘表面的非均相过程导致的。Wang et al. (2011) 观测的结果则显示 2009 年 4 月沙尘暴与非沙尘暴期间, 硝酸盐和铵盐在沙尘暴期间减少了 20%~80%, 同时, 硝酸盐和硫酸盐浓度在沙尘暴期间向粗模态粒径 ($>2.1 \mu\text{m}$) 富集。但是, 对于此次沙尘暴事件, 缺乏模式相关的研究, 尤其是沙尘表面非均相化学模拟的研究。

本文首次利用 GEOS-Chem 大气化学传输模式模拟 2009 年 4 月的一次沙尘暴过程, 系统且定量地分析了不同地区不同污染物在此次沙尘暴事件中受到沙尘表面非均相化学影响的表现, 为进一步完善沙尘暴期间的空气质量预报提供依据。同时, 通过对沙尘暴期间沙尘非均相化学的模拟, 能够提高我们对于沙尘暴期间大气化学过程的认识, 有助于完善沙尘非均相化学机制和模式中的沙尘模块, 从而能够更加准确地模拟出大气中的气溶胶浓度尤其是硝酸盐和硫酸盐等人为气溶胶浓度, 为我国的减排工作提供一定的理论依据。

2 试验设计与方法

2.1 模式和方法介绍

本文中所以使用的是由哈佛大学开发的单向大气化学传输模式 GEOS-Chem, 由戈达德对地观测系统 (GEOS) 提供同化气象场 (GEOS-5) 去驱动化学模块 (Bey et al., 2001)。本研究中使用的是 GEOS-Chem v9-1-2 版本, 嵌套网格覆盖区域为东亚地区 (11°S~55°N, 70°E~150°E), 水平分辨率为 0.5° (纬度) × 0.667° (经度), 垂直方向分为 47 层 (地面至 0.01 hPa 高度)。嵌套网格边界的各种化学成分的浓度来自于 GEOS-Chem 模式 4° (纬度) × 5° (经度) 的全球水平网格模拟的结果。本文采用的 GEOS-Chem 化学模块可以详细模拟对流层臭氧—氮氧化物—碳氢化合物—气溶胶 (O₃—NO_x—hydrocarbon—aerosol species) 的大气化学过程。GEOS-Chem 模式中的气相化学机制包含了 225 种反应物, 346 个化学反应过程, 气溶胶包含硫酸盐、铵盐、硝酸盐、一次有机碳、二次有机碳、黑碳、沙尘、海盐等。模式能够详细地模拟对流层中气溶胶及其前体物浓度的时空分布 (Bey et al., 2001; Park et al., 2003, 2004; Alexander et al., 2005; Liao et al., 2007)。

GEOS-Chem 模式中使用的沙尘起沙方案有两种, 分别为 Ginoux et al. (2004) 开发的全球臭氧化学气溶胶辐射与传输 (GOCART) 方案, 以及 Zender et al. (2003) 提出的沙尘夹卷和沉积移动 (DEAD) 机制。Duncan Fairlie et al. (2007) 对比了 GEOS-Chem 模式中这两种起沙方案模拟沙尘的效果, 同时提出在模式中混合使用这两个方案达到的沙尘模拟效果是最高的, 即在使用 DEAD 方案的基础上, 使用有 GOCART 方案提供的表征可利用

的起沙土地区域的源函数 (Source Function)。因此, 利用 GEOS-Chem 模式进行沙尘的研究时, 都采用这样混合使用的起沙方案 (Fairlie et al., 2010; Johnson et al., 2012; Ridley et al., 2012, 2014; Zhang et al., 2013a, 2013b)。本研究中也采用这样的起沙方案, 沙尘分为 4 个档 (半径 0.1~1.0、1.0~1.8、1.8~3.0 以及 3.0~6.0 μm), 最小的档再被细分为更小的 4 个亚微米档 (有效半径中心分别为 0.15、0.25、0.4 以及 0.8 μm), 以便计算光学特性以及沙尘非均相反应 (Fairlie et al., 2010)。

本研究使用的沙尘非均相化学机制来自于 Fairlie et al. (2010), 其理论认为沙尘中存在的碱性物质如碳酸钙、无机氧化物等能够摄取酸性气体, 在 O₃ 存在的情况下可以在沙尘表面发生非均相化学反应, 反应中考虑了 HNO₃、SO₂、硫酸 (H₂SO₄) 在沙尘上的摄取过程 (Liao et al., 2003; Ullerstam et al., 2003; Usher et al., 2003; Song et al., 2007), 本研究采用的反应系数计算方式如下:

$$k_i = \int_{r_1}^{r_2} 4\pi r^2 N(r) \left(\frac{r}{D_g} + \frac{4}{v\gamma} \right)^{-1} dr, \quad (1)$$

其中, r_1 、 r_2 表示的是粒径范围; $N(r)$ 为粒径范围内的沙尘数密度; D_g 为分子扩散系数 (取 0.2 cm² s⁻¹); v 为平均分子速度 (取 3.0 × 10⁴ cm s⁻¹); γ 为反应摄取系数, 其与湿度有关, H₂SO₄ 反应摄取系数 γ_{HNO_3} 的值来自 Liu et al. (2008), SO₂ 反应摄取系数 γ_{SO_2} 的值来自 Huang et al. (2014), $\gamma_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ 则取固定值 1.0, 具体取值和反应, 如表 1 所示。沙尘的含碱量与沙尘的排放有关, 本文假定钙离子 (Ca²⁺) 和镁离子 (Mg²⁺) 质量浓度等价于沙尘排放的 3.0% 和 0.6% (Shi et al., 2005; Jeong, 2008)。

2.2 资料

本研究采用来自中国环保部 ([http://datacenter.mep.gov.cn/\[2012-12-30\]](http://datacenter.mep.gov.cn/[2012-12-30])) 环境监测站提供的 API PM10 (空气动力学当量直径小于等于 10 μm 的颗粒物, 即可吸入颗粒物) 浓度, 通过下列公式将 API 指数转化为 PM10 浓度:

$$P = \left[\frac{I - I_{\text{low}}}{I_{\text{high}} - I_{\text{low}}} \right] \times (P_{\text{high}} - P_{\text{low}}) + P_{\text{low}}, \quad (2)$$

其中, P 表示 PM10 浓度, I 为 API 指数值; I_{low} 和 I_{high} 分别表示比当前 API 指数低一级别和高一级别的 API 指数; P_{high} 和 P_{low} 分别表示由对应的 I_{high} 和 I_{low} 指数所表征的 PM10 浓度。以往有很多研究利

表 1 沙尘表面不同非均相化学反应的摄取系数

Table 1 Uptake coefficients for heterogeneous reactions on the dust surface

反应	反应摄取系数	参考文献
$\text{SO}_2 + \text{O}_3 + \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaSO}_4 + \text{O}_2 + \text{CO}_2$	1×10^{-4} ($R_{\text{H}} < 80\%$); 5×10^{-4} ($R_{\text{H}} \geq 80\%$)	Huang et al. (2014)
$2(\text{HNO}_3) + \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.1×10^{-3} ($R_{\text{H}} \geq 80\%$); $5 \times 10^{-4} \times [1.3 + 0.7 \times (R_{\text{H}} - 70)/10]$ ($80\% > R_{\text{H}} \geq 70\%$); $5 \times 10^{-4} \times [1.0 + 0.3 \times (R_{\text{H}} - 60)/10]$ ($70\% > R_{\text{H}} \geq 60\%$); $5 \times 10^{-4} \times [0.7 + 0.3 \times (R_{\text{H}} - 50)/10]$ ($60\% > R_{\text{H}} \geq 50\%$); $5 \times 10^{-4} \times [0.19 + 0.255 \times (R_{\text{H}} - 30)/10]$ ($50\% > R_{\text{H}} \geq 30\%$); $5 \times 10^{-4} \times [0.03 + 0.08 \times (R_{\text{H}} - 10)/10]$ ($30\% > R_{\text{H}} \geq 10\%$); 0.0 ($10\% > R_{\text{H}}$)	Liu et al. (2008)
$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	1.0	Fairlie et al. (2010)

注: R_{H} 表示相对湿度。

用这种方式得到 API PM10 浓度, 并以此来验证模式模拟的 PM10 浓度模拟效果 (Choi et al., 2009; Ku and Park, 2011; Wu et al., 2014)。

为验证模式模拟的 2009 年 4 月这次沙尘暴过程的效果, 以及沙尘暴对我国各地污染物浓度的影响。我们选取了西宁 (36.56°N, 101.74°E)、兰州 (36.03°N, 103.73°E)、成都 (30.67°N, 104.06°E)、武汉 (30.52°N, 114.31°E)、长沙 (28.21°N, 113.0°E)、广州 (23.16°N, 113.23°E) 6 个站点观测到的 PM10 浓度与模式模拟的沙尘浓度作对比 (图 1)。这 6 个站点包含两个沙源区站点 (西宁和兰州)、1 个西南站点 (成都)、2 个华中站点 (武汉和长沙) 以及 1 个华南站点 (广州)。

2.3 试验设计

为了分析沙尘暴期间沙尘表面非均相化学对污染物的影响, 我们设计了两组试验, 分别为 (1) CTRL 试验: 不包含沙尘表面的非均相化学反应, 其它化学物种的排放和设置使用的是默认值; (2) CHEM 试验: 包含沙尘表面的非均相化学反应, 其它化学物种的排放和设置使用的是默认值。两组试验的模拟时间均为 2008 年 9 月至 2009 年 5 月, 分析 2009 年 4 月 22~29 日两组试验的模拟结果。

3 结果和讨论

图 2 的模拟结果表明, 2009 年 4 月 23 日在内蒙古等地沙尘浓度高达 $400 \mu\text{g m}^{-3}$ 以上, 表明沙尘暴的发生, 之后开始南下影响沿途的各处城市。4 月 24 日, 沙尘暴到达西宁、兰州等地, 沙尘浓度超过了 $400 \mu\text{g m}^{-3}$; 25 日到达成都和武汉等地, 26 日长沙和广州的沙尘浓度迎来峰值。不同的区域, 沙尘暴的到达和持续时间也是不一样的, 考虑不同地区的情况, 选定区域沙尘浓度平均值大于 $100 \mu\text{g m}^{-3}$

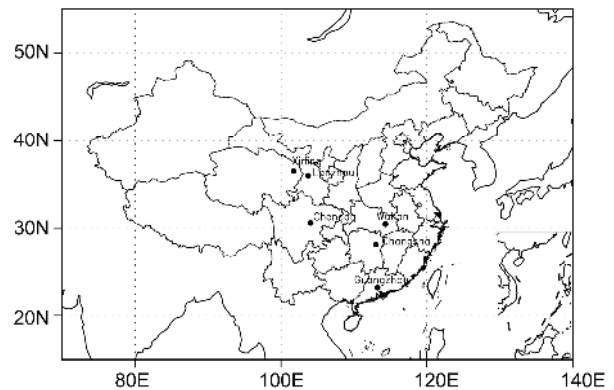


图 1 本研究中选取的 6 个站点 (西宁、兰州、成都、武汉、长沙和广州) 的位置

Fig. 1 Locations of the six selected sites used in this study (Xining, Lanzhou, Chengdu, Wuhan, Changsha, and Guangzhou)

为沙尘暴事件: 对于西北 (33°N~55°N, 70°E ~ 110°E) 地区来说, 沙尘暴出现在 4 月 23~25 日, 浓度平均值为 $170 \mu\text{g m}^{-3}$, 华北 (32°N~42°N, 110°E~120°E) 地区的浓度峰值则出现在 4 月 24~25 日, 沙尘浓度平均为 $200 \mu\text{g m}^{-3}$, 四川盆地 (27°N~33°N, 102°E~110°E) 地区沙尘浓度峰值出现在 25~27 日, 浓度平均为 $180 \mu\text{g m}^{-3}$, 华南 (22°N~32°N, 110°E~120°E) 地区为 25~26 日, 浓度均值为 $150 \mu\text{g m}^{-3}$ 。由此认为全国范围内, 沙尘暴发生在 4 月 23~27 日这段时间。

3.1 沙尘暴路径的验证

利用 MODIS Deep Blue 产品, 能够得到气溶胶光学厚度 (AOD) 的分布以及变化。在图 3 中, 我们给出了 2009 年 4 月 22 日到 29 日 MODIS Deep Blue 产品 550 nm 处的 AOD 数据在中国的分布情况, 并与模式模拟的 AOD 进行对比。在模式中, 沙尘暴在 4 月 23 日发生, 24 日开始向东传输在华北出现高值, 25 日沙尘暴转向南方地区, 模式虽然给出的是所有物种的 AOD 分布, 但是其分布与沙

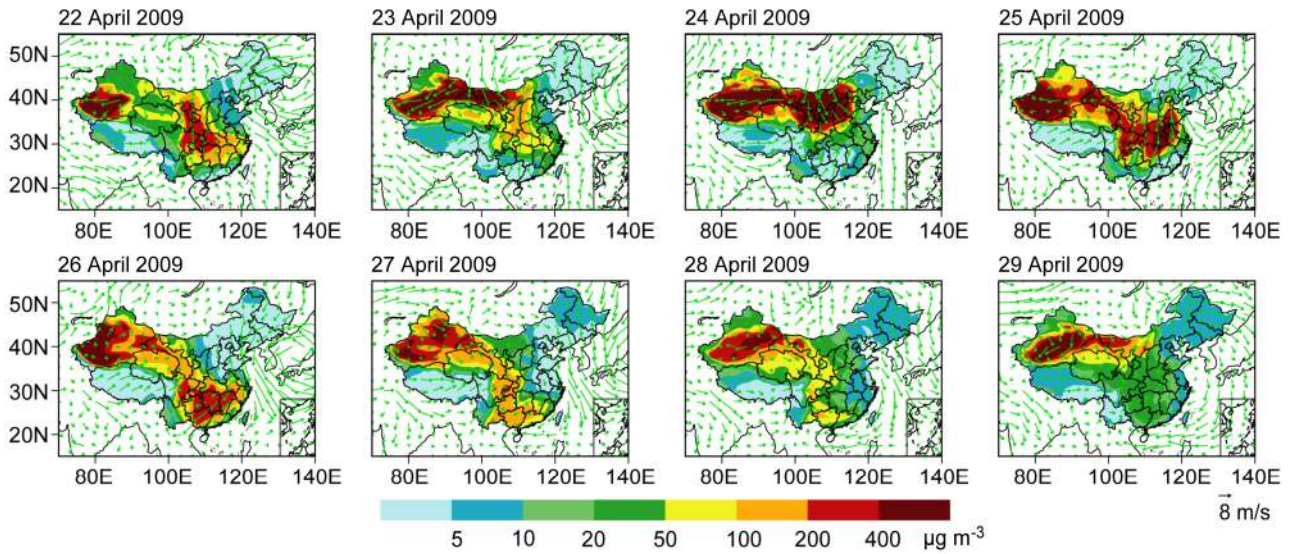


图2 模式模拟的中国地区 2009 年 4 月 22~29 日沙尘浓度分布 (填色, 单位: $\mu\text{g m}^{-3}$) 以及 850 hPa 的风场 (矢量)

Fig. 2 Simulated daily dust concentrations (shaded, units: $\mu\text{g m}^{-3}$) in China and the wind field at 850 hPa during 22–29 April 2009

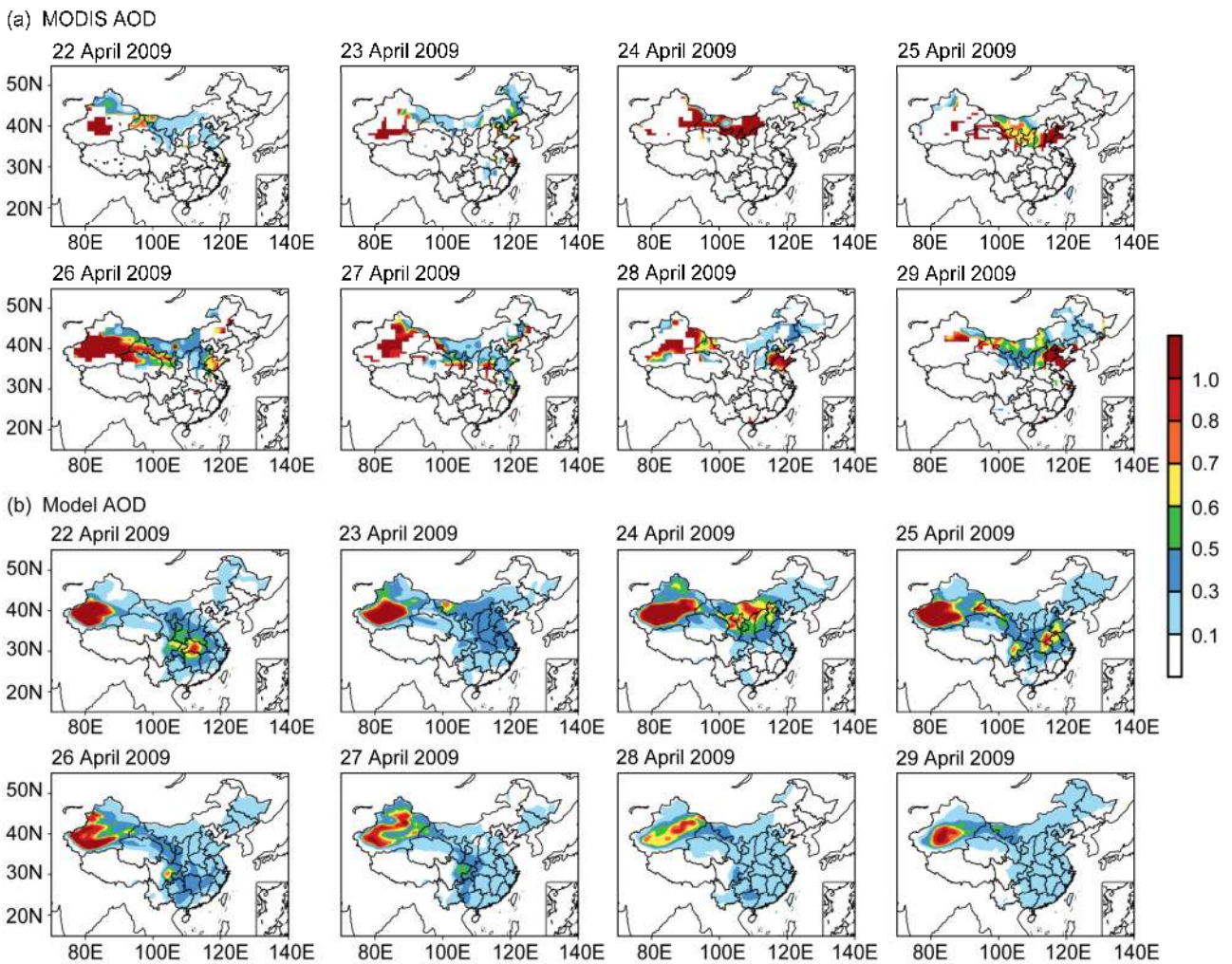


图3 (a) MODIS 在 550 nm 观测的和 (b) GEOS-Chem 模式模拟的中国地区 2009 年 4 月 22~29 日 AOD 的空间分布

Fig. 3 Spatial distributions of the aerosol optical depth (AOD) (a) at 550 nm from MODIS and (b) simulated by GEOS-Chem model over China during 22–29 April 2009

尘浓度的分布相一致(图2)。而MODIS的分布也表明在23日的中国塔克拉玛干沙漠地区出现AOD的高值,24日AOD的高值向东发展并出现在我国北方,并在25日出现向南发展的趋势。这表明模式模拟的AOD与MODIS AOD的时空变化有一定的相似性,从而验证了模式对于沙尘暴路径模拟的准确性。

由于卫星数据的缺省,无法看到沙尘暴向南输送对我国南方的影响,因此为了进一步验证本研究

中模式模拟的沙尘暴路径的准确性,我们选取了沙尘暴经过的主要省会城市的6个站点(图1)的PM10浓度与模式模拟的沙尘浓度作对比(图4)。从图中可以看出,4月24日,观测到的西宁、兰州两地PM10浓度达到最大,模拟的这两地的沙尘浓度也在24日达到最大值。25日,成都和武汉两地观测到的PM10浓度与模拟的沙尘浓度都达到了最大值。26日,长沙观测到的PM10浓度到达最大值与模式的结果相一致。但是,在广州,模式模拟出

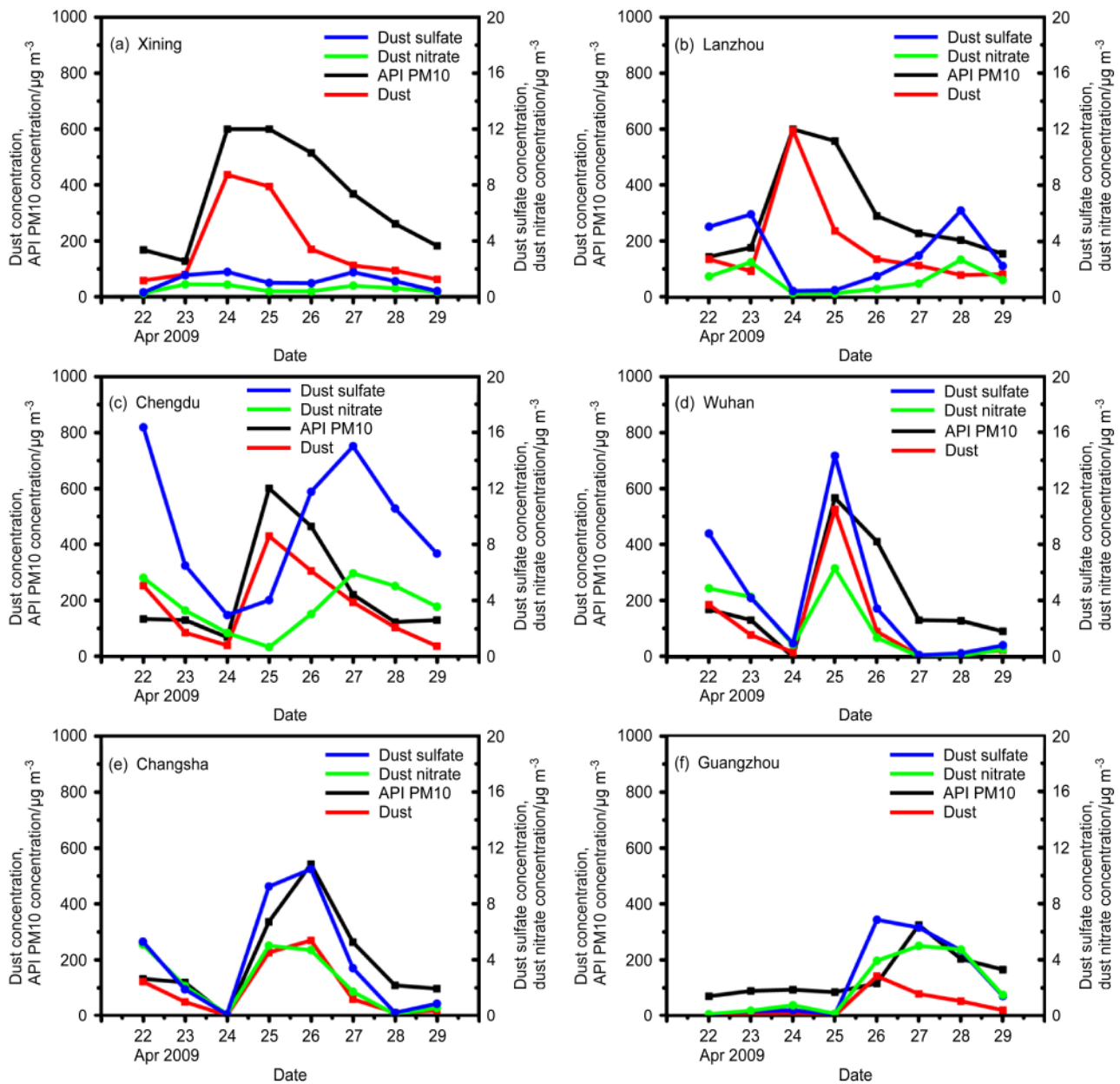


图4 模式模拟的2009年4月22~29日的6个城市站点沙尘浓度(红线)与观测到的相对应的API PM10浓度(黑线),同时给出了模拟的6个站点的沙尘硫酸盐浓度(蓝线)和沙尘硝酸盐(绿线)浓度:(a) 西宁;(b) 兰州;(c) 成都;(d) 武汉;(e) 长沙;(f) 广州

Fig. 4 Simulated mineral dust concentrations (red lines, left axis) in the six cities and observed API PM10 concentrations (black lines, left axis) during 22–29 April 2009: (a) Xining; (b) Lanzhou; (c) Chengdu; (d) Wuhan; (e) Changsha; (f) Guangzhou. Blue and green lines represent the simulated concentrations (right axis) of dust sulfate and dust nitrate in six sites during 22–29 April 2009, respectively

的沙尘浓度在 26 日达到最大值, 但是空气污染指数则是在 27 日出现的最大值, 模式的沙尘暴比观测早了一天。这说明模式在绝大多数的站点都能很好地模拟出沙尘暴事件, 即沙尘浓度的最大值, 同时, 也说明模式模拟的沙尘暴路径与实际沙尘暴的路径相吻合。通过对比 PM10 观测数据和沙尘浓度的峰值情况, 除广州外, 选定站点沙尘浓度大于 $200 \mu\text{g m}^{-3}$ 作为沙尘暴事件。那么, 对于西宁和兰州, 沙尘暴发生在 4 月 24 和 25 日; 成都和长沙沙尘暴发生在 4 月 25 和 26 日; 武汉则发生在 25 日。而对于广州来说, 选择的是沙尘浓度最大的 4 月 26 日 ($141 \mu\text{g m}^{-3}$) 作为沙尘暴事件。

3.2 沙尘非均相化学过程

本研究采用的是全球化学传输模式 GEOS-Chem, 之前大量的研究工作已经证实 GEOS-Chem 模式能够很好地模拟中国地区的臭氧、硫酸盐、硝酸盐、铵盐、沙尘等污染物浓度的时空分布特征 (Ku and Park, 2011; Lou et al., 2014; Mu and Liao, 2014; Zhu and Liao, 2016)。为了验证模式模拟此次沙尘暴事件中硫酸盐、硝酸盐和铵盐的浓度的准确性。我们将模式在 CTRL 和 CHEM 试验中得到的无机盐浓度与观测的浓度相对比 (图 5), 观测的硫酸盐、硝酸盐和铵盐的浓度分别来自西安和华山 (Wang et al., 2013) 以及成都 (Tao et al., 2013)。对比结果显示, 除了硝酸盐, 模式模拟的浓度在引入沙尘表面的非均相化学过程后与观测的相关系数有所提高, 尤其是硫酸盐, 从 0.47 (CTRL) 变为了 0.56 (CHEM)。3 种无机盐的 NMB (模拟与观测值之间的平均标准差) 值在 CHEM 试验中都要小于 CTRL 试验中的大小, 说明沙尘非均相化学反应减少了模式模拟的硫酸盐、硝酸盐和铵盐浓度与观测值之间的偏差。

研究表明, 沙尘暴在传输过程中可以通过非均相化学反应在沙尘的表面生成硝酸盐和硫酸盐 (Xiao et al., 1997; Song and Carmichael, 2001b; Li and Han, 2010; Wang et al., 2012)。在图 4 中也给出了模式模拟的 6 个站点在 2009 年 4 月 22~29 日期间沙尘表面通过非均相化学生成的硝酸盐和硫酸盐, 即沙尘硝酸盐 (dust nitrate) 和沙尘硫酸盐 (dust sulfate) 浓度的时间序列。可以看到, 沙尘硝酸盐与沙尘硫酸盐浓度有着很相似的时间变化特征, 两者浓度最大值出现的日期和沙尘浓度最大值出现的日期并不相同。这是因为非均相化学

过程不仅与沙尘浓度有关, 也与 SO_2 、 HNO_3 等反应前体物的浓度、湿度条件等相关。另外, 西南、华中、华南各个城市站点的沙尘硝酸盐和沙尘硫酸盐的浓度要高于西部城市站点的浓度, 这是因为这些地区较高的前体物浓度所造成的。

图 6 给出了模式模拟的 2009 年 4 月 22~29 日期间沙尘硝酸盐和沙尘硫酸盐浓度的空间分布情况。总体看来, 沙尘硝酸盐和沙尘硫酸盐的传输方向也是呈现为由北向南, 且西北地区的沙尘硝酸盐和沙尘硫酸盐的浓度要小于其他地区。沙尘硝酸盐和沙尘硫酸盐浓度的高值中心位于四川盆地, 且沙尘硫酸盐浓度大于沙尘硝酸盐。沙尘暴期间全国平均的沙尘硝酸盐和沙尘硫酸盐的浓度分别为 $0.2 \mu\text{g m}^{-3}$ 和 $0.4 \mu\text{g m}^{-3}$, 峰值为 $0.3 \mu\text{g m}^{-3}$ 和 $0.6 \mu\text{g m}^{-3}$, 都出现在 26 日。表 2 列举了不同研究针对沙尘暴期间沙尘的非均相化学反应所得到的沙尘硫酸盐以及沙尘硫酸盐占总硫酸盐 (非沙尘硫酸盐与沙尘硫酸盐之和, 而非沙尘硫酸盐指的是除了通过沙尘表面非均相化学生成的硫酸盐之外的硫酸盐) 比例。可以看到, 由于不同研究的研究时间不同, 导致非均相化学反应的化学条件和气象条件都有所不同, 进而使得沙尘表面通过非均相化学反应生成的沙尘硝酸盐和沙尘硫酸盐的浓度有所不同。

表 2 不同研究中沙尘硫酸盐浓度及其在总硫酸盐中所占的比例

Table 2 Comparisons of dust sulfate concentrations and their contributions to total sulfate from different studies

参考文献	时间	区域	浓度/	
			$\mu\text{g m}^{-3}$	占比
本文	2009 年 4 月 22~29 日	中国	0.4	10%
Xiao et al. (1997)	1994 年 3 月 1~14 日	东亚	N.A.	20%~40%
Song and Carmichael (2001a)	1994 年 3 月 1~6 日	东亚	N.A.	10%~40%
Tang et al. (2004)	2001 年 4 月 4~14 日	中国	N.A.	>20%
Li and Han (2010)	2006 年 3 月 1~31 日	东亚	1.0~4.0	N.A.
Li et al. (2012)	2010 年 3 月 19~22 日	中国	N.A.	10%~80%
Wang et al. (2012)	2001 年 4 月 1~30 日	东亚	1.1	12%

注: N.A. 表示文献中并没有给出。

图 7 给出了模式模拟的沙尘硝酸盐和沙尘硫酸盐浓度占总硝酸盐 (非沙尘硝酸盐与沙尘硝酸盐之和, 而非沙尘硝酸盐指的是除了通过沙尘表面非均相化学生成的硝酸盐之外的硝酸盐) 和总硫酸盐的浓度比例的空间分布特征。与浓度的分布有所不同, 整个沙尘暴过程中沙尘硝酸盐占总硝酸盐浓度的比例在我国西部地区一直保持相对高值 (>80%),

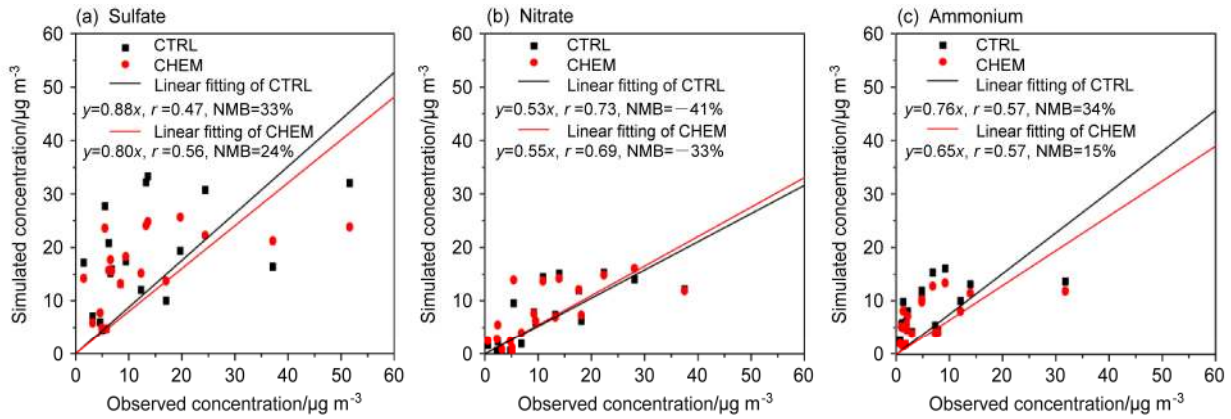


图5 模式在CTRL 试验(黑色点)和CHEM 试验(红色点)模拟的(a) 硫酸盐、(b) 硝酸盐和(c) 铵盐的浓度与观测值的对比。同时给出了拟合曲线(黑色和红色实线), r 表示模拟与观测值之间的相关系数, NMB 表示模拟与观测值之间的平均标准差

Fig. 5 Comparisons of simulated concentrations of (a) sulfate, (b) nitrate, and (c) ammonium aerosols in CTRL experiment (black dots) and CHEM experiment (red dots) with observations, respectively. Also shown are the linear fittings (solid lines and equations). r is the correlation coefficient between simulated and measured concentrations. NMB represents the normalized mean bias

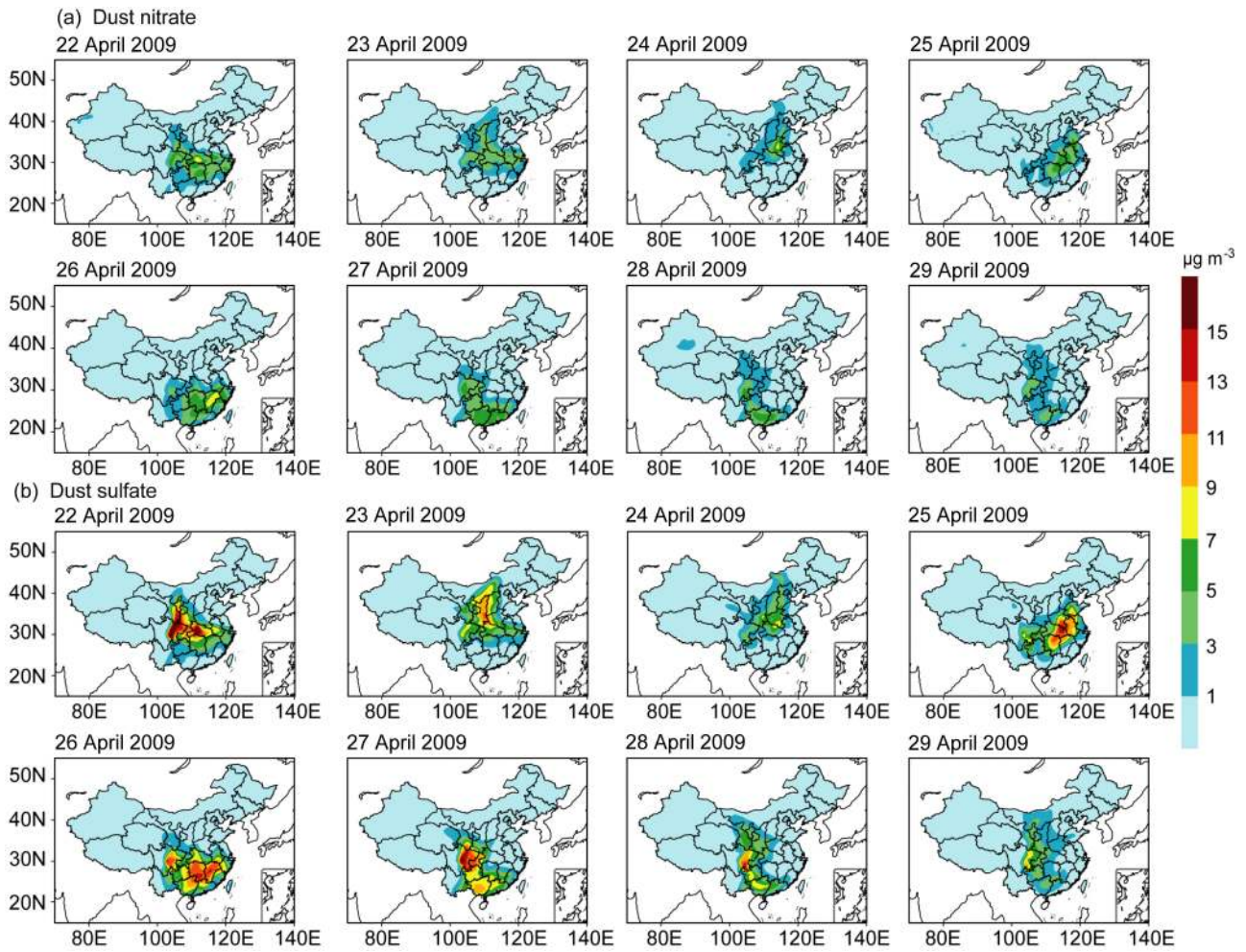


图6 模式模拟的2009年4月22~29日期间(a) 沙尘硝酸盐浓度(单位: $\mu\text{g m}^{-3}$)和(b) 沙尘硫酸盐浓度(单位: $\mu\text{g m}^{-3}$)的空间分布特征

Fig. 6 Simulated spatial distributions of concentrations ($\mu\text{g m}^{-3}$) of (a) dust nitrate and (b) dust sulfate through the heterogeneous chemistry process on the dust surface during 22–29 April 2009

而沙尘硫酸盐占比在西部则要小于沙尘暴传输的下游方的占比, 这个结论与 Li et al. (2012) 的研究结果相类似。沙尘暴期间全中国平均的沙尘硝酸盐和沙尘硫酸盐占总硝酸盐和总硫酸盐的比例分别为 24% 和 10%, 沙尘硝酸盐占比最大值 (31%) 出现在 4 月 28 日, 而沙尘硫酸盐占比最大值 (13%) 则出现在 4 月 26 日。分城市来看, 西宁、兰州两个城市的沙尘硝酸盐比例最大值分别出现在 4 月 28 日和 4 月 22 日, 最大值分别为 22% 和 64%; 而沙尘硫酸盐比例最大值分别出现在 4 月 26 日和 4 月 22 日, 最大值分别为 37% 和 53%。两个城市无论是沙尘硝酸盐或者沙尘硫酸盐占比最大值都出现在非沙尘暴日, 这可能与沙尘暴期间相对较低的沙尘非均相化学前体物浓度有关。在成都, 沙尘硝酸盐占比最大值出现在 4 月 24 日, 约为 49%, 而沙尘硫酸盐占比则出现在沙尘暴到达的 4 月 25 日, 为 46%。在武汉, 沙尘硝酸盐和沙尘硫酸盐占比最大

值都出现在沙尘暴到达的 4 月 25 日, 最大值分别为 24% 和 45%。对于长沙来说, 沙尘硝酸盐占比最高出现在 4 月 22 日, 而沙尘硫酸盐占比则在 4 月 26 日最大, 为 37%。模式模拟的广州沙尘最大值出现在 4 月 26 日, 而此时沙尘硝酸盐和沙尘硫酸盐的占比都是最大的, 分别为 29% 和 39%。这些结果说明沙尘表面的非均相化学产生的硝酸盐和硫酸盐在总硝酸盐和总硫酸盐中是非常重要的组分, 尤其在沙尘暴期间的南方地区。

3.3 沙尘暴期间非均相化学对污染物的影响

沙尘暴期间沙尘的非均相化学过程除了产生沙尘硝酸盐和沙尘硫酸盐浓度外, 也影响了其它污染物 (比如非沙尘硫酸盐、非沙尘硝酸盐和气溶胶前体物等) 的浓度。在表 3 中, 我们给出了 CTRL 和 CHEM 试验下, 6 个城市在沙尘暴期间的污染物浓度。可以看到, 由于沙尘表面非均相化学过程消耗 SO_2 、 HNO_3 、 O_3 等前体物, CHEM 试验中的前

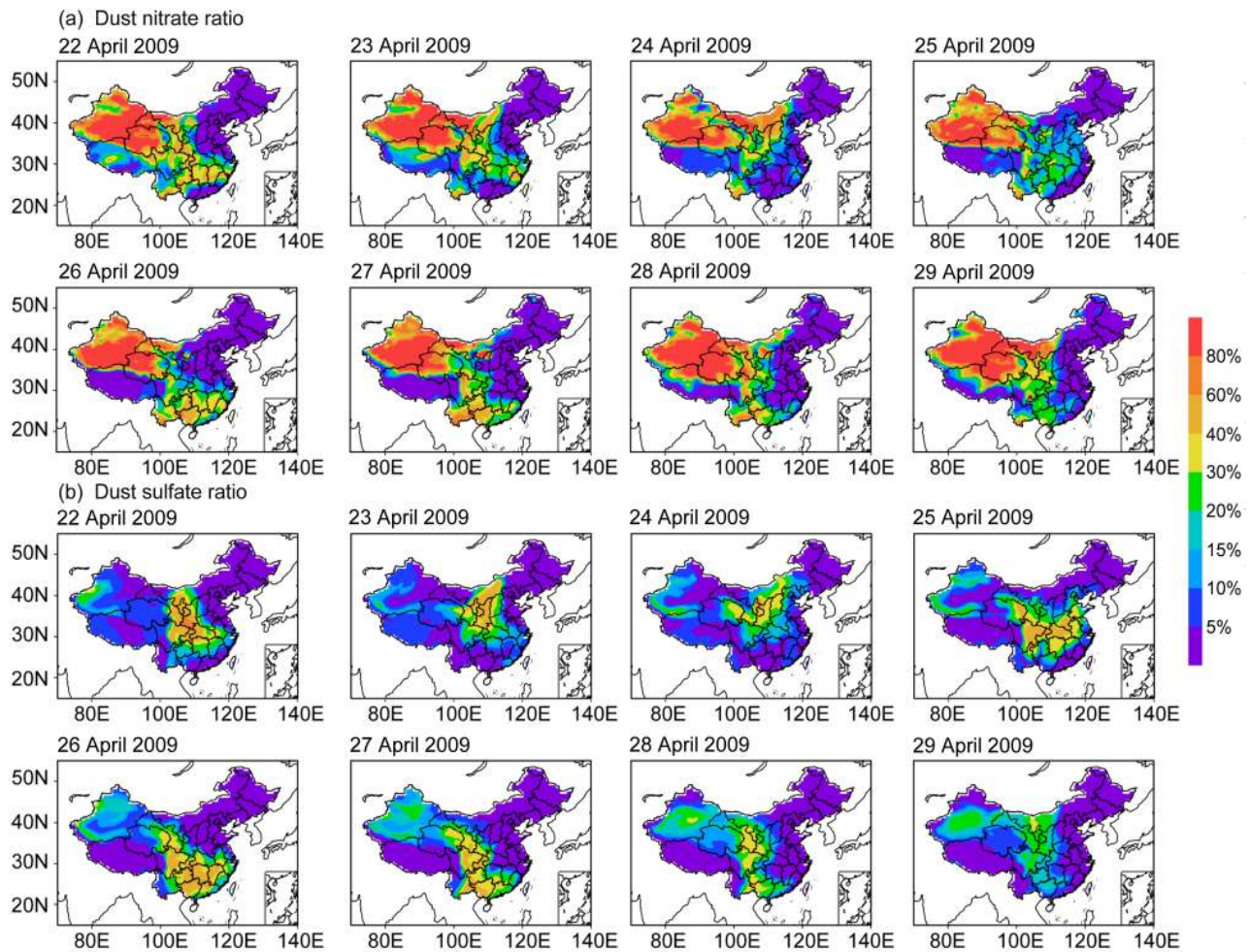


图 7 模式模拟的 2009 年 4 月 22~29 日期间 (a) 沙尘硝酸盐和 (b) 沙尘硫酸盐浓度分别占总硝酸盐和总硫酸盐的比例的空间分布特征

Fig. 7 Simulated spatial distributions of percentages of the (a) total nitrate and (b) total sulfate concentrations accounted for by dust nitrate and sulfate concentrations respectively during 22–29 April 2009

体物浓度要小于 CTRL 试验中的浓度。相比于 CTRL 试验, CHEM 试验中各个城市的总硝酸盐和总硫酸盐的浓度增加, 每个城市的非沙尘硫酸盐的浓度减少, 大部分城市的非沙尘硝酸盐浓度增加(除了兰州和西宁)。另外, 相比于 CTRL 试验, CHEM 试验中各个城市的 NH₃ 浓度增加了, 而铵盐

的浓度则都减少了。

图 8 表示的是沙尘非均相反应造成的沙尘暴期间中国地区 SO₂ 和 HNO₃ 的浓度百分比变化 $[(\rho_{\text{CHEM}} - \rho_{\text{CTRL}}) / \rho_{\text{CTRL}} \times 100\%$, ρ_{CHEM} 、 ρ_{CTRL} 分别表示 CHEM、CTRL 试验污染物浓度]。图中可以看到 SO₂ 和 HNO₃ 浓度变化呈现为负值, 且它们的时空

表 3 不同城市在 CTRL 和 CHEM 试验中沙尘暴期间各种污染物的平均浓度

Table 3 Averaged concentrations of different pollutants during the dust storm for different cities in CTRL and CHEM simulations, respectively

城市	沙尘暴时期	HNO ₃ 浓度 ($\times 10^{-9}$)		SO ₂ 浓度 ($\times 10^{-9}$)		O ₃ 浓度 ($\times 10^{-9}$)		NH ₃ 浓度 ($\times 10^{-9}$)		NO ₃ ⁻ 浓度/ $\mu\text{g m}^{-3}$		TNIT 浓度/ $\mu\text{g m}^{-3}$		SO ₄ ²⁻ 浓度/ $\mu\text{g m}^{-3}$		TSO4 浓度/ $\mu\text{g m}^{-3}$		NH ₄ ⁺ 浓度/ $\mu\text{g m}^{-3}$	
		CTRL	CHEM	CTRL	CHEM	CTRL	CHEM	CTRL	CHEM	CTRL	CHEM	CTRL	CHEM	CTRL	CHEM	CTRL	CHEM	CTRL	CHEM
西宁	4月24~25日	0.24	0.10	1.32	1.18	52.40	51.05	1.95	2.11	1.96	2.01	-	2.28	1.47	1.18	-	1.71	1.11	1.02
兰州	4月24~25日	0.61	0.52	2.05	2.0	45.02	44.02	0.27	0.30	1.03	1.07	-	1.31	1.46	1.37	-	1.67	0.82	0.8
成都	4月25~26日	2.19	1.48	31.85	30.66	52.16	45.63	6.37	7.80	9.52	9.12	-	10.78	13.44	10.36	-	17.45	7.62	6.41
武汉	4月25	1.67	0.96	18.77	16.08	46.29	43.71	14.37	16.94	25.68	21.88	-	28.64	24.48	20.04	-	36.20	16.4	13.70
长沙	4月26日	1.86	1.22	12.49	10.88	49.89	48.15	8.56	10.21	18.32	16.91	-	21.69	23.83	19.56	-	29.35	13.97	12.16
广州	4月25~26日	4.12	4.04	18.6	17.53	42.24	41.49	6.36	7.67	15.09	13.61	-	16.28	15.86	13.63	-	18.26	9.92	8.68

注: 在 CTRL 试验中只有非沙尘硝酸盐和非沙尘硫酸盐, 而 CHEM 试验中的总硝酸盐 (TNIT) 包含了非沙尘硝酸盐和沙尘硝酸盐, 总硫酸盐 (TSO4) 则包含了非沙尘硫酸盐 and 沙尘硫酸盐。

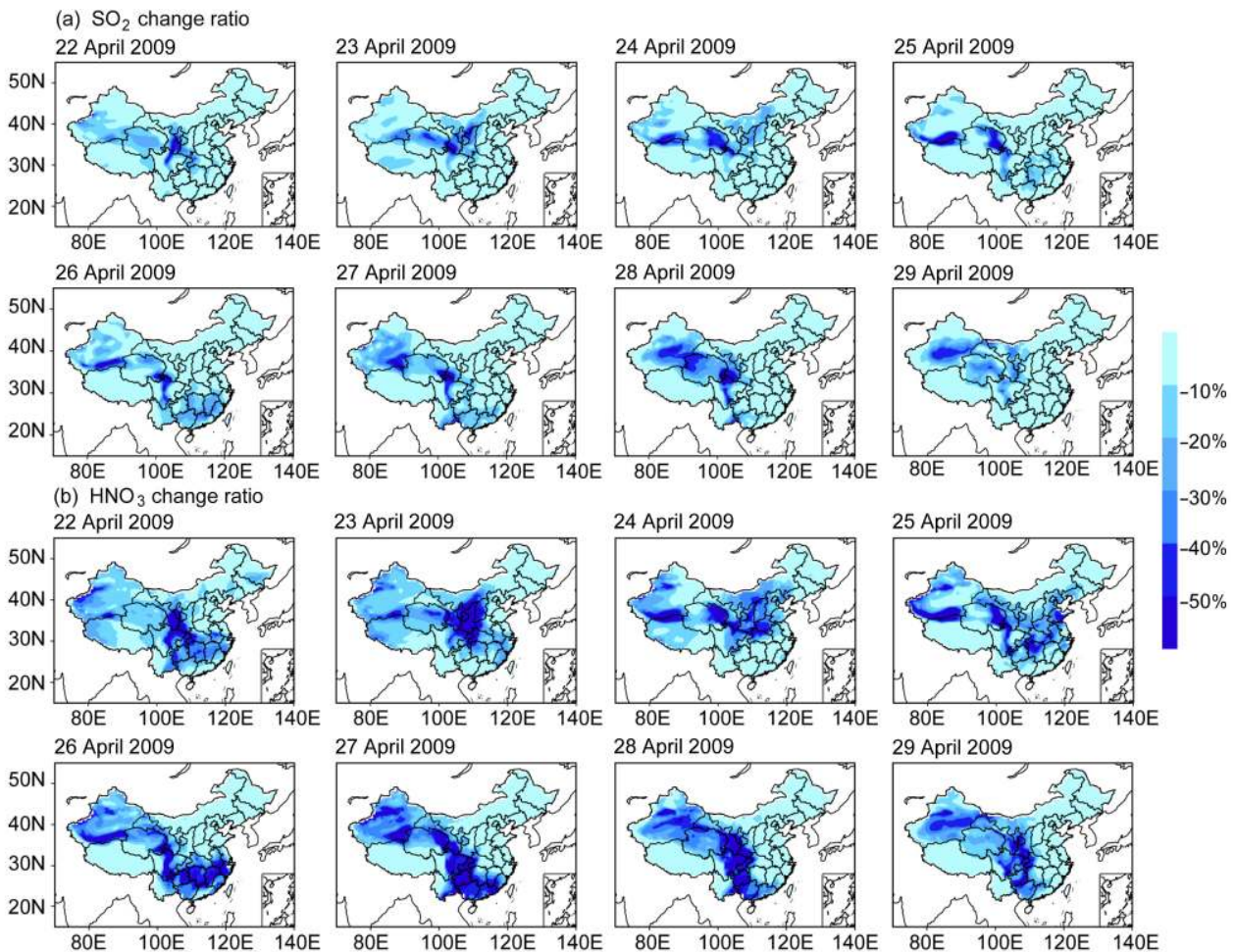


图 8 模式模拟的中国地区 2009 年 4 月 22~29 日期间 CHEM 试验中 (a) SO₂ 和 (b) HNO₃ 的浓度与 CTRL 试验中的浓度的相对差异
Fig. 8 Simulated spatial distributions of percentage changes in (a) SO₂ and (b) HNO₃ concentrations in China between CHEM and CTRL experiments during 22-29 April 2009

分布和沙尘浓度的时空分布特征一致。引入沙尘表面非均相化学后, 沙尘暴期间全国平均的 SO_2 和 HNO_3 浓度分别减少了 7% 和 15%, 变化的最大值都发生在 4 月 27 日, 分别减少了 9% 和 19%。这主要是因为 4 月 26~27 日, 沙尘暴到达我国中部和南部地区, 此地区湿度较大, 更加有利于沙尘表面的非均相化学过程, 因此 SO_2 和 HNO_3 两种前体物浓度的减少值也增加了。沙尘暴期间, 全国平均的 SO_2 和 HNO_3 浓度分别减少了 5% 和 12%。而西北地区、华北地区、华南地区和四川盆地地区沙尘暴期间, SO_2 浓度分别减少 11%、6%、11% 和 16%, HNO_3 浓度分别减少 22%、25%、27% 和 41%。西北地区沙源区附近的西宁和兰州两个城市, 沙尘暴期间 SO_2 浓度分别减少 21% 和 6%, 而 HNO_3 浓度则分别减少了 55% 和 28%。沙尘表面非均相化学导致沙源区下游的成都, 武汉和广州的 SO_2 浓度减少 6% 左

右, 而长沙的 SO_2 浓度减少了 14%。非均相反应导致的成都、武汉和长沙三地 HNO_3 浓度减少量均大于 15%, 而在广州, HNO_3 浓度只减少了 2%。

图 9 给出的是非沙尘硫酸盐和总硫酸盐浓度的相对变化 $[(\rho_{\text{CHEM}} - \rho_{\text{CTRL}}) / \rho_{\text{CTRL}} \times 100\%]$ 。统计结果表明, 沙尘表面非均相反应造成沙尘暴期间全国平均的非沙尘硫酸盐浓度减少 8%, 总硫酸盐浓度反而增加 3%。这是因为沙尘表面的非均相化学消耗了生成非沙尘硫酸盐的前体物 (比如 SO_2) 的浓度, 使得非沙尘硫酸盐的浓度减少。但是, 由于在沙尘表面产生硫酸盐的浓度要大于非沙尘硫酸盐减少的浓度, 所以, 总硫酸盐浓度总体表现为增加 (Li and Han, 2010; Manktelow et al., 2010)。从图 8 中可以看出, 23 日到 27 日, 非沙尘硫酸盐的空间分布特征和总硫酸盐变化的分布特征基本一致, 且与沙尘浓度的时空分布特征相一致。随着沙尘暴

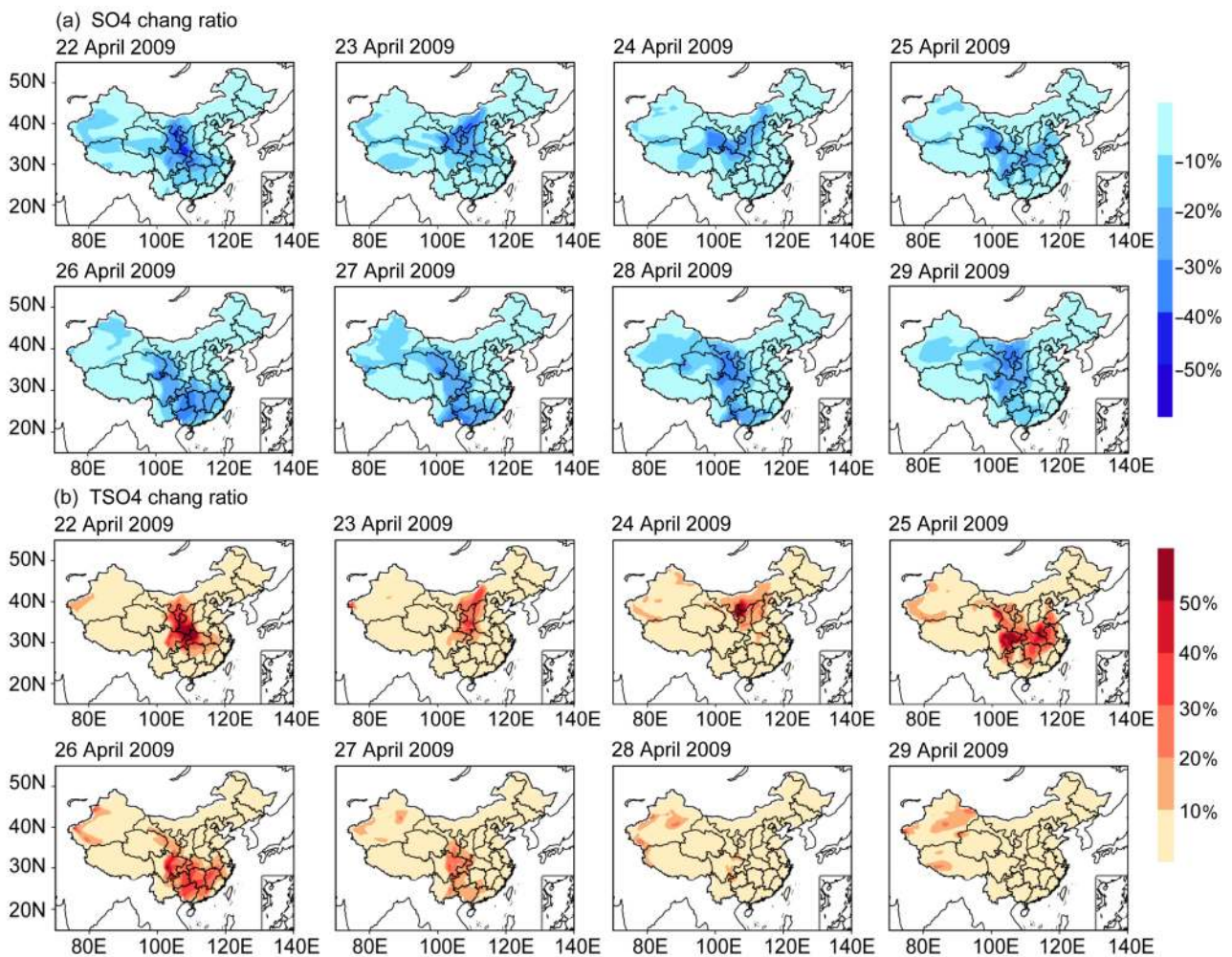


图 9 模式模拟的中国地区 2009 年 4 月 22~29 日期间 CHEM 试验中 (a) 非沙尘硫酸盐 (SO_4) 和 (b) 总硫酸盐 (TSO_4) 的浓度与 CTRL 试验中的浓度的相对差异

Fig. 9 Simulated spatial distributions of percentage changes in (a) non-dust sulfate (SO_4) and (b) total sulfate (TSO_4) concentrations in China between CHEM and CTRL experiments during 22-29 April 2009

在 26 日到达南方之后,总硫酸盐浓度的增加量开始减少。在 28~29 日沙尘暴结束后,总硫酸盐在全国各处没有明显的增加。沙尘暴期间,全国非沙尘硫酸盐和总硫酸盐的浓度变化百分比最大值分别出现在 4 月 27 日和 26 日,分别为-11%和 5%。分地区来看,西北地区、华北地区、四川盆地和华南地区沙尘暴期间沙尘非均相反应造成的非沙尘硫酸盐浓度变化的百分比分别为-7%、-11%、-23%和-14%,而总硫酸盐浓度变化的百分比则分别为 5%、11%、23%和 16%。在沙源区附近的兰州,沙尘暴期间非沙尘硫酸盐浓度减少了 11%,而总硫酸盐浓度则增加了 13%。中部和南部的城市由于湿度和前体物浓度相对较大,更加有利于沙尘表面非均相化学过程,因此非沙尘硫酸盐浓度的变化百分比要大于西宁和兰州,基本都在-20%左右。而总硫酸盐浓度变化的百分比,在沙尘暴到达成都和武汉的

4 月 25 日,分别能够达到 49%和 48%。另外在长沙和广州,总硫酸盐浓度变化的百分比最大则出现 4 月 26 日,分别为 25%和 15%。

图 10 给出的是沙尘表面非均相反应造成的非沙尘硝酸盐和总硝酸盐浓度变化百分比 $[(\rho_{\text{CHEM}} - \rho_{\text{CTRL}}) / \rho_{\text{CTRL}} \times 100\%]$ 的空间分布。图中可以看出,非沙尘硝酸盐和总硝酸盐的变化的时空分布特征基本和硫酸盐(图 9)一致。但是不同于硫酸盐,沙源区的非沙尘硝酸盐和沙尘硝酸盐浓度的增加比例较大。这是因为 CTRL 试验中沙源区硝酸盐浓度较低,使得非沙尘硝酸盐浓度变化比例较大。对于非沙尘硝酸盐来说,一方面,沙尘表面非均相化学过程使得生成非沙尘硝酸盐的前体物浓度(如 HNO_3)减少,进而导致了非沙尘硝酸盐浓度的减少;另一方面,由于在 $\text{SO}_4^{2-} - \text{NH}_4^+ - \text{NO}_3^-$ 平衡体系中,硫酸铵浓度的减少导致硝酸铵浓度的增加,所

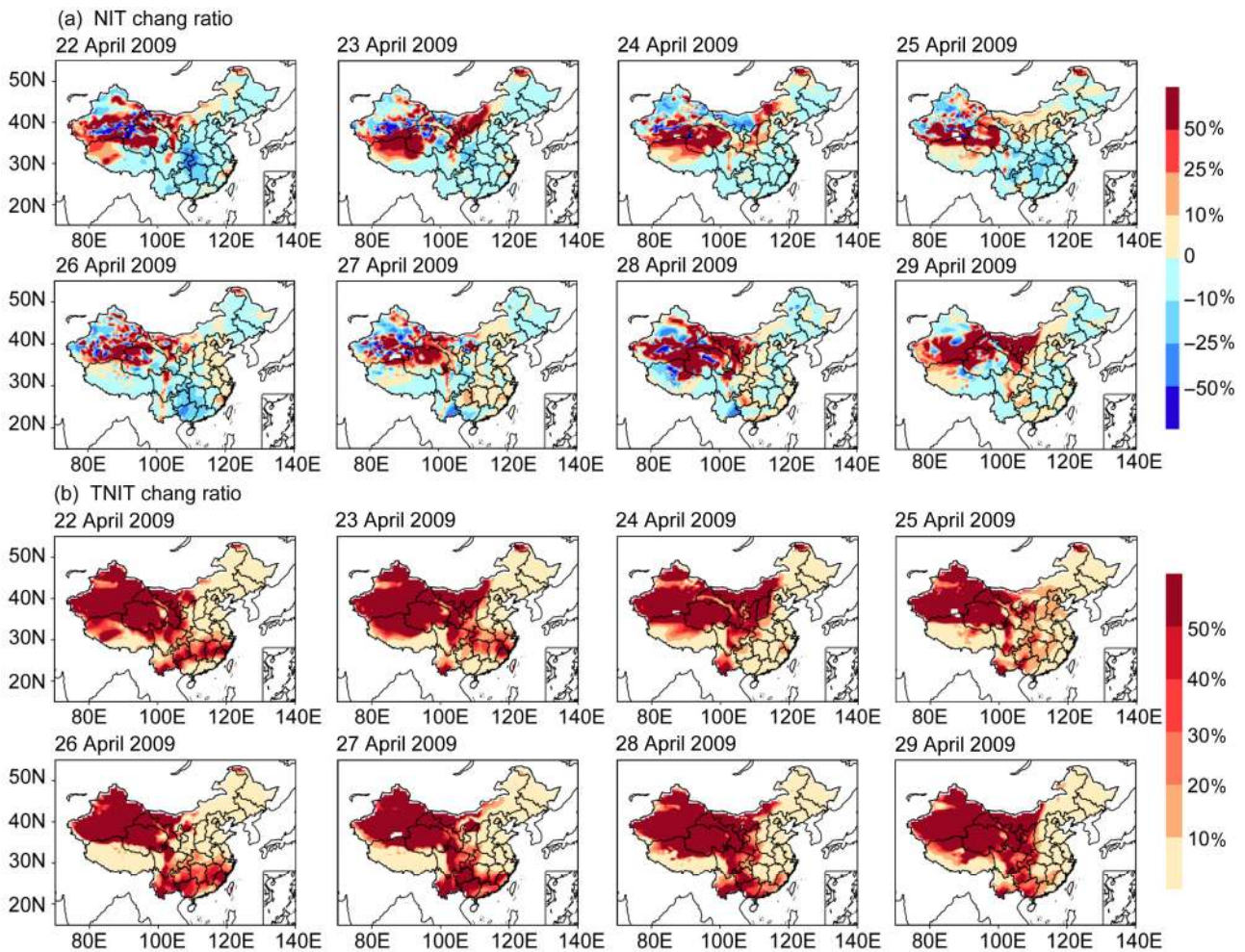


图 10 模式模拟的中国地区 2009 年 4 月 22~29 日期间 CHEM 试验中 (a) 非沙尘硝酸盐 (NIT) 和 (b) 总硝酸盐 (TNIT) 的浓度与 CTRL 试验中的浓度的相对差异

Fig. 10 Simulated spatial distributions of percentage changes in (a) non-dust nitrate (NIT) and (b) total nitrate (TNIT) concentrations in China between CHEM and CTRL experiments during 22–29 April 2009

以非沙尘硝酸盐的浓度增加了(Fairlie et al., 2010)。这就使得全国平均之后非沙尘硝酸盐浓度变化百分比很小, 只有-2%。而总硝酸浓度在沙尘表面非均相化学的影响下增加了, 因此沙尘暴期间, 全国平均的总硝酸盐浓度变化百分比为 14%。在华北地区和四川盆地, 沙尘暴期间, 非沙尘硝酸盐浓度变化百分比平均值为 7%和 10%, 总硝酸盐则为 37%和 40%; 而华南地区, 在沙尘暴期间, 非沙尘硝酸盐浓度变化百分比表现为负值, 为-4%; 而总硝酸盐浓度变化百分比则 20%。西宁在沙尘浓度最大的 4 月 23 日, 非沙尘硝酸盐浓度增加了 38%, 但是之后的 4 月 24 日, 非沙尘硝酸盐浓度则减少了 4%; 而在兰州, 沙尘暴期间的非沙尘硝酸盐浓度变化百分比则均为正值, 平均值为 18%。沙尘暴期间, 总硝酸盐浓度变化百分比在这两个城市均超过 20%, 在兰州甚至于 4 月 25 日能够达到 102%。在中部和南部的几个城市, 沙尘暴期间的非沙尘硝酸盐浓度

均减少, 而总硝酸盐均增加了。在成都、武汉、长沙和广州, 非沙尘硝酸盐浓度百分比分别为-6%、-13%、-9%和-10%; 而总硝酸盐浓度变化百分比则分别为 9%、11%、24%和 8%。

沙尘表面的非均相化学反应发生, 使得 SO_2 和 HNO_3 浓度减少。这不但导致非沙尘硫酸盐和非沙尘硝酸盐的浓度减少, 也导致了中和他们的 NH_3 浓度的过量, 进而使得 NH_3 浓度增加, 而非沙尘硫酸盐和非沙尘硝酸盐浓度的减少直接使得总铵盐的浓度减少了(Li and Han, 2010)。如图 11 所示, 图 11a 为 NH_3 浓度变化的百分比, 而图 11b 为铵盐浓度变化的百分比。可以看到, NH_3 浓度变化百分比与非沙尘硝酸盐浓度变化百分比的分布很类似, 在沙源区的变化很大, 这也是因为在 CTRL 试验中相对较低的 NH_3 浓度导致的, 而铵盐浓度变化百分比的时空分布则与沙尘浓度的时空分布相对应。全国平均来说, 在沙尘暴期间 NH_3 浓度变化百分比平

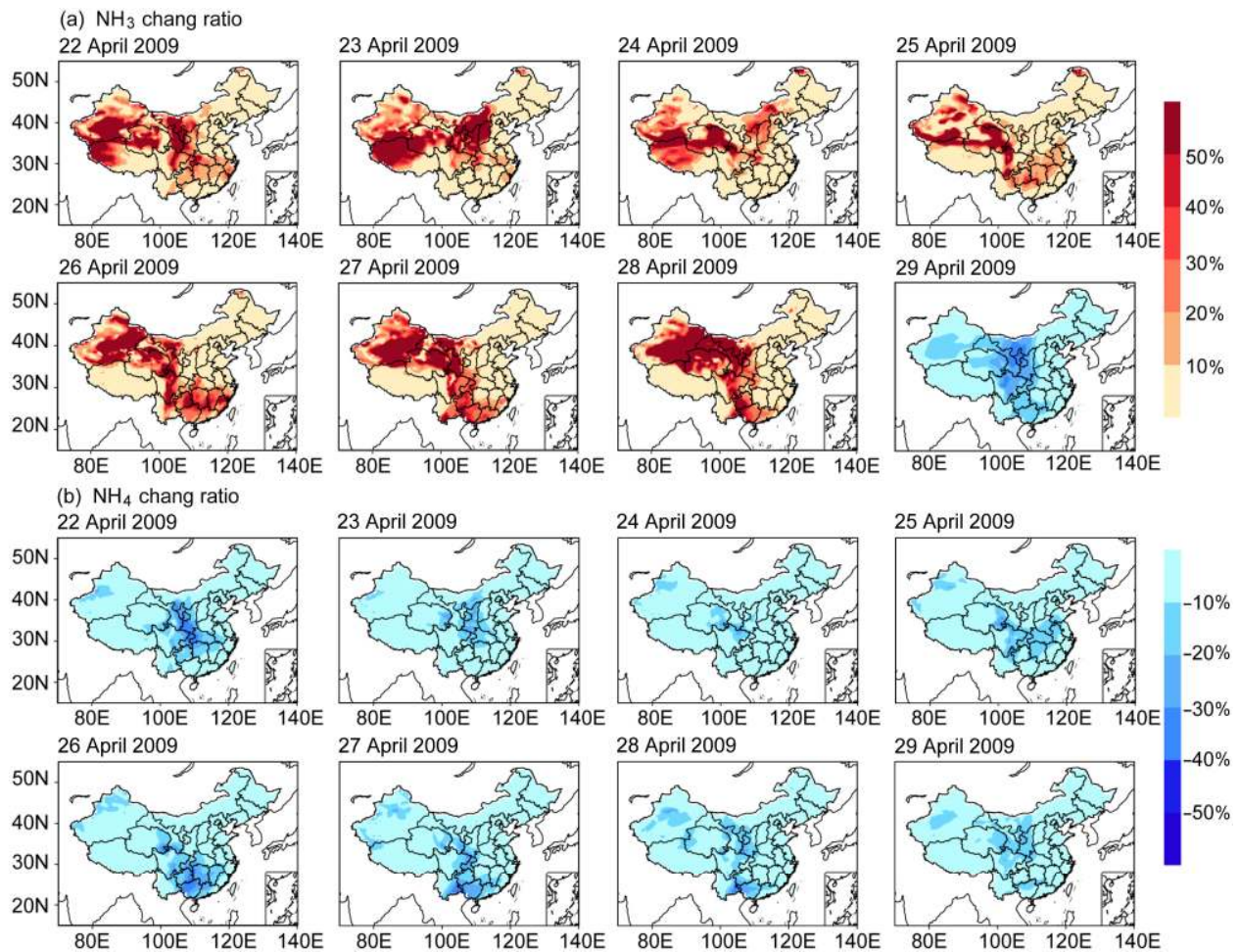


图 11 模式模拟的中国地区 2009 年 4 月 22~29 日期间 CHEM 试验中 (a) 氨 (NH_3) 和 (b) 总铵盐 (NH_4) 的浓度与 CTRL 试验中的浓度的相对差异
Fig. 11 Simulated spatial distributions of percentage changes in (a) ammonia (NH_3) and (b) ammonium (NH_4) concentrations in China between CHEM and CTRL experiments during 22–29 April 2009

均值为 21%，而铵盐浓度变化百分比均值为-5%。在沙尘暴期间，西北地区、华北地区、四川盆地和华南地区的 NH_3 的浓度变化百分比分别为 40%、9%、33%和 17%，而铵盐浓度变化百分比则分别为 -4%、-5%、-16%和-10%。虽然西北地区平均的 NH_3 浓度变化百分比要大于其他地区，但是位于西北地区的西宁和兰州两个城市的 NH_3 浓度变化百分比在沙尘暴期间则分别只有 6%和 2%，而铵盐浓度变化百分比也只有-11%和-1%。沙尘暴期间，位于中部和南部的几个城市中， NH_3 浓度变化百分比保持在 20%左右，铵盐浓度变化百分比也在-15%上下。

臭氧因为参与到沙尘表面的非均相化学过程，作为反应物而被消耗，但是相对其它污染物来说，浓度变化比较小，沙尘暴期间，全国范围的平均浓度变化百分比要小于-2%，而在各个地区和城市的变化也相对比较小，最大的浓度变化百分比则发生在武汉，也只有-5%。因此，没有在本文中详细讨论。

4 总结和讨论

本文利用再分析气象场 GEOS-5 驱动的 GEOS-Chem 模式，模拟中国地区 2009 年 4 月 22~29 日的沙尘暴事件，并通过与 API PM10 浓度观测数据以及卫星 AOD 的对比，验证了模式能够很好地模拟出沙尘暴事件。沙尘暴期间，全国平均的沙尘硝酸盐和沙尘硫酸盐浓度分别为 $0.2 \mu\text{g m}^{-3}$ 和 $0.4 \mu\text{g m}^{-3}$ ，占总硝酸盐和总硫酸盐的比率为 24%和 10%。沙尘硫酸盐和硝酸盐在沙尘暴期间浓度分布的变化与沙尘暴的传输路径相吻合，且高值中心均位于四川盆地，但是沙尘硫酸盐浓度要大于沙尘硝酸盐。在我国西部地区沙尘硝酸盐占比要大于其他地区，一直保持着大于 80%的高值，尤其是沙源区；而沙尘硫酸盐占比在西部则要小于下游地区。沙尘暴期间，由于受到沙尘表面非均相化学过程的影响， SO_2 、 HNO_3 、 O_3 等反应前体物的浓度下降了，进而导致非沙尘硫酸盐浓度的减少；而非沙尘硝酸盐在 $\text{SO}_4^{2-}-\text{NH}_4^+-\text{NO}_3^-$ 平衡体系以及前体物减少的共同作用下，浓度在西北地区出现增加，其它地区则表现为减少。总硝酸盐和总硫酸盐浓度在全国的变化则都表现为增加。另外， NH_3 浓度增加，铵盐浓度则减少。考虑沙尘表面的非均相化学反应后， SO_2 、

HNO_3 、 O_3 、非沙尘硫酸盐和总硫酸盐、非沙尘硝酸盐和总硝酸盐、 NH_3 和铵盐的浓度发生了改变，就全国平均来说其改变量分别为：-7%、-15%、-2%、-8%、3%、-2%、14%、21%、-5%。

在本文中，对于沙尘暴的路径以及沙尘浓度的空间分布时间变化的模拟比较符合观测的结果。但是，模式模拟出来的沙尘浓度的极值在广州比 API 的极值早了一天，这可能是由于模式的湿沉降过快的缘故 (Ridley et al., 2012)，进而导致了 27 日并没有模拟出峰值。同时，对于沙尘表面的非均相化学过程，不同的文献，对于不同物种的摄取系数也不尽相同，这使得不同文献得到的结果也存在着差异 (Dentener et al., 1996; Liao et al., 2003; Li and Han, 2010; Huang et al., 2014; Dong et al., 2016)。本研究利用不同文献中提到和使用的沙尘非均相化学反应中的 γ_{HNO_3} ($10^{-4} \sim 0.1$) 和 γ_{SO_2} ($10^{-4} \sim 0.01$) 值模拟出不同大小的沙尘硫酸盐和硝酸盐浓度，从而得到 2009 年 4 月沙尘暴期间，由于不同摄取系数得到的全国平均沙尘硫酸盐浓度的变化范围为 $0.4 \sim 1.1 \mu\text{g m}^{-3}$ ；而沙尘硝酸盐浓度的变化范围为 $0.1 \sim 4.0 \mu\text{g m}^{-3}$ ，摄取系数越大，则模拟出的沙尘硫酸盐和硝酸盐的浓度越大。可见在未来的研究我们需要使用更加准确和合理的摄取系数来进一步改善和提高我们的结果。同时，在未来的工作中我们还将考虑更长时间的气候尺度的沙尘表面非均相过程的模拟，及其对于区域空气质量和气溶胶辐射强迫的影响。

参考文献 (References)

- Alexander B, Park R J, Jacob D J, et al. 2005. Sulfate formation in sea-salt aerosols: Constraints from oxygen isotopes [J]. *J. Geophys. Res.*, 110: D10307, doi:10.1029/2004jd005659.
- Bey I, Jacob D J, Yantosca R M, et al. 2001. Global modeling of tropospheric chemistry with assimilated meteorology: Model description and evaluation [J]. *J. Geophys. Res.*, 106: 23073-23095, doi:10.1029/2001jd000807.
- Choi Y S, Park R J, Ho C H. 2009. Estimates of ground-level aerosol mass concentrations using a chemical transport model with Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer (MODIS) aerosol observations over East Asia [J]. *J. Geophys. Res.*, 114: D04204, doi:10.1029/2008jd011041.
- Dentener F J, Carmichael G R, Zhang Y, et al. 1996. Role of mineral aerosol as a reactive surface in the global troposphere [J]. *J. Geophys. Res.*, 101: 22869-22889, doi:10.1029/96jd01818.
- Dong X Y, Fu J S, Huang K, et al. 2016. Model development of dust

- emission and heterogeneous chemistry within the community multiscale air quality modeling system and its application over East Asia [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16: 8157–8180, doi:10.5194/acp-16-8157-2016.
- Duncan Fairlie T, Jacob D J, Park R J. 2007. The impact of transpacific transport of mineral dust in the United States [J]. *Atmos. Environ.*, 41: 1251–1266, doi:10.1016/j.atmosenv.2006.09.048.
- Fairlie T D, Jacob D J, Dibb J E, et al. 2010. Impact of mineral dust on nitrate, sulfate, and ozone in transpacific Asian pollution plumes [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10: 3999–4012, doi:10.5194/acp-10-3999-2010.
- Fan Q, Shen C, Wang X M, et al. 2013. Impact of a dust storm on characteristics of particle matter (PM) in Guangzhou, China [J]. *Asia-Pacific Journal of Atmospheric Sciences*, 49: 121–131, doi:10.1007/s13143-013-0013-2.
- Fan X B, Okada K, Niimura N, et al. 1996. Mineral particles collected in China and Japan during the same Asian dust-storm event [J]. *Atmos. Environ.*, 30: 347–351, doi:10.1016/1352-2310(95)00271-y.
- Ginoux P, Prospero J M, Torres O, et al. 2004. Long-term simulation of global dust distribution with the GOCART model: Correlation with North Atlantic Oscillation [J]. *Environmental Modelling & Software*, 19: 113–128, doi:10.1016/s1364-8152(03)00114-2.
- Huang K, Zhuang G S, Li J, et al. 2010. Mixing of Asian dust with pollution aerosol and the transformation of aerosol components during the dust storm over China in spring 2007 [J]. *J. Geophys. Res.*, 115: D00K13, doi:10.1029/2009jd013145.
- Huang X, Song Y, Zhao C, et al. 2014. Pathways of sulfate enhancement by natural and anthropogenic mineral aerosols in China [J]. *J. Geophys. Res.*, 119: 14165–14179, doi:10.1002/2014jd022301.
- Jeong G Y. 2008. Bulk and single-particle mineralogy of Asian dust and a comparison with its source soils [J]. *J. Geophys. Res.*, 113: D02208, doi:10.1029/2007jd008606.
- Johnson M S, Meskhidze N, Kiliyanpilakkil V P. 2012. A global comparison of GEOS-Chem-predicted and remotely-sensed mineral dust aerosol optical depth and extinction profiles [J]. *Journal of Advances in Modeling Earth Systems*, 4: M07001, doi:10.1029/2011ms000109.
- Ku B Y, Park R J. 2011. Inverse modeling analysis of soil dust sources over East Asia [J]. *Atmos. Environ.*, 45: 5903–5912, doi:10.1016/j.atmosenv.2011.06.078.
- Li J, Wang Z, Zhuang G, et al. 2012. Mixing of Asian mineral dust with anthropogenic pollutants over East Asia: A model case study of a super-duststorm in March 2010 [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12: 7591–7607, doi:10.5194/acp-12-7591-2012.
- Li J W, Han Z W. 2010. A modeling study of the impact of heterogeneous reactions on mineral aerosol surfaces on tropospheric chemistry over East Asia [J]. *Particuology*, 8: 433–441, doi:10.1016/j.partic.2010.03.018.
- Li J W, Han Z W. 2015. Investigation of three-dimensional evolution of East Asian dust storm by modeling and remote sensing measurements [J]. *Advances in Meteorology*, 2015: 483476, doi:10.1155/2015/483476.
- Liao H, Adams P J, Chung S H, et al. 2003. Interactions between tropospheric chemistry and aerosols in a unified general circulation model [J]. *J. Geophys. Res.*, 108: AAC 1–1–AAC 1–23, doi:10.1029/2001jd001260.
- Liao H, Henze D K, Seinfeld J H, et al. 2007. Biogenic secondary organic aerosol over the United States: Comparison of climatological simulations with observations [J]. *J. Geophys. Res.*, 112: D06201, doi:10.1029/2006jd007813.
- Liu Y, Gibson E R, Cain J P, et al. 2008. Kinetics of heterogeneous reaction of CaCO₃ particles with gaseous HNO₃ over a wide range of humidity [J]. *J. Phys. Chem.*, 112: 1561–1571, doi:10.1021/jp076169h.
- Lou S J, Liao H, Zhu B. 2014. Impacts of aerosols on surface-layer ozone concentrations in China through heterogeneous reactions and changes in photolysis rates [J]. *Atmos. Environ.*, 85: 123–138, doi:10.1016/j.atmosenv.2013.12.004.
- Manktelow P T, Carslaw K S, Mann G W, et al. 2010. The impact of dust on sulfate aerosol, CN and CCN during an East Asian dust storm [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10: 365–382, doi:10.5194/acp-10-365-2010.
- Mori I, Iwasaka Y, Matsunaga K, et al. 1999. Chemical characteristics of free tropospheric aerosols over the Japan Sea coast: Aircraft-borne measurements [J]. *Atmos. Environ.*, 33: 601–609, doi:10.1016/s1352-2310(98)00262-3.
- Mu Q, Liao H. 2014. Simulation of the interannual variations of aerosols in China: Role of variations in meteorological parameters [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14: 9597–9612, doi:10.5194/acp-14-9597-2014.
- Nie W, Wang T, Xue L K, et al. 2012. Asian dust storm observed at a rural mountain site in southern China: Chemical evolution and heterogeneous photochemistry [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12: 11985–11995, doi:10.5194/acp-12-11985-2012.
- Park R J, Jacob D J, Chin M, et al. 2003. Sources of carbonaceous aerosols over the United States and implications for natural visibility [J]. *J. Geophys. Res.*, 108: 4355, doi:10.1029/2002jd003190.
- Park R J, Jacob D J, Field B D, et al. 2004. Natural and transboundary pollution influences on sulfate–nitrate–ammonium aerosols in the United States: Implications for policy [J]. *J. Geophys. Res.*, 109: D15204, doi:10.1029/2003jd004473.
- Prospero J M, Ginoux P, Torres O, et al. 2002. Environmental characterization of global sources of atmospheric soil dust identified with the NIMBUS 7 Total Ozone Mapping Spectrometer (TOMS) absorbing aerosol product [J]. *Rev. Geophys.*, 40: 2–1–2–31, doi:10.1029/2000rg000095.
- Ridley D A, Heald C L, Ford B. 2012. North African dust export and deposition: A satellite and model perspective [J]. *J. Geophys. Res.*, 117: D02202, doi:10.1029/2011jd016794.
- Ridley D A, Heald C L, Prospero J M. 2014. What controls the recent changes in African mineral dust aerosol across the Atlantic? [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14: 5735–5747, doi:10.5194/acp-14-5735-2014.
- 申冲, 李园, 王雪梅, 等. 2012. 北方强沙尘暴天气过程对广州空气质量影响的个例分析 [J]. *环境科学学报*, 32 (7): 1725–1735. Shen Chong, Li Yuan, Wang Xuemei, et al. 2012. Impact of a strong northern dust storm on the air quality in Guangzhou: A case study [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae (in Chinese)*, 32 (7): 1725–1735, doi:10.13671/j.hjkxxb.2012.07.021.

- Shi Z B, Shao L Y, Jones T P, et al. 2005. Microscopy and mineralogy of airborne particles collected during severe dust storm episodes in Beijing, China [J]. *J. Geophys. Res.*, 110: D01303, doi:10.1029/2004jd005073.
- Song C H, Carmichael G R. 2001a. Gas-particle partitioning of nitric acid modulated by alkaline aerosol [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 40: 1–22, doi:10.1023/a:1010657929716.
- Song C H, Carmichael G R. 2001b. A three-dimensional modeling investigation of the evolution processes of dust and sea-salt particles in East Asia [J]. *J. Geophys. Res.*, 106: 18131–18154, doi:10.1029/2000jd900352.
- Song C H, Kim C M, Lee Y J, et al. 2007. An evaluation of reaction probabilities of sulfate and nitrate precursors onto East Asian dust particles [J]. *J. Geophys. Res.*, 112: D18206, doi:10.1029/2006jd008092.
- Sullivan R C, Guazzotti S A, Sodeman D A, et al. 2007. Direct observations of the atmospheric processing of Asian mineral dust [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7: 1213–1236, doi:10.5194/acp-7-1213-2007.
- Tang Y H, Carmichael G R, Kurata G, et al. 2004. Impacts of dust on regional tropospheric chemistry during the ACE-Asia experiment: A model study with observations [J]. *J. Geophys. Res.*, 109: D19S21, doi:10.1029/2003jd003806.
- Tao J, Cheng T T, Zhang R J, et al. 2013. Chemical composition of PM_{2.5} at an urban site of Chengdu in southwestern China [J]. *Advances in Atmospheric Sciences*, 30: 1070–1084, doi:10.1007/s00376-012-2168-7.
- Trochkin D, Iwasaka Y, Matsuki A, et al. 2003. Mineral aerosol particles collected in Dunhuang, China, and their comparison with chemically modified particles collected over Japan [J]. *J. Geophys. Res.*, 108: 8642, doi:10.1029/2002jd003268.
- Ullerstam M, Johnson M S, Vogt R, et al. 2003. DRIFTS and Knudsen cell study of the heterogeneous reactivity of SO₂ and NO₂ on mineral dust [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3: 2043–2051, doi:10.5194/acp-3-2043-2003.
- Usher C R, Michel A E, Grassian V H. 2003. Reactions on mineral dust [J]. *Chemical Reviews*, 103: 4883–4940, doi:10.1021/cr020657y.
- Wang G, Li J, Cheng C, et al. 2011. Observation of atmospheric aerosols at Mt. Hua and Mt. Tai in central and east China during spring 2009-Part I: EC, OC and inorganic ions [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11: 4221–4235, doi:10.5194/acp-11-4221-2011.
- Wang G H, Zhou B H, Cheng C L, et al. 2013. Impact of Gobi desert dust on aerosol chemistry of Xi'an, inland China during spring 2009: differences in composition and size distribution between the urban ground surface and the mountain atmosphere [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13: 819–835, doi:10.5194/acp-13-819-2013.
- Wang G H, Cheng C L, Huang Y, et al. 2014. Evolution of aerosol chemistry in Xi'an, inland China, during the dust storm period of 2013-Part I: sources, chemical forms and formation mechanisms of nitrate and sulfate [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14: 11571–11585, doi:10.5194/acp-14-11571-2014.
- Wang K, Zhang Y, Nenes A, et al. 2012. Implementation of dust emission and chemistry into the community multiscale air quality modeling system and initial application to an Asian dust storm episode [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12: 10209–10237, doi:10.5194/acp-12-10209-2012.
- Wu Q Z, Xu W S, Shi A J, et al. 2014. Air quality forecast of PM₁₀ in Beijing with community multi-scale air quality modeling (CMAQ) system: Emission and improvement [J]. *Geoscientific Model Development*, 7: 2243–2259, doi:10.5194/gmd-7-2243-2014.
- Xiao H, Carmichael G R, Durchenwald J, et al. 1997. Long-range transport of SO_x and dust in East Asia during the PEM B experiment [J]. *J. Geophys. Res.*, 102: 28589–28612, doi:10.1029/96jd03782.
- Yamato M, Tanaka H. 1994. Aircraft observations of aerosols in the free marine troposphere over the North Pacific Ocean: Particle chemistry in relation to air mass origin [J]. *J. Geophys. Res.*, 99: 5353–5377, doi:10.1029/93jd03191.
- Zender C S, Bian H S, Newman D. 2003. Mineral dust entrainment and deposition (DEAD) model: Description and 1990s dust climatology [J]. *J. Geophys. Res.*, 108: 4416, doi:10.1029/2002jd002775.
- Zender C S, Miller R L, Tegen I. 2004. Quantifying mineral dust mass budgets: Terminology, constraints, and current estimates [J]. *EOS*, 85: 509–512, doi:10.1029/2004EO480002.
- Zhang L, Kok J F, Henze D K, et al. 2013a. Improving simulations of fine dust surface concentrations over the western United States by optimizing the particle size distribution [J]. *Geophys. Res. Lett.*, 40: 3270–3275, doi:10.1002/grl.50591.
- Zhang L, Li Q B, Gu Y, et al. 2013b. Dust vertical profile impact on global radiative forcing estimation using a coupled chemical-transport-radiative-transfer model [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13: 7097–7114, doi:10.5194/acp-13-7097-2013.
- Zhu J, Liao H. 2016. Future ozone air quality and radiative forcing over China owing to future changes in emissions under the Representative Concentration Pathways (RCPs) [J]. *J. Geophys. Res.*, 121: 1978–2001, doi:10.1002/2015jd023926.