第 55 卷 第 12 期
2025 年 12 月
中国海洋大学学报
PERIODICAL OF OCEAN UNIVERSITY OF CHINA
55(12):026～035
Dec., 2025

应用单颗粒质谱解析香港沿海气溶胶中羟甲基磺酸盐的来源及季节变化*

韩荣荣[1], 吴冠儒[1], 张佑天[1], 王昕烁[1], 李　磊[2], 李　梅[2], 周　振[2], 郁建珍[3], 周　杨[1]**

(1. 中国海洋大学海洋与大气学院, 山东 青岛 266100; 2. 暨南大学质谱仪器与大气环境研究所, 广东 广州 510632; 3. 香港科技大学环境学部, 香港 999077)

摘　要： 羟甲基磺酸盐(Hydroxymethanesulfonate,HMS)是甲醛(HCHO)与二氧化硫(SO_2)在水相中反应生成的有机硫化合物。近些年研究发现,HMS广泛存在于气溶胶中,但中国的相关研究多聚焦于中国北方内陆地区,而沿海与内陆地区的大气环境条件差异显著,可能导致 HMS 的污染特征和形成机制存在独特性。本研究基于单颗粒气溶胶质谱仪(single particle aerosol mass spectrometry,SPAMS)对香港冬、春、夏三季的观测数据,结合后向轨迹模型,系统解析了 HMS 颗粒的来源及季节变化。结果显示,共识别出 9 类含 HMS 颗粒,其中与生物质燃烧相关的 HMS-K 颗粒占比最高,达到 82%,且在全年均占主导地位,包括 K_ECOC_S(47%)、K_S_N(25%)、K_N(5%)和 K_Na_N_S(5%);与工业排放相关的重金属颗粒物 Fe_rich(10%)和 Pb_rich(5%)在冬春季占比升高,而船舶排放的 V_rich 颗粒(1%)在夏季显著增加,这一分布特征与气团轨迹密切相关;此外,其他含 HMS 颗粒主要来自沙尘源(K_Ca_S_N,1%)和烟花爆竹燃放源(Al_K_S_N,1%),分别受大风天气和人类活动的影响,冬季占比突出。气团轨迹分析表明,高 HMS 污染事件主要与北方生物质燃烧传输相关,而低污染时期则以海洋源为主导。本研究揭示了南方沿海地区 HMS 的形成机制及污染特征,为区域大气硫循环的研究提供了科学依据和数据支撑。

关键词： 羟甲基磺酸盐(HMS); 单颗粒质谱; 沿海城市; 来源解析; 后向轨迹

中图法分类号： X131.1　　**文献标志码：** A　　**文章编号：** 1672-5174(2025)12-026-10

DOI： 10.16441/j.cnki.hdxb.20250042

引用格式： 韩荣荣, 吴冠儒, 张佑天, 等. 应用单颗粒质谱解析香港沿海气溶胶中羟甲基磺酸盐的来源及季节变化[J]. 中国海洋大学学报(自然科学版), 2025, 55(12): 26-35.

Han Rongrong, Wu Guanru, Zhang Youtian, et al. Source analysis and seasonal variations of hydroxymethylsulfonate in coastal Hong Kong aerosols: A single particle mass spectrometry perspective[J]. Periodical of Ocean University of China, 2025, 55(12): 26-35.

硫酸盐作为细颗粒物($PM_{2.5}$)污染的重要组分[1],引发了颗粒物污染、酸雨以及气候变化等各种环境问题,并危害人体健康[2-3]。硫酸盐是典型的散射型气溶胶,并且具有较强的吸湿性,在潮湿的环境中极易吸湿增长,促进颗粒物水含量的增加,从而促进液相反应/非均相反应的发生,进而加速颗粒物的二次生成,并造成空气质量的进一步恶化[4]。中国近年实施的大气污染治理措施已取得显著成效,$PM_{2.5}$、二氧化硫(SO_2)和硫酸盐浓度逐年下降[5-6],但硫酸盐在 $PM_{2.5}$ 中的占比变化呈现南北差异,在北方城市有所下降[6],香港却保持稳定[5]。鉴于很多颗粒物爆发性增长的事件模式模拟对硫酸盐有明显的低估[7],最近的研究提出了硫酸盐新的形成机制,如黑碳(black carbon,BC)参与的光化学氧化[8]、过渡金属离子如 Fe(II)和 Mn(II)的催化[9]以及气溶胶水中的 NO_2 反应途径[10]和硝酸铵吸收动力学机制[11]等。然而,由于相关反应速率和对气溶胶水 pH 值估计(大多数反应途径都依赖于 pH 值)的不确定[12-16],各路径对硫酸盐生成的相对贡献难以准确评估。因此,解决硫酸盐低估的问题仍具有挑战性和争议性。研究表明,大气气溶胶中广泛存在有机硫化合物(organosulfur compounds,OS)[17-19],OS 在之前的测量中可能被误认为是无机硫酸盐[20],从而导致观测偏差。因此,羟甲基磺酸盐(Hydroxymethanesulfonate,HMS)等 OS 也引发广泛关注[20]。

* 基金项目:国家自然科学基金项目(42475119);山东省自然科学基金项目(ZR2024MD016)资助

Supported by the National Natural Science Foundation of China(42475119); the Shandong Provincial Natural Science Foundation (ZR2024MD016)

收稿日期:2025-02-17; 修订日期:2025-03-23

作者简介:韩荣荣(2002－),女,硕士生,研究方向为单颗粒气溶胶。E-mail: hrr@stu.ouc.edu.cn

** 通信作者:周　杨,女,博士,教授,研究方向为气溶胶及其气候效应。E-mail: yangzhou@ouc.edu.cn

HMS 最初在云雾水中被发现[21]，它是通过甲醛(HCHO)与 SO_2 发生水相反应而生成的，可通过与 OH 自由基的反应而分解[22-26]。与 SO_2 不同，HMS 在液相中不能与 O_3 或 H_2O_2 迅速反应，早期研究一度认为其可能会减缓 SO_2 向硫酸盐的转化[27]。然而近些年研究发现，HMS 在传统的离子色谱(ion chromatography，IC)分析中同硫酸盐同时出峰，导致硫酸盐浓度被高估[20]。另一方面，最近的实验室模拟表明，颗粒相 HMS 可被气态 OH 自由基非均相氧化生成硫酸盐[28]；在颗粒液相水中，由于较强的离子浓度，HCHO 和 SO_2 的反应速率比以往研究认知的高 2～3 个数量级[29]。此外还有研究发现，HMS 能够同铁(Fe)形成络合物，可能会加速硫酸盐的生成[30]。因此 HMS 的存在究竟会促进还是抑制硫酸盐的生成是个值得探讨的问题，这一问题引起了科学界对 HMS 的进一步关注。

以往研究通过多种分析技术，在全球多区域检测到 HMS，检测手段包括毛细管电泳(capillary electrophoresis)[31]、IC[32]、傅里叶变换红外光谱(fourier-transform infrared)[33]、核磁共振光谱(proton NMR)[34]、各种质谱分析技术[32,35-38]，以及过渡金属锚定富勒烯纳米团簇(transition metal-anchored fullerene nanoclusters)[39]。北极油田区域雾事件中浓度最低(0.000 3～0.001 6 $\mu g/m^3$)[32]，阿拉斯加费尔班克斯地区 2020—2021 年冬季平均浓度分别为 0.29 和 0.34 $\mu g/m^3$[40]，新加坡达 0.50 $\mu g/m^3$[41]。欧美地区普遍低于 0.1 $\mu g/m^3$，德国 9 个站点平均 0.031 5 $\mu g/m^3$[31]，美国新墨西哥州夏季最高 0.006 5 $\mu g/m^3$，西雅图春季约 0.03 $\mu g/m^3$[42]。相比之下，中国北方冬季 HMS 污染呈现数量级升高。石家庄平均浓度达 2.5 $\mu g/m^3$[41]，北京地区尤为严重，2015—2016 年冬季平均浓度分别为 4 和 7 $\mu g/m^3$，对硫酸盐的贡献率分别为 9%和 19%[43]。模型模拟进一步证实，HMS 在全球范围内广泛存在，在中国尤为普遍[41,44]。

目前中国的相关研究多集中于北方内陆地区，沿海地区因海洋天然硫源的贡献、相对潮湿的气候特征、频繁出现的海雾现象以及较高的气溶胶酸度等，大气条件与内陆地区存在差异，HMS 污染特征和形成机制可能不同。香港作为典型沿海城市，受季风及跨境污染传输影响，其 HMS 污染特征尚不明确。本研究利用单颗粒气溶胶质谱仪(single particle aerosol mass spectrometry，SPAMS)对香港冬、春、夏三季的数据进行了深入分析，旨在从污染的化学来源和气团传输的角度探讨气溶胶中 HMS 季节变化和影响因素，研究结果将进一步理解沿海与内陆地区 HMS 污染水平和成因差异。

1　数据和方法

1.1 现场观测

本研究于 2013 年 1 月 8 日—8 月 20 日在香港科技大学的空气质量研究超级站点(air quality research supersite，AQRS，22°332′N，114°267′E)开展了近 8 个月的野外观测，对气溶胶、气态污染物和气象数据进行了测量。这一采样地点的高度为距离地面约 20 m，距离海平面约 65 m，距离海岸线约 30 m 的位置[45]。由于该地点位于沿海区域，并且处于珠江三角洲的下风向，因此其污染水平相对较低，主要受到上风向排放的影响。

通过使用单颗粒气溶胶质谱仪(SPAMS，广州禾信分析仪器有限公司)[46]，本研究共检测到 6 530 273 个具有正负离子谱的单颗粒，这些颗粒在本研究中被称为“Mass 颗粒”。$PM_{2.5}$ 质量浓度由 SHARP 5030 监测仪(Thermo Scientific Inc.，MA，USA)测量，气溶胶的可溶性组分(SO_4^{2-}、NO_3^-、NH_4^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}、Cl^- 和 Na^+)则使用在线全自动半连续测量气体组分及气溶胶监测系统(monitor for aerosols and gases，瑞士万通中国有限公司)进行了分析与检测，气态污染物 SO_2 的监测数据来自位于塔门的空气质量监测站(www.epd.gov.hk/epd/sc_chi/environmentinhk/air/data/air_data.html)。HCHO 数据来自开源的化学再分析产品[47]。与此同时，气象参数，包括温度、相对湿度以及能见度等数据也在 AQRS 站点进行了持续的测量，为综合分析提供了气象背景数据。本研究中所有测量数据的时间分辨率均为 1 h。

1.2 HMS 的识别和分类

本研究采用基于 MATLAB 平台的 YAADA 工具包[48]对颗粒物的粒径分布和质谱特征进行深度解析。针对含 HMS 颗粒的识别，设定 m/z-111 绝对峰面积大于 50 作为筛选条件，共检测到 76 515 个含 HMS 颗粒，占总 Mass 颗粒物的 1%。同时，采用了自适应共振理论神经网络算法(a neural network algorithm based on the adaptive resonance theory，Art-2a)，以将数据分组为具有相似质谱特征的颗粒类别(警戒因子 0.70，学习速率 0.05，最大迭代次数 20)。

1.3 后向轨迹分析

为进一步研究污染过程及其来源，本次研究使用了由美国国家海洋和大气管理局(National Oceanic and Atmospheric Administration)的空气资源实验室(Air Resources Laboratory，ARL)开发的拉格朗日模式单粒子轨迹模型(hybrid single-particle Lagrangian integrated trajectory model，HYSPLIT)进行污染来源的解析，通过计算后向轨迹得到指定受体点的气团来源和气团轨迹。轨迹模型采用了美国国家环境预报中心(National Centers for Environmental Prediction)再分析数据的全球资料同化系统(global data assimilation system)气象场资料，计算了观测期间每小时的

72 h后向气流轨迹,受体点高度选取300 m。

在轨迹聚类分析中,本研究基于气压、经度、纬度数据,使用统计软件(statistical package for the social sciences,SPSS v21),通过Ward最小方差法进行系统聚类,最终得出了7类主要传输路径(见图1(a)),分别为:长江三角洲(N1,15%)、蒙古高原(N2,1%)、黄海及东部沿海地区(N3,16%)、台湾岛以东海域(N4,22%)、局部地区(N5,21%)、南海(N6,20%)和中南半岛(N7,5%),各类轨迹的季节占比如图1(b)所示。在本研究中将时间段基于气象条件划分为冬季(1月8日—3月15日)、春季(3月16日—5月15日)和夏季(5月16日—8月20日)[49]。

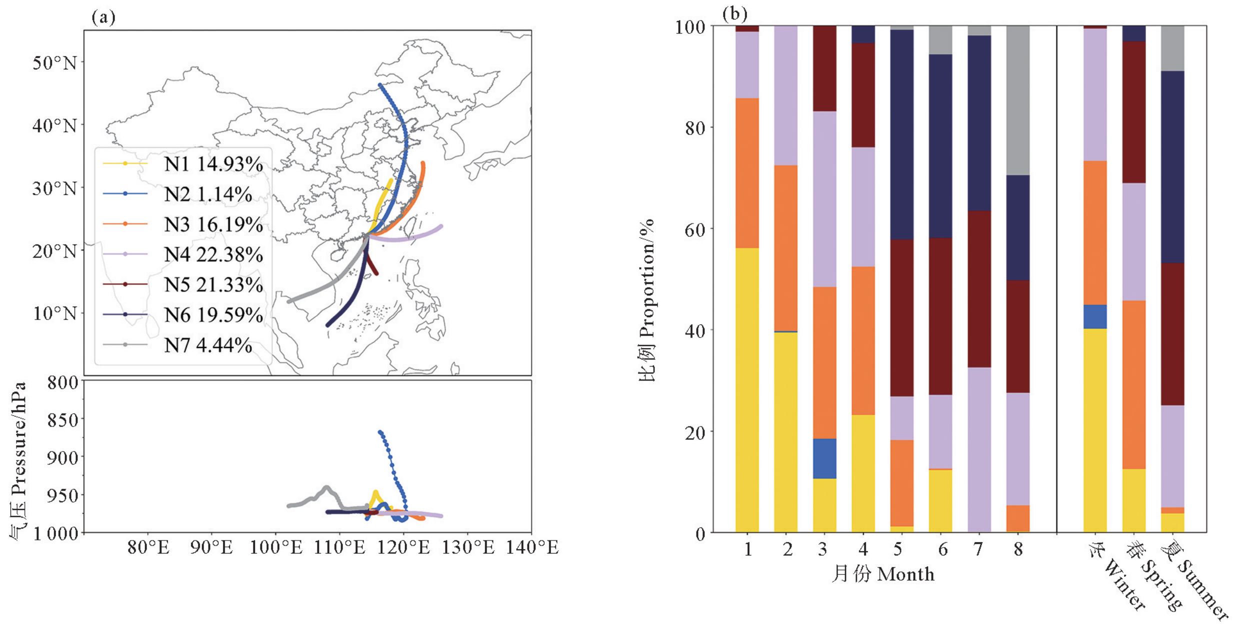


图1 聚类分析获取的7个不同类别的平均72 h后向气流轨迹及其季节变化

Fig. 1 Mean 72-hour backward trajectories and their seasonal variations for seven different categories obtained by cluster analysis

2 结果

2.1 含HMS颗粒的混合状态和来源

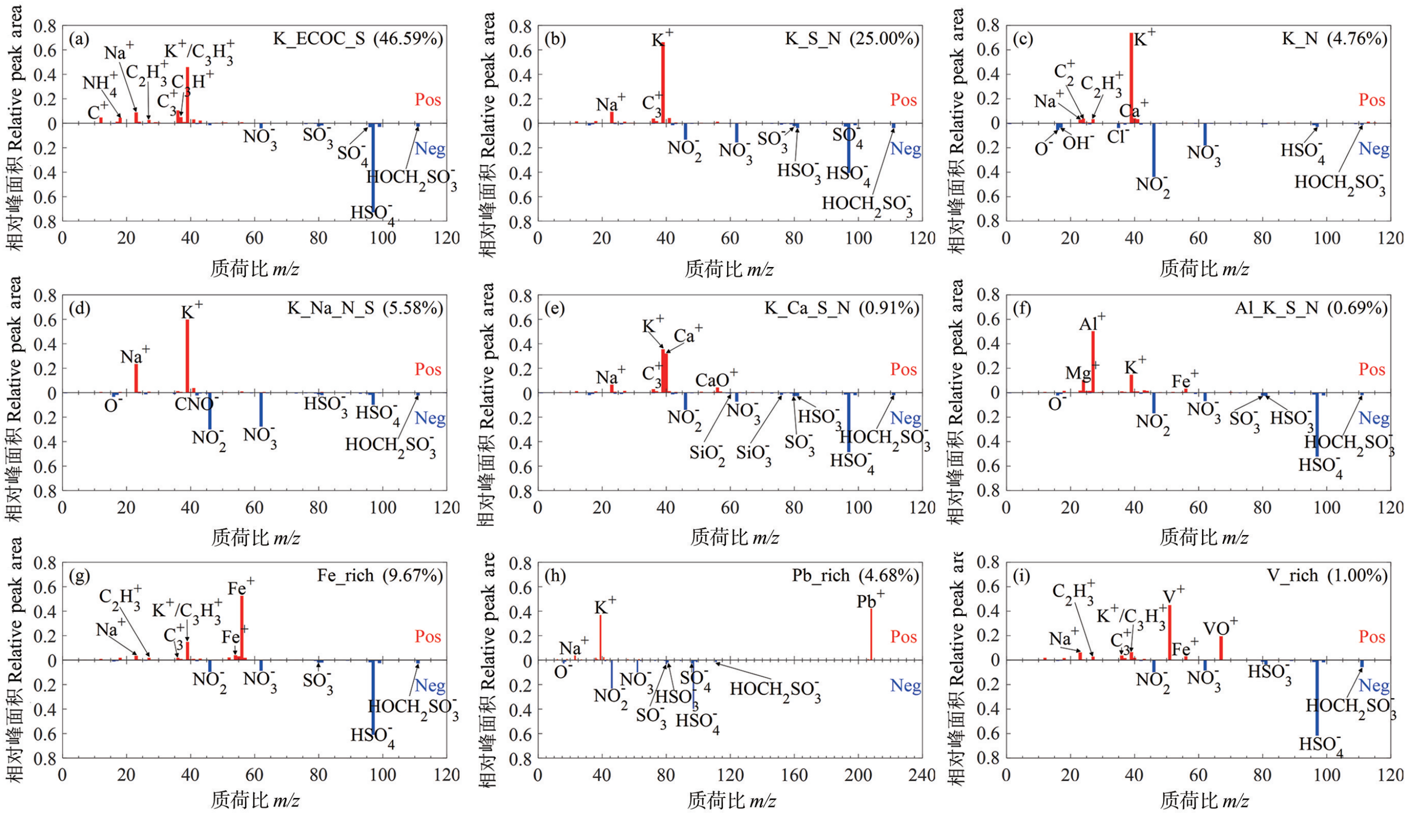
本研究共识别出76 515个含HMS颗粒,可细分为9种不同类型(见表1),其中,生物质燃烧相关颗粒(HMS-K)以82%的占比成为主导类型,包括K_ECOC_S(47%)、K_S_N(25%)、K_N(5%)和K_Na_N_S(5%)[50]。HMS-重金属相关颗粒,包括来自工业排放的Fe_rich(10%)和Pb_rich(5%)[51-52]以及船舶重油燃烧排放的V_rich(1%)[53-54]。此外,还有其他类型的含HMS颗粒,包括来自沙尘源的K_Ca_S_N(1%)[55]和烟花爆竹燃放相关的Al_K_S_N(1%)[56-57]。

表1 含HMS颗粒Art-2a分类结果

Table 1 Classification results of the HMS-containing particles by Art-2a

类别 Group	数量 Number	占比/% Proportion	特征峰 Marker	来源 Source
K_ECOC_S	34 908	47	39[K]$^+$, [C_n]$^+$, [C_nH_m]$^+$, 97[HSO_4]$^-$	生物质燃烧
K_S_N	18 732	25	39[K]$^+$, 97[HSO_4]$^-$, 62[NO_3]$^-$, 46[NO_2]$^-$	生物质燃烧
K_N	3 568	5	39[K]$^+$, 46[NO_2]$^-$, 62[NO_3]$^-$	生物质燃烧
K_Na_N_S	4 181	5	39[K]$^+$, 23[Na]$^+$, 46[NO_2]$^-$, 62[NO_3]$^-$, 97[HSO_4]$^-$	生物质燃烧
K_Ca_S_N	681	1	39[K]$^+$, 40[Ca]$^+$, 97[HSO_4]$^-$, 46[NO_2]$^-$, 62[NO_3]$^-$	沙尘
Al_K_S_N	518	1	27[Al]$^+$, 39[K]$^+$, 97[HSO_4]$^-$, 46[NO_2]$^-$, 62[NO_3]$^-$	烟花爆竹燃放
Fe_rich	7 243	10	56[Fe]$^+$, 39[K]$^+$	工业排放
Pb_rich	3 507	5	208[Pb]$^+$, 39[K]$^+$	工业排放
V_rich	750	1	51[V]$^+$, 67[VO]$^+$	船舶重油燃烧排放

图 2 展示了 9 类颗粒物的平均质谱图，其小时浓度的月变化如图 3 所示。从图 2(a)—2(d)可以发现，K_ECOC_S、K_S_N、K_N 和 K_Na_N_S 颗粒物的平均质谱图均呈现显著的 39[K]$^+$ 生物质燃烧的特征峰，且其小时个数在 1—8 月呈持续下降趋势(见图 3)，这与生物质燃烧活动的季节性特征高度吻合。其中 K_ECOC_S 同时检测到 12n[Cn]$^+$、27[C_2H_3]$^+$、37[C_3H]$^+$ 和 39[C_3H_3]$^+$ 等 EC 和 OC 特征碎片，而 K_Na_N_S 中 23[Na]$^+$ 的强信号则表明可能存在生物质燃烧与海盐的混合现象。4 类颗粒在负质谱中的差异可能反映了不同的污染过程或大气老化环境：K_ECOC_S 以硫酸盐(97[HSO_4]$^-$)为主；K_S_N 的负质谱则同时包含硫酸盐(97[HSO_4]$^-$)和硝酸盐(46[NO_2]$^-$，62[NO_3]$^-$)；K_N 以硝酸盐为主；K_Na_N_S 呈现硝酸盐与硫酸盐复合特征。



(括号中展示的是各类颗粒在含 HMS 颗粒中的个数占比。The proportion of the particle to total number of HMS-containing particles is shown in parentheses. (a) K_ECOC_S,(b) K_S_N,(c) K_N,(d) K_Na_N_S,(e) K_Ca_S_N,(f) Al_K_S_N,(g) Fe_rich,(h) Pb_rich 和 (i) V_rich.)

图 2　利用 Art-a 分析方法获取的 9 类含 HMS 颗粒物的平均质谱图

Fig. 2　Average single particle mass spectra of nine types of HMS-containing particles obtained by using Art-2a analysis method

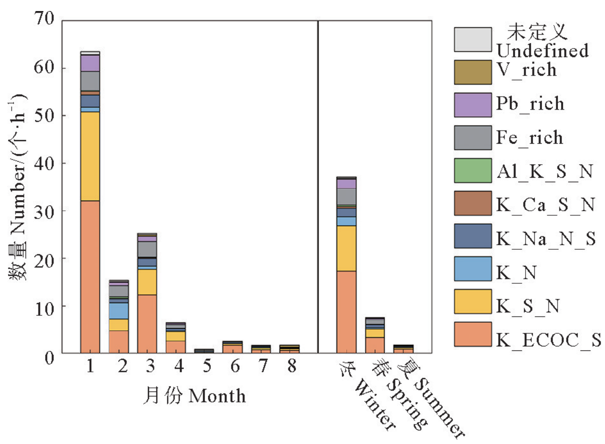


图 3　9 类含 HMS 颗粒物小时个数浓度的平均月份和季节变化

Fig. 3　Monthly and seasonal variations in the hourly number of nine types of HMS containing particles

对 K_Ca_S_N 颗粒的质谱特征分析显示(见图 2(e))，其正质谱中，39[K]$^+$ 和地壳元素 40[Ca]$^+$、56[CaO]$^+$ 信号显著，负离子质谱中除硫酸盐(97[HSO_4]$^-$)和硝酸盐(46[NO_2]$^-$、62[NO_3]$^-$)外，还检测到 60[SiO_2]$^-$ 和 72[SiO_3]$^-$ 等硅酸盐特征峰。该类颗粒物丰度在 1—2 月大风频发时段呈现显著峰值(见图 3(a))，鉴于观测期间无典型沙尘天气记录，结合其元素特征推测其可能来源于局地扬尘[55]。Al_K_S_N 颗粒的质谱特征(见图 2)表现出 27[Al]$^+$、39[K]$^+$、24[Mg]$^+$ 及硫酸盐(97[HSO_4]$^-$)和硝酸盐(46[NO_2]$^-$，62[NO_3]$^-$)信号峰。该类颗粒物在春节(2 月 10 日)前后呈现爆发式增长(见图 3)，证实了节日烟花燃放活动对其贡献的主导作用[57-58]。

HMS-重金属相关颗粒(Fe_rich、Pb_rich、V_rich)的正质谱分别以各自的金属离子(56[Fe]$^+$、208[Pb]$^+$和 51[V]$^+$)信号为主(见图 2(g)—2(i))。Fe_rich 和 Pb_ rich 颗粒物的质谱图伴随较丰富的硫酸盐(97[HSO_4]$^-$)和硝酸盐(46[NO_2]$^-$、62[NO_3]$^-$)信号,二者在 1—4 月份的高丰度与陆地工业污染物的传输过程相符[51-52],较高的硫酸盐和硝酸盐信号也表明可能是经历了大气的老化过程。相较之下,V_rich 的 51[V]$^+$特征及其 7、8 月份浓度峰值(见图 3),与夏季风增强导致的船舶排放输送加强直接相关[53-54]。

2.2 含 HMS 颗粒来源的季节变化

本研究冬、春、夏三季的观测结果显示,含 HMS 颗粒占总 Mass 颗粒数的 1%,显著低于北京冬季雾霾期间观测的约 10%的污染水平[7,43]。值得注意的是,尽管整体占比偏低,研究期间仍观测到单小时最高占比达 18%的高污染事件,表明存在高强度污染过程。香港冬季 SO_2 与 HCHO 体积混合比分别为(2.97 ± 1.73)$\times10^{-9}$ 和(2.14 ± 1.05)$\times10^{-9}$ $\mu g/m^3$,整体低于北京冬季。北京冬季 SO_2 在清洁期、污染期及重污染期分别达到 4×10^{-9}、9×10^{-9} 和 1.2×10^{-8} $\mu g/m^3$,而 HCHO 浓度分别为 4×10^{-9}、1.4×10^{-8} 和 2×10^{-8} $\mu g/m^3$[43,59]。前体物浓度偏低可能是本研究 HMS 整体丰度较低的主因,但较高的 HMS 丰度事件在不同季节均被观测到,值得深入探讨与研究。

如图 4(a)所示,生物质燃烧相关颗粒(K_ECOC_S、K_S_N、K_N 和 K_Na_N_S)占据主导地位,其平均占比高达 82%。其中与生物质燃烧相关的硫酸盐颗粒物(K_ECOC_S)占比 47%,显著高于其他几类;而硝酸盐颗粒物(K_S_N 和 K_N)的季节特征显著,在冬春季的贡献分别为 31%和 28%,而夏季降至 20%。这一变化与硫酸盐和硝酸盐的季节变化变化趋势一致(见图 4(b))。以往的研究表明,香港的生物质燃烧主要来自区域输送,东南亚影响最大,东北亚和非洲也有贡献[60]。硝酸盐颗粒物的季节变化与夏季的高温有关,硝酸盐颗粒物在高温下容易以 HNO_3 的形式挥发,导致其颗粒相浓度下降[61-62]。

工业排放源颗粒物(Fe_rich 和 Pb_rich)在冬、春季占比分别为 14%和 16%,显著高于夏季(7%)(见图 4(a))。气团轨迹分析揭示其与内陆传输的关联性:冬春季长江三角洲(N1)气团占比分别达 40%和 13%,而夏季降至 4%(见图 1)。Fe_rich 的显著富集可能与 Fe 和有机物络合增强 HMS 稳定性有关[30]。

船舶重油燃烧排放的 V_rich 则呈现相反趋势,其夏季占比(8%)较冬、春季(0%、2%)提升超过 4 倍(见图 4(a)),与夏季海风增强导致的船舶排放输送加强直接相关[53-54]。值得注意的是,5 月 $PM_{2.5}$ 质量浓度虽与夏季相当(见图 4(b)),但含 HMS 颗粒数显著偏低,而 V_rich 占比却异常升高(见图 4(a))。结合该月中国南海海洋气团(N6)占比达 20%(见图 1(a))及 K_Na_N_S 颗粒同步增加的特征,推测海洋源输入可能通过气团混合改变颗粒物组成。

沙尘源 K_Ca_S_N 颗粒冬季占比最高(1%)(见图 4(a)),与多风天气驱动的局地扬尘过程密切相关[55]。烟花爆竹排放相关的 Al_K_S_N 颗粒物在 2 月占比最高(3%,见图 4(a)),这与春节前后的燃放活动密切相关[56-57]。

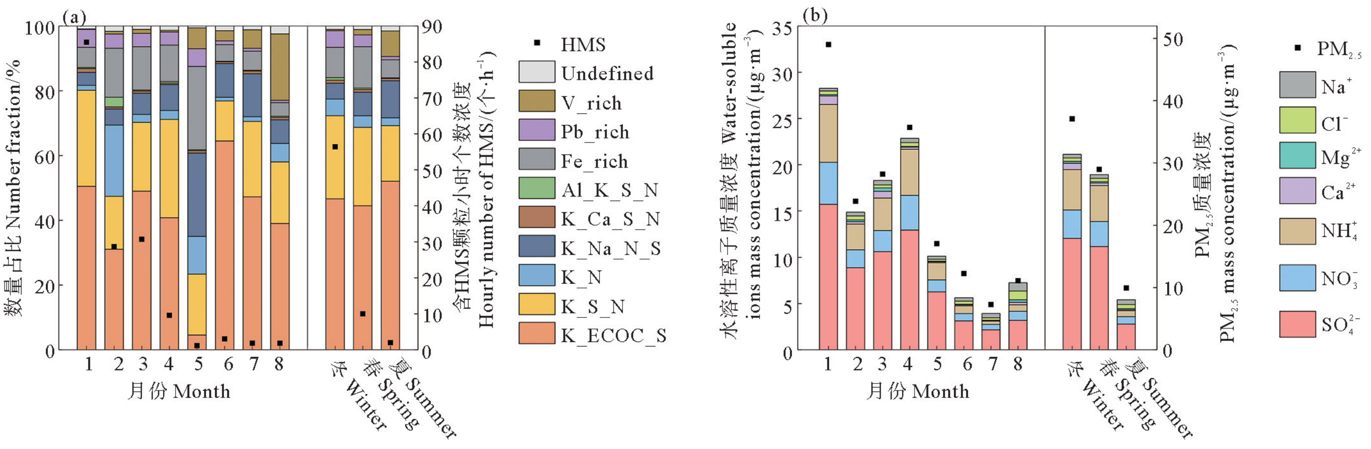


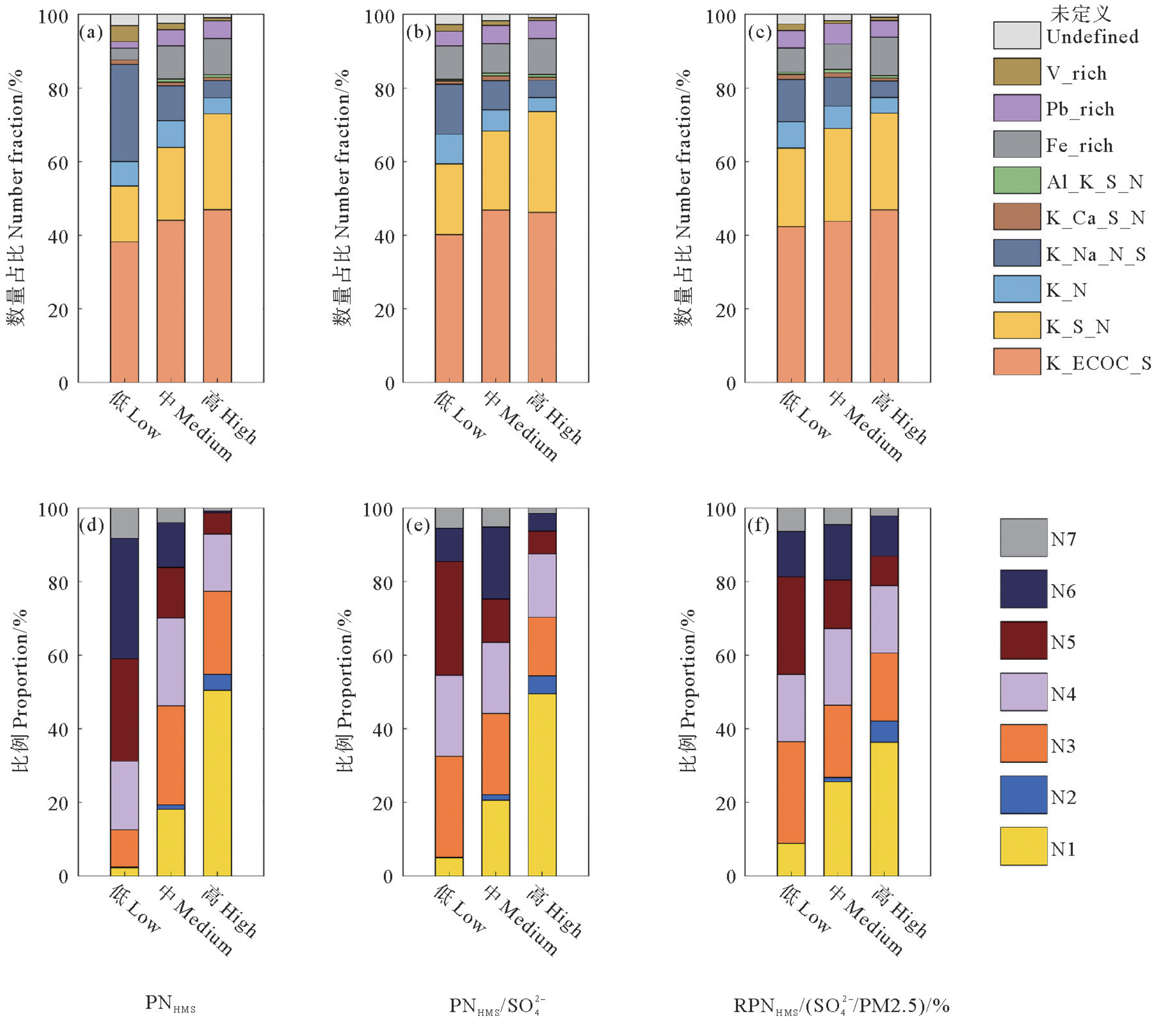
图 4 (a)9 类含 HMS 颗粒物的数量占比和含 HMS 颗粒物小时个数浓度的平均月份和季节变化及(b)$PM_{2.5}$ 及其水溶性离子(SO_4^{2-}、NO_3^-、NH_4^+、Ca_2^+、Mg^{2+}、Cl^- 和 Na^+)质量浓度的平均月份和季节变化

Fig. 4 (a) Monthly and seasonal variations in the number fraction of nine types of HMS-containing particles, the average hourly number of HMS-containing particles and (b) monthly and seasonal variations in mass concentrations of $PM_{2.5}$ and its water-soluble ions (SO_4^{2-}, NO_3^-, NH_4^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Cl^-, and Na^+)

2.3 HMS 污染水平的影响因素

尽管 HMS 的平均丰度相较于北京地区较低,我们在研究中依然发现了一些丰度相对较高的事件。由于本研究未对 HMS 的质量浓度进行膜样品定量分析,我

们通过分析含 HMS 颗粒数(PN_{HMS})、含 HMS 颗粒数与硫酸盐质量浓度的比值(PN_{HMS}/SO_4^{2-})以及含 HMS 颗粒相对个数与硫酸盐在 $PM_{2.5}$ 中的质量分数之比($RPN_{HMS}/(SO_4^{2-}/PM_{2.5})$)来评估 HMS 污染水平，从而探讨不同 HMS 污染水平下 HMS 颗粒的化学组成变化及传输来源。基于每种评估参数的 25%和 75%分位数将 HMS 的污染水平划分为低、中、高三级。如图 5(a)—5(c)所示，无论采用何种污染评估指标，随着污染程度加剧，生物质燃烧源(K_ECOC_S、K_S_N 和 K_N)对 HMS 的贡献呈显著阶梯式增长，突显该排放源在 HMS 污染形成中的主导作用。与此同时，与海洋源有关的海盐与生物质燃烧混合源(K_Na_N_S)及船舶重油燃烧排放源(V_rich)的贡献占比呈现下降趋势，表明在污染加剧的情况下，海洋气溶胶传输对 HMS 污染的贡献相对减小。



(基于 PN_{HMS}、PN_{HMS}/SO_4^{2-}、$RPN_{HMS}/(SO_4^{2-}/PM_{2.5})$指标的不同 HMS 污染水平下颗粒物来源贡献((a)—(c))和气团轨迹聚类分析((d)—(f))。污染阈值通过 25%和 75%分位数界定。Panels show ((a)—(c)) particle source contributions and ((d)—(f)) air mass trajectory cluster frequencies under varying pollution levels defined by PN_{HMS}, PN_{HMS}/SO_4^{2-}, $RPN_{HMS}/(SO_4^{2-}/PM_{2.5})$. Pollution thresholds were determined using 25th and 75th percentile values.)

图 5　不同 HMS 污染水平下颗粒来源和气团轨迹聚类特征

Fig. 5　Sources apportionment and air mass trajectories clustering across different HMS pollution levels

气团轨迹分析揭示了显著的时空差异特征(见图 1(b))。整个观测期间海洋性气团(N3＋N4＋N6)占比达 58%，显著高于大陆性气团(N1＋N2＋N7＝21%)和局地气团(N5＝21%)。值得注意的是，受季风的影响，大陆性气团在冬季占比高达 45%，其中长江三角洲(N1)贡献为 40%，1 月份更高达 56%，而春夏季大陆性气团占比显著下降至约 12%；从冬季到春夏季，海洋性气团占比从大约 55%上升至约 60%左右，局地气团贡献由 1%显著提升至 28%。

进一步分析传输路径对污染水平的影响(见图 5(d)—5(f))，发现随着 HMS 污染程度不断加深，北方气团来源(N1、N2)的占比显著增加，而南方气团来源(N5、N7)则显著减少。不同气团传输路径对 HMS 污染水平的影响呈现显著差异。大陆性气团传输路径

(长江三角洲 N1、蒙古高原 N2、中南半岛 N7)的 RPN-HMS/(SO_4^{2-}/$PM_{2.5}$)平均比值分别为 4%、10%和 2%,整体显著高于海洋性气团。其中,蒙古高原气团(N2)的比值高达 10%。相比之下,海洋性气团传输路径的黄海及东部沿海地区(N3)、台湾岛以东海域(N4)以及南海(N6)的比值分别为 3%、3%和 3%。而在局地气团(N5)的影响下该比值进一步降至 2%。这种差异表明,北方生物质燃烧排放是 HMS 污染加剧的主要因素,而南方海洋源则可能由于较少的相关污染源及气团稀释作用缓解污染。

将 RPN_{HMS}/(SO_4^{2-}/$PM_{2.5}$)参数作为评估 HMS 对含硫颗粒物相对贡献的参数,与北京地区进行比较。北京冬季严重雾霾期间 $PM_{2.5}$ 质量浓度为 224 $\mu g \cdot m^{-3}$,其中硫酸盐质量浓度约为 45 $\mu g \cdot m^{-3}$,HMS 质量浓度为 4 $\mu g \cdot m^{-3}$,含 HMS 相对颗粒物个数浓度约为 9%[43],该种条件下 RPN_{HMS}/((SO_4^{2-}/$PM_{2.5}$)约为 45%。本研究高 HMS 污染的标准设定为 75%分位数,此时 RPN_{HMS}/(SO_4^{2-}/$PM_{2.5}$)比值仅为 4%(见图 6),远低于该比值。本研究中 MARGA 测量的硫酸盐质量浓度实际为 HMS 与硫酸盐的总和,倘若按照同样的加和计算方法,北京雾霾期间的比值约为 42%,仍然远高于本研究。高 HMS 污染期间含硫的生物质燃烧源(K_ECOC_S、K_S_N)的占比(73%)明显高于中低污染水平时(69%、64%),此时北方源(N1、N2)的贡献(42%)显著高于中低污染水平时(27%、0%),表明高 HMS 污染时期主要是受到北方生物质燃烧的显著影响所导致的。一次典型个例(3 月 14 日 7:00—16:00)中含 HMS 颗粒相对个数达峰值 18%,此时 RPN_{HMS}/(SO_4^{2-}/$PM_{2.5}$)为 44%。进一步分析发现生物质燃烧源(K_ECOC_S、K_S_N、K_N)的占比高达 81%,气团传输路径为中距离经长三角、珠三角地区输送(N1)。这期间气态前体物 SO_2 和 HCHO 的体积混合比分别为 3.75×10^{-9} 和 5.16×10^{-9} $\mu g \cdot m^{-3}$,其中 SO_2 略低于本研究的平均水平(4.04×10^{-9} $\mu g \cdot m^{-3}$),而 HCHO 显著高于平均水平(2.16×10^{-9} $\mu g \cdot m^{-3}$),但仍然远低于北京冬季严重雾霾期间的水平(约 1.2×10^{-8} 和 2.0×10^{-8} $\mu g \cdot m^{-3}$)[43]。该污染个例中相对较高的 HCHO 浓度表明高前体物对沿海 HMS 生成的关键作用。

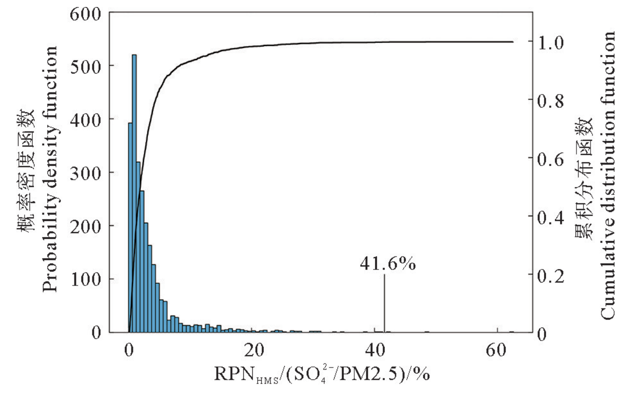


图 6 本研究中 RPN_{HMS}/(SO_4^{2-}/$PM_{2.5}$)的概率密度函数和累积分布函数

Fig. 6 Probability density function and cumulative distribution function of RPN_{HMS}/(SO_4^{2-}/$PM_{2.5}$) in this study

3 结语

本研究揭示了香港气溶胶中含 HMS 颗粒物的污染来源特征及其季节变化规律,其中生物质燃烧是全年最主要的污染来源,平均占比为 82%,包含 K_ECOC_S(47%)、K_S_N(25%)、K_N(5%)和 K_Na_N_S(5%)4 类颗粒;工业排放源以 Fe_rich(10%)和 Pb_rich(5%)为主,其浓度峰值主要出现在冬春季节,船舶排放源为 V_rich 颗粒(1%),夏季贡献尤为显著;沙尘源(K_Ca_S_N,1%)和烟花爆竹燃放源(Al_K_S_N,1%)占比相对较小,均呈现冬季浓度升高的季节特征。

污染源的季节变化受气团传输与局地排放共同驱动。冬春季北方生物质燃烧源通过大陆气团输入,夏季船舶与海洋源贡献增强。高污染事件多与北方传输相关,而低污染时期受海洋气团调控。研究成果为沿海城市复合污染治理及区域联防联控提供了重要依据。未来需结合 HMS 定量分析及多尺度模型,进一步量化其环境与气候效应。

致谢:感谢香港环境保护署提供 MARGA 和 $PM_{2.5}$ 实时数据集、塔门空气质量监测站提供的 SO_2 数据(www. epd. gov. hk/epd/sc_chi/environmentinhk/air/data/air_data. html)、开源的 HCHO 数据[47]和美国国家海洋和大气管理局的空气资源实验室提供的 HYSPLIT 迁移和扩散模型(www. arl. noaa. gov/hysplit/)。

参考文献:

[1] Huang R J, Zhang Y, Bozzetti C, et al. High secondary aerosol contribution to particulate pollution during haze events in China[J]. Nature, 2014, 514(7521): 218-222.

[2] Charlson R J, Schwartz S E, Hales J M, et al. Climate forcing by anthropogenic aerosols[J]. Science, 1992, 255(5043): 423-430.

[3] Lu Z, Streets D G, Zhang Q, et al. Sulfur dioxide emissions in China and sulfur trends in East Asia since 2000[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2010, 10(13): 6311-31.

[4] Huang X, Liu Z, Ge Y, et al. Aerosol high water contents favor sulfate and secondary organic aerosol formation from fossil fuel combustion emissions[J]. npj Climate and Atmospheric Science, 2023, 6(1): 173.

[5] Chow W, Liao K, Huang X H H, et al. Measurement report: The 10-year trend of $PM_{2.5}$ major components and source tracers from

2008 to 2017 in an urban site of Hong Kong，China[J]. Atmospheric Chemistry and Physics，2022，22(17)：11557-11577.

[6] Wang J，Gao J，Che F，et al. Decade-long trends in chemical component properties of $PM_{2.5}$ in Beijing，China (2011—2020)[J]. Science of The Total Environment，2022，832：154664.

[7] Song S，Meng G，Xu W，et al. Possible heterogeneous chemistry of hydroxymethanesulfonate (HMS) in northern China winter haze [J]. Atmospheric Chemistry and Physics，2019，19(2)：1357-1371.

[8] Zhang F，Wang Y，Peng J，et al. An unexpected catalyst dominates formation and radiative forcing of regional haze[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences，2020，117(8)：3960-3966.

[9] Harris E，Sinha B，Van Pinxteren D，et al. Enhanced role of transition metal ion catalysis during in-cloud oxidation of SO_2[J]. Science，2013，340(6133)：727-730.

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

[11] Liu Y，Feng Z，Zheng F，et al. Ammonium nitrate promotes sulfate formation through uptake kinetic regime[J]. Atmospheric Chemistry and Physics，2021，21(17)：13269-13286.

[12] Guo H，Weber R J，Nenes A. High levels of ammonia do not raise fine particle pH sufficiently to yield nitrogen oxide-dominated sulfate production[J]. Scientific Reports，2017，7(1)：12109.

[13] Li L，Hoffmann M R，Colussi A J. Role of nitrogen dioxide in the production of sulfate during Chinese haze-aerosol episodes[J]. Environmental Science & Technology，2018，52(5)：2686-2693.

[14] Liu M，Song Y，Zhou T，et al. Fine particle pH during severe haze episodes in northern China[J]. Geophysical Research Letters，2017，44(10)：5213-5221.

[15] Wang G，Zhang F，Peng J，et al. Particle acidity and sulfate production during severe haze events in China cannot be reliably inferred by assuming a mixture of inorganic salts[J]. Atmospheric Chemistry and Physics，2018，18(14)：10123-10132.

[16] Zhao D，Song X，Zhu T，et al. Multiphase oxidation of SO_2 by NO_2 on $CaCO_3$ particles[J]. Atmospheric Chemistry and Physics，2018，18(4)：2481-2493.

[17] Sorooshian A，Crosbie E，Maudlin L C，et al. Surface and airborne measurements of organosulfur and methanesulfonate over the western United States and coastal areas[J]. Journal of Geophysical Research：Atmospheres，2015，120(16)：8535-8548.

[18] Surratt J D，Gómez-González Y，Chan A W H，et al. Organosulfate formation in biogenic secondary organic aerosol[J]. The Journal of Physical Chemistry A，2008，112(36)：8345-8378.

[19] Tolocka M P，Turpin B. Contribution of organosulfur compounds to organic aerosol mass[J]. Environmental Science & Technology，2012，46(15)：7978-7983.

[20] Moch J M，Dovrou E，Mickley L J，et al. Contribution of hydroxymethane sulfonate to ambient particulate matter：A potential explanation for high particulate sulfur during severe winter haze in Beijing[J]. Geophysical Research Letters，2018，45(21)：11969-11979.

[21] Pandis S N，Seinfeld J H. Sensitivity analysis of a chemical mechanism for aqueous-phase atmospheric chemistry[J]. Journal of Geophysical Research：Atmospheres，1989，94(D1)：1105-1126.

[22] Boyce S D，Hoffmann M R. Kinetics and mechanism of the formation of hydroxymethanesulfonic acid at low pH[J]. The Journal of Physical Chemistry，1984，88(20)：4740-4746.

[23] Deister U，Neeb R，Helas G，et al. Temperature dependence of the equilibrium $CH_2(OH)_2+HSO_3^-=CH_2(OH)SO_3^-+H_2O$ in aqueous solution[J]. The Journal of Physical Chemistry，1986，90(14)：3213-3217.

[24] Kok G L，Gitlin S N，Lazrus A L. Kinetics of the formation and decomposition of hydroxymethanesulfonate[J]. Journal of Geophysical Research：Atmospheres，1986，91(D2)：2801-2804.

[25] Kovacs K，Mcilwaine R，Gannon K，et al. Complex behavior in the formaldehyde-sulfite reaction[J]. The Journal of Physical Chemistry A，2005，109(1)：283-288.

[26] Olson T M，Hoffmann M R. On the kinetics of formaldehyde-S (IV) adduct formation in slightly acidic solution[J]. Atmospheric Environment (1967)，1986，20(11)：2277-2278.

[27] Munger J W，Tiller C，Hoffmann M R. Identification of Hydroxymethanesulfonate in fog water[J]. Science，1986，231 (4735)：247-249.

[28] Lai D，Wong Y K，Xu R，et al. Significant conversion of organic sulfur from hydroxymethanesulfonate to inorganic sulfate and peroxydisulfate ions upon heterogeneous OH oxidation[J]. Environmental Science & Technology Letters，2023，10(9)：773-778.

[29] Zhang H，Xu Y，Jia L. Hydroxymethanesulfonate formation as a significant pathway of transformation of SO_2[J]. Atmospheric Environment，2023，294：119474.

[30] Zhang Y，Han R，Sun X，et al. Sulfate formation driven by wintertime fog processing and a hydroxymethanesulfonate complex with iron：Observations from single-particle measurements in Hong Kong[J]. Journal of Geophysical Research：Atmospheres，2024，129(12)：e2023JD040512.

[31] Scheinhardt S，Van Pinxteren D，Müller K，et al. Hydroxymethanesulfonic acid in size-segregated aerosol particles at nine sites in Germany[J]. Atmospheric Chemistry and Physics，2014，14(9)：4531-4538.

[32] Liu J，Gunsch M J，Moffett C E，et al. Hydroxymethanesulfonate (HMS) formation during summertime fog in an Arctic oil field [J]. Environmental Science & Technology Letters，2021，8(7)：511-518.

[33] Anunciado M B，De Boskey M，Haines L，et al. Stability assessment of organic sulfur and organosulfate compounds in filter samples for quantification by Fourier- transform infrared spectroscopy [J]. Atmospheric Measurement Techniques，2023，16(14)：3515-3529.

[34] Gilardoni S，Massoli P，Paglione M，et al. Direct observation of aqueous secondary organic aerosol from biomass-burning emissions[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences，2016，113(36)：10013-10018.

[35] Chapman E G，Barinaga C J，Udseth H R，et al. Confirmation and quantitation of hydroxymethanesulfonate in precipitation by electrospray ionization-tandem mass spectrometry[J]. Atmospheric Environment Part A General Topics，1990，24(12)：2951-2957.

[36] Chen C，Zhang Z，Wei L，et al. The importance of hydroxymethanesulfonate (HMS) in winter haze episodes in North China Plain

[J]. Environmental Research, 2022, 211: 113093.

[37] Dovrou E, Lim C Y, Canagaratna M R, et al. Measurement techniques for identifying and quantifying hydroxymethanesulfonate (HMS) in an aqueous matrix and particulate matter using aerosol mass spectrometry and ion chromatography[J]. Atmospheric Measurement Techniques, 2019, 12(10): 5303-5315.

[38] Wei L, Fu P, Chen X, et al. Quantitative determination of hydroxymethanesulfonate (HMS) Using Ion Chromatography and UHPLC-LTQ-Orbitrap Mass Spectrometry: A missing source of sulfur during haze episodes in Beijing[J]. Environmental Science & Technology Letters, 2020, 7(10): 701-707.

[39] Louis H, Gber T E, Charlie D E, et al. Detection of hydroxymethanesulfonate (HMS) by transition metal-anchored fullerene nanoclusters[J]. Journal of the Iranian Chemical Society, 2023, 20(3): 713-729.

[40] Campbell J R, Battaglia M Jr., Dingilian K, et al. Source and chemistry of hydroxymethanesulfonate (HMS) in Fairbanks, Alaska[J]. Environmental Science & Technology, 2022, 56(12): 7657-7667.

[41] Moch J M, Dovrou E, Mickley L J, et al. Global importance of hydroxymethanesulfonate in ambient particulate matter: Implications for air quality[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2020, 125(18): e2020JD032706.

[42] Dixon R W, Aasen H. Measurement of hydroxymethanesulfonate in atmospheric aerosols[J]. Atmospheric Environment, 1999, 33(13): 2023-2029.

[43] Ma T, Furutani H, Duan F, et al. Contribution of hydroxymethanesulfonate (HMS) to severe winter haze in the North China Plain[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2020, 20(10): 5887-5897.

[44] Song S, Ma T, Zhang Y, et al. Global modeling of heterogeneous hydroxymethanesulfonate chemistry[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2021, 21(1): 457-481.

[45] Zhou Y, Huang X H, Bian Q, et al. Sources and atmospheric processes impacting oxalate at a suburban coastal site in Hong Kong: Insights inferred from 1 year hourly measurements[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2015, 120(18): 9772-9788.

[46] Li L, Huang Z, Dong J, et al. Real time bipolar time-of-flight mass spectrometer for analyzing single aerosol particles[J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2011, 303(2): 118-124.

[47] Miyazaki K, Bowman K, Sekiya T, et al. Chemical Reanalysis Products[C]. [s. l.]: Jet Propulsion Laboratory, 2019.

[48] Allen J O. Software Toolkit to Analyze Single-Particle Mass Spectral Data, F, 2001[C]. [s. l.]: [s. n.], 2013.

[49] Louie P K K, Watson J G, Chow J C, et al. Seasonal characteristics and regional transport of $PM_{2.5}$ in Hong Kong[J]. Atmospheric Environment, 2005, 39(9): 1695-1710.

[50] Li J, Pósfai M, Hobbs P V, et al. Individual aerosol particles from biomass burning in southern Africa: 2, Compositions and aging of inorganic particles[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2003, 108(D13): 8484.

[51] Ito A. Atmospheric processing of combustion aerosols as a source of bioavailable iron[J]. Environmental Science & Technology Letters, 2015, 2(3): 70-75.

[52] Li W, Xu L, Liu X, et al. Air pollution-aerosol interactions produce more bioavailable iron for ocean ecosystems[J]. Science Advances, 2017, 3(3): e1601749.

[53] Celo V, Dabek-Zlotorzynska E, Mccurdy M. Chemical characterization of exhaust emissions from selected Canadian marine vessels: The case of trace metals and lanthanoids[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(8): 5220-5226.

[54] Corbin J C, Mensah A A, Pieber S M, et al. Trace metals in soot and $PM_{2.5}$ from heavy-fuel-oil combustion in a marine engine[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(11): 6714-6722.

[55] Bian Q, Huang X H H, Yu J Z. One-year observations of size distribution characteristics of major aerosol constituents at a coastal receptor site in Hong Kong – Part 1: Inorganic ions and oxalate[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2014, 14(17): 9013-9027.

[56] Carranza J E, Fisher B T, Yoder G D, et al. On-line analysis of ambient air aerosols using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2001, 56(6): 851-864.

[57] Wang Y, Zhuang G, Xu C, et al. The air pollution caused by the burning of fireworks during the lantern festival in Beijing[J]. Atmospheric Environment, 2007, 41(2): 417-431.

[58] Zhang Y, Li W, Li L, et al. Source apportionment of $PM_{2.5}$ using PMF combined online bulk and single-particle measurements: Contribution of fireworks and biomass burning[J]. Journal of Environmental Sciences, 2024, 136: 325-336.

[59] Ye C, Liu P, Ma Z, et al. High H_2O_2 concentrations observed during haze periods during the Winter in Beijing: Importance of H_2O_2 oxidation in sulfate formation[J]. Environmental Science & Technology Letters, 2018, 5(12): 757-763.

[60] Chan K L. Biomass burning sources and their contributions to the local air quality in Hong Kong[J]. Science of the Total Environment, 2017, 596-597: 212-221.

[61] Wen L, Xue L, Wang X, et al. Summertime fine particulate nitrate pollution in the North China Plain: Increasing trends, formation mechanisms and implications for control policy[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2018, 18(15): 11261-11275.

[62] Zong Z, Tian C, Sun Z, et al. Long-term evolution of particulate nitrate pollution in North China: Isotopic evidence from 10 offshore cruises in the Bohai Sea from 2014 to 2019[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2022, 127(11): e2022JD036567.

Source Analysis and Seasonal Variations of Hydroxymethylsulfonate in Coastal Hong Kong Aerosols：A Single Particle Mass Spectrometry Perspective

Han Rongrong[1]，Wu Guanru[1]，Zhang Youtian[1]，Wang Xinshuo[1]，Li Lei[2]，
Li Mei[2]，Zhou Zhen[2]，Yu Jianzhen[3]，Zhou Yang[1]

（1. College of Oceanic and Atmospheric Sciences，Ocean University of China，Qingdao 266100，China；2. Institute of Mass Spectrometer and Atmospheric Environment，Jinan University，Guangzhou 510632，China；3. Division of Environment，Hong Kong University of Science and Technology，Hong Kong 999077，China）

Abstract： Hydroxymethanesulfonate（HMS），an organosulfur compound formed through the aqueous-phase reactions between formaldehyde（HCHO）and sulfur dioxide（SO_2），has been increasingly recognized as a ubiquitous component of atmospheric aerosols. While existing research in China has predominantly focused on inland northern regions，coastal environments likely exhibit unique HMS pollution patterns and formation mechanisms due to distinct atmospheric processes involving marine-terrestrial interactions. In this study，we present the first systematic investigation of HMS sources and seasonal variability in a suburban coastal site in Hong Kong using Single Particle Aerosol Mass Spectrometry（SPAMS）across winter，spring and summer，combined with backward trajectory analysis. The results showed that nine types of HMS-containing particles were identified，with biomass burning-derived HMS-K particles dominating annual contributions（82%），comprising four subtypes：K_ECOC_S（47%），K_S_N（25%），K_N（5%），and K_Na_N_S（5%）. Industrial combustion sources manifested through Fe_rich（10%）and Pb_rich（5%）particles，exhibiting winter-spring predominance. Ship-emitted V_rich particles（1%）increased more than four times in summer，synchronized with the enhanced maritime activities. Other HMS-containing particles were mainly from dust sources（K_Ca_S_N，1%）and fireworks and firecrackers sources（Al_K_S_N，1%），both peaking in winter due to seasonal winds and anthropogenic emissions. Air mass trajectory analysis showed that high HMS pollution events were mainly associated with northern biomass burning transport，while marine sources dominated the low pollution period. This study provides new scientific basis and data support for understanding the formation mechanism and pollution characteristics of HMS in the southern coastal region.

Key words： hydroxymethylsulfonate(HMS)；single particle mass spectrometry；coastal cities；source apportionment；backward trajectory

责任编辑　庞　旻