

李嘉伟, 韩志伟. 2011. 沙尘表面非均相吸附系数不确定性及其影响的数值模式研究 [J]. 大气科学, 35 (1): 55-67. Li Jiawei, Han Zhiwei. 2011. A model study of the impact of uncertainty in the heterogeneous uptake coefficients on dust aerosol surface [J]. Chinese Journal of Atmospheric Sciences (in Chinese), 35 (1): 55-67.

# 沙尘表面非均相吸附系数不确定性及其影响的数值模式研究

李嘉伟<sup>1,2</sup> 韩志伟<sup>1</sup>

1 中国科学院大气物理研究所东亚区域气候-环境重点实验室, 北京 100029

2 中国科学院研究生院, 北京 100049

**摘要** 本文从实验气溶胶样品、实验技术和分析方法三个方面对以往的实验室研究结果进行综合分析, 归纳总结出适合东亚地区沙尘气溶胶的非均相吸附系数  $\gamma$  的参考值, 并利用区域大气化学模式, 模拟研究了非均相吸附系数  $\gamma$  的不确定性对东亚地区沙尘气溶胶非均相化学过程的影响。为了研究非均相反应对  $\gamma$  的敏感性, 针对其中四种物质 ( $\text{HNO}_3$ 、 $\text{N}_2\text{O}_5$ 、 $\text{O}_3$  和  $\text{SO}_2$ ) 的  $\gamma$  上限值和下限值, 分别进行了 T-up (上限值) 和 T-low (下限值) 两个敏感实验; 针对相对湿度对  $\text{HNO}_3$  和  $\text{N}_2\text{O}_5$  非均相吸附系数的影响进行了 T-rh 敏感实验。模拟结果与观测资料进行了对比分析, 结果表明模式可以比较好地反映气态物质、气溶胶浓度的演变过程和非均相反应过程。考虑非均相反应后模拟的硫酸盐和硝酸盐浓度与观测值更接近一些。采用  $\gamma$  参考值的模拟结果总体上比采用  $\gamma$  上限值和  $\gamma$  下限值更合理, 把  $\gamma$  系数作为相对湿度的函数来处理比作为常数处理更合理。沙尘气溶胶通过非均相化学反应, 可以使模拟区域内  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$  和  $\text{O}_3$  的平均浓度下降, 使硫酸盐和硝酸盐颗粒物浓度增加, 采用  $\gamma$  参考值计算得到 3 km 以下的上述物质的变化率分别为 -3.44%、-5.92%、-1.75%、5.22% 和 23.25%, 显示沙尘表面非均相化学反应对大气化学成分特别是气溶胶有较大的影响; 不同  $\gamma$  取值对上述物质变化率有一定影响, 其中对硝酸盐和臭氧的影响较大, T-up 和 T-low 模拟结果之间可以相差 13.4% 和 10.1%。

**关键词** 东亚地区 沙尘气溶胶 非均相吸附系数 非均相化学反应

**文章编号** 1006-9895 (2011) 01-0055-13

**中图分类号** P421

**文献标识码** A

## A Model Study of the Impact of Uncertainty in the Heterogeneous Uptake Coefficients on Dust Aerosol Surface

LI Jiawei<sup>1,2</sup> and HAN Zhiwei<sup>1</sup>

1 Key Laboratory of Regional Climate - Environment for Temperate East Asia (RCE-TEA), Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029

2 Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049

**Abstract** The heterogeneous uptake coefficients ( $\gamma$ ) taken from recent laboratory studies are analyzed in terms of aerosol sample, experiment method, and analysis method. The reference  $\gamma$  which are theoretically more suitable for Asian dust aerosol are derived and applied in a regional air quality model to represent heterogeneous reactions of dust

**收稿日期** 2009-12-11, 2010-07-15 收修定稿

**资助项目** 国家重点基础研究发展计划项目 2006CB403703, 中国科学院知识创新工程重要方向项目 KZCX2-YW-Q11-03

**作者简介** 李嘉伟, 男, 博士研究生, 主要从事大气物理学与大气环境研究。E-mail: lijw@mail.tea.ac.cn

**通讯作者** 韩志伟, E-mail: hzw@mail.iap.ac.cn

aerosol in East Asia. In order to explore the sensitivity of model results to  $\gamma$  values, two sensitivity experiments, namely T-up (upper limit) and T-low (lower limit), are conducted based on the upper and lower limits of  $\gamma$  values for four gaseous species ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{O}_3$ , and  $\text{SO}_2$ ). T-rh experiment is also conducted to investigate the influence of relative humidity on  $\gamma$  values for  $\text{HNO}_3$  and  $\text{N}_2\text{O}_5$ . Model results using reference  $\gamma$  values are generally better than those using upper and lower limits of  $\gamma$  values in comparison with observations. This study also shows that it would be more reasonable to take  $\gamma$  as a function of relative humidity than to take it as a constant. Through heterogeneous reactions, dust aerosol can make the average concentrations of  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ , and  $\text{O}_3$  decrease by 3.44%, 5.92%, and 1.75%, respectively, while those of sulfate and nitrate increase by 5.22% and 23.25% below 3 km within the model domain, showing heterogeneous reactions exert more influence on aerosols than gases. The percentages could be changed when using different  $\gamma$  values, especially ozone and nitrate. The model results of ozone and nitrate can differ by 13.4% and 10.1% between T-up and T-low.

**Key words** East Asia, dust aerosol, heterogeneous uptake coefficient, heterogeneous reaction

## 1 引言

东亚地区是全球沙尘气溶胶的主要源区之一(石广玉和赵思雄, 2003)。沙尘气溶胶可以直接影响太阳辐射, 从而影响局地乃至区域、全球的天气和气候(陈勇等, 2009)。沙尘气溶胶中的细粒子在大气中有较长的生命时间, 可以被长距离输送, 因此能长时间与大气接触, 从而为活性气体发生表面非均相化学反应提供可能的反应场所。外场观测中发现在沙尘气溶胶表面存在硫酸盐和硝酸盐覆盖物(Sullivan et al., 2007), 它们被认为是由大气中相应气态前体物在气溶胶表面经非均相化学反应生成。许多研究小组针对气体与沙尘气溶胶的表面非均相化学反应开展了实验研究, 而数值模式作为另一种有效而重要的手段也被应用于该问题的研究中。

在数值模式研究中, 对非均相化学反应模拟影响最大的参数之一是非均相吸附系数  $\gamma$  ( $\gamma = \text{被气溶胶吸附的气体分子数} / \text{与气溶胶碰撞的气体分子总数}$ ) (Dentener et al., 1996)。近年来, 已经有一些工作针对东亚地区沙尘气溶胶表面非均相化学反应进行了模拟研究。Zhang and Carmichael (1999) 运用箱化学模式研究了沙尘气溶胶对东亚地区对流层大气化学成分的影响, 考虑了 8 种气态物质与沙尘气溶胶的反应, 分别是  $\text{HNO}_3$ 、 $\text{NO}_3$ 、 $\text{N}_2\text{O}_5$ 、 $\text{OH}$ 、 $\text{HO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{O}_3$  和  $\text{SO}_2$ , 并基于这些气态物质与水滴、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaCl}$  等气溶胶样品反应的实验数据, 假定沙尘气溶胶上对应的  $\gamma$  值分别为 0.01、0.1、0.1、0.1、0.1、 $1 \times 10^{-4}$ 、 $1 \times 10^{-4}$ 、 $1 \times 10^{-4}$ 。Phadnis and Carmichael (2000) 也用三维区域模式探

讨了  $\text{HNO}_3$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}_5$ 、 $\text{HO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{O}_3$  和  $\text{SO}_2$  在沙尘气溶胶表面的非均相化学反应对东亚大气化学成分的影响, 根据气体在液滴、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  和沙尘等气溶胶样品上的反应数据, 假设对应的  $\gamma$  值分别是 0.1、 $5 \times 10^{-4}$ 、0.1、0.1、0.1、 $1 \times 10^{-5}$ 、 $1 \times 10^{-4}$ 。Song and Carmichael (2001) 运用区域模式对东亚区域进行了类似的研究, 假定半挥发性气体  $\text{HNO}_3$ 、 $\text{NH}_3$  和  $\text{HCl}$  的吸附系数  $\gamma$  均为 0.1,  $\text{SO}_2$  的吸附系数则随相对湿度而变, 分别取 0.005 ( $R_{\text{H}} < 50\%$ ) 和 0.05 ( $R_{\text{H}} > 50\%$ )。Song et al. (2007) 利用拉格朗日日光化学箱模式研究了东亚地区硫酸和硝酸的前体物与沙尘气溶胶的反应, 归纳了气体与各地沙尘气溶胶反应的实验数据, 将  $\text{SO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NO}_3$ 、 $\text{N}_2\text{O}_5$ 、 $\text{HNO}_3$  对应的  $\gamma$  值分别取为  $1 \times 10^{-5}$ 、1.0、 $3 \times 10^{-3}$ 、0.01、0.01。上述研究发现考虑非均相化学反应后, 模拟结果会与实际观测更接近。

上述工作中, 非均相吸附系数  $\gamma$  取值范围很大(例如  $\text{HNO}_3$  吸附系数的取值范围可以从 0.01 到 0.1,  $\text{O}_3$  吸附系数的取值可以从  $1 \times 10^{-5}$  到  $1 \times 10^{-4}$ ), 这主要是由实验中气溶胶样品的种类(以液滴等代替沙尘气溶胶)、来源(以其他源区的沙尘气溶胶样品代替东亚样品)、具体实验方法(如努森池法和漫反射光谱测定法)和数据分析方法的不同造成, 表明气溶胶表面非均相化学反应的研究仍存在较大的不确定性, 因此, 气溶胶表面非均相吸附系数的不确定性以及相关影响因子的研究对于正确认识和模拟非均相化学反应过程而言十分重要。本文从实验样品、实验方法和分析方法三个方面综合考虑, 归纳总结出适合东亚地区沙尘气溶胶的非均相吸附系数, 并应用于区域大气化学模式中

对非均相化学反应进行模拟研究, 讨论了  $\gamma$  的不确定性对模拟结果的影响, 最后给出沙尘非均相化学反应对东亚地区大气中主要化学成分的影响程度。

## 2 非均相吸附系数

如前所述, 在以往有关东亚地区沙尘气溶胶表面非均相化学反应的模拟研究里, 非均相吸附系数  $\gamma$  的数值往往并非来自东亚沙尘气溶胶样品的实验数据。但研究显示, 沙尘气溶胶的矿物学结构对于非均相化学反应而言很重要, 这意味着  $\gamma$  在取值时应当考虑气溶胶样品的源地、类型等信息 (Usher et al., 2002; Krueger et al., 2004)。对东亚地区而言, 沙尘气溶胶主要来自中国西北的沙漠、戈壁和黄土高原地区, 因此用这些地区采样的气溶胶样品进行实验分析得到的  $\gamma$  值, 理论上能更合理地反映东亚沙尘气溶胶表面非均相化学反应过程。

其次, 即便采用相同的气溶胶样品, 不同实验方法得到的结果也不同, 这一点在以往的模式研究里也较少提及。就常用的两种实验方法努森池 (Knudsen cell, 简称 KC) 方法和漫反射光谱测定 (简称 DRIFTS) 方法而言, 通常, 用 KC 方法测定的  $\gamma$  在数值上比 DRIFTS 方法测定的大, 这是因为, 首先 KC 方法测定的是净吸附系数, 即气体分子在气溶胶表面的不可逆吸收, 包括了物理吸附和化学反应吸收; 而 DRIFTS 方法则是测定化学反应吸附系数, 反映的只是气体分子与气溶胶之间的化学反应 (张泽锋等, 2009)。其次, KC 法一般测定气溶胶对气体的初始吸附系数; DRIFTS 方法则是光谱法, 它测定的是一段时间内气溶胶对气体的平均吸附系数, 该平均值通常小于初始吸附系数 (Seisel et al., 2004)。这种因实验方法不同导致的  $\gamma$  数值的差异, 是非均相化学反应模拟结果不确定的原因之一。

第三个影响  $\gamma$  数值的因素是实验数据的分析计算方法。从仪器信号直接计算得到的  $\gamma$  值只考虑了气溶胶样品外表面的几何表面积 (下文记为  $\gamma_{\text{GEO}}$ ), 但是实际上气溶胶并非光滑实心体, 所以需要给  $\gamma_{\text{GEO}}$  乘以一个系数以反映气溶胶的内部结构, 具体为 (Hanisch and Crowley, 2002):

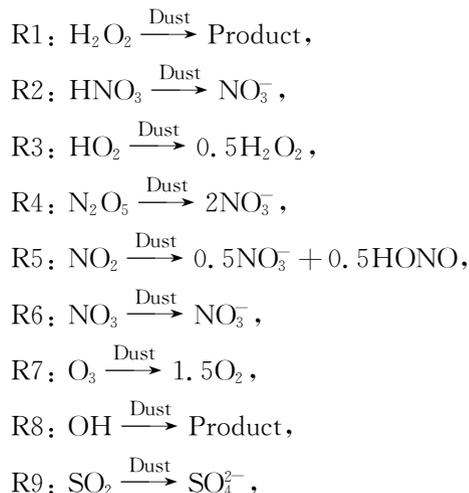
$$\gamma_{\text{BET}} = \gamma_{\text{GEO}} \times \frac{a}{S_{\text{BET}}}, \quad (1)$$

其中,  $a$  是与气溶胶样品属性有关的常数,  $S_{\text{BET}}$  是

BET (Brunauer, Emmett and Teller) 表面积, 它同时反映了气溶胶外表和内部的几何形状。一般情况下  $S_{\text{BET}} \gg a$ , 因此  $\gamma_{\text{BET}}$  在数值上通常比  $\gamma_{\text{GEO}}$  小得多, 但是在以往模式研究里很少具体区分  $\gamma_{\text{BET}}$  和  $\gamma_{\text{GEO}}$ , 这可能会给模拟结果引入一定误差。虽然考虑气溶胶内部结构的  $\gamma_{\text{BET}}$  理论上更符合实际情况, 但是目前的气溶胶模式基本上都把气溶胶粒子假定为球形实体, 如果在模式里根据  $\gamma_{\text{BET}}$  取值, 则可能因为数值偏小而低估非均相化学反应的程度, 所以依照目前的模式水平, 根据  $\gamma_{\text{GEO}}$  取值更合适。此外, Underwood et al. (2001) 提出另外一种处理方法, 给  $\gamma_{\text{BET}}$  乘以一个比例因子  $R_G$  ( $R_G = \text{颗粒物 BET 面积} / \text{等直径光滑颗粒物表面积}$ ) 来协调这种理论与取值之间的差异。

因此, 本研究将根据以下标准对东亚沙尘气溶胶的非均相吸附系数  $\gamma$  进行取值: (1) 主要根据东亚沙尘气溶胶样品, 或矿物学上与之类似样品的实验分析结果对  $\gamma$  进行取值; (2) 把实验方法考虑在内, 优先采用 KC 法的实验结果; (3) 因为模式中气溶胶粒子的球状实体假设, 所以主要根据  $\gamma_{\text{GEO}}$  选取参数值; (4) 对缺乏实验数据的物质参考以往模式研究结果取值。

本文考虑的 9 种气态物质与沙尘气溶胶之间的非均相化学反应如下 (R1 - R9):



其中,  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  分别表示在气溶胶上生成的硝酸盐和硫酸盐。反应动力学由下式计算:

$$\frac{dC_i}{dt} = - \left( \frac{r}{D_g} + \frac{4}{v_i \gamma_i} \right)^{-1} \cdot A \cdot C_i, \quad (2)$$

其中,  $C_i$  表示第  $i$  种物质的浓度,  $r$  是气溶胶颗粒物半径,  $D_g$  是气体分子扩散系数,  $v$  是气体分子平

均速度,  $A$  是气溶胶表面积,  $\gamma$  是非均相吸附系数。模式中假定涉及  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  生成的反应 (R2-R6、R9) 会受到气溶胶碱性成分 (如  $\text{CaCO}_3$ ) 含量的限制, 非均相化学反应会因为气溶胶表面达到酸碱平衡而停止。

对于  $\text{H}_2\text{O}_2$  (R1)、 $\text{HO}_2$  (R3) 和  $\text{OH}$  (R8) 三个反应, 因为缺乏这三种物质与沙尘气溶胶反应的实验数据, 所以引用以往模式的取值, 分别为  $1 \times 10^{-4}$ 、0.1 和  $1 \times 10^{-4}$  (Phadnis and Carmichael, 2000; Bian and Zender, 2003)。

对于  $\text{HNO}_3$  (R2), 有许多研究测定它在沙尘气溶胶上的非均相吸附系数。其中, Hanisch and Crowley (2001) 用 KC 方法测定  $\text{HNO}_3$  在塔克拉玛干沙漠样品上的  $\gamma_{\text{GEO}}$  值为 0.17。Seisel et al. (2004) 分别采用两种不同实验方法 (KC 方法和 DRIFTS 方法) 对撒哈拉沙漠样品、塔克拉玛干沙漠样品和亚利桑那州沙漠样品 (Arizona Test Dust, 下文记为 ATD) 三种样品进行了实验, 实验结果认为这三种气溶胶样品对  $\text{HNO}_3$  的初始吸附系数  $\gamma_{\text{GEO}}$  均为 0.1。他们还发现塔克拉玛干样品和 ATD 样品对  $\text{HNO}_3$  的非均相吸收有相似的表现, 推测这两种样品可能具有相似的矿物学特征和结构。Vlasenko et al. (2006) 采用 KC 方法和 ATD 样本也报导了类似的吸附系数 (0.11), 他们同时测定了不同相对湿度 ( $R_{\text{H}}$ ) 下气溶胶对  $\text{HNO}_3$  的吸附系数。上述研究表明  $\text{HNO}_3$  的吸附系数在 0.1 左右, 我们于是把量级值 0.1 取为反应 R2 的参考值, 而把文献 (Hanisch and Crowley, 2001; Seisel et al., 2004; Vlasenko et al., 2006) 中具体数值最大、最小的值分别作为敏感实验的参数。若以 0.1 为基准,  $\text{HNO}_3$  的吸附系数变化幅度为 1%~170%。

$\text{N}_2\text{O}_5$  (R4) 和沙尘气溶胶的非均相化学反应也已经受到广泛研究, 但遗憾的是, 目前还没有相关实验采用东亚沙尘气溶胶样品, 但是根据 Seisel et al. (2004) 塔克拉玛干样品和 ATD 样品相似的推论, 我们可以用 ATD 样品的实验结果代替。Karagulian et al. (2006) 利用 KC 方法得到  $\text{N}_2\text{O}_5$  在 ATD 样品上的  $\gamma_{\text{GEO}}$  值为 0.2; Wagner et al. (2008) 同样采用 KC 方法和 ATD 样品得到的  $\gamma_{\text{GEO}}$  值则是  $2.2 \times 10^{-2}$ , 两个实验结果的差别可能源于各自对样品前处理方法的差异: Karagulian et al. (2006) 是把样品置于常温下 (21°C) 脱水干燥; Wagner et

al. (2008) 则是用高温 (450°C) 烘干样品。此外, Wagner et al. (2008) 还研究了不同相对湿度下气溶胶对  $\text{N}_2\text{O}_5$  的吸收。在本研究里我们认为东亚地区的沙尘气溶胶是疏水性颗粒物, 把 Wagner et al. (2008) 的实验结果作为反应 R4 的  $\gamma$  参考值, 而 Karagulian et al. (2006) 的结果则用于敏感实验作为参考。

对于  $\text{NO}_2$  (R5), 据我们所知, 涉及沙尘气溶胶与  $\text{NO}_2$  之间非均相化学反应的实验研究不多, 其中仅有 Underwood et al. (2001) 进行了针对中国黄土样品的研究。在他们的研究里, 把测定所得  $\text{NO}_2$  的  $\gamma_{\text{BET}}$  值与相应黄土样品的比例因子  $R_{\text{G}}$  ( $R_{\text{G}}=22$ ) 相乘得到  $4.4 \times 10^{-5}$ , 我们把这个数值取为反应 R5 的  $\gamma$  参考值。

同样缺乏的还有  $\text{NO}_3$  (R6) 与东亚沙尘气溶胶反应的实验数据。出于  $\text{NO}_3$  与  $\text{HNO}_3$  的联系, 以及 Seisel et al. (2004) 关于塔克拉玛干沙漠样品和 ATD 样品相似的推论, 我们采用 Karagulian and Rossi (2005) 利用 KC 方法及 ATD 样品得到的初始  $\gamma_{\text{GEO}}$  值 0.2 作为参考值。

对于  $\text{O}_3$  (R7), 它在各类气溶胶上的非均相化学反应已经得到广泛研究, 但到目前为止, 涉及东亚沙尘气溶胶样品的研究不多。Hanisch and Crowley (2002) 采用 KC 方法, 利用塔克拉玛干沙漠样品以及 ATD 样品得到两个相似的  $\gamma_{\text{GEO}}$  值  $3 \times 10^{-3}$  和  $2 \times 10^{-3}$ , 但因为他们的实验中  $\text{O}_3$  浓度远高于实际大气里的浓度, 所以这两个数值可能偏大。Michel et al. (2003) 采用 KC 方法研究了黄土样品与  $\text{O}_3$  的非均相化学反应, 得到的  $\gamma_{\text{BET}}$  值是  $2.7 \times 10^{-5}$ 。根据 Underwood et al. (2001) 提出的方法, 把该数值与黄土比例因子  $R_{\text{G}}$  相乘, 得到  $6 \times 10^{-4}$ 。但是鉴于 Michel et al. (2003) 和 Underwood et al. (2001) 所用样品并不完全相同, 直接乘以比例因子可能不合适, 且以往无论是区域模式还是全球模式,  $\text{O}_3$  的  $\gamma$  取值都在  $10^{-5}$  量级范围内, 所以我们这里把参考值定为  $3 \times 10^{-5}$ , 而把  $6 \times 10^{-4}$  用于反应 R7 的敏感实验中。

$\text{SO}_2$  (R9) 与沙尘气溶胶的表面非均相化学反应, 是长距离输送沙尘上存在硫酸盐 ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) 的原因之一。同样, 只有少数实验研究涉及  $\text{SO}_2$  与东亚沙尘气溶胶样品的非均相化学反应。Usher et al. (2002) 利用 KC 方法测得  $\text{SO}_2$  在多种矿物质上的

非均相吸附系数。他们在分析了我国黄土气溶胶样品的矿物成分后,把测得的数据按黄土样品各成分的比例加权平均,得到吸附系数  $3.41 \times 10^{-3}$ ,该值与 Ullerstam et al. (2003) 得到的结果 ( $10^{-3}$  量级) 相当。Zhang et al. (2006) 利用 DRIFTS 方法研究了  $\text{SO}_2$  与多种典型矿物氧化物之间的非均相化学反应动力学,用一种混合物作为东亚沙尘气溶胶的典型代表,得到了  $\text{SO}_2$  与该样品之间的非均相化学反应速率常数 ( $k$ )。由他们报道的反应速率常数 ( $k=1.04 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) 及其它相关参数 (表面积  $s=3.16 \text{ m}^2$ ), 以及  $\gamma=(4 \cdot k)/(c \cdot s)$  (其中  $c$  为  $\text{SO}_2$  气体分子平均速率,约等于  $10 \text{ m/s}$ ), 我们导出  $\text{SO}_2$  在该样品上的  $\gamma_{\text{GEO}}$  是  $1.32 \times 10^{-3}$ , 并把该数值取为反应 R9 的参考值。

我们把上述确定的反应 R1 到 R9 对应的  $\gamma$  参考值应用到区域大气化学模式中,模拟研究了沙尘气溶胶表面非均相化学反应对东亚地区大气化学成分的影响。其中,考虑非均相化学反应的参考模拟记为 T-het, 不考虑该过程的模拟记为 T-nh。为了进一步了解该过程对吸附系数  $\gamma$  的敏感性,我们从

$\text{HNO}_3$  (R2)、 $\text{N}_2\text{O}_5$  (R4)、 $\text{O}_3$  (R7)、 $\text{SO}_2$  (R9) 的相关实验数据中选取了相应  $\gamma$  的上、下限值并分别进行了两次敏感实验 (分别记为 T-up 和 T-low)。另外为了探讨相对湿度 ( $R_{\text{H}}$ ) 对  $\gamma$  的影响,我们在 T-het 实验的基础上增加了  $\gamma$  对  $R_{\text{H}}$  的响应,进行了敏感实验 T-rh。由于缺乏实验数据,在 T-rh 实验中只考虑  $\text{HNO}_3$  (R2) 和  $\text{N}_2\text{O}_5$  (R4) 的  $\gamma$  值随相对湿度变化。其中, $\text{HNO}_3$  的数据来自 Vlasenko et al. (2006) 利用 KC 方法及 ATD 样品在常温下的实验结果,我们把数据按指数形式拟合得到函数关系如下:

$$\gamma_{\text{R2}} = 0.01593 \times e^{0.02592 \times R_{\text{H}}}, \quad (3)$$

$\text{N}_2\text{O}_5$  吸附系数随  $R_{\text{H}}$  的变化则直接采用 Kane et al. (2001) 的实验结果:

$$\begin{aligned} \gamma_{\text{R4}} = & 2.79 \times 10^{-4} + 1.30 \times 10^{-4} \times R_{\text{H}} - \\ & 3.43 \times 10^{-6} \times R_{\text{H}}^2 + 7.52 \times \\ & 10^{-8} \times R_{\text{H}}^3, \end{aligned} \quad (4)$$

下标 R2 和 R4 分别代表反应 R2 和反应 R4。

表 1 列出了参与反应的 9 种反应物,各自对应  $\gamma$  的参考值及其相关信息。

表 1 非均相吸附系数的来源与模式中取值

Table 1 The sources of the heterogeneous uptake coefficients and their values in the model

物种	$\gamma$ 参考值	$\gamma$ 上限值	$\gamma$ 下限值	样品*	实验方法*	分析方法*	对自身浓度影响	参考文献
$\text{H}_2\text{O}_2$	$1 \times 10^{-4}$	/	/	/	/	/	减少约 0.3%	Bian and Zender (2003)、Phadnis and Carmichael (2000)、Zhang and Carmichael (1999)
$\text{HNO}_3$	$1 \times 10^{-1}$	$1.7 \times 10^{-1}$	$1 \times 10^{-3}$	塔克拉玛干沙漠样本	努森池	几何表面积	减少约 6%	Seisel et al. (2004)、Hanisch and Crowley (2001)、Vlasenko et al. (2006)
$\text{HO}_2$	$1 \times 10^{-1}$	/	/	/	/	/	减少约 9%	Bian and Zender (2003)、Phadnis and Carmichael (2000)、Zhang and Carmichael (1999)
$\text{N}_2\text{O}_5$	$2.2 \times 10^{-2}$	$2 \times 10^{-1}$	$3 \times 10^{-3}$	亚利桑那州沙漠样本	努森池	几何表面积	减少约 0.3%	Karagulian et al. (2006)、Wagner et al. (2008)
$\text{NO}_2$	$4.4 \times 10^{-5}$	/	/	中国黄土样本	努森池	修正的 BET 表面积	减少约 4%	Underwood et al. (2001)
$\text{NO}_3$	$2 \times 10^{-1}$	/	/	亚利桑那州沙漠样本	努森池	几何表面积	减少约 9%	Karagulian and Rossi (2005)
$\text{O}_3$	$3 \times 10^{-5}$	$6 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-5}$	中国黄土样本	努森池	修正的 BET 表面积	减少约 2%	Underwood et al. (2001)、Michel et al. (2003)
$\text{OH}$	$1 \times 10^{-4}$	/	/	/	/	/	减少约 11%	Bian and Zender (2003)、Phadnis and Carmichael (2000)、Zhang and Carmichael (1999)
$\text{SO}_2$	$1.32 \times 10^{-3}$	$3.41 \times 10^{-3}$	$6.6 \times 10^{-4}$	混合氧化物	漫反射光谱测定	几何表面积	减少约 4%	Usher et al. (2002)、Zhang et al. (2006)

注: \* 仅对  $\gamma$  参考值。

## 3 研究结果

### 3.1 模式和参数

数值模拟研究采用的是 RAQMS 模式 (Regional Air Quality Model System) (Han et al., 2008a)。模拟区域包括东亚绝大部分地区 ( $20^{\circ}\text{N}\sim 50^{\circ}\text{N}$ ,  $75^{\circ}\text{E}\sim 145^{\circ}\text{E}$ ), 模拟时间段是 2006 年 3 月, 模式水平分辨率  $0.5^{\circ}\times 0.5^{\circ}$ , 垂直方向在 sigma-z 坐标下分 12 层, 化学机制采用 SAPRC-99 机制 (Carter, 2000)。云内的次网格垂直混合、液相化学转化以及湿清除过程采用与 Chang et al. (1987) 类似的一维云微物理子模块和液相化学子模块处理。模式耦合了热力平衡模式 ISORROPIA (Nenes et al., 1998) 以模拟半挥发性气体在气、液、固三相之间的平衡。模式中还耦合了沙尘气溶胶模块, 可以很好地模拟东亚地区沙尘的输送和沉降过程 (Han et al., 2004)。模式的气象驱动场由 MM5 模式得到, 计算中采用了四维同化技术, 提高了风、温、湿预测的准确性。MM5 和 RAQMS 结合可以比较好地反映天气过程、边界层湍流扩散过程和化学成分浓度演变过程。人为排放源清单来自 CGRER (Center for Global and Regional Environmental Research) ([http://www.cgrer.uiowa.edu/EMISSION\\_DATA\\_new/data/intex-b\\_emissions/\[2008-04-12\]](http://www.cgrer.uiowa.edu/EMISSION_DATA_new/data/intex-b_emissions/[2008-04-12])), 采用 INTEX-B 计划以 2006 年为基准的结果, 清单分辨率  $0.5^{\circ}\times 0.5^{\circ}$ 。模式的边界条件来自于 MOZART (the global atmospheric chemistry Model of Ozone And Related Tracers) 模式的月平均模拟结果。观测资料主要来自于东亚酸雨网 (EANET)、中华人民共和国环境保护部网站 ([http://www.zhb.gov.cn/\[2010-05-15\]](http://www.zhb.gov.cn/[2010-05-15])) 和北京地区的气溶胶采样分析结果。

### 3.2 观测对比

模式结果与东亚酸雨网 Oki 站 ( $36.28^{\circ}\text{N}$ ,  $133.18^{\circ}\text{E}$ ) 和 Hedo 站 ( $26.87^{\circ}\text{N}$ ,  $128.25^{\circ}\text{E}$ ) (图 4) 观测的  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$  (注: 因为采用 chemiluminescence detection method,  $\text{NO}_x$  包含全部  $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$  和部分  $\text{HNO}_3^{\text{①}}$ ) 和  $\text{O}_3$  小时平均浓度数据进行了对比。从图 1 可以看到, 模式能较好地模拟  $\text{SO}_2$  (图 1a、d) 和  $\text{NO}_x$  (图 1b、e) 的时间变化, 准确地

捕捉到峰值的出现, 但总体上模拟值要低于观测值, 相对于  $\text{SO}_2$ , 模拟的  $\text{NO}_x$  浓度与观测值偏差更大一些, 这可能与排放源的低估和相对较粗的网格分辨率有关。模拟的  $\text{O}_3$  (图 1c、f) 浓度在大小和变化趋势上与观测比较一致, 但在纬度较高的 Oki 站 (图 1c), 模拟  $\text{O}_3$  浓度在某些时段高于观测值, 这主要是受模式边界条件的影响, 模式中  $\text{O}_3$  的边界条件采用的是全球模式输出的月均值, 可能会高估边界条件的影响。在 Oki 站,  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{O}_3$  的观测月平均值分别为 0.98 ppb、2.2 ppb、50.6 ppb (1 ppb =  $10^{-9}$ , 下同), 模式模拟月平均值 (T-het) 分别为 0.92 ppb、1.1 ppb、54.4 ppb; 在 Hedo 站,  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{O}_3$  的观测月平均值分别为 0.92 ppb、0.93 ppb、57.0 ppb, 模拟月平均值分别为 0.46 ppb、0.62 ppb、55.5 ppb。

图 1 显示 T-het 方案模拟的  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  与 T-nh 方案的结果差别很小, 这是因为  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  在 Oki 和 Hedo 站的浓度相对于源区要小得多, 另外, 沙尘气溶胶在长距离输送过程中非均相化学反应已比较充分, 由于酸碱平衡的约束, 气溶胶没有更多的空间与  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  进一步发生反应, 因此, 处在下游地区的 Oki 站和 Hedo 站  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  浓度由非均相化学反应引起的变化很小。非均相化学反应对  $\text{O}_3$  的影响比  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  明显一些 (图 1c、f), 这是由于臭氧浓度空间分布相对比较均匀, 而且其非均相反应也没有酸碱平衡的限制。在日本站点 (Oki 和 Hedo), 从月平均值看, T-het 与 T-nh 的气态物质模拟结果总体上相差不大。

北京地区  $\text{PM}_{10}$  (空气动力学直径小于等于 10 微米的颗粒物) 浓度是由从 [http://www.zhb.gov.cn/\[2010-05-15\]](http://www.zhb.gov.cn/[2010-05-15]) 得到的 API 指数转换得到的。图 2 是模拟和观测的  $\text{PM}_{10}$  浓度逐日变化图。模式可以比较合理地再现 2006 年 3 月  $\text{PM}_{10}$  浓度的逐日变化特征, 观测和模拟的  $\text{PM}_{10}$  月平均浓度分别为:  $199.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$  和  $210.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 几个主要沙尘过程 (如 3 月 9 日、3 月 17 日、3 月 19 日、3 月 21 日和 3 月 26 日) 在模式结果中得到了反映。

2006 年 3 月 16~30 日 (20 日缺测) 在北京中国科学院大气物理研究所 325 m 气象塔 ( $39^{\circ}58'\text{N}$ ,  $116^{\circ}20'\text{E}$ ) 以西约 50 m 的二层办公楼楼顶利用便

① Acid Deposition Monitoring Network in East Asia (EANET). Data Report 2006. Network Center for EANET.

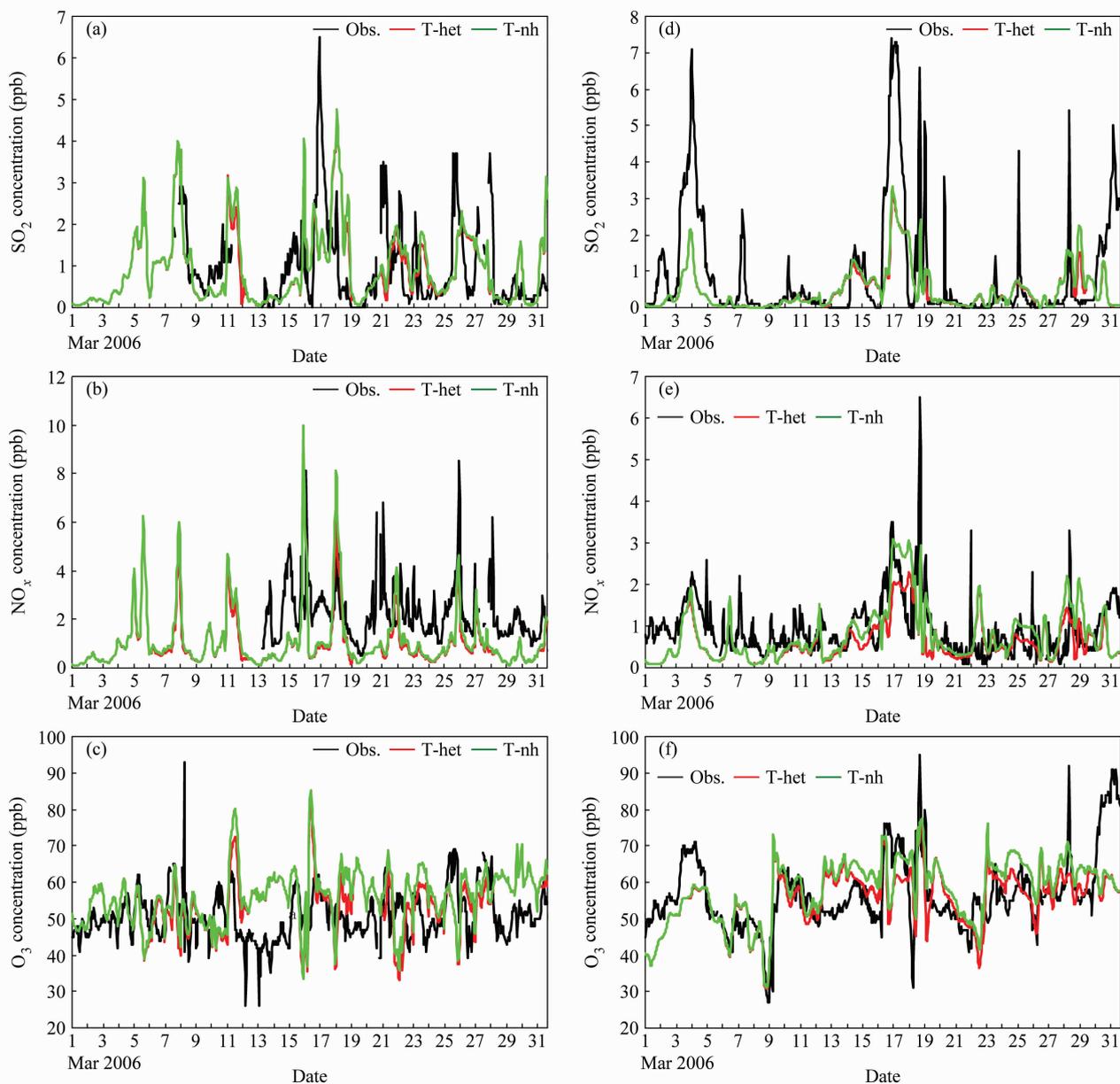


图1 Oki 站 (a-c) 和 Hedo 站 (d-f) T-het、T-nh 方案模拟结果与观测值 (Obs.) 对比: (a、d)  $\text{SO}_2$ ; (b、e)  $\text{NO}_x$ ; (c、f)  $\text{O}_3$

Fig. 1 Comparisons among simulation results with T-het, T-nh schemes and observations at (a-c) Oki site and (d-f) Hedo site: (a, d)  $\text{SO}_2$ ; (b, e)  $\text{NO}_x$ ; (c, f)  $\text{O}_3$

携式气溶胶采样仪 (Mini Volume Portable Sampler, Airmetrics, USA) 进行了气溶胶观测, 气溶胶样品使用微纤维石英滤纸 ( $\Phi 47$  mm, Whatman 公司, 英国) 采集, 采样时间为每日 09:00 (北京时, 下同) 至次日 08:00, 利用 Dionex-600 型离子色谱仪分析样品, 得到水溶性离子组分。本文的模拟结果 (大气中和沙尘表面生成的气溶胶浓度之和) 与上述采样分析得到的硫酸盐和硝酸盐气溶胶日平均浓度进行了对比, 图 3 显示: (1) 模式结果

与观测值有比较好的一致性。观测和模拟的硫酸盐平均浓度 (有效观测样品平均) 分别为:  $11.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$  和  $10.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$  非常接近, 硝酸盐平均浓度为:  $10.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  和  $6.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 虽然硝酸盐与观测值的偏差与硫酸盐相比相对较大, 但在 2 倍之内。硝酸盐以及氮氧化物的模拟相对较差是目前大气化学模式 (或空气质量模式) 普遍存在的问题 (Han et al., 2008b; Hayami et al., 2008)。这主要因为它们涉及更为复杂的化学反应机制以及排放源存在较大的

不确定性。(2) 北京沙尘期间硫酸盐和硝酸盐浓度都有比较明显的增加,如3月17日、3月19日和3月21日,沙尘表面通过非均相化学反应产生硫酸盐和硝酸盐是其中主要原因之一。尽管在3月17日模拟与观测的硝酸盐偏差较大,但总体上模式可以比较合理地反应沙尘期间硫酸盐和硝酸盐浓度水平以及增加的趋势。(3) T-het 模拟的硫酸盐和硝酸盐浓度比 T-nh 的结果 ( $9.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$  和  $4.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) 大并且更接近实际观测值,特别是在上述沙尘期间,这说明沙尘表面非均相反应对气溶胶的产生有比较明显的影响。

### 3.3 非均相化学对大气化学成分的影响以及对 $\gamma$ 系数的敏感性试验

非均相化学反应对整个模拟区域物质近地面月平均浓度的影响,可以由 T-het 和 T-nh 模拟结果相减得到(图4)。从图4发现,非均相化学反应使得东亚地区近地面  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$  和  $\text{O}_3$  的月平均浓度降

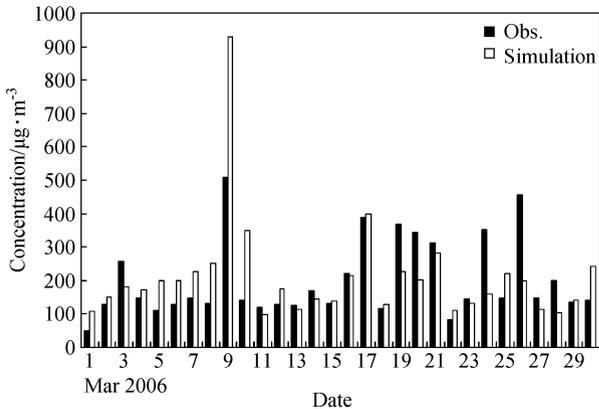
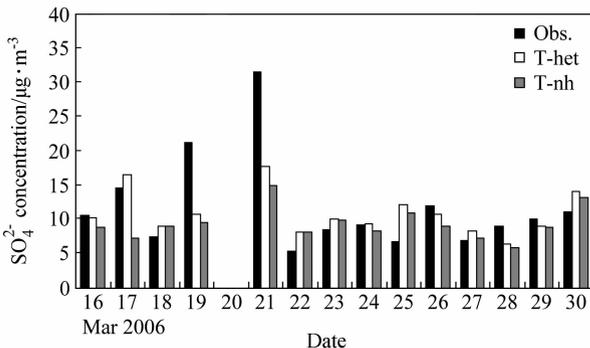


图2 2006年3月模拟和观测的北京地区  $\text{PM}_{10}$  日平均浓度对比  
Fig. 2 Comparison of daily mean  $\text{PM}_{10}$  (particles with aerodynamic diameter less than or equal to 10 micrometers) concentration between model result and observation in Beijing in Mar 2006



低,使大气总硫酸盐 ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) 和总硝酸盐 ( $\text{NO}_3^-$ ) 浓度增加。近地面  $\text{SO}_2$  月平均浓度在主要的排放源地区(华北、华中一带)下降最明显 ( $-0.6 \text{ ppb} \sim -2.7 \text{ ppb}$ )。沙尘暴经过这些排放源地区时,  $\text{SO}_2$  与沙尘气溶胶发生非均相化学反应后以  $\text{SO}_4^{2-}$  的形式存在于沙尘气溶胶上,从而使这些地区近地面月平均  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度增加。近地面  $\text{NO}_x$  浓度在排放源地区(华北)有较明显的减小 ( $-0.8 \text{ ppb} \sim -1.1 \text{ ppb}$ ),在下游的华南、西太平洋、朝鲜半岛、日本等地区也有不同程度的下降 ( $-0.1 \text{ ppb} \sim -0.6 \text{ ppb}$ ),相应的近地面月平均  $\text{NO}_3^-$  浓度在这些地区均有所增加。近地面  $\text{O}_3$  月平均浓度变化主要发生在沙尘输送路径上,从塔克拉玛干沙漠一直延伸到西太平洋,变化范围为  $-1.0 \text{ ppb} \sim -6.0 \text{ ppb}$ ,最大减少出现在中国西部沙漠地区。

从第2节的讨论知道,受实验环境、条件和实验设计的影响,东亚沙尘气溶胶  $\gamma$  系数的测量存在很大不确定。我们从相关文献中选取了反应 R1~R9 非均相吸附系数的参考值,同时把相关研究里出现的 R2、R4、R7、R9 等反应的最大、最小吸附系数分别用于模式中进行敏感实验,以了解具体取值对模拟结果的影响程度。文中暂时把选取的最大/最小值称为  $\gamma$  系数的上/下限(表1),并把两个敏感实验记为 T-up(上限值)和 T-low(下限值)。从图5a和5d发现,三种方案(T-het、T-up、T-low)中  $\text{SO}_2$  浓度的模拟结果差别不大,这是因为 Oki 站和 Hedo 站  $\text{SO}_2$  浓度不高,而且  $\gamma$  参考值与上、下限值的差别也不太大(分别是  $1.32 \times 10^{-3}$ 、 $3.41 \times 10^{-3}$ 、 $6.6 \times 10^{-4}$ )。  $\text{NO}_x$  浓度的变化比  $\text{SO}_2$  明显:在 Oki 站(图5b),由于受沙尘影响较小,三个方案(T-up、T-low、T-het)之间结果差别不大;而

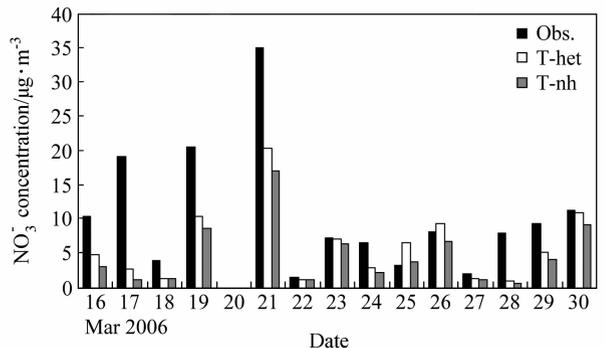


图3 2006年3月16~30日模拟和观测的北京  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$  日平均浓度对比(空白为缺失)

Fig. 3 Comparison of daily mean  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{NO}_3^-$  concentration between model results and observations in Beijing

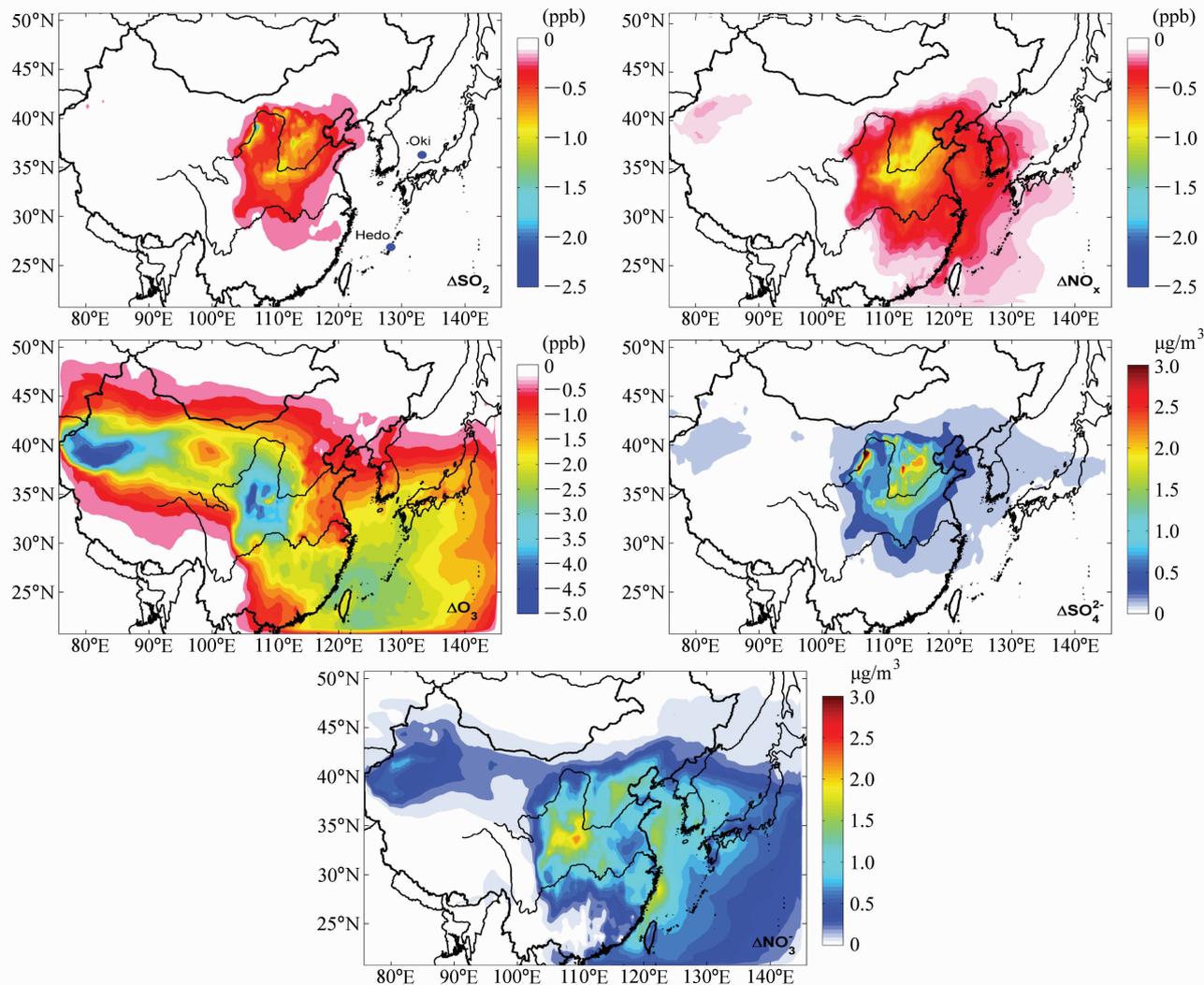


图4 2006年3月污染物近地面平均浓度变化(T-het与T-nh方案结果之差)

Fig. 4 Changes of monthly mean near-surface concentrations of pollutants in Mar 2006 (difference between results with T-het and T-nh schemes)

在 Hedo 站 (图 5e), 由于强沙尘暴 (16~19 日) 的影响, 非均相化学反应很强, 三个方案之间的差比较明显, 其中 T-up 模拟的  $\text{NO}_x$  浓度低于 T-het 模拟结果, 而 T-low 模拟结果则高于 T-het。图 5c、f 显示, 与观测相比, T-up 模拟的  $\text{O}_3$  浓度明显偏低, T-low 模拟结果则与 T-het 接近, 这主要是因为反应 R7 ( $\text{O}_3$ ) 的  $\gamma$  系数上限值是参考值的 20 倍, 而下限值则与参考值相当。横向比较 Oki 站和 Hedo 站  $\text{NO}_x$  和  $\text{O}_3$  的模拟结果 (图 5b、c、e、f), 可以发现在 Hedo 站非均相化学对  $\gamma$  的变化更敏感, 这主要是因为 Hedo 站处在沙尘暴的主要输送路径上, 沙尘气溶胶可以为非均相化学反应提供更多的载体。

通过敏感数值实验, 我们归纳了 9 种非均相反应的相对重要性: (1)  $\text{HNO}_3$  (R2)、 $\text{N}_2\text{O}_5$  (R4) 和  $\text{SO}_2$  (R9) 与沙尘气溶胶的非均相反应相对而言最重要, 这三个反应可以明显扰动其它气体的浓度和无机气溶胶的形成。其中,  $\text{HNO}_3$  和  $\text{N}_2\text{O}_5$  是因为它们有较大的  $\gamma$  值 (分别为  $1.0 \times 10^{-1}$  和  $2.2 \times 10^{-2}$ ),  $\text{SO}_2$  则因为它在大气中浓度很高。(2)  $\text{NO}_2$  (R5) 和  $\text{NO}_3$  (R6) 主要影响硝酸盐物质的浓度,  $\text{O}_3$  (R7) 可以影响所有气溶胶形成, 但三者的影响程度相对都较小。(3)  $\text{H}_2\text{O}_2$  (R1)、 $\text{HO}_2$  (R3) 和  $\text{OH}$  (R8) 三个反应对大气其它成分浓度的影响则非常小。

与不考虑非均相化学反应的 T-nh 模拟结果相

表 2 模拟区域 3 km 以下 5 种物质浓度变化率

Table 2 Change percentages of pollutants' concentrations below 3 km in the model domain

方案	$\gamma$ 取值	SO <sub>2</sub> 浓度	NO <sub>x</sub> 浓度	O <sub>3</sub> 浓度	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 浓度	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 浓度
T-het	参考值	-3.44%	-5.92%	-1.75%	5.22%	23.25%
T-up	上限值	-3.86%	-3.59%	-10.95%	5.07%	26.24%
T-low	下限值	-3.91%	-2.78%	-0.83%	6.16%	12.88%

比, T-het 方案可以使整个模拟区域 3 km 以下 SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、O<sub>3</sub>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的月平均浓度分别改变 -3.44%、-5.92%、-1.75%、5.22% 和 23.25% (表 2), T-up 和 T-low 方案引起相应物质浓度的变化率也在表 2 列出。可以看到, 模拟的 O<sub>3</sub> 浓度对  $\gamma$  参数最敏感, 其次是 NO<sub>x</sub> 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 这说明非均相吸附系数的选取在这些物质非均相化学反应的模拟中很重要。此外, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 在 T-up 和 T-low 两个敏感实验中呈现不同的变化趋势。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 浓度在 T-low 方案里增幅最大, 原因是在 T-het 和 T-up 方案里沙尘气溶胶与 SO<sub>2</sub> 的反应更强, 从而在气溶胶上生成更多 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 这部分 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 随沙尘沉降, 此时大气中由 SO<sub>2</sub> 直接氧化生成的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 颗粒物则相应有所减少, 最终使大气中总 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 颗粒物浓度降低。相反, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 浓度的最大增幅出现在 T-up 方案中, 这是由于在该方案里大气中 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 减少, 因此有更多 HNO<sub>3</sub> 被 NH<sub>3</sub> 中和生成 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 颗粒物, 从而使总 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 浓度增加。

图 6 是考虑相对湿度 ( $R_H$ ) 对  $\gamma$  的影响后 NO<sub>x</sub> 浓度的变化。在 Oki 站 T-rh 模拟结果与 T-het 相比差别很小 (图 6a); 在 Hedo 站 (图 6b) 情况则不同, T-rh 方案中 NO<sub>x</sub> 的浓度在强沙尘暴期间 (16~19 日) 较 T-het 模拟结果有所增加, 更接近观测值, 而在其他时间段则变化不大。这是因为在强沙尘暴经过时, 大气的相对湿度下降, 根据公式 (3) 和公式 (4), 此时沙尘气溶胶对 HNO<sub>3</sub> 和 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的非均相吸收会减弱, 因此大气中剩余的 HNO<sub>3</sub> 和 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 气体浓度相对增加, 由它们光解生成 NO<sub>2</sub> 和 NO<sub>3</sub> (进一步分解生成 NO), 会使 NO<sub>x</sub> 浓度上升。T-rh 方案中 SO<sub>2</sub> 和 O<sub>3</sub> 的模拟结果与 T-het 相差不大 (图略)。实验结果说明把非均相吸附系数  $\gamma$  作为相对湿度的函数处理可能会更合理。

## 4 结论和讨论

本文在以往实验研究的基础上, 根据东亚沙尘

气溶胶样品及矿物学上与之相照样品的实验结果, 并考虑了不同实验方法 (努森池法和漫反射光谱测定法) 和数据分析方法 (基于 BET 表面积和 GEO 表面积) 对实验结果的影响, 归纳总结出东亚沙尘气溶胶的非均相吸附系数  $\gamma$  的参考值, 具体分别为: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ( $1 \times 10^{-4}$ )、HNO<sub>3</sub> ( $1 \times 10^{-1}$ )、HO<sub>2</sub> ( $1 \times 10^{-1}$ )、N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ( $2.2 \times 10^{-2}$ )、NO<sub>2</sub> ( $4.4 \times 10^{-5}$ )、NO<sub>3</sub> ( $2 \times 10^{-1}$ )、O<sub>3</sub> ( $3 \times 10^{-5}$ )、OH ( $1 \times 10^{-4}$ )、SO<sub>2</sub> ( $1.32 \times 10^{-3}$ )。这些数值因为把气溶胶样品属性、实验方法、分析方法等因素包含在内, 所以理论上更能代表东亚地区沙尘气溶胶表面非均相化学反应吸附系数。

应用本文的  $\gamma$  参考值对东亚地区沙尘气溶胶表面非均相化学反应进行模拟, 结果显示, 在 Oki 站和 Hedo 站, 由于气体浓度较低和沙尘表面受酸碱平衡的限制, 非均相化学反应对 SO<sub>2</sub> 和 NO<sub>x</sub> 浓度影响较小, 而对 O<sub>3</sub> 浓度影响较大, 考虑非均相化学反应后, 模拟的臭氧结果更接近于观测。

模拟的北京地区 PM<sub>10</sub>、硫酸盐和硝酸盐与观测资料进行了对比, PM<sub>10</sub> 和硫酸盐浓度与观测结果非常接近, 模拟的硝酸盐浓度与观测相比偏低 40%, 这主要是由于硝酸盐涉及更为复杂的化学反应以及排放源存在较大的不确定性。总的来说, 模式可以比较合理地反映气态物质和气溶胶的演变过程和沙尘表面的非均相反应过程, 模式考虑了非均相反应后, 模拟的硫酸盐和硝酸盐更接近实际。

需要指出的是本文主要考虑沙尘表面非均相反应的总体效应, 因此方程 (2) 中 A 采用的是沙尘各粒径表面积之和, 这与分粒径沙尘表面非均相反应计算结果会有一些差别 (因为沉降过程等因素), 但后者需要增加更多的计算时间, 由于两个方案在沙尘表面产生的气溶胶总量上相差并不大, 因此并不影响本文的主要结论, 沙尘表面非均相反应的粒子谱分布将在今后工作中继续研究。

在  $\gamma$  参考值的基础上, 我们设计了三个敏感实

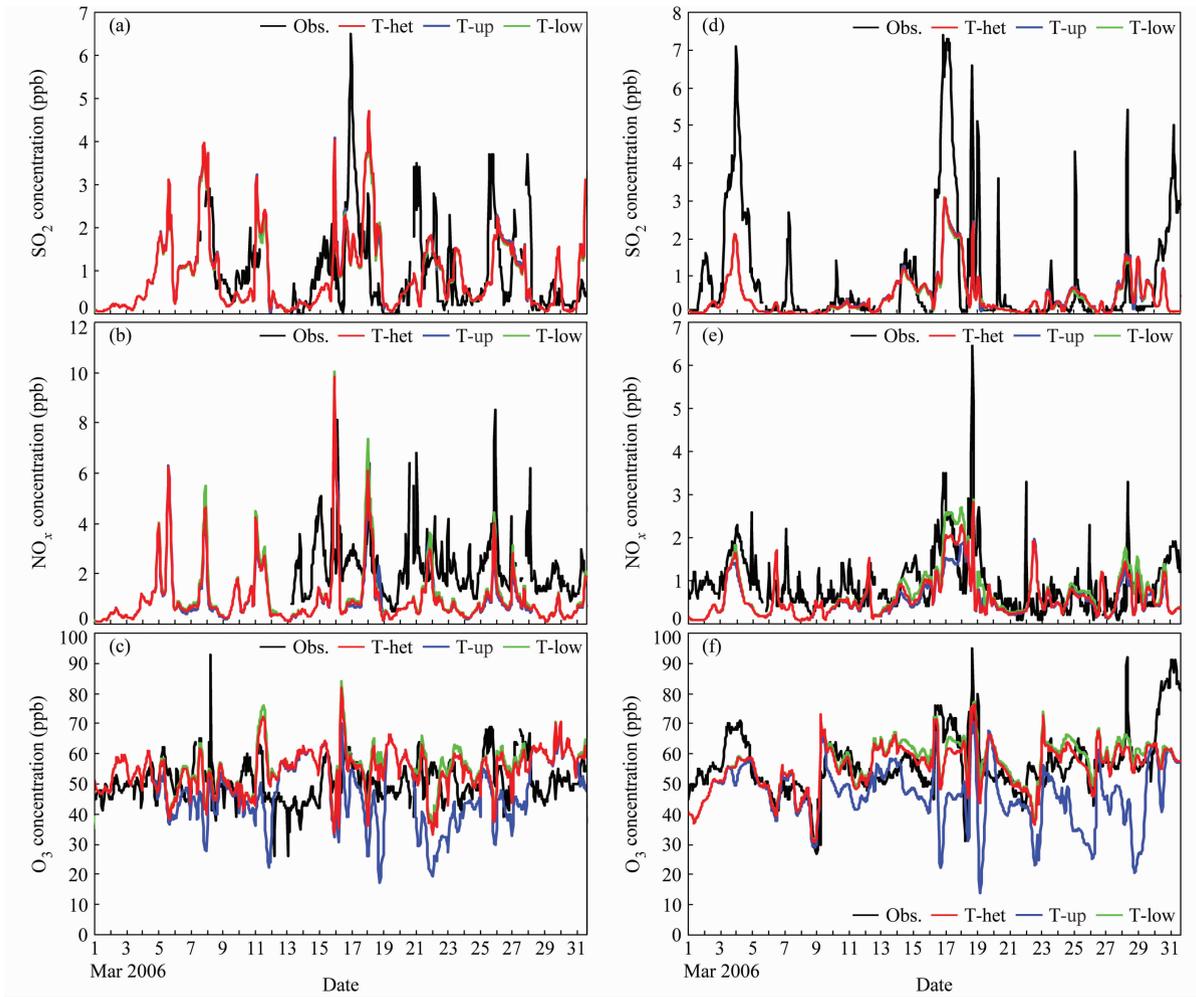


图5 2006年3月Oki站(a-c)和Hedo站(d-f)观测值(Obs.)与T-het、T-up、T-low方案模拟结果对比(在T-up和T-low方案中分别采用HNO<sub>3</sub>、N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、O<sub>3</sub>和SO<sub>2</sub>的γ参数的上、下限值): (a、d) SO<sub>2</sub>浓度; (b、e) NO<sub>x</sub>浓度; (c、f) O<sub>3</sub>浓度

Fig. 5 Comparisons among observations and simulation results with T-het, T-up, and T-low schemes at (a-c) Oki site and (d-f) Hedo site in Mar 2006 (the upper and lower limits of γ values of HNO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, O<sub>3</sub>, and SO<sub>2</sub> are adopted in T-up and T-low schemes, respectively): (a, d) SO<sub>2</sub>; (b, e) NO<sub>x</sub>; (c, f) O<sub>3</sub>

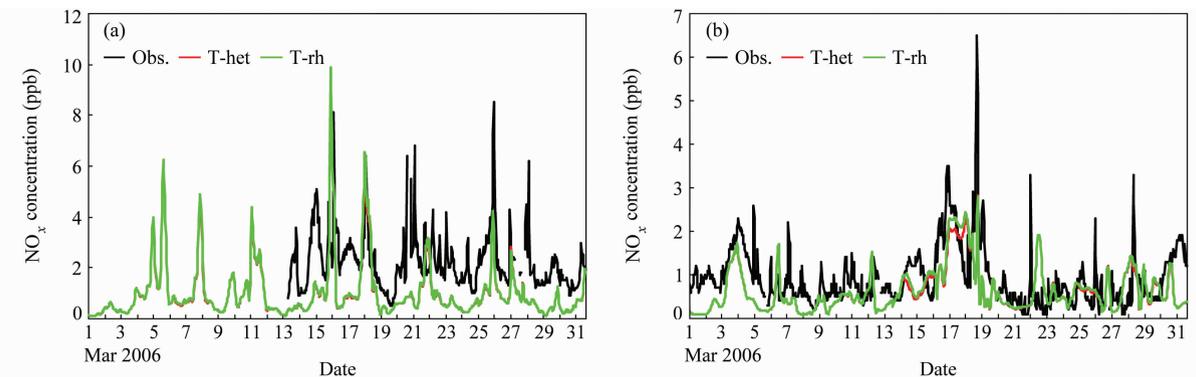


图6 2006年3月Oki站(a)和Hedo站(b)观测值(Obs.)与T-het、T-rh方案模拟结果(NO<sub>x</sub>)对比(HNO<sub>3</sub>和N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的γ参数随相对湿度改变)

Fig. 6 Comparisons among observations and simulation results with T-het and T-rh schemes at (a) Oki site and (b) Hedo site in Mar 2006 (γ values of HNO<sub>3</sub> and N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> are changed with relative humidity)

验方案, 分别是 T-up ( $\gamma$  上限值)、T-low ( $\gamma$  下限值) 和 T-rh ( $\gamma$  随相对湿度变化)。因为数据有限, T-up 和 T-low 实验涉及  $\text{HNO}_3$ 、 $\text{N}_2\text{O}_5$ 、 $\text{O}_3$  和  $\text{SO}_2$ , T-rh 实验仅涉及  $\text{HNO}_3$  和  $\text{N}_2\text{O}_5$ 。因为相应的  $\gamma$  值变化范围不太大, 所以三个方案模拟的  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  浓度差别不大, 只有在沙尘暴期间 Hedo 站的  $\text{NO}_x$  变化比较明显; 由于  $\text{O}_3$  的  $\gamma$  上限值比参考值大得多, T-up 方案模拟的  $\text{O}_3$  明显偏低。与  $\gamma$  参考值模拟 (T-het) 结果相比, T-rh 方案模拟的  $\text{NO}_x$  浓度在沙尘暴期间与 Hedo 站的观测值更接近。敏感实验表明, 本文归纳的非均相吸附系数  $\gamma$  基本上能基本反映东亚地区沙尘气溶胶表面非均相化学反应, 而且考虑相对湿度对  $\gamma$  的影响使模拟结果更合理。

相对于不考虑非均相化学反应的模拟结果而言, 沙尘气溶胶通过表面非均相化学反应, 使整个模拟区域内 3 km 以下的  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{O}_3$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$  颗粒物的月平均浓度分别改变了一 3.44%、-5.92%、-1.75%、5.22% 和 23.25%。不同  $\gamma$  取值对上述物质变化率有一定影响, 其中对硝酸盐和臭氧的影响较大, T-up 和 T-low 模拟结果之间可以相差 13.4% 和 10.1%

本文研究了沙尘气溶胶表面的非均相化学反应, 而其他类型的气溶胶 (如海盐、黑碳等) 表面也存在非均相反应。这种气-粒反应可以通过改变大气化学成分的浓度、改变气溶胶粒子的吸水性、改变气溶胶的辐射特性等途径, 对大气化学、辐射传输、云和降水, 甚至气候系统产生扰动。在目前的研究基础上, 今后工作将进一步研究其他类型气溶胶表面非均相化学反应的机理及其对气候变化的可能影响。

**致谢** 感谢中国科学院大气物理研究所张仁健研究员提供气溶胶采样分析数据以及东亚酸雨网 EANET 提供气态物质连续观测数据。

### 参考文献 (References)

Bian H, Zender C S. 2003. Mineral dust and global tropospheric chemistry: Relative roles of photolysis and heterogeneous uptake [J]. *J. Geophys. Res.*, 108 (D21); doi: 10.1029/2002JD003143.

Carter W P L. 2000. Implementation of the SAPRC-99 chemical mechanism into the Models-3 framework [R]. Report to the United States Environmental Protection Agency. 106pp.

Chang J S, Brost R A, Isaksen I S A, et al. 1987. A three-dimen-

sional Eulerian acid deposition model: Physical concepts and formulation [J]. *J. Geophys. Res.*, 92; 14681-14700.

陈勇, 陈德辉, 王宏, 等. 2009. 沙尘辐射效应对天气和沙尘输送影响的数值模拟 [J]. *大气科学*, 33 (1): 38-50.

Chen Yong, Chen Dehui, Wang Hong, et al. 2009. Numerical simulations of dust radiative heating on the duststorm transport and meteorological fields by using an interactive weather-dust model [J]. *Chinese Journal of Atmospheric Sciences (in Chinese)*, 33 (1): 38-50.

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.

Han Z W, Ueda H, Matsuda K, et al. 2004. Model study on particle size segregation and deposition during Asian dust events in March 2002 [J]. *J. Geophys. Res.*, 109, D19205, doi: 10.1029/2004JD004920.

Han Z, Zhang R, Wang Q, et al. 2008a. Regional modeling of organic aerosols over China in summertime [J]. *J. Geophys. Res.*, 113; D11202, doi: 10.1029/2007JD009436.

Han Z, Sakurai T, Ueda H, et al. 2008b. MICS-Asia II: Model intercomparison and evaluation of ozone and relevant species [J]. *Atmos. Environ.*, 42; 3491-3509.

Hanisch F, Crowley J N. 2001. The heterogeneous reactivity of gaseous nitric acid on authentic mineral dust samples, and on individual mineral and clay mineral components [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3; 2474-2482.

Hanisch F, Crowley J N. 2002. Ozone decomposition on Saharan dust: An experimental investigation [J]. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 2; 1809-1845.

Hayami H, Sakurai T, Han Z, et al. 2008. MICS-Asia II: Model intercomparison and evaluation of particulate sulfate, nitrate and ammonium [J]. *Atmos. Environ.*, 42; 3510-3527.

Kane S M, Caloz F, Leu M T. 2001. Heterogeneous uptake of gaseous  $\text{N}_2\text{O}_5$  by  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ , and  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aerosols [J]. *J. Phys. Chem. A*, 105; 6465-6470.

Karagulian F, Rossi M J. 2005. The heterogeneous chemical kinetics of  $\text{NO}_3$  on atmospheric mineral dust surrogates [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 7; 3150-3162.

Karagulian F, Santschi C, Rossi M J. 2006. The heterogeneous chemical kinetics of  $\text{N}_2\text{O}_5$  on  $\text{CaCO}_3$  and other atmospheric mineral dust surrogates [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 6; 1373-1388.

Krueger B J, Grassian V H, Cowin J P, et al. 2004. Heterogeneous chemistry of individual mineral dust particles from different dust source regions: The importance of particle mineralogy [J]. *Atmos. Environ.*, 38; 6253-6261.

Michel A E, Usher C R, Grassian V H. 2003. Reactive uptake of ozone on mineral oxides and mineral dusts [J]. *Atmos. Environ.*, 37; 3201-3211.

Nenes A, Pandis S N, Pilinis C. 1998. ISORROPIA: A new thermodynamic equilibrium model for multiphase multicomponent inorganic aerosols [J]. *Aquatic Geochemistry*, 4; 123-152.

- Phadnis M J, Carmichael G R. 2000. Numerical investigation of the influence of mineral dust on the tropospheric chemistry of East Asia [J]. *J. Atmos. Chem.*, 36: 285–323.
- Seisel S, Börensén C, Vogt R, et al. 2004. The heterogeneous reaction of  $\text{HNO}_3$  on mineral dust and  $\gamma$ -alumina surfaces: A combined Knudsen cell and DRIFTS study [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6: 5498–5508.
- 石广玉, 赵思雄. 2003. 沙尘暴研究中的若干科学问题 [J]. *大气科学*, 27 (4): 591–606. Shi Guangyu, Zhao Sixiong. 2003. Several scientific issues of studies on the dust storms [J]. *Chinese Journal of Atmospheric Sciences (in Chinese)*, 27 (4): 591–606.
- Song C H, Carmichael G R. 2001. A three-dimensional modeling investigation of the evolution processes of dust and sea-salt particles in East Asia [J]. *J. Geophys. Res.*, 106 (D16): 18131–18154.
- 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]. *Atmos. Chem. Phys.*, 7: 1213–1236.
- Ullerstam M, Johnson M S, Vogt R, et al. 2003. DRIFTS and Knudsen cell study of the heterogeneous reactivity of  $\text{SO}_2$  and  $\text{NO}_2$  on mineral dust [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 3: 2043–2051.
- Underwood G M, Song C H, Phadnis M, et al. 2001. Heterogeneous reactions of  $\text{NO}_2$  and  $\text{HNO}_3$  on oxides and mineral dust: A combined laboratory and modeling study [J]. *J. Geophys. Res.*, 106: 18055–18066.
- Usher C R, Al-Hosney H, Carlos-Cuellar S, et al. 2002. A laboratory study of the heterogeneous uptake and oxidation of sulfur dioxide on mineral dust particles [J]. *J. Geophys. Res.*, 107 (D23): doi: 10.1029/2002JD002051.
- Vlasenko A, Sjogren S, Weingartner E, et al. 2006. Effect of humidity on nitric acid uptake to mineral dust aerosol particles [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 6: 2147–2160.
- Wagner C, Hanisch F, Holmes N, et al. 2008. The interaction of  $\text{N}_2\text{O}_5$  with mineral dust: Aerosol flow tube and Knudsen reactor studies [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 8: 91–109.
- Zhang X, Zhuang G, Chen J, et al. 2006. Heterogeneous reactions of sulfur dioxide on typical mineral particles [J]. *J. Phys. Chem. B*, 110: 12588–12596.
- Zhang Y, Carmichael G R. 1999. The role of mineral aerosol in tropospheric chemistry in East Asia—A model study [J]. *J. Appl. Meteorol.*, 38 (3): 353–366.
- 张泽锋, 朱彤, 赵德峰, 等. 2009.  $\text{NO}_2$ 在矿物颗粒物表面的非均相反应 [J]. *化学进展*, 21 (2/3): 282–287. Zhang Z F, Zhu T, Zhao D F, et al. 2009. Heterogeneous reaction of  $\text{NO}_2$  on the surface of mineral dust particles [J]. *Progress in Chemistry (in Chinese)*, 21 (2/3): 282–287.