梁琳, 韩志伟, 李嘉伟, 等. 2020. 北京春季沙尘和霾期间气溶胶的对比模拟研究 [J]. 气候与环境研究, 25(2): 125−138. LIANG Lin, HAN Zhiwei, LI Jiawei, et al. 2020. A Comparative Numerical Study of Aerosols during Dust and Haze Events in Beijing Springtime [J]. Climatic and Environmental Research (in Chinese), 25 (2): 125−138. doi:10.3878/j.issn.1006-9585.2019.19125

北京春季沙尘和霾期间气溶胶的对比模拟研究

梁琳[1, 2] 韩志伟[1] 李嘉伟[1] 李洁[1, 2] 高艳[3] 武云飞[1]

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 中国科学院大学，北京 100049
3 宁夏气象台，银川 750002

摘 要 利用气象模式 WRF 驱动区域空气质量模式 RAQMS，模拟研究了 2014 年北京地区春季颗粒物及气溶胶化学组分的时空变化，对比分析了沙尘期（3 月 17 日、29 日）和霾期（3 月 25～27 日）的天气形势、气象要素和气溶胶化学组分特征，比较了沙尘和人为气溶胶表面非均相化学反应对大气化学成分的影响及相对贡献。结果显示，模式对于气象要素、PM2.5、PM10 及其化学组分具有较好的模拟能力，考虑了气溶胶表面非均相化学反应后明显提高了模式对 PM2.5 及气溶胶化学组分模拟的准确性。沙尘期间，沙尘对 PM10 质量浓度贡献占主导地位（50.7%），对 PM2.5 的贡献与有机气溶胶（OM）和人为排放的一次颗粒物（PPM）相当；霾期间，硝酸盐 NO_3^-（25.6%）和 OM（23.6%）对 PM2.5 的贡献最大，在 PM10 中 NO_3^-、PPM 和 OM 的贡献相当。沙尘期，粗粒子明显增加，在 PM10 中所占比例与细粒子相当，为 45.5%；霾期，细粒子占主导地位，占 PM10 质量浓度的 85.6%。非均相化学反应使沙尘期间硫酸盐（SO_4^{2-}）和 NO_3^-浓度分别增加 16.9% 和 83.8%，使霾期间的 SO_4^{2-}和 NO_3^-浓度分别增加 14.5% 和 45.0%。2014 年 3 月，非均相化学反应使北京月均 SO_2、NO_2、O_3、SO_4^{2-}、NH_4^+和 NO_3^-的浓度分别变化了−2.5%、−5.7%、−3.4%、11.7%、18.6% 和 58.5%，本文结果表明非均相化学反应对二次无机气溶胶的生成有重要贡献。

关键词 北京 沙尘 霾 气溶胶组分 非均相化学反应
文章编号 1006-9585(2020)02-0125-14 **中图分类号** X16 **文献标识码** A
doi:10.3878/j.issn.1006-9585.2019.19125

A Comparative Numerical Study of Aerosols during Dust and Haze Events in Beijing Springtime

LIANG Lin[1, 2], HAN Zhiwei[1], LI Jiawei[1], LI Jie[1, 2], GAO Yan[3], and WU Yunfei[1]

1 *Key Laboratory of Regional Climate–Environment for Temperate East Asia*, *Institute of Atmospheric Physics*, *Chinese Academy of Sciences*, *Beijing* 100029
2 *University of Chinese Academy of Sciences*, *Beijing* 100049
3 *Ningxia Meteorological Observatory*, *Yinchuan* 750002

Abstract A regional air quality model system driven by the weather research and forecasting model is applied to investigate the distribution and evolution of aerosol components in Beijing during the springs of 2014. The synoptic conditions, meteorological variables, and characteristics of aerosol chemical components are comparatively analyzed. Moreover, the effects of heterogeneous reactions on dust and anthropogenic aerosol surface on chemical compositions

收稿日期 2019-08-26；网络预出版日期 2019-10-22
作者简介 梁琳，女，1995 年出生，硕士，主要从事空气质量模式和模拟研究。E-mail: lianglin@tea.ac.cn
通讯作者 韩志伟，E-mail: hzw@mail.iap.ac.cn
资助项目 国家自然科学基金重点项目 91644217
Funded by National Natural Science Foundation of China (NSFC, Grant 91644217)

during the dust (17 Mar and 29 Mar 2014) and haze (25–27 Mar 2014) periods are quantified and compared. The comparison with the observations indicates that the model is capable of reproducing the meteorological variables, PM2.5, and PM10, and their chemical component concentrations during the study period. Moreover, the inclusion of heterogeneous reactions apparently improves the prediction accuracy of PM2.5 and chemical component concentration. In dust days, dust is the dominant component of PM10 mass (50.7%), and its percentage contribution to PM2.5 is comparable to that of organic material (OM) and primary particulate matter (PPM). In hazy days, nitrate (25.6%) and OM (23.6%) contribute the most to PM2.5 mass. Meanwhile, the fractions of nitrate, PPM, and OM in PM10 are comparable. The fraction of coarse particle considerably increases during dusty days, with the mean fraction of 45.5% in PM10. In hazy days, fine particle dominates the PM10 mass, with a fraction of 85.6%. The heterogeneous reactions increase sulfate and nitrate concentrations by 16.9% and 83.8% in dusty days and by 14.5% and 45.0% in hazy days, respectively. On an average, the heterogeneous reactions lead to changes in near-surface SO_2, NO_2, O_3, sulfate, ammonium, and nitrate concentrations by −2.5%, −5.7%, −3.4%, 11.7%, 18.6%, and 58.5%, respectively, in Beijing during March 2014 thereby highlighting the important role of heterogeneous reactions in secondary aerosol formation.

Keywords Beijing, Dust, Haze, Aerosol component, Heterogeneous reaction

1 引言

气溶胶是大气污染物的主要成分，气溶胶浓度的增加不仅会引起一系列环境问题，如空气质量恶化，能见度降低，损害人体健康（Pope III et al., 1995; Schwartz et al., 1996），气溶胶还会通过散射、吸收长短波辐射（直接效应）和改变云的微物理性质和寿命（间接效应）对区域和全球辐射平衡和气候产生影响（Forster et al., 2007）。气溶胶在大气中会经历一系列的物理和化学过程，如平流、扩散、干沉积、湿清除、多相化学等，其中气溶胶非均相化学过程是气溶胶生成的重要途径之一，并会对大气化学、辐射和云产生重要的影响（Jacob, 2000; Liao et al., 2003）。

随着中国经济和城市化的持续发展，能源消耗和机动车保有量不断增加，人为活动导致污染物的排放和大气中气溶胶浓度均处在较高的水平，空气污染已成为我国普遍存在的最重要环境问题之一（Chan and Yao, 2008），北京作为中国的首都，其大气环境问题备受国内外关注。城市地区大气气溶胶浓度受到多种人为和自然排放源的影响，如民用、机动车、工业、生物质燃烧以及沙尘气溶胶的输送等（Sun et al., 2001; Zhang et al., 2013）。近年来，我国对霾的特征、来源、形成机制和演变过程开展了许多研究。Zhang et al.（2013）对北京 PM2.5 的来源进行了观测研究，确定了沙尘、煤炭燃烧、生物质燃烧、交通、工业排放和二次无机气溶胶是 PM2.5 的六大主要来源。Li and Han（2016）利用空气质量模式研究了华北地区冬季霾期间污染物的输送过程，发现北京近地面的 PM2.5 约有 44% 来自局地贡献，56% 来自周边区域输送。Sun et al.（2015）利用观测数据并结合 ISORROPIA 模式对北京霾期污染物特征进行了研究，结果显示大气中颗粒物主要为细粒子，其主要成分为有机气溶胶（OM）和二次无机气溶胶（SIA），二者占细粒子质量浓度的 77.1%。Zhao et al.（2013）对冬季华北地区霾事件中的气溶胶化学及光化学特征进行研究，发现二次气溶胶的形成是霾发生的重要原因之一，并且霾发生时，气溶胶的散射、吸收系数和光学厚度增加，气溶胶的消光作用增强。

春季中国北方会同时受到沙尘暴和霾的影响，而其中高浓度的气态前体物和气溶胶，有利于非均相化学反应的发生和二次气溶胶的产生。以往研究显示，在污染过程中，非均相化学反应扮演重要的角色，可以改变气态前体物和气溶胶化学组分的浓度。Li and Han（2010）利用空气质量模式研究发现，春季中国东部沙尘表面非均相化学反应可使无机盐浓度明显增加；Zheng et al.（2015）利用 WRF-CMAQ 研究了华北地区冬季霾期间气溶胶表面非均相化学反应对气溶胶化学组分和 PM2.5 浓度的影响，发现考虑非均相化学反应可提高模式对无机盐气溶胶浓度模拟的准确性；Li et al.（2018b）利用嵌套网格空气质量预报模式研究了冬季华北地区霾期间非均相反应对 O_3 及无机气溶胶的影响，结果表明非均相化学反应会使 O_3 浓度降低，硫酸盐浓度增加，并对热力学平衡产生影响。Li et al.（2014）利用 WRF-Chem 研究了华北地区 HONO 的生成机制及其所产生的影响，发现非均相反应

是 HONO 生成的重要途径之一，会促进二次气溶胶的产生。

以上研究提升了对我国华北地区大气污染特征和形成机制的认识，但是对气溶胶非均相化学反应机制的认识仍有不足，对不同气溶胶载体上发生的非均相化学过程的对比分析较少。本研究利用区域空气质量模式 RAQMS，对 2014 年 3 月北京地区气溶胶及其化学组分进行了模拟研究，对比分析了沙尘期（3 月 17 日、29 日）和霾期（3 月 25～27 日）天气形势、气象要素和气溶胶化学组分特征，比较了沙尘和人为气溶胶表面非均相化学反应对大气化学成分的影响及相对贡献。本研究结果为进一步认识华北地区大气污染特征和非均相化学反应机制及其贡献提供参考。

2　模式介绍和参数

区域空气质量模式 RAQMS（Regional Air Quality Model System）是建立在地形追随球坐标系上的三维欧拉模式。模式中考虑了大气化学成分（气体与气溶胶）在大气中的一系列物理化学过程，包括污染物的源排放、输送、扩散、干/湿沉降、云物理过程、多相化学反应等过程。该模式已用于研究东亚地区霾、沙尘暴、酸沉降、对流层臭氧等一系列大气环境问题（An et al., 2002; Han et al., 2004, 2006, 2008; Li and Han, 2010, 2016; Li et al., 2018a）。模式中，气相化学反应模块采用 CB-IV 机制，共包含了 37 种气体成分，91 个化学反应（Gery et al., 1989），热力学平衡过程由 ISORROPIA 模式计算（Nenes et al., 1998），二次有机气溶胶的产生采用 Volatility Basis Set（VBS）模型（Donahue et al., 2006; Han et al., 2016）。气溶胶粒子分为细粒子和粗粒子两个粒径段，代表 PM2.5（空气动力学直径在 2.5 μm 以下的颗粒物）和 PM2.5～10（空气动力学直径在 2.5～10 μm 的颗粒物）。沙尘气溶胶在 0.43～42 μm 粒径范围内共分为 10 档，沙尘气溶胶的产生、干沉积和湿清除等物理过程采用 Han et al.（2004）中的方案。硫酸盐的核化过程由 McMurry and Friedlander（1979）方案描述。气体向粒子表面质量传输过程采用 CIT 方案（the California/ Carnegie-Mellon Institute of Technology）（Meng et al., 1998）。硫酸盐及其他无机气溶胶的干沉积速率根据 Walcek et al.（1986）方案计算得到。黑碳和有机碳的干沉积速度参照 Chung and Seinfeld（2002）取为 0.1 cm/s。沙尘气溶胶的干沉积速度由阻力模型计算（Han et al., 2004）。次网格云内混合、液相化学转化和湿清除过程的参数化方案采用 RADM（Regional Acid Deposition Model）中的一维云物理子模块和液相化学模块（Chang et al.，1987）。RAQMS 模式曾参加国际大气化学模式比较计划 Model Inter Comparison Study for Asia phase II（MICS-Asia II）（Carmichael and Ueda., 2008; Han et al., 2008）。

模式中包括了 9 个沙尘表面发生的非均相化学反应（表 1），其中吸附系数的选取根据 Li and Han（2010）；模式还包括了 NO_3、NO_2、N_2O_5、HO_2（Jacob, 2000）和 SO_2、NO_2 在硫酸铵 [$(NH_4)_2SO_4$] 表面发生的非均相化学反应（Cheng et al., 2016; Li et al., 2018b）（表 2）。由于黑碳（BC）的吸湿性弱，因此模式中不考虑其表面的非均相反应。模式中 $(NH_4)_2SO_4$ 的密度取为 1.8 g cm^{-3}，几何平均半径取为 0.18 μm。

气溶胶表面非均相化学反应过程由以下公式表达：

$$\frac{\mathrm{d}C_i}{\mathrm{d}t} = -k_i C_i, \tag{1}$$

其中，C_i 为第 i 种反应物的质量浓度，t 为时间，k_i 为第 i 种反应物的一阶反应速率常数，由以下公式计算得到（Jacob, 2000）：

$$k_i = \left(\frac{r}{D_{gi}} + \frac{4}{v_i \gamma_i}\right)^{-1} \cdot A, \tag{2}$$

其中，r 为气溶胶粒子半径，D_{gi} 为气体分子扩散系数，v_i 为气体分子平均速度，A 为气溶胶表面积，γ_i 为非均相反应的吸附系数。沙尘和 $(NH_4)_2SO_4$ 表面上各反应吸附系数如表 1、表 2 所示。

$(NH_4)_2SO_4$ 吸湿增长导致的粒径变化由 Gerber（1985）的经验公式计算得到：

$$R_w = \left(\frac{c_1 R_d^{c_2}}{c_3 R_d^{c_4} - \log S} + R_d^3\right)^{1/3}, \tag{3}$$

其中，R_d、R_w 分别为 $(NH_4)_2SO_4$ 气溶胶的干半径和湿半径，S 为相对湿度（以小数表示），c_1、c_2、c_3 和 c_4 分别取常数 0.4809、3.082、3.11×10^{-11} 和−1.428。

非均相化学反应的吸附系数与相对湿度密切相

关，因此根据 Liao and Seinfeld（2005），假设在相对湿度大于 50% 时，反应（10）−（13）发生，反应（2）和反应（14）分别采用 Vlasenko et al.（2006）和 Zheng et al.（2015）的方案，表示为相对湿度 RH 的函数如下：

$$\gamma_2 = 0.01593e^{0.02592\mathrm{RH}}, \quad (4)$$

$$\gamma_{14} = \begin{cases} \gamma_{\mathrm{low}}, \mathrm{RH} \in [0, 50\%] \\ \gamma_{\mathrm{low}} + \dfrac{(\gamma_{\mathrm{high}} - \gamma_{\mathrm{low}})}{(\mathrm{RH}_{\max} - 50)} \cdot (\mathrm{RH} - 50), \\ \qquad \mathrm{RH} \in (50\%, \mathrm{RH}_{\max}] \\ \gamma_{\mathrm{high}}, \mathrm{RH} \in (\mathrm{RH}_{\max}, 100\%] \end{cases} \quad (5)$$

其中，吸附系数下、上限 γ_{low}、γ_{high} 分别为 2×10^{-5}、5×10^{-5}，$\mathrm{RH}_{\max}$ 为 70%。

模式中人为排放源采用清华大学发展的中国多尺度排放清单模型（Multi-resolution Emission Inventory for China, MEIC）（http://www.meicmodel.org/[2019-02-23]）。清单时间段与研究时段一致，水平分辨率为 0.5°（纬度）×0.5°（经度），MEIC 清单包括了来自 5 个行业（工业、交通、民用、电力、农业）10 种主要大气成分（NO_x、SO_2、NMVOC、NH_3、CO、CO_2、PM2.5、PMcoarse、OC、BC）。生物质燃烧源来自全球生物质燃烧排放数据 GFEDv2（Global Fire Emission Database version2），包括 NO_x、NMVOC、CO、BC、OC 等物种。植被排放的挥发性有机物来自全球排放清单 GEIA（Global Emissions InitiAtive）。

WRF 的初始和边界条件采用 NCEP 提供的 6 h 1 次的 1°（纬度）×1°（经度）再分析资料。RAQMS 水平方向采用经纬度投影网格，分辨率为 0.5°（纬度）×0.5°（经度），垂直方向为 σ–z 坐标，由地面起至 10 km 共分为 12 层，边界层内 7 层。模式水平分辨率与排放源完全一致。模式模拟区域（18°N～53°N，90°E～135°E）包含了中国大部分区域及周边地区。本文模拟时间段为 2014 年 2 月 24 日 08:00（北京时间，下同）至 3 月 31 日 23:00，其中前五天为初始化时段。图 1 显示本研究关注的华北地区。

本文的观测资料，地面气象观测数据来源于中国气象科学数据共享服务网（http://cdc.cma.gov.cn/[2018-05-30]），包括 2 m 高度气温、2 m 相对湿度和 10 m 高度风速，每三小时一次，文本使用的是北京 54511 站（39°8’ N，116°47’ E）数据。PM10 逐时质量浓度的观测数据来自北京市环境保护检测中心网站（http://106.37.208.233:20035/

表 1 沙尘表面非均相反应及吸附系数

Table 1 Heterogeneous reactions and uptake coefficients on the dust surface

	非均相化学反应	吸附系数
1	$H_2O_2 \rightarrow$ Product	1×10^{-4} (Li and Han, 2010)
2	$HNO_3 \rightarrow NO_3^-$	公式（4）
3	$SO_2 \rightarrow SO_4^{2-}$	1.32×10^{-3}(Li and Han, 2010)
4	$O_3 \rightarrow 1.5O_2$	3×10^{-5} (Li and Han, 2010)
5	OH→Product	1×10^{-4}(Li and Han, 2010)
6	$HO_2 \rightarrow 0.5H_2O_2$	1×10^{-1}(Li and Han, 2010)
7	$N_2O_5 \rightarrow 2NO_3^-$	2.2×10^{-2}(Li and Han, 2010)
8	$NO_2 \rightarrow 0.5NO_3^- + 0.5HONO$	4.4×10^{-5}(Li and Han, 2010)
9	$NO_3 \rightarrow NO_3^-$	2×10^{-1}(Li and Han, 2010)

表 2 $(NH_4)_2SO_4$ 表面非均相化学反应及吸附系数

Table 2 Heterogeneous reactions and uptake coefficients on the $(NH_4)_2SO_4$ surface

	非均相化学反应	吸附系数
10	$HO_2 \rightarrow 0.5H_2O_2$	0.2(Jacob, 2000)
11	$N_2O_5 \rightarrow 2HNO_3$	0.02(Zhang and Carmichael, 1999)
12	$NO_2 \rightarrow 0.5HNO_3 + 0.5HONO$	1×10^{-4}(Jacob, 2000)
13	$NO_3 \rightarrow HNO_3$	1×10^{-3}(Jacob, 2000)
14	$SO_2 + NO_2 \rightarrow SO_4^{2-}$	公式（5）

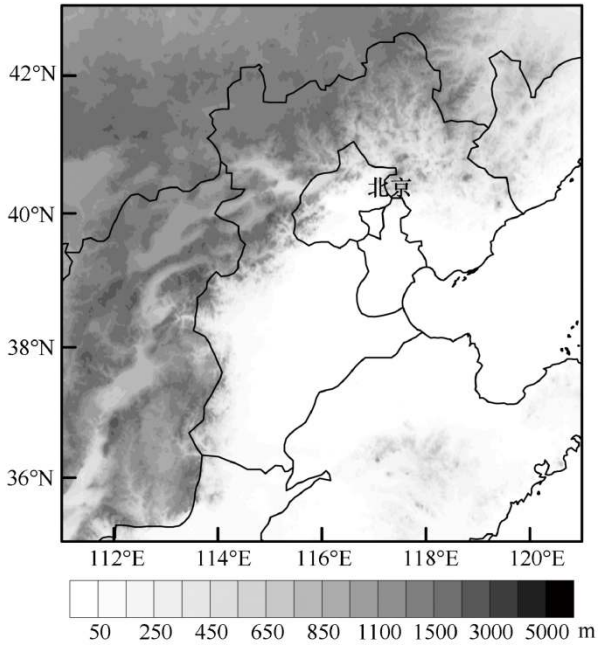

图 1 研究区域（华北地区）和地形

Fig. 1 Study domain of focus (Beijing–Tianjin–Hebei) with topography

[2018-05-10])，本文选取北京 6 个站点（4 个城区站和 2 个郊区站）平均值代表北京 PM10 浓度。在中国科学院大气物理研究所铁塔分部（39°58’N，116°22’E），PM2.5 逐时质量浓度采用 5030 型颗粒物同步混合监测仪（SHARP 5030 Monitor）在线测得；硫酸盐、硝酸盐、铵盐、OM、BC 的质量浓度由 R&P Partisol® 2025 型连续颗粒物采样器和 MiniVoL TAS 颗粒物采样器采样并在特定温度（20～23°C）和相对湿度（35%～45%）下平衡 24 h 后由电子天平对样品进行称重分析得到，其中 OM 和 BC 质量浓度采用 DRI-2100A 碳气溶胶分析仪根据 IMPROVE 热光反射法测得，硫酸盐和硝酸盐由离子色谱法分析得到（ICS-1500）。气溶胶化学组分的采样时间段为 2014 年 3 月 1～12 日，采样时间为每天的 07:00 至 19:00 和 19:00 至次日 7:00（Ma et al., 2017）。

3　结果与分析

3.1　排放源

表 3 给出了 2014 年 3 月京津冀地区主要污染物的月排放总量，3 月 1～15 日京津冀地区仍处在供暖期。VOC 排放量最大，为 150.1 Gg month^{-1}，BC 排放量最小，为 8.2 Gg month^{-1}。NO_x 排放量为 149.6 Gg month^{-1}，约为 NH_3 排放量的 6.4 倍，SO_2 排放量的 1.6 倍。一次有机碳气溶胶（OC）的排放量为 16.9 Gg month^{-1}，约为 BC 排放量的 2 倍。人为排放的一次细颗粒物（PPM2.5）排放量为 31.0 Gg month^{-1}，约为 OC 排放量的 2 倍。

表 3　2014 年 3 月京津冀地区主要大气成分月排放总量

Table 3　Emissions of major chemical components in the Beijing–Tianjin–Hebei region during Mar 2014　Gg month^{-1}

	月排放总量
SO_2	94.3
NO_x	149.6
NH_3	23.5
BC	8.2
OC	16.9
PPM2.5	31.0
VOC	150.1

3.2　模式验证

3.2.1　气象要素

图 2 及表 4 给出了 2014 年 3 月北京地面气象要素（2 m 气温、2 m 相对湿度、10 m 风速）3 h 模拟值与观测值的对比情况。模式较好地反映了上述气象要素随时间的变化特征。其中气温模拟效果最好，模拟与观测值的相关系数为 0.94，均一化平均偏差（NMB）为－6.2%，相对湿度、风速模拟值与观测值的相关系数分别为 0.78 和 0.52，NMB 分别为 5.7%、3.1%。

3.2.2　PM2.5、PM10 浓度

图 3 给出了 2014 年 3 月北京逐时 PM2.5 和 PM10 观测和模拟（基准试验 Exp，包含气溶胶表面非均相反应）的质量浓度。对比结果显示，模式能够较好地反映研究时段内 PM2.5、PM10 浓度随时间的变化趋势。其中，3 月 17 日为一次沙尘暴影响北京的污染过程，模式模拟的 PM10 浓度峰值和峰值时间（3 月 17 日 10:00，沙尘暴到达时间）与观测结果非常接近，峰值浓度分别为511.6 μg m^{-3} 和 506.5 μg m^{-3}。但是模式模拟与观测结果仍有一定偏差，如模拟的 17 日沙尘持续时间比观测略短，模式低估了 26～27 日霾期间的 PM2.5 浓度等。

表 5 给出了模式与观测对比的统计值。研究时段内模拟和观测 PM2.5 和 PM10 的相关系数分别为 0.75 和 0.74，均一化偏差分别为 2.4% 和－10.2%。上述偏差可能与下垫面类型、排放源强度、模式网格分辨率以及二次气溶胶形成机制的不确定性有

表 4　2014 年 3 月北京 2 m 气温、2 m 相对湿度、10 m 风速的模拟与观测对比的统计值

Table 4　Statistics of the model performance for 2-m air temperature, 2-m relative humidity, and 10-m wind speed in Beijing during Mar 2014

			统计值		
	观测平均值	模拟平均值	相关系数	平均偏差	均一化平均偏差
2 m气温	10.3°C	9.6°C	0.94	−0.63°C	−6.2%
2 m相对湿度	36.5%	38.6%	0.78	2.1%	5.7%
10 m风速	2.6 m/s	2.7 m/s	0.52	0.1 m/s	3.1%

关。总之，模式对 PM10 和 PM2.5 质量浓度有较好的模拟能力。

3.2.3 气溶胶组分浓度

图 4 给出了 3 月 1～12 日模式模拟（基准试验 Exp，包含气溶胶表面非均相反应）和观测的北京地面 12 h 平均 PM2.5 及其主要化学组分 [硫酸盐（SO_4^{2-}）、硝酸盐（NO_3^-）、铵盐（NH_4^+）、OM、BC] 质量浓度。结果显示模式可以合理地反映 PM2.5 及其各组分浓度随时间的变化趋势，特别是从清洁天到霾天浓度的变化，但模式对重霾期间（例如 2～3 日）的气溶胶组分浓度有所低估，这主要与二次气溶胶化学生成机制的不确定性有关。表 6 的统计结果显示 PM2.5、NH_4^+、SO_4^{2-}、NO_3^-、BC 和 OM 浓度的模拟值与观测值的相关系数分别为 0.79、0.82、0.72、0.85、0.77 和 0.77，均一化平均偏差分别为 1.9%、0.57%、−1.5%、−5.3%、0.5% 和−2.4%，以上统计说明模式总体上对 PM2.5 及其气溶胶组分有好的模拟能力。此外，表 6 还显示相较于 Exp1（不包含气溶胶表面非均相反应过程），考虑了气溶胶表面非均相反应后（Exp），模式明显改进了 PM2.5 和无机气溶胶组分浓度的模拟效果，与观测更接近。

由于吸附系数 γ 是影响非均相化学的重要参数而且存在较大的不确定性，因此，在 Exp 试验基

表 5 2014 年 3 月北京 PM2.5、PM10 质量浓度模拟（Exp）与观测对比的统计值

Table 5 Statistics of the model performance for PM2.5 and PM10 concentrations (Exp) in Beijing during Mar 2014

	观测平均值/μg m^{-3}	模拟平均值/μg m^{-3}	统计值		
			相关系数	平均偏差/μg m^{-3}	均一化平均偏差
PM2.5浓度	91.1	93.3	0.75	2.2	2.4%
PM10浓度	136.9	122.9	0.74	−13.9	−10.2%

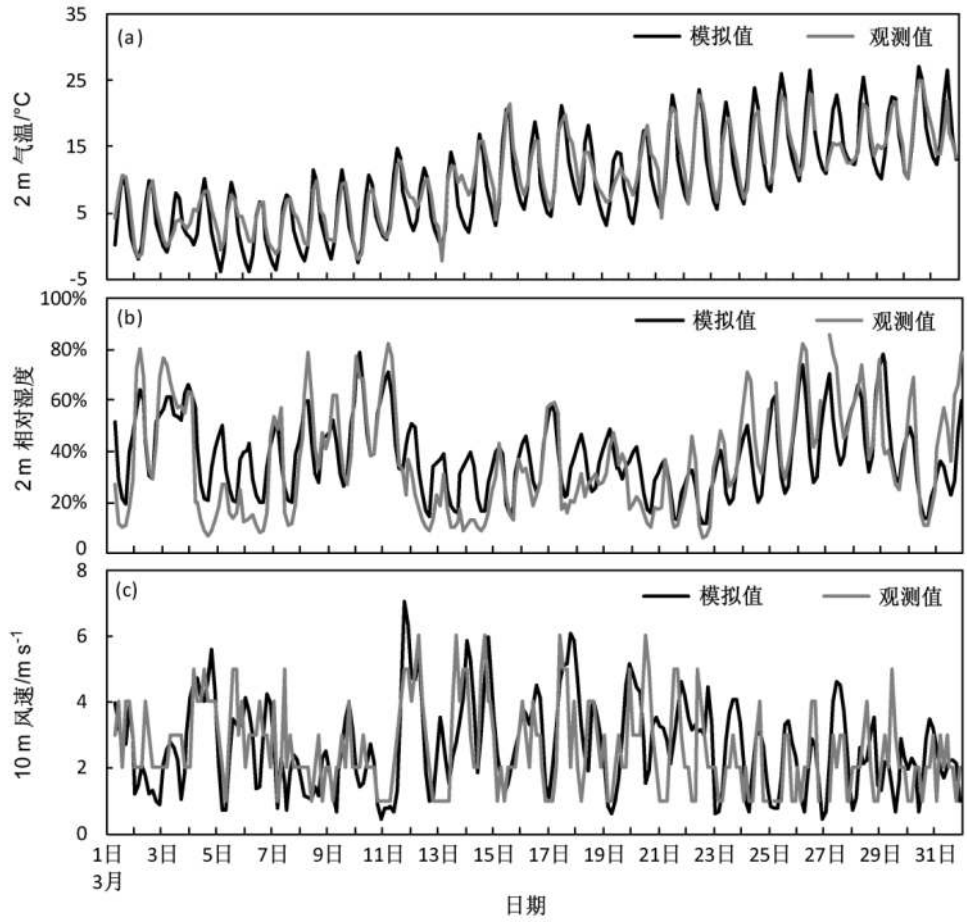

图 2 2014 年 3 月北京（a）2 m 气温、（b）2 m 相对湿度和（c）10 m 风速观测和模拟值

Fig. 2 Observed and simulated (a) 2-m air temperature, (b) 2-m relative humidity, and (c) 10-m wind speed in Beijing during Mar 2014

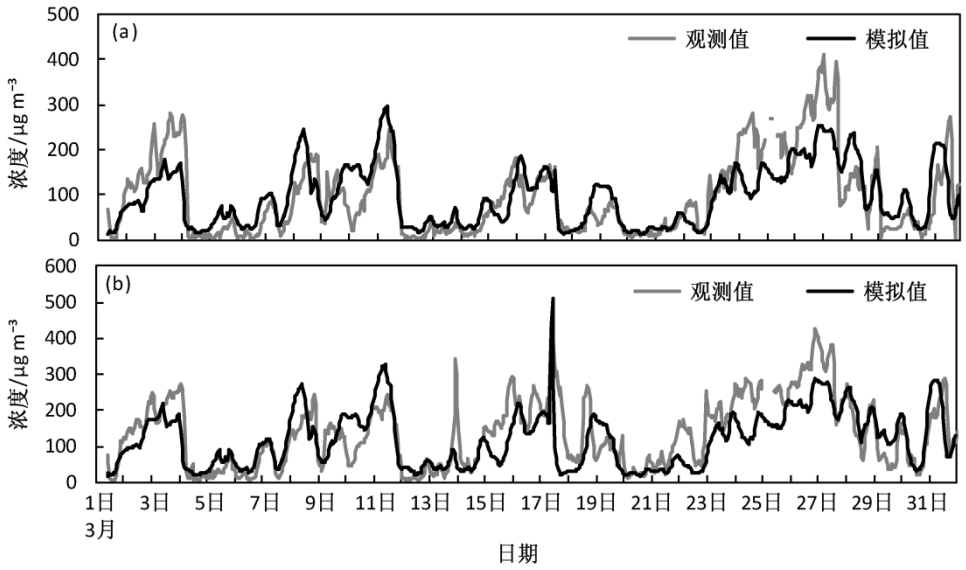

图 3　2014 年 3 月北京逐时（a）PM2.5、（b）PM10 质量浓度观测和模拟值（Exp）

Fig. 3　Observed and simulated hourly concentrations of (a) PM2.5 and (b) PM10 (Exp) in Beijing during Mar 2014

表 6　2014 年 3 月 1 ~ 12 日北京 PM2.5、SO_4^{2-}、NO_3^-、NH_4^+、BC、OM 12 h 平均浓度模拟与观测对比的统计值

Table 6　Statistics of the model performance for PM2.5, sulfate, nitrate, ammonium, OM, and BC concentrations in Beijing during 1−12 Mar 2014

			统计值		
	观测平均值/μg m^{-3}	Exp平均值（Exp1平均值）/μg m^{-3}	相关系数	平均编差/μg m^{-3}	均一化平均偏差
PM2.5浓度	96.5	98.3（87.8）	0.79	1.8	1.9%
SO_4^{2-}浓度	12.8	12.6（11.3）	0.72	–0.2	–1.5%
NO_3^-浓度	16.6	15.8（9.6）	0.85	–0.88	–5.3%
NH_4^+浓度	9.3	9.3（7.0）	0.82	0.05	0.57%
BC浓度	3.6	3.6（3.6）	0.77	0.02	0.5%
OM浓度	34.0	33.1（32.4）	0.77	–0.81	–2.4%

础上，针对比较重要的反应（11）、（12）和（14），通过敏感性试验研究了不同吸附系数 γ 对非均相反应生成硝酸盐和硫酸盐的影响。当反应（11）的 γ 取为 0.1 时（Jacob, 2000），硝酸盐浓度比 Exp 试验结果增加了 2.6 μg m^{-3}（均一化平均偏差为10.8%）；当反应（12）γ 取为1×10^{-3} 时（Jacob, 2000），硝酸盐浓度增加了 7.4 μg m^{-3}（均一化平均偏差为 39.2%）；当反应（14）的 γ_{low} 和 γ_{high} 根据 Li et al.（2018b）分别取为 1×10^{-6}、1×10^{-4} 时，硫酸盐浓度降低了 1.1 μg m^{-3}（均一化平均偏差为−10.2%）。上述试验反映了吸附系数 γ 不同取值对无机盐气溶胶的影响，但目前吸附系数 γ 取值变化范围很大，需要进一步开展实验室和外场观测实验研究。

3.3　沙尘期和霾期

3.3.1　天气形势及气象要素

图 5 给出了 2014 年 3 月 PM10 和 PM2.5 浓度观测值以及 2 m 相对湿度、10 m 风速观测值的时间序列。根据中国海洋大学所提供的韩国气象局地面天气图（http://222.195.136.24/forecast.html[2018-11-10]）可知，3 月 16 日 08:00 沙尘发生前期，蒙古国中部地区已有气旋存在并在其后侧形成较强的冷锋。在高空西北气流的作用下，蒙古气旋向东南方向移动，于 3 月 17 日 08:00 到达华北地区，此时北京位于该气旋的西南侧，受该系统影响，北京风向为偏北风，风速升高达到 6 m/s，相对湿度迅速下降至 20%（图 5b）。在强气流的作用下，源于戈壁地区的大量沙尘进入北京，PM10 浓度在 3 月 17 日 10:00 达到 506.5 μg m^{-3}，由于大风作用，以人为气溶胶为主的 PM2.5 浓度迅速下降至

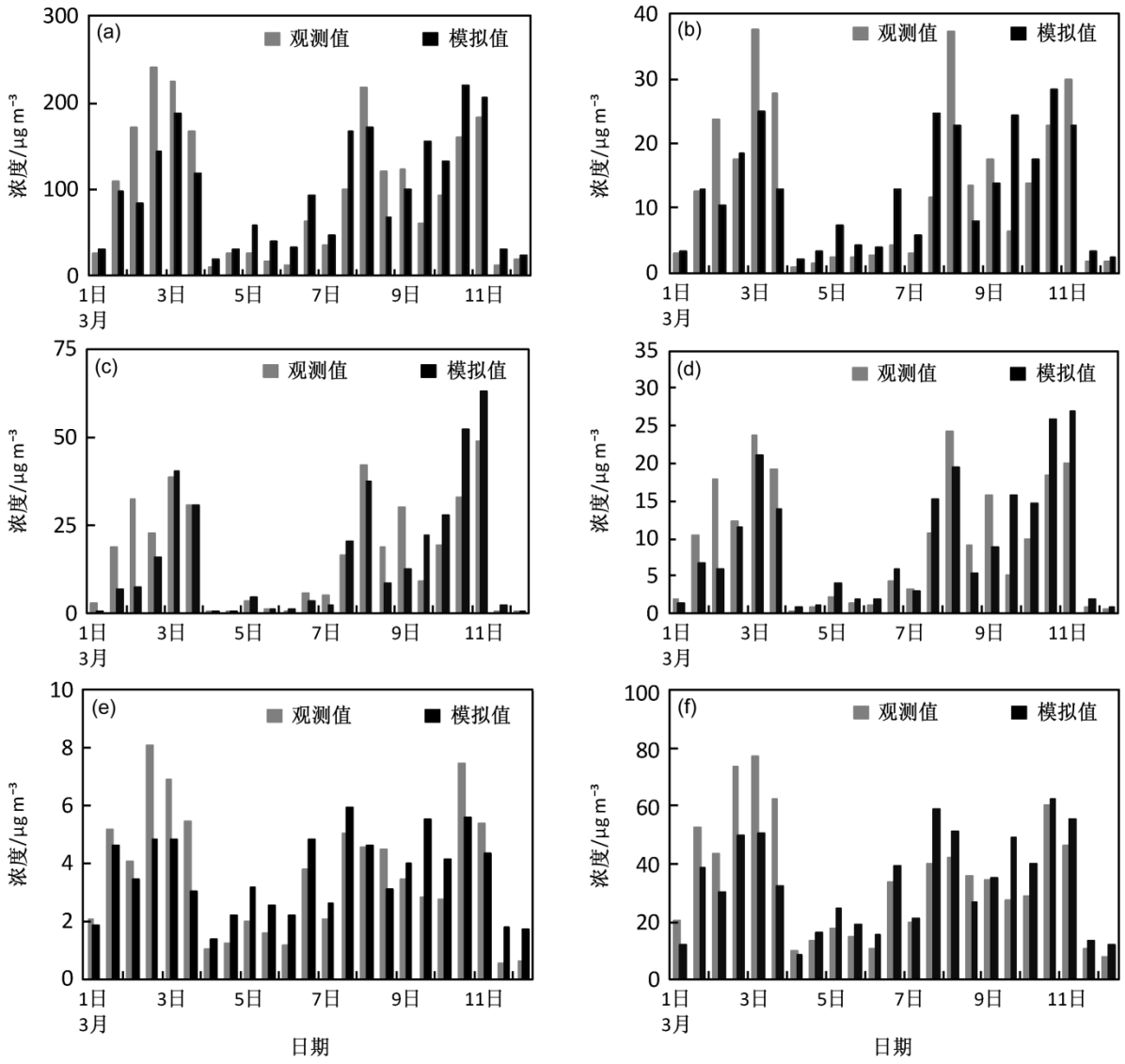

图 4　2014 年 3 月 1 ～12 日北京（a）PM2.5、（b）SO_4^{2-}、（c）NO_3^-、（d）NH_4^+、（e）BC 、（f）OM 12 h 平均浓度模拟值（Exp）与观测值对比

Fig. 4　Observed and simulated 12-h average concentrations of (a) PM2.5, (b) SO_4^{2-}, (c) NO_3^-, (d) NH_4^+, (e) BC, and (f) OM (Exp) in Beijing during 1−12 Mar 2014

42.5 μg m^{-3}（图 5a）。3 月 18 日 08:00，随着气旋向东北方向移出我国，此次沙尘过程结束，北京位于西伯利亚高压中心外围，风向为东北风。另外，相较于此次事件，北京在 3 月 29 日（图 5a）也发生了一次较弱的沙尘事件。

3 月 22 日 11:00 为霾发生前期，华北地区存在低压，此时北京位于该低压中心西侧，风向为偏北风。3 月 25 日 14:00，北京受均压场影响，等压线稀疏并无明显的气压梯度，大气状态较稳定，风向为西南风，风速较小，日均风速为 1.4 m/s，此时南部暖湿气流输送至北京地区使相对湿度增加，当日最大相对湿度达到 70%（图 5b）。较小的风速和较高的相对湿度不利于污染物的扩散，有利于气溶胶表面非均相反应生成二次气溶胶，进而加重了霾的污染，此时 PM2.5 的日均浓度为 262.4 μg m^{-3}。3 月 28 日 08:00，北京位于西伯利亚高压中心外围东南侧，较强的偏北风使霾过程结束。

3.3.2　PM 浓度及其化学组分

表 7 列出了北京沙尘和霾期间 PM2.5、PM10 中主要气溶胶组分的贡献率（百分比）。表中以 3 月 17 日和 29 日两次较强的沙尘过程代表沙尘时段，以 3 月 25～27 日的重霾期代表霾时段。表中

显示，沙尘期间，PM2.5 中沙尘所占比例最大（27%），其次为人为排放的一次颗粒物（PPM）和 OM，分别占 PM2.5 总浓度的 20.4% 和 18.5%。PM10 中最主要成分也是沙尘，对 PM10 的贡献率为 50.7%；而 PPM、OM 和 NO_3^-分别占 PM10 总浓度的 15.7%、10.9% 和 9.5%。沙尘期间，粗粒子（空气动力学直径在 2.5～10 μm）和细粒子（空气动力学直径<2.5 μm）在 PM10 中所占比例分别为 45.5% 和 54.5%。

霾期间（3 月 25～27 日），PM2.5 中 NO_3^-占比最大，为 25.6%；其次为 OM 和 PPM，分别占 PM2.5 质量浓度的 23.6% 和 20.4%，SO_4^{2-}的贡献率低于 NO_3^-，为 13.5%。PM10 中主要成分也为 NO_3^-，占PM10 总浓度的25.3%，其次为PPM 和OM，其贡献率分别为 23.8% 和 21.9%。霾期，粗、细粒子在 PM10 中所占比例分别为 14.4%、85.6%。

以上的对比分析表明，在沙尘期间，沙尘对 PM10 质量浓度的贡献占主导地位，对 PM2.5 的贡献与 OM 和 PPM 相当；霾期，NO_3^-和 OM 对 PM2.5 的贡献最大，而在 PM10 中 NO_3^-、PPM 和 OM 的贡献相当，沙尘在霾期间的贡献较小。总之，沙尘期间粗粒子明显增加，在 PM10 中所占比例与细粒子相当，而在霾期间，则细粒子占主导地位。

图 6 给出了北京沙尘期（3 月 16～17 日）、霾期（3 月 25～27 日）以及 3 月平均 PM2.5 和 PM10 质量浓度以及地面风场的空间分布。沙尘期间，PM2.5 的高值主要出现在华北地区（图 6a），浓度为 130～210 μg m^{-3}，虽然沙尘输送对北京 PM2.5 有一定贡献，但主要来源于人为排放和二次产生。图 6b 显示，沙尘期间 PM10 浓度高值位于蒙古南部和内蒙古西部，此次沙尘过程影响了我国内蒙古、宁夏、陕西、山西、河北等地。

霾期间（3 月 25～27 日），PM2.5（图 6c）、PM10（图 6d）浓度高值主要分布在华北地区、四

表 7　模式模拟沙尘（2014 年 3 月 17 日、29 日）和霾（25～27 日）期间 PM2.5、PM10 中主要成分的相对贡献（Exp）

Table 7　Simulated fractions of the major aerosol components in PM2.5 and PM10 mass concentrations (Exp) during the dust (17 Mar and 29 Mar) and haze (25–27 Mar 2014) episodes

		沙尘	SO_4^{2-}	NH_4^+	NO_3^-	BC	PPM	OM	细粒子	粗粒子
沙尘期	PM2.5	27.0%	11.8%	7.6%	11.0%	3.8%	20.4%	18.5%		
	PM10	50.7%	6.9%	4.1%	9.5%	2.3%	15.7%	10.9%	54.5%	45.5%
霾期	PM2.5	1.4%	13.5%	12.5%	25.6%	3.0%	20.4%	23.6%		
	PM10	3.5%	11.8%	10.7%	25.3%	2.9%	23.8%	21.9%	85.6%	14.4%

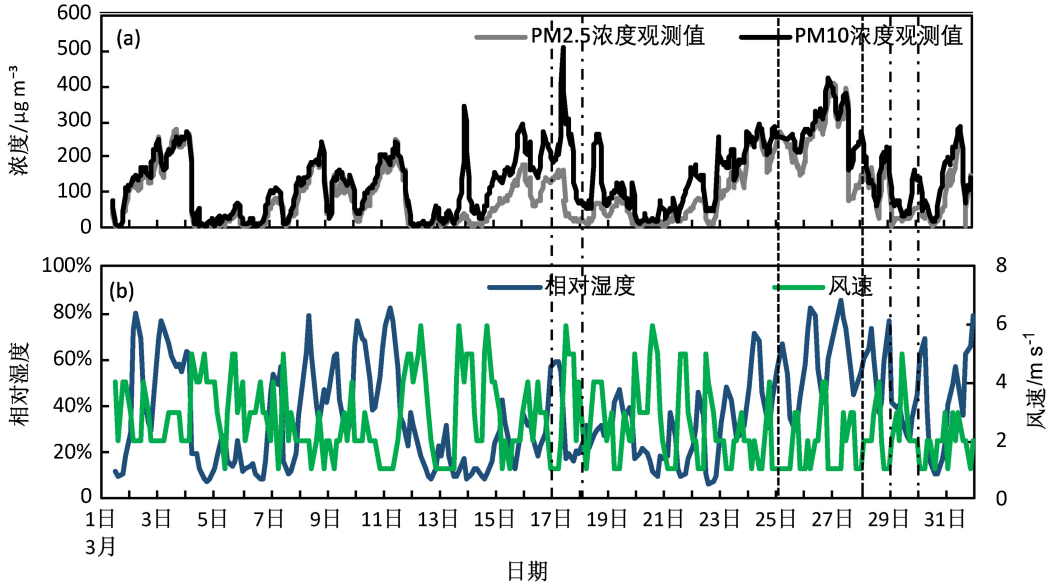

图 5　2014 年 3 月北京（a）PM2.5、PM10 浓度观测值和（b）2 m 相对湿度、10 m 风速观测值

Fig. 5　(a) Observed concentrations of PM2.5 and PM10 and (b) 2-m relative humidity and 10-m wind speed in Beijing during Mar 2014

川东部、重庆和内蒙古西部地区。北京霾天气发生时，内蒙古西部出现很强的沙尘天气，但由于华北地区处于偏南风控制下，沙尘并未影响到北京。华北地区 PM2.5、PM10 浓度近似，由细粒子主导，约为 200～250 μg m^{-3}。

2014 年 3 月中国月均 PM2.5 浓度高值主要集中在华北地区、长江中游、长三角地区、四川东部及重庆（图 6e）。其中华北地区月均 PM2.5 浓度约为 120～200 μg m^{-3}。3 月是沙尘天气频发的季节，新疆东部、甘肃北部、内蒙古西部等地区受沙

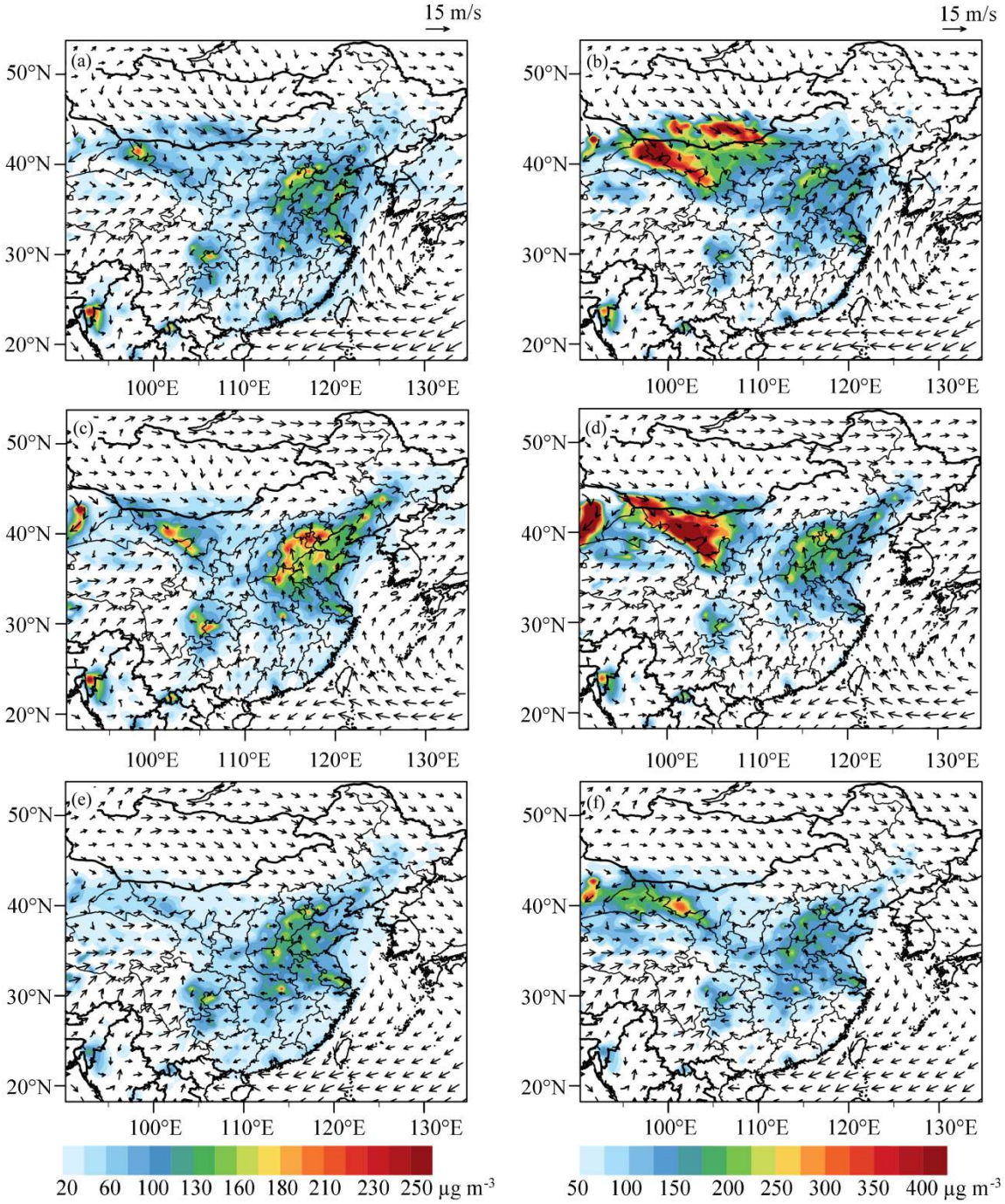

图 6 模式模拟的（a、b）沙尘期（2014 年 3 月 16～17 日），（c、d）霾期（25～27 日）和（e、f）月平均 PM2.5、PM10 质量浓度和地面风场（单位：m s^{-1}）空间分布

Fig. 6 Simulated spatial distributions of PM2.5 and PM10 concentrations and wind vector (units: m s^{-1}) averaged over the (a, b) dust episodes (16−17 Mar 2014), (c, d) haze episodes (25−27 Mar 2014), and (e, f) monthly concentrations of Mar 2014

尘影响，PM10 浓度高于中国东部，超过 300 μg m^{-3}，华北地区 PM10 浓度约为 150～250 μg m^{-3}（图 6f）。

3.3.3　非均相反应对大气化学的影响

为研究气溶胶非均相反应对大气化学成分的影响，本文设计了 4 组数值试验：基准试验（Exp，包含气溶胶表面非均相反应过程）、敏感试验 1（Exp1，不包含气溶胶表面非均相反应过程）、敏感试验 2（Exp2，只包括沙尘表面非均相反应）、敏感试验 3（Exp3，只包括硫酸铵表面非均相反应）。图 7 给出了 2014 年 3 月北京气溶胶表面非均相反应导致各物质（SO_2、NO_2、O_3、NH_4^+、SO_4^{2-}、NO_3^-）日均浓度的绝对变化（Exp－Exp1）和相对变化率 [（Exp－Exp1）/Exp1]。结果显示，考虑气溶胶表面非均相化学反应后，SO_2、NO_2、O_3 浓度下降，SO_4^{2-}、NO_3^-、NH_4^+浓度增加，其中 NO_2 和 NO_3^-浓度变化大于 SO_2 和 SO_4^{2-}浓度变化。在沙尘和霾期间，非均相化学反应导致的大气成分变化大于清洁天。需要说明的是，除了 3 月 17 日的沙尘暴期间（08:00 后）为沙尘气溶胶主导外，3 月 2～3 日、18～19 日和 28～29 日均为沙尘和霾共存时段，非均相反应在沙尘和人为气溶胶表面同时发生。

表 8 给出了 2014 年 3 月北京气溶胶非均相反应导致各物质（SO_2、NO_2、O_3、NH_4^+、SO_4^{2-}、NO_3^-）浓度的相对变化率 [（Exp－Exp1）/ Exp1]，为了区分不同气溶胶表面非均相反应的贡献，表中还分别给出了沙尘期间沙尘表面非均相反应的影响和霾期间 $(NH_4)_2SO_4$ 表面非均相反应的影响（括号中的数字）。表 7 显示，在沙尘期间（3 月 17 日、29 日），PM10 浓度中沙尘占 50.7%，$(NH_4)_2SO_4$ 浓度占 11.0%，此时以沙尘表面的非均相反应（1）－（9）为主；而在霾期间（25～27 日），PM10 浓度中沙尘占 3.5%，$(NH_4)_2SO_4$ 浓度占 22.5%，此时的非均相反应主要是发生于 $(NH_4)_2SO_4$ 表面的反应（10）－（14）。

沙尘期间，非均相反应使 SO_2 浓度减少了 4.3%，主要通过反应（3）和（14）消耗 SO_2 并生成 SO_4^{2-}，同时使 SO_4^{2-}浓度增加了 16.9%，由于沙尘浓度比 $(NH_4)_2SO_4$ 浓度大，因此沙尘表面反应（3）的贡献超过反应（14）。反应（8）、（12）和（14）消耗 NO_2 使 NO_2 的浓度减少了 7.5%，由于沙尘浓度高，所以反应（8）主导了 NO_2 浓度的降低，其单独贡献为－5.6%。沙尘期间，O_3 浓度减少了 6.6%，主要是在沙尘表面通过反应（4）损耗。另外，非均相反应导致的 NO_2 浓度降低也会影响 O_3 浓度（Tang et al., 2004）。反应（2）、（7）、（8）、（9）、（11）－（13）均影响 NO_3^-的生成，且反应（8）和（12）生成的 HONO 会光解生成 OH 自由基，OH 自由基浓度的增加又会促进 SO_4^{2-}和 NO_3^-的生成（Li et al., 2014），间接影响无机盐浓度；沙尘期间，NO_3^-浓度升高了 83.8%，其中沙尘表面的反应（2）、（7）－（9）的贡献约为 60%，大于 $(NH_4)_2SO_4$ 表面的反应（11）－（13）的贡献。由于非均相反应使大气中 SO_2 和 NO_2 浓度降低，进而导致 NH_3 与大气中 H_2SO_4 和 HNO_3 反应生成 NH_4^+的反应减弱，因此沙尘表面非均相反应导致大气中 NH_4^+的浓度降低（－5.8%），但是由于 $(NH_4)_2SO_4$ 表面非均相反应使 NH_4^+浓度的增加大于沙尘非均相反应导致的 NH_4^+浓度减小，因此总体上非均相反应使 NH_4^+浓度增加了 9.2%。

霾期间（3 月 25～27 日），反应（14）消耗 SO_2 并生成 SO_4^{2-}，使 SO_2 浓度减少了 3.2%，SO_4^{2-}浓度增加了 14.5%。非均相反应（8）、（12）和（14）使 NO_2 浓度变化了－7.9%，其中

表 8　模式模拟沙尘期（2014 年 3 月 17 日、19 日）、霾期（25～27 日）以及 2014 年 3 月期间非均相反应引起各物质浓度的变化率 [（Exp－Exp1）/Exp1]

Table 8　Simulated mean percentage changes in chemical species caused by heterogeneous reactions averaged over the dust episodes (17 Mar and19 Mar 2014), haze episodes (25−27 Mar 2014), and Mar 2014 in Beijing

	各物质浓度变化率					
	SO_2	NO_2	O_3	SO_4^{2-}	NH_4^-	NO_3^-
沙尘期	−4.3%（−2.9%）	−7.5%（−5.6%）	−6.6%（−6.1%）	16.9%（9.6%）	9.2%（−5.8%）	83.8%（59.3%）
霾期	−3.2%（−3.1%）	−7.9%（−6.4%）	−5.5%（−1.5%）	14.5%（13.8%）	20.6%（26.0%）	45.0%（32.6%）
2014年3月	−2.5%	−5.7%	−3.4%	11.7%	18.6%	58.5%

注：括号中数字为相应气溶胶表面非均相反应的影响。

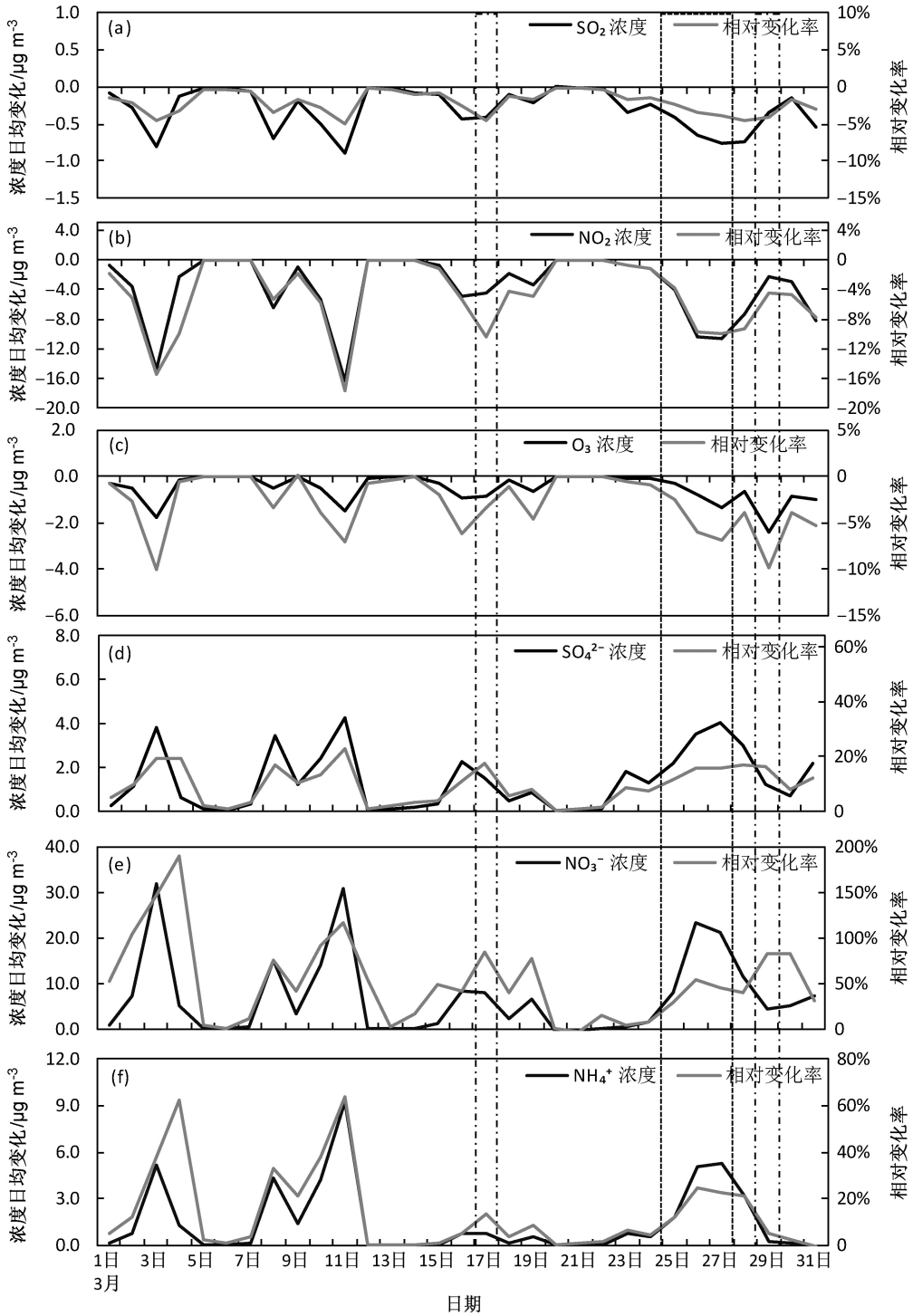

图 7 模式模拟 2014 年 3 月北京非均相反应导致各物质浓度日均变化量（Exp−Exp1）和相对变化率 [（Exp− Exp1）/ Exp1）]

Fig. 7 Simulated daily mean changes (Exp－Exp1) and percentage changes [(Exp－Exp1)/Exp1] in chemical components due to heterogeneous reactions in Beijing during Mar 2014

反应（12）和（14）贡献率为－6.4%；非均相反应使 NO_3^-和 NH_4^+浓度分别增加 45% 和 20.6%，其中 $(NH_4)_2SO_4$ 表面反应（11）－（13）起主要作用，贡献分别为 32.6% 和 26%，而沙尘表面非均相反应使 NH_4^+浓度减少，因此总非均相反应导致的 NH_4^+浓度变化减小。另外，反应（12）生成的 HONO 会光解生成 OH 自由基进而促进 SO_4^{2-}和 NO_3^-的生成。

对比发现，在沙尘和霾期间，非均相反应导致的 SO_2、NO_2、O_3 和 SO_4^{2-}浓度的相对变化相当，但沙尘期非均相反应导致 NO_3^-浓度的变化大于霾期，这主要是由于沙尘表面非均相反应（2）、（7）和（9）的作用。

总之，气溶胶表面的非均相反应可使大气中气体浓度降低，二次无机气溶胶浓度增加，是二次无机气溶胶形成的重要途径之一。非均相反应使 2014 年 3 月北京月均 SO_2，NO_2，O_3、SO_4^{2-}、NH_4^+ 和 NO_3^-浓度分别变化了−2.5%、−5.7%、−3.4%、11.7%、18.6% 和 58.5%。以往研究显示，沙尘期间，超过 20% 的 SO_4^{2-}和 70% 的 NO_3^-可由非均相化学反应生成（Tang et al., 2004; Wang et al., 2018），重霾期间，非均相化学反应可使 NO_3^-浓度增加 76%（Zheng et al., 2015）。本文的结果与上述工作的结果基本一致。

4 结论

本文利用区域空气质量模式 RAQMS 重点对 2014 年北京春季沙尘期（3 月 17 日、29 日）和霾期（3 月 25～27 日）气溶胶进行了模拟研究，主要结论如下：

（1）模式对 PM2.5、PM10 及其化学组分有较好的模拟能力，PM2.5、PM10 逐时浓度的模拟与观测值之间的相关系数分别为 0.75、0.74，气溶胶组分浓度的相关系数均大于 0.72，模式考虑了气溶胶表面非均相化学反应后明显提高了对气溶胶组分模拟的准确性。

（2）沙尘期间，沙尘对 PM10 浓度贡献占主导地位（50.7%），对 PM2.5 的贡献与 OM 和 PPM 相当；霾期间，NO_3^-（25.6%）和 OM（23.6%）对 PM2.5 的贡献最大，而在 PM10 中 NO_3^-、PPM 和 OM 的贡献相当，沙尘的贡献小。沙尘过程中粗粒子明显增加，在 PM10 中所占比例为 45.5%，与细粒子相当；霾期间，细粒子占主导地位，为 85.6%。

（3）非均相化学反应使大气中气体浓度降低，二次无机气溶胶浓度增加，使北京月均 SO_2、NO_2、O_3、SO_4^{2-}、NH_4^+和 NO_3^-浓度分别变化了−2.5%、−5.7%、−3.4%、11.7%、18.6% 和 58.5%。非均相化学反应使沙尘期间 SO_4^{2-}和 NO_3^-浓度分别增加了 16.9% 和 83.8%，使霾期间的 SO_4^{2-}和 NO_3^-浓度分别增加了 14.5% 和 45.0%，以上结果表明非均相反应是二次气溶胶形成的重要途径。

参考文献（References）

An J L, Ueda H, Wang Z F, et al. 2002. Simulations of monthly mean nitrate concentrations in precipitation over East Asia [J]. Atmos. Environ., 36(26): 4159−4171. doi:10.1016/S1352-2310(02)00412-0

Carmichael G R, Ueda H. 2008. MICS-Asia II: The model intercomparison study for Asia phase II [J]. Atmos. Environ., 42(15): 3465−3467. doi:10.1016/j.atmosenv.2007.10.003

Chan C K, Yao X H. 2008. Air pollution in mega cities in China [J]. Atmos. Environ., 42(1): 1−42. doi:10.1016/j.atmosenv.2007.09.003

Chang J S, Brost R A, Isaksen I S A, et al. 1987. A three-dimensional Eulerian acid deposition model: Physical concepts and formulation [J]. J. Geophys. Res.: Atmos., 92(D12): 14681−14700. doi:10.1029/JD092iD12p14681

Cheng Y F, Zheng G J, Wei C, et al. 2016. Reactive nitrogen chemistry in aerosol water as a source of sulfate during haze events in China [J]. Science Advances, 2(12): e1601530. doi:10.1126/sciadv.1601530

Chung S H, Seinfeld J H. 2002. Global distribution and climate forcing of carbonaceous aerosols [J]. J. Geophys. Res.: Atmos., 107(D19): 4407. doi:10.1029/2001JD001397

Donahue N M, Robinson A L, Stanier C O, et al. 2006. Coupled partitioning, dilution, and chemical aging of semivolatile organics [J]. Environ. Sci. Technol., 40(8): 2635−2643. doi:10.1021/es052297c

Forster P, Ramaswamy V, Artaxo P, et al. 2007. Changes in atmospheric constituents and in radiative forcing [M]//Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Solomon S, Qin D, Manning M, et al, Eds. Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA: Cambridge University Press: 129–234.

Gerber H E. 1985. Relative-humidity parameterization of the navy aerosol model (NAM) [R]. NRL Report 8956.

Gery M W, Whitten G Z, Killus J P, et al. 1989. A photochemical kinetics mechanism for urban and regional scale computer modeling [J]. J. Geophys. Res.: Atmos., 94(D10): 12925−12956. doi:10.1029/JD094iD10p12925

Han Z W, Ueda H, Sakurai T. 2006. Model study on acidifying wet deposition in East Asia during wintertime [J]. Atmos. Environ., 40(13): 2360−2373. doi:10.1016/j.atmosenv.2005.12.017

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.: Atmos., 109(D19): D19205. doi:10.1029/2004JD004920

Han Z, Sakurai T, Ueda H, et al. 2008. MICS-Asia II: Model intercomparison and evaluation of ozone and relevant species [J]. Atmos. Environ., 42(15): 3491−3509. doi:10.1016/j.atmosenv.2007.07.031

Han Z W, Xie Z X, Wang G H, et al. 2016. Modeling organic aerosols over east China using a volatility basis-set approach with aging mechanism in a regional air quality model [J]. Atmos. Environ., 124: 186−198. doi:10.1016/j.atmosenv.2015.05.045

Jacob D J. 2000. Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone [J]. Atmos. Environ., 34(12-14): 2131−2159. doi:10.1016/S1352-2310(99)00462-8

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(5): 433−441. doi:10.1016/j.partic.2010.03.018

Li J W, Han Z W. 2016. A modeling study of severe winter haze events in Beijing and its neighboring regions [J]. Atmos. Res., 170: 87−97. doi:10.1016/j.atmosres.2015.11.009

Li J W, Han Z W, Yao X H. 2018a. A modeling study of the influence of sea salt on Inorganic aerosol concentration, size distribution, and deposition in the western Pacific Ocean [J]. Atmos. Environ., 188: 157−173. doi:10.1016/j.atmosenv.2018.06.030

Li J, Chen X S, Wang Z F, et al. 2018b. Radiative and heterogeneous chemical effects of aerosols on ozone and inorganic aerosols over East Asia [J]. Science of the Total Environment, 622−623: 1327−1342. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.12.041

Li Y, An J L, Gultepe I. 2014. Effects of additional HONO sources on visibility over the North China Plain [J]. Adv. Atmos. Sci., 31(5): 1221−1232. doi:10.1007/s00376-014-4019-1

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.: Atmos., 108(D1): 4001. doi:10.1029/2001JD001260

Liao H, Seinfeld J H. 2005. Global impacts of gas-phase chemistry−aerosol interactions on direct radiative forcing by anthropogenic aerosols and ozone [J]. J. Geophys. Res.: Atmos., 110(D18): D18208. doi:10.1029/2005JD005907

Ma Q X, Wu Y F, Zhang D Z, et al. 2017. Roles of regional transport and heterogeneous reactions in the PM2.5 increase during winter haze episodes in Beijing [J]. Science of the Total Environment, 599−600: 246−253. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.04.193

McMurry P H, Friedlander S K. 1979. New particle formation in the presence of an aerosol [J]. Atmos. Environ., 13(12): 1635−1651. doi:10.1016/0004-6981(79)90322-6

Meng Z Y, Dabdub D, Seinfeld J H. 1998. Size-resolved and chemically resolved model of atmospheric aerosol dynamics [J]. J. Geophys. Res.: Atmos., 103(D3): 3419−3435. doi:10.1029/97JD02796

Nenes A, Pandis S N, Pilinis C. 1998. ISORROPIA: A new thermodynamic equilibrium model for multiphase multicomponent inorganic aerosols [J]. Aquatic Geochemistry, 4(1): 123−152. doi:10.1023/A:1009604003981

Pope III C A, Thun M J, Namboodiri M M, et al. 1995. Particulate air pollution as a predictor of mortality in a prospective study of U. S. adults [J]. American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine, 151(3): 669−674. doi:10.1164/ajrccm.151.3.7881654

Schwartz J, Dockery D W, Neas L M. 1996. Is daily mortality associated specifically with fine particles? [J]. Journal of the Air and Waste Management Association, 46(10): 927−939. doi:10.1080/10473289.1996.10467528

Sun J M, Zhang M Y, Liu T. 2001. Spatial and temporal characteristics of dust storms in China and its surrounding regions, 1960−1999: Relations to source area and climate [J]. J. Geophys. Res.: Atmos., 106(D10): 10325−10333. doi:10.1029/2000JD900665

Sun K, Liu X G, Gu J W, et al. 2015. Chemical characterization of size-resolved aerosols in four seasons and hazy days in the megacity Beijing of China [J]. Journal of Environmental Sciences, 32: 155−167. doi:10.1016/j.jes.2014.12.020

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.: Atmos., 109(D19): D19S21. doi:10.1029/2003JD003806

Vlasenko A, Sjogren S, Weingartner E, et al. 2006. Effect of humidity on nitric acid uptake to mineral dust aerosol particles [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 6(8): 2147−2160. doi:10.5194/acp-6-2147-2006

Walcek C J, Brost R A, Chang J S, et al. 1986. SO_2, sulfate and HNO_3 deposition velocities computed using regional landuse and meteorological data [J]. Atmos. Environ., 20(5): 949−964. doi:10.1016/0004-6981(86)90279-9

Wang Z, Pan X L, Uno I, et al. 2018. Importance of mineral dust and anthropogenic pollutants mixing during a long-lasting high PM event over East Asia [J]. Environmental Pollution, 234: 368−378. doi:10.1016/j.envpol.2017.11.068

Zhang Y, Carmichael G R. 1999. The role of mineral aerosol in tropospheric chemistry in East Asia—A model study [J]. J. Appl. Meteor., 38(3): 353−366. doi:10.1175/1520-0450(1999)038<0353:TROMAI>2.0.CO;2

Zhang R, Jing J, Tao J, et al. 2013. Chemical characterization and source apportionment of PM2.5 in Beijing: Seasonal perspective [J]. Atmos. Chem. Phys., 13(14): 7053−7074. doi:10.5194/acp-13-7053-2013

Zhao X J, Zhao P S, Xu J, et al. 2013. Analysis of a winter regional haze event and its formation mechanism in the North China Plain [J]. Atmospheric Chemistry and Physics Discussions, 13(1): 903−933. doi:10.5194/acpd-13-903-2013

Zheng B, Zhang Q, Zhang Y, et al. 2015. Heterogeneous chemistry: A mechanism missing in current models to explain secondary inorganic aerosol formation during the January 2013 haze episode in North China [J]. Atmos. Chem. Phys., 15(4): 2031−2049. doi:10.5194/acp-15-2031-2015