

青岛大气气溶胶中氨基化合物的分布特征

石金辉^{1,2}, 范得国², 韩静², 张云², 祁建华^{1,2}, 高会旺^{1,2}

(1. 中国海洋大学海洋环境与生态教育部重点实验室, 青岛 266100; 2. 中国海洋大学环境科学与工程学院, 青岛 266100)

摘要:氨基化合物是大气气溶胶和雨水中常被检出一类有机氮化合物, 由于其可作为生物生长直接的氮源, 因此可能对海洋生态系统产生直接作用. 利用 2008 年 1~12 月在青岛采集的 66 个总悬浮颗粒物样品, 采用邻苯二甲醛/*N*-乙酰-L-半胱氨酸柱前衍生高效液相色谱法, 分析了其中溶解态 (DAC) 和颗粒态氨基化合物 (PAC) 的浓度. 气溶胶中 DAC 浓度为 $2.4 \sim 40.9 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$, 在春季最高, 夏季次之, 秋季、冬季最低. PAC 浓度为 $0.7 \sim 76.1 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$, 呈现春季 > 冬季 > 秋季 > 夏季的变化趋势. 不同季节氨基化合物的组成不同. 依据气团的后向轨迹, 气溶胶样品可分为受北方陆源、南方陆源和海洋源影响, DAC 和 PAC 在受南方陆源影响的气溶胶中浓度最高, 北方陆源次之, 海洋源气溶胶中最低. 不同来源的气溶胶中氨基化合物的组成不同, 蛋白质类氨基化合物对总氨基化合物的贡献在海洋源气溶胶中最高, 在南方源气溶胶中最低.

关键词:氨基化合物; 有机氮; 气溶胶; 青岛; 中国近海

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)11-2547-08

Distributions of Dissolved and Particulate Amino Compounds in Atmospheric Aerosols at Qingdao

SHI Jin-hui^{1,2}, FAN De-guo², HAN Jing², ZHANG Yun², QI Jian-hua^{1,2}, GAO Hui-wang^{1,2}

(1. Key Laboratory of Marine Environmental Science and Ecology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 2. College of Environmental Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: Amino compounds is one class of organic nitrogen compounds that has been measured extensively in aerosols and rainwater. These compounds in atmospheric deposition might have a potential role in marine ecosystem since it can be directly utilizable sources of nitrogen for microorganisms and plants. 66 total suspended particles samples were collected at Qingdao from January to December in 2008. Concentrations of dissolved amino compounds (DAC) and particulate amino compounds (PAC) were analyzed using precolumn fluorescence derivatization with *o*-phthaldialdehyde and *N*-isobutyl-L-cysteine, combined with reverse-phase high performance liquid chromatography. Concentrations of DAC in Qingdao aerosols ranged from 2.4 to $40.9 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$, with highest values occurring in spring, followed in summer and lowest values in autumn and winter. PAC concentration were from 0.7 to $76.1 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$, presenting the seasonal trend of spring > winter > autumn > summer. Compositions of amino compounds in aerosols varied seasonally. By classifying air mass back trajectories during each sampling period, the aerosol samples in Qingdao were mainly influenced by northerly continental source, southerly continental source and marine source. Concentrations of DAC and PAC were found highest in the samples influenced by southerly continental source, followed by northerly continental source and lowest in the samples by marine source. Compositions of amino compounds were also influenced by the sources. Contributions of protein-type to total amino compounds were highest in the aerosols from marine source and lowest in the aerosols from southerly continental source.

Key words: amino compounds; organic nitrogen; aerosol; Qingdao; the marginal seas of China

近年来,有关大气氮沉降的研究已经从无机氮扩展到有机氮^[1-4],这些结果表明有机氮对海洋和陆地生态系统中氮营养物质的收支平衡有重要贡献.大气沉降入海的有机氮可以促进海洋浮游植物的生长^[5],还可能影响浮游植物群落的组成^[6].认识大气有机氮的化学组成将有助于理解其在海洋生态系统中的效应,但目前这方面的研究还非常有限.

氨基化合物是大气气溶胶、雨水和雾水中已经检出的一类有机氮化合物^[7-10],由于其可作为生物生长的直接氮源^[11],能够对生态系统产生直接的作用,因此大气沉降中氨基化合物的研究正在受到广泛关注. Mopper 等^[9]报道西北大西洋雨水中游离氨

基酸的浓度约为 $6.5 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,与无机氮的浓度相当.加利福尼亚中部地区雾水中的氨基化合物占总溶解有机氮的 22%^[12].地中海东部和西北太平洋大气气溶胶中游离氨基化合物对 Γ 解有机氮的贡献 < 1%^[7,13];加利福尼亚北部 $\text{PM}_{2.5}$ 中,游离氨基化合物为细颗粒气溶胶中溶解有机氮的 2%~4%,但 Γ 解态氨基化合物(包括游离和结合的)对溶解有机氮的贡献约为 23%^[14];另有研究显示大西洋

收稿日期: 2009-12-29; 修订日期: 2010-02-11

基金项目: 国家自然科学基金项目(40776063, 40490262); 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2006CB400601)

作者简介: 石金辉(1968~),女,博士研究生,副教授,主要研究方向为大气环境化学, E-mail: engroup@ouc.edu.cn

气溶胶中颗粒态氨基化合物约为总溶解态氨基化合物的 3 倍^[8]. 这些研究结果表明了氨基化合物是大气气溶胶中重要的有机氮组分, 并主要以结合态和颗粒态氨基化合物的形式存在.

尽管大气中氨基化合物普遍存在, 其沉降入海后可能对海洋初级生产力有一定贡献, 但现有的研究多集中在欧美地区. 目前, 有关中国近海大气气溶胶中氨基化合物的研究鲜见报道. 本研究利用 2008 年 1~12 月在青岛采集的大气总悬浮颗粒物 (total suspended particles, TSP) 样品, 分析了其中的溶解态氨基化合物 (dissolved amino compounds, DAC) 和颗粒态氨基化合物 (particulate amino compounds, PAC), 讨论了气溶胶中氨基化合物的组成和季节变化, 并结合后向轨迹初步探讨了气溶胶中氨基化合物的浓度分布与气团来源的关系, 以期为进一步认识中国近海大气有机氮的组成和对海洋生态系统的直接作用奠定基础.

1 材料与方法

1.1 样品采集

2008 年 1~12 月在青岛采集大气气溶胶样品, 采样地点设在中国海洋大学八关山气象站 (36°6'N, 120°19'E), 海拔高度为 65 m, 距离最近海岸线约 620 m. 气溶胶样品采用 KC-1000 型大流量气溶胶采样器 (青岛崂山电子公司) 采集, 流量为 $1.05 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, 采样频次为每月上、中、下旬各采集一个样品, 春季 (3 月、4 月、5 月) 和秋冬季 (11 月、12 月、1 月) 遇特殊天气时, 如沙尘、雾天、大风、烟霾等, 采样频次加大, 每个样品采集时间持续 4 h 左右, 全年共采集气溶胶样品 66 个. 采样膜为 Whatman QM-A 石英膜, 采样前经过 450℃ 高温灼烧处理 5 h. 采样结束后小心取下样品膜, 用预先高温灼烧过的铝箔包好后, 放入装有硅胶的样品盒中, 于 -80℃ 冷冻保存. 在样品采集前后的处理过程中, 使用洁净的不锈钢镊子和一次性手套以防玷污样品. 采样期间记录同期气象参数, 包括温度、湿度、风向、风速、气压和降雨量等.

1.2 样品预处理

样品膜分析前先在恒温、恒湿条件下称量至恒重, 计算大气颗粒物浓度, 然后截取一定面积的样品膜, 加入 10 mL Milli-Q 水, 在 0℃ 下超声波萃取 40 min, 用高温灼烧处理过的 Whatman GF/F 膜过滤, 滤液用于 DAC 的分析, 滤膜用于 PAC 的分析. 同时取同批次空白采样膜, 采用上述方法得到空白样品

滤液和滤膜, 用于对比分析.

样品中 DAC 和 PAC 的分析需预先水解^[8,10]. 对于 TDAC 的分析, 取 1 mL 滤液于 10 mL 安培瓶中, 依次加入 1 mL 32% 盐酸和 $10 \mu\text{L } 11 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的抗坏血酸溶液, 混匀, 在安培瓶中充入高纯氮气, 立即封口, 然后在 110℃ 下水解 24 h. 对于 PAC 的分析, 将滤膜放入 10 mL 安培瓶中, 加入 3 mL 20% 盐酸和 $20 \mu\text{L } 11 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的抗坏血酸溶液, 充入高纯氮气后封口, 在 110℃ 下水解 24 h, 取出冷却后在 $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、4℃ 下离心 5 min, 取上清液过滤.

取样品水解液, 加入 890 μL 硼酸缓冲溶液 ($0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 中和, 再用 32% 氢氧化钠溶液调节 pH 值至 8.5 左右, 待用.

1.3 样品分析

采用邻苯二甲醛 (OPA) 和 *N*-乙酰-L-半胱氨酸 (NAC) 柱前衍生高效液相色谱法 (HPLC) 分析气溶胶样品中的 15 种氨基化合物^[7,10,11]. 包括天冬氨酸 (Asp)、谷氨酸 (Glu)、丙氨酸 (Ala)、精氨酸 (Arg)、丝氨酸 (Ser)、组氨酸 (His)、甘氨酸 (Gly)、苏氨酸 (Thr)、酪氨酸 (Tyr)、蛋氨酸 (Met)、苯丙氨酸 (Phe) 等 11 种蛋白质类氨基化合物, 蛋氨酸亚砷 (Met-SO)、鸟氨酸 (Orn)、甲胺 (MA) 和乙胺 (EA) 等 4 种非蛋白质类氨基化合物.

分析时取 200 μL 已水解中和的样品或混合氨基化合物标准溶液, 依次加入 200 $\mu\text{L } 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的四硼酸钠溶液、100 $\mu\text{L } 1.6\%$ 的 OPA-甲醇溶液、100 $\mu\text{L } 2\%$ 的 NAC 水溶液, 混匀, 室温下衍生 3 min, 注入 HPLC 系统中分析. 采用 Shimadzu LC-10AT 高效液相色谱仪、Develosil ODS-UG-5 色谱柱 (6 mm $\times$ 200 mm)、二元梯度洗脱方法进行分离. 流动相为 $50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙酸钠溶液 (A) 和甲醇 (B); 梯度洗脱程序为: 起始 0% B; 16 min 24% B; 24 min 24% B; 29 min 40% B; 50 min 40% B; 64 min 49% B; 75 min 90% B; 75.01 min 结束. 荧光检测器激发波长为 350 nm, 发射波长为 450 nm.

以样品的采集时间为 240 min, 3 倍信噪比计算该分析方法对气溶胶中氨基化合物的最小检出浓度, 为 $0.9 \sim 3.4 \text{ pmol} \cdot \text{m}^{-3}$, 平均为 $1.7 \text{ pmol} \cdot \text{m}^{-3}$, 其中酪氨酸 (Tyr) 的检出限最低, 为 $0.9 \text{ pmol} \cdot \text{m}^{-3}$; 组氨酸 (His) 的检出限最高, 为 $3.4 \text{ pmol} \cdot \text{m}^{-3}$. 重复进样分析时每种氨基化合物浓度的标准偏差为 $1.0\% \sim 6.2\%$ ($n=6$), 平均值为 3.2%. 空白膜中本研究分析的 15 种氨基化合物均低于最小检出浓度. 文中对样品中未检出的氨基化合物组分以最小

检出浓度的一半计入样品总浓度和平均浓度。

2 实验结果

青岛气溶胶中溶解态和颗粒态氨基化合物的浓度见表 1, DAC 和 PAC 平均浓度分别为 10.3 nmol·m⁻³和 7.5 nmol·m⁻³, DAC 对气溶胶中总氨基化合物的贡献约为 58%, 略高于 PAC. 在所分析的 15 种氨基化合物中, 以 Arg、Ala 和 MA 的浓度最高, Tyr 和 EA 的浓度最低. DAC 浓度的月变化显示 5 月份为全年最高值(图 1), 其组成的季节变化显示, 夏、秋和冬季以 Arg、Ala 和 MA 的贡献最大, 而春季除了这 3 种氨基化合物外, Gly、Ser 和 Thr 也有较大贡献(图 2). PAC 浓度的月变化也显示 5 月份为全年最高值(图 3), 其组成在春季以 Arg、Gly 和 Ala 为主, 夏季以 Arg 和 Ala 的贡献最大, 秋、冬季组成相似, 均以 Arg 为最主要的氨基化合物, Asp、Glu、Ser、Ala 和 Orn 的贡献次之(图 4)。

3 讨论

3.1 青岛大气气溶胶中氨基化合物的浓度和组成

3.1.1 溶解态氨基化合物的浓度和组成

青岛大气气溶胶中 DAC 的浓度变化较大, 为 2.4 ~ 40.9 nmol·m⁻³, 平均浓度为 10.3 nmol·m⁻³

(表 1). 这一结果与美国加利福尼亚北部 PM_{2.5} 中 DAC 的浓度 (4.0 nmol·m⁻³) 相近^[10], 但比西北太平洋 (1.5 ~ 30.8 pmol·m⁻³)^[7]、北大西洋 (0 ~ 1680 pmol·m⁻³)^[15] 和地中海东部大气气溶胶中游离氨基化合物浓度 (0.37 nmol·m⁻³)^[13] 高 1 ~ 2 个数量级. 由于有研究显示在 解氨基化合物中以结合态为主, 为游离态氨基化合物浓度的 5 ~ 10^[8,10,14], 因此只检测游离氨基化合物的结果会比 DAC 低, 但即使按结合态约为 DAC 的 80% 推算, 太平洋、大西洋和地中海大气气溶胶中总溶解氨基化合物的浓度仍然显著低于青岛大气中的浓度. 分析其原因可能是由于青岛大气气溶胶受到人为活动影响的程度明显高于海洋. Tarr 等^[16] 曾报道可溶性的腐殖酸, 在光照下可分解成氨基化合物, 气溶胶中的这类物质可来自 颗粒和生物质燃烧^[17,18]. 青岛大气颗粒物质量浓度年平均为 289.6 μg·m⁻³, 主要来自地表扬尘的贡献. 生物质燃烧是中国城市气溶胶的重要源^[19], 在山东秸秆燃烧是生物质燃烧最主要的源, 每年燃烧秸秆 23.7 Tg·a⁻¹, 约占全国总量的 9%^[20]. 另外, 农业生产、畜牧业也可向大气释放氨基化合物^[10,21]. 这些人为活动和地表扬尘带来的氨基化合物使得青岛气溶胶中 DAC 浓度明显高于海洋气溶胶.

表 1 青岛大气气溶胶中氨基化合物的浓度¹⁾
Table 1 Concentrations of amino compounds in the aerosols at Qingdao

项目	DAC/nmol·m ⁻³				PAC/nmol·m ⁻³			
	平均值	最小值	中间值	最大值	平均值	最小值	中间值	最大值
蛋白质类								
天冬氨酸	0.379	n. a.	0.276	3.617	0.805	0.005	0.478	14.220
谷氨酸	0.201	n. a.	0.066	3.350	0.794	0.025	0.539	11.384
丝氨酸	0.634	n. a.	0.382	3.818	0.497	0.040	0.394	4.126
组氨酸	0.272	n. a.	0.065	1.949	0.175	0.005	0.076	3.193
甘氨酸	0.772	n. a.	n. a.	14.257	0.431	0.003	0.061	14.342
苏氨酸	0.502	n. a.	n. a.	3.736	0.301	n. a.	0.014	14.070
精氨酸	3.283	n. a.	3.089	11.346	1.455	n. a.	1.216	5.073
丙氨酸	1.240	0.235	1.059	5.906	0.778	0.044	0.458	10.671
酪氨酸	0.163	n. a.	0.013	2.029	0.141	n. a.	0.087	1.714
蛋氨酸	0.427	n. a.	0.072	3.879	0.494	n. a.	0.295	3.341
苯丙氨酸	0.427	n. a.	0.072	3.879	0.494	n. a.	0.295	3.341
非蛋白质类								
蛋氨酸亚砷	0.267	n. a.	0.037	2.063	0.128	0.005	0.068	1.110
甲胺	1.564	n. a.	0.808	13.717	0.388	n. a.	0.220	7.012
鸟氨酸	0.069	n. a.	n. a.	1.199	0.478	0.002	0.381	4.863
乙胺	0.109	n. a.	n. a.	1.422	0.187	n. a.	0.102	3.668
总氨基化合物	10.312	2.387	8.703	40.873	7.546	0.698	5.461	76.146

1) n. a. 表示未检出

在 DAC 中, Arg 的贡献最大, 约为 33%, MA、Ala、Gly 和 Ser 的贡献次之, 约为 6% ~ 15%, Orn、EA 和 Tyr 的贡献最小, 仅为 0.7% ~ 1.6%. Arg 是尿素循环过程中的产物^[13], 青岛气溶胶中高浓度的

Arg 可能与农业生产和畜牧业以及气溶胶颗粒携带的尿素有关. Ala、Gly 和 Ser 在样品中较高的浓度可能与细菌或生物等的影响有关,因为原生物如细菌中含有这类氨基化合物的浓度较高^[22,23]. 一些氨基酸,比如酪氨酸等,可直接吸收太阳光($\lambda > 290 \text{ nm}$)发生光敏化反应^[24],也可以与臭氧发生快速反应形成如氨、有机酸、硝酸或亚硝酸化合物以及羟胺等^[25],这些反应将会改变大气凝聚相中有机化合物的组成,也使得大气中这类氨基化合物浓度较低. 各种氨基化合物在大气中的半衰期不同,也可影响其在大气中的浓度,如 Gly 的半衰期 $> 2040 \text{ h}$,具有较低的反应活性,所以在气溶胶中能检测到较高浓度. 而 His、Met、Tyr 等的半衰期为数 min 或数 h,所以这类氨基化合物在气溶胶中的浓度较低^[25].

3.1.2 颗粒态氨基化合物的浓度和组成

青岛气溶胶中 PAC 的浓度为 $0.7 \sim 76.1 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$,平均值为 $7.5 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$ (表 1),PAC 对总氨基化合物的贡献约为 42%,略低于 DAC. 与 Wedyan 等^[8]报道的 2003 年 5、6 月大西洋气溶胶中 PAC 浓度相比较,青岛气溶胶中 PAC 的浓度明显高于大西洋气溶胶中的浓度($0.13 \sim 2.0 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$,平均值 $0.6 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$),但 PAC 对总氨基化合物的贡献低于大西洋的(75%). 有研究显示海洋微表层中的蛋白质类物质可通过海洋表面的气泡破碎释放到大气中^[26],因此海洋源是气溶胶中氨基化合物的来源之一. 在大西洋采集的海洋气溶胶中 PAC 可能主要来自海源的贡献. 而青岛位于黄海之滨,其气溶胶中的氨基化合物则同时受到陆源和海源的影响. 青岛大气气溶胶中 PAC 浓度显著高于大西洋可能说明陆源向大气释放氨基化合物的源强高于海源.

与 DAC 的组成相似,青岛气溶胶 PAC 中,以 Arg 的贡献最大,约为 20%,Ala 的贡献次之,约为 11%,Tyr 和 EA 的贡献最小,为 2% 左右. 但与 DAC 的组成不同的是,PAC 中 Orn、Asp 和 Glu 的贡献增大,而 MA 的贡献减小. Zhang 等^[10]曾在加利福尼亚北部雾水中发现高浓度的 Orn,认为大气样品中 Orn 的含量可能与大气中的 Arg 有关,因为 Orn 是尿素循环反应中 Arg 的一种代谢产物^[27],另有研究指出,Orn 和一些与家禽有关的细菌产物有关^[28],这也许可以表明家禽业对大气中 Orn 浓度也造成了一定程度的影响. MA 可来自各种人为源和生物源的排放,如机动车、垃圾处理和畜牧业生产等^[29,30]. 释放到大气中 MA,通过吸附或气溶胶表面的反应进入颗粒物,因此 MA 主要以溶解态的形式存在于气

溶胶中,颗粒态 MA 的贡献相对较小. 与青岛气溶胶中 PAC 的组成不同,大西洋气溶胶中 PAC 以 Gly 和 Ala 的贡献最大,而 Arg 的贡献相对较小^[8],分析这种组成不同的原因,可能是由于 Gly 和 Ala 是细菌或生物中浓度较高的一类氨基酸^[22,23],而 Arg 是尿素循环过程中的产物,大气中的 Arg 可能来自农业生产和畜牧业的排放^[13],因此主要受陆源影响的青岛气溶胶中前者的贡献相对较低,后者的贡献则相对较高.

3.2 青岛大气气溶胶中氨基化合物的季节变化

3.2.1 溶解态氨基化合物的季节变化

2008 年青岛气溶胶中 DAC 浓度除 5 月较高、10 月较低,全年其他月均浓度差异不大(图 1). Zhang 等^[10]对加利福尼亚北部大气气溶胶的研究表明: DAC 最高值出现在 1 月和 3 月,全年其他月份差别不大. 青岛 3 月 DAC 浓度也相对较高,但最高浓度出现在 5 月. 这可能是由于 5 月份多次出现沙尘天气的缘故,Griffin 等^[31]报道沙尘气溶胶可携带细菌和真菌,这些生物体贡献了一定比例的氨基氮. 根据中国气象局国家气象卫星中心发布的沙尘监测报告,2008 年 5 月 26 ~ 29 日我国大范围出现了沙尘天气,受沙尘天气的影响,5 月 28 日和 29 日在青岛采集的气溶胶样品,大气总悬浮颗粒物的浓度超过 $2000 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,DAC 浓度分别为 $28 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $41 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$,约为 5 月非沙尘样品中 DAC 浓度($11 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$)的 3 倍. 而言,青岛春季 DAC 浓度最高,均值为 $13.1 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$;夏季次之,为 $10.3 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$,秋季、冬季最低,分别为 $8.3 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $8.7 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$. 这可能是由于春季是生物生长的季节,且沙尘频发,生物释放、农业生产和地表扬尘等源强较之秋、冬季强,从而使春季气溶胶中 DAC 的浓度最高.

青岛气溶胶中 DAC 组成的季节变化如图 2 所示. 春季,Arg、Gly 和 Ala 的贡献最大,为 13% ~ 19%,其次,MA、Ser 和 Thr 也有较大贡献,分别为 10% 左右,这 6 种氨基酸贡献了 DAC 的 75%. 夏、秋季 DAC 的组成相似,均以 Arg 为最主要的氨基化合物,对 DAC 的贡献分别为 50% 和 60%,Ala 和 MA 次之,分别为 10% 左右. 冬季气溶胶中的 DAC 也以 Arg 为主,其次是 MA 和 Ala,但 MA 对 DAC 的贡献明显高于其它季节,约为 19%.

3.2.2 颗粒态氨基化合物的季节变化

青岛气溶胶中的 PAC 浓度 5 月最高,平均为 $16.8 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$,7、8 月最低,分别为 $3.4 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$

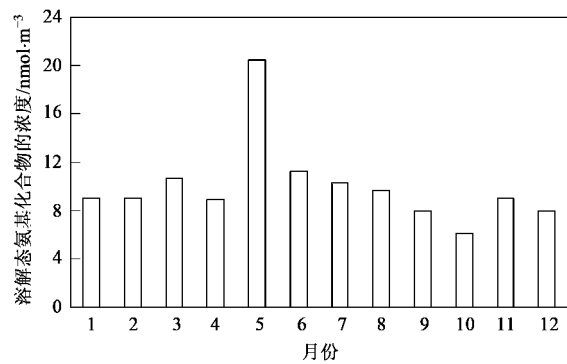


图1 青岛大气气溶胶中溶解态氨基化合物浓度的月变化
Fig.1 Seasonal trends in concentration of DAC
in aerosols at Qingdao

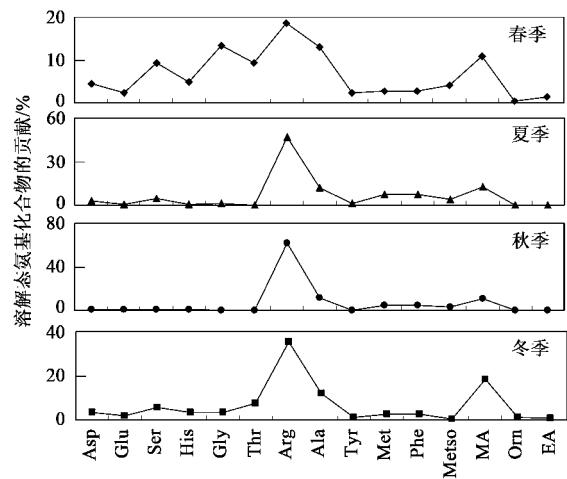


图2 青岛气溶胶中溶解态氨基化合物组成的季节变化
Fig.2 Seasonal percent contributions of individual amino
compounds to DAC in aerosols at Qingdao

和 $4.1 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$ (图3)。+ 而言,PAC 浓度的季节变化呈现春季 ($9.7 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$) > 冬季 ($7.2 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$) > 秋季 ($6.1 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$) > 夏季 ($5.2 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$)。春季最高,可能是由于春季春暖花开,花粉、孢子等释放到大气中使得颗粒态的氨基化合物浓度升高,同时由于春季干燥多风,地表扬尘增多,颗粒物质量浓度在春季最高,平均为 $441.3 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,这些地表扬尘携带的腐殖质类物质也使颗粒态氨基化合物浓度增大。而夏季湿润多雨,对大气颗粒物的湿清除作用高于其他季节,气象数据显示2008年青岛夏季降雨量为421 mm,约占全年总降雨量的67%,颗粒物的质量浓度为全年最低,平均为 $145.8 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,因此夏季气溶胶中的颗粒态氨基化合物浓度也相应最低。

青岛气溶胶中 PAC 组成的季节变化如图4所

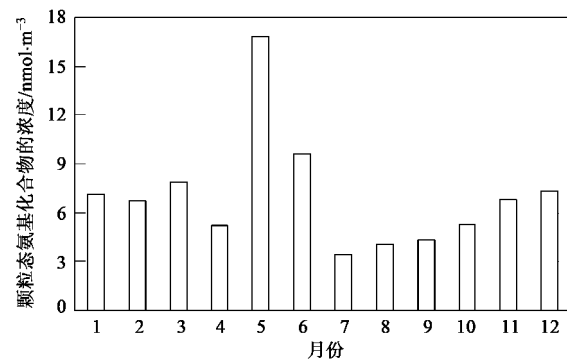


图3 青岛大气气溶胶中颗粒态氨基化合物浓度的月变化
Fig.3 Seasonal trends in concentration of PAC in
aerosols at Qingdao

示,春季,Arg、Gly 和 Ala 为最主要的颗粒态氨基化合物,其贡献为10%~18%,Asp、Glu 和 Ser 的贡献次之,分别为9%左右。夏季,Arg 和 Ala 的贡献最大,分别为26%和16%,Asp、Glu、Ser、Met 和 Phe 的贡献相当,为7%~8%。秋、冬季 PAC 的组成相似,均以 Arg 为最主要的氨基化合物,其贡献分别为29%和25%,其次,Asp、Glu、Ser、Ala 和 Orn 的贡献也较大,为7%~10%。

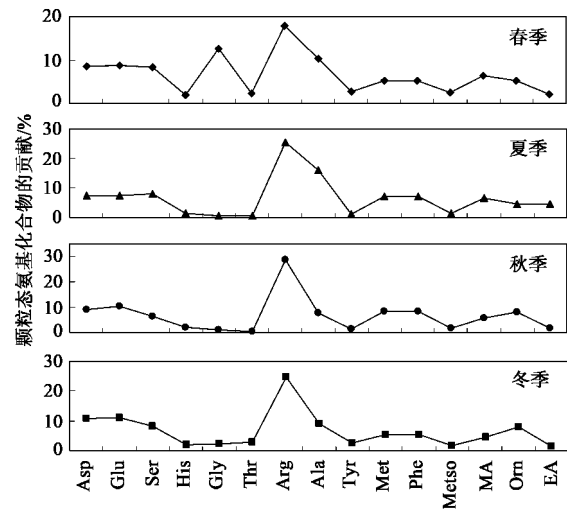


图4 青岛气溶胶中颗粒态氨基化合物组成的季节变化
Fig.4 Seasonal percent contributions of individual amino
compounds to PAC in aerosols at Qingdao

3.3 气团来源不同对青岛气溶胶中氨基化合物分布的影响

后向轨迹是一种常用的判别采样气团来源的方法,尽管大气气溶胶由于清除和重力沉降作用,其来源可能并不总是与计算的气团后向轨迹一致^[32]。采用美国国家海洋和大气局 (NOAA) 的后向轨迹模式

(HYSPLIT),对在青岛采集的 66 个气溶胶样品进行 72h 后向轨迹分析,根据气团来源不同,将样品分为受北方陆源、南方陆源、海洋源和混合源影响共 4 类(图

5),其中 43 个样品受北方陆源影响,10 个样品受南方陆源影响,7 个样品受海洋源影响,另有 6 个样品采样期间气团的迁移路径复杂,记为受混合源影响.

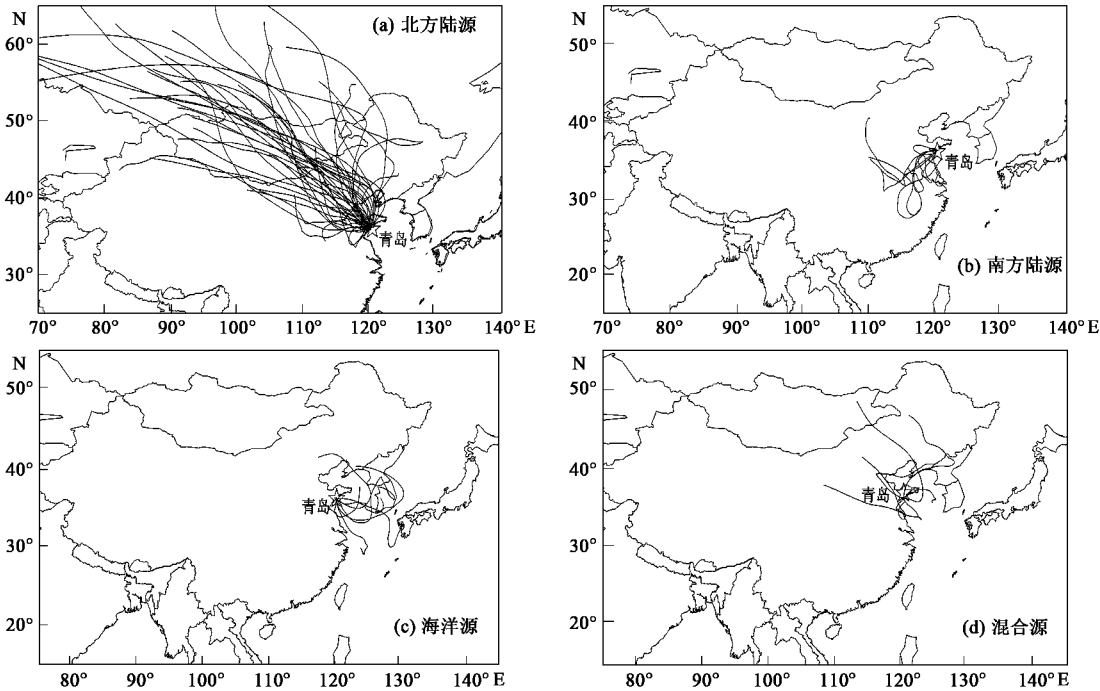


图 5 青岛气溶胶样品采集期间气团的 72 h 后向轨迹(<http://www.arl.noaa.gov/ready/traj4a.html>)
Fig. 5 72 h air mass back trajectories for each aerosol sample at Qingdao

受不同来源气团的影响,青岛大气气溶胶中 DAC 和 PAC 浓度分布趋势如图 6 所示,受来自南方陆源气团影响的气溶胶中 DAC 的浓度最高,平均为 $13.7\text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$;北方陆源影响的次之,均值为 9.9

$\text{nmol}\cdot\text{m}^{-3}$;海洋源影响的最低,为 $8.3\text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$. 与 DAC 相似,在不同来源气溶胶中 PAC 也呈现南方陆源($8.3\text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$) > 北方陆源($7.9\text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$) > 海洋源($5.1\text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$)的趋势.

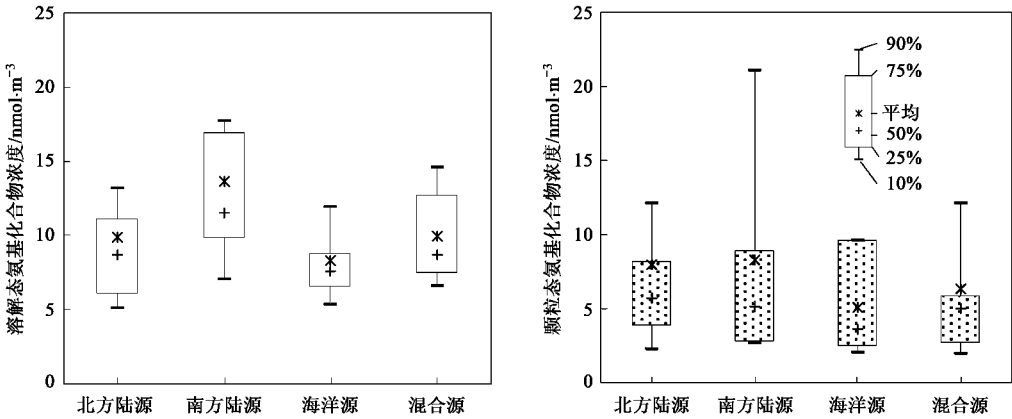


图 6 不同来源的青岛气溶胶中 DAC 和 PAC 的浓度
Fig. 6 Concentrations of DAC and PAC in Qingdao aerosols from difference sources

气团的来源不同对气溶胶中氨基化合物的组成也有一定的影响(图 7). 对于 DAC,气团的来源不同对气溶胶中各种蛋白质类氨基化合物组成的影响较

小,但对非蛋白质类氨基化合物的影响较大. 在受海洋源影响的气溶胶中,Arg、Ala、Ser、Gly 和 Thr 是主要氨基化合物,对总 DAC 的贡献约为 75%. 与已报

道的海洋气溶胶中氨基化合物的组成有相似之处。如:大西洋北部海洋气溶胶中氨基化合物的主要成分是 Ser、Gly、Arg 和 Ala^[15];西北太平洋大气气溶胶中的氨基化合物以 Gly、Ser、Ala 和 Asp 为主^[7];地中海气溶胶中以 Arg、Gly、Pro(脯氨酸)、Val(缬氨酸)和 Ala 为主要氨基化合物^[13]。来自海源的气溶胶中非蛋白质类氨基化合物甲胺的贡献(7%)明显小

于陆源。受南方陆源和北方陆源影响的气溶胶中,除 MA 外,其他各种氨基化合物的组成相似。南方源的气溶胶中 MA 对 DAC 的贡献是北方源的 2 倍,为 27%。类似的结果在 Zhang 等^[10]的研究中也有报道,主要受陆源影响的加利福尼亚北部气溶胶中的氨基化合物,除 Gly、Thr 和 Ser 为主要成分外,Orn 和 MA 的贡献也较大,分别为 23% 和 13%。

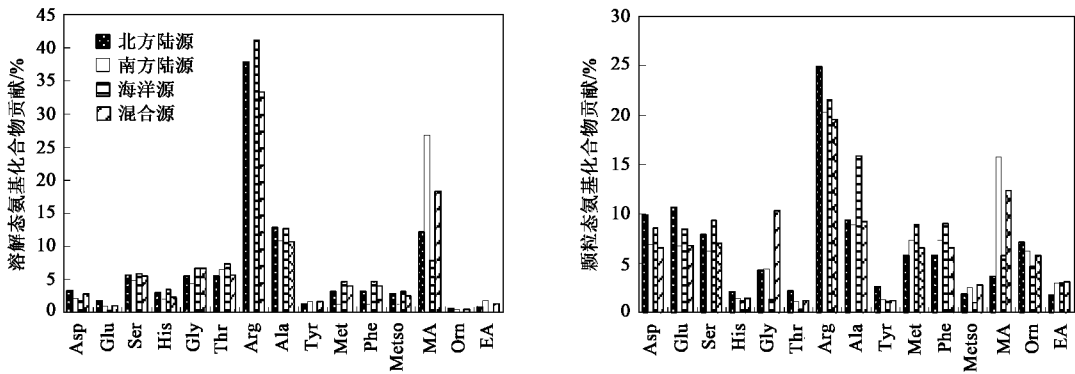


图7 不同来源的青岛气溶胶中 DAC 和 PAC 的组成
Fig.7 Compositions of DAC and PAC in Qingdao aerosols from difference sources

十 而言,在 DAC 中,蛋白质类氨基化合物在海洋源气溶胶中的贡献最大,平均为 88.3%,说明海洋源气溶胶携带的生物源氨基化合物较多;其次是北方陆源,均值为 83.4%;而非蛋白质类 DAC 在受南方陆源影响的气溶胶中贡献最大,平均为 35.9%,这可能是由于南方经济较为发达,人为活动释放了较多的非生物源氨基化合物的缘故。

对于 PAC,在海洋源气溶胶中,Arg 和 Ala 是最主要的氨基化合物,分别占 PAC 的 22% 和 16%,其次是 Ser、Glu、Asp 和 Phe 等,约为 9%,MA 的贡献为 5%,远低于南方源气溶胶(图 7)。在南方源气溶胶中,PAC 主要以 Arg 和 MA 为主,分别为 20% 和 16%,Ala、Ser、Glu、Asp 和 Phe 等的贡献次之,为 6%~9%。在北方源气溶胶中,Arg 和 Glu 对 PAC 的贡献最大,为 25% 和 11%,Asp、Ala、Ser 和 Orn 也有较大贡献,在 7%~10% 之间。值得注意的是北方源气溶胶中 MA 的贡献较小,与海洋源气溶胶中的相当,约为 4%。与 DAC 相似,在不同源气溶胶中,非蛋白质类氨基化合物对 PAC 的贡献在南方源气溶胶中最大,为 26%,而北方源和海洋源气溶胶中非蛋白质类氨基化合物的贡献约为 14%。

4 结论

(1) 青岛气溶胶中溶解态和颗粒态氨基化合物

的浓度变化范围较大,年平均值分别为 $(10.3 \pm 4.1) \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $(7.5 \pm 4.6) \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 。溶解态对气溶胶中总氨基化合物的贡献为 58%,略高于颗粒态。

(2) DAC 以 Arg 的贡献最大,MA、Ala、Gly 和 Ser 的贡献次之,Orn、EA 和 Tyr 的贡献最小。PAC 的组成与 DAC 相似,以 Arg 的贡献最大,Ala 的贡献次之,Tyr 和 EA 的贡献最小,但 MA 对 PAC 的贡献仅为其对 DAC 贡献的三分之一。

(3) DAC 和 PAC 浓度的季节变化趋势不同。DAC 浓度在春季最高,夏季次之,秋季、冬季最低,PAC 浓度则呈现春季 > 冬季 > 秋季 > 夏季的变化趋势。

(4) 不同季节氨基化合物的组成不同。DAC 在夏、秋和冬季主要以 Arg、Ala 和 MA 为主,而春季除了这 3 种氨基化合物外,Gly、Ser 和 Thr 的贡献也较大。PAC 在春季以 Arg、Gly 和 Ala 为主,夏季以 Arg 和 Ala 的贡献最大,秋、冬季组成相似,均以 Arg 为最主要的氨基化合物,Asp、Glu、Ser、Ala 和 Orn 的贡献次之。

(5) 气团的来源不同影响气溶胶中氨基化合物的浓度分布和组成。DAC 和 PAC 在南方源气溶胶中的浓度最高,北方源次之,海洋源气溶胶中最低。蛋白质类氨基化合物对总氨基化合物的贡献在海洋源

气溶胶中最高,在南方源气溶胶中最小。

参考文献:

- [1] Cornell S E, Jickells T D, Cape J N, *et al.* Organic nitrogen deposition on land and coastal environments: a review of methods and data [J]. *Atmos Environ*, 2003, **37**: 2173-2191.
- [2] Nakamura T, Ogawa H, Maripia D K, *et al.* Contribution of water soluble organic nitrogen to total nitrogen in marine aerosols over the East China Sea and western North Pacific [J]. *Atmos Environ*, 2006, **40**: 7259-7264.
- [3] Zhang Y, Zheng L X, Liu X J, *et al.* Evidence for organic N deposition and its anthropogenic sources in China [J]. *Atmos Environ*, 2008, **42**: 1035-1041.
- [4] Benítez J M G, Cape J N, Heal M R, *et al.* Atmospheric nitrogen deposition in south-east Scotland: Quantification of the organic nitrogen fraction in wet, dry and bulk deposition [J]. *Atmos Environ*, 2009, **43**: 4087-4094.
- [5] Peierls B, Paerl H W. Bioavailability of atmospheric organic nitrogen deposition to coastal phytoplankton [J]. *Limnol Oceanogr*, 1997, **42**: 1819-1823.
- [6] Seitzinger S P, Sanders R W. Atmospheric inputs of dissolved organic nitrogen stimulate estuarine bacteria and phytoplankton [J]. *Limnol Oceanogr*, 1999, **44**: 721-730.
- [7] Matsumoto K, Uematsu M. Free amino acids in marine aerosols over the western North Pacific Ocean [J]. *Atmos Environ*, 2005, **39**: 2163-2170.
- [8] Wedyan M A, Preston M R. The coupling of surface seawater organic nitrogen and the marine aerosol as inferred from enantiomer-specific amino acid analysis [J]. *Atmos Environ*, 2008, **42**: 8698-8705.
- [9] Mopper K, Zika R G. Free amino acids in marine rain: evidence for oxidation and potential role in nitrogen cycling [J]. *Nature*, 1987, **325**: 246-249.
- [10] Zhang Q, Anastasio C. Free and combined amino compounds in atmospheric fine particles (PM_{2.5}) and fog waters from Northern California [J]. *Atmos Environ*, 2003, **37**: 2247-2258.
- [11] Yu Z, Zhang Q, Krau T E C, *et al.* Contribution of amino compounds to dissolved organic nitrogen in forest soils [J]. *Biogeochem*, 2002, **61**: 173-198.
- [12] Zhang Q, Anastasio C. Chemistry of fog waters in California's Central Valley-Part 3: concentrations and speciation of organic and inorganic nitrogen [J]. *Atmos Environ*, 2001, **35**: 5629-5643.
- [13] Mace K A, Kubilay N, Duce R A. Organic nitrogen in rain and aerosol in the eastern Mediterranean atmosphere: An association with atmospheric dust [J]. *J Geophys Res*, 2003, **108** (D10), 4320, doi:10.1029/2002JD002997.
- [14] Zhang Q, Anastasio C, Jimenez-Cruz M. Water-soluble organic nitrogen in atmospheric fine particles (PM_{2.5}) from Northern California [J]. *J Geophys Res*, 2002, **107** (D11), doi:10.1029/2001JD000870.
- [15] Gorzelska K, Galloway J N. Amine nitrogen in the atmospheric environment over the North Atlantic Ocean [J]. *Global Biogeochem Cycles*, 1990, **4** (3): 309-333.
- [16] Tarr M A, Wang W W, Bianchi T S, *et al.* Mechanisms of ammonia and amino acid photoproduction from aquatic humic and colloidal matter [J]. *Water Res*, 2001, **35** (15): 3688-3696.
- [17] Facchini M C, Fuzzi S, Zappoli S, *et al.* Partitioning of organic aerosol component between fog droplets and interstitial air [J]. *J Geophys Res*, 1999, **104**: 26821-26832.
- [18] Zappoli S, Andrachio A, Fuzzi S, *et al.* Inorganic, organic and macromolecular components of fine aerosol in different areas of Europe in relation to their water solubility [J]. *Atmos Environ*, 1999, **33**: 2733-2743.
- [19] Zhang T, Claeys M, Cachier H, *et al.* Identification and estimation of the biomass burning contribution to Beijing aerosol using levoglucosan as a molecular marker [J]. *Atmos Environ*, 2008, **42** (29): 7013-7021.
- [20] Yan X Y, Ohara T, Akimoto H. Bottom-up estimate of biomass burning in mainland China [J]. *Atmos Environ*, 2006, **40** (27): 5262-5273.
- [21] Milne P J, Zika R G. Amino acid nitrogen in atmospheric aerosols: occurrence, sources and photochemical modification [J]. *J Atmos Chem*, 1993, **16**: 361-398.
- [22] Glavin D P, Schubert M, Botta O, *et al.* Detecting pyrolysis products from bacteria on Mars [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2001, **185**: 1-5.
- [23] Nagata Y, Fukuda A, Sakai M, *et al.* D-amino acid contents of mitochondria and some purple bacteria [J]. *J Mol Catal B: Enzym*, 2001, **12**: 109-113.
- [24] Creed D. The photophysics and photochemistry of the near-UV absorbing amino acids-I. Tryptophan and its simple derivatives [J]. *Photochem Photobiol*, 1984, **39** (4): 537-562.
- [25] McGregor K G, Anastasio C. Chemistry of fog waters in California's Central Valley: 2. Photochemical transformations of amino acids and alkyl amines [J]. *Atmos Environ*, 2001, **35** (6): 1091-1104.
- [26] Kuznetsova M, Lee C, Aller J. Characterization of the proteinaceous matter in marine aerosols [J]. *Mar Chem*, 2005, **96**: 359-377.
- [27] Scheller E. Amino acids in dew-origin and seasonal variation [J]. *Atmos Environ*, 2001, **35** (12): 2179-2192.
- [28] Geornaras I, Dykes G A, Vonnoly A. Biogenic amine formation by poultry-associated spoilage and pathogenic bacteria [J]. *Lett Appl Microbiol*, 1995, **21** (3): 164-166.
- [29] Westerholm R, Li H, Almen J. Estimation of Aliphatic Amine Emissions in Automobile Exhausts [J]. *Chemosphere*, 1993, **27**: 1381-1384.
- [30] Schade G W, Crutzen P J. Emission of aliphatic-amines from animal husbandry and their reactions-potential source of N₂O and HCN [J]. *J Atmos Chem*, 1995, **22**: 319-346.
- [31] Griffin D W, Garrison V H, Herman J R, *et al.* African desert dust in the Caribbean atmosphere: Microbiology and public health [J]. *Aerobiologia*, 2001, **17**: 203-213.
- [32] Chen Y, Siefert R L. Seasonal and spatial distributions and dry deposition fluxes of atmospheric total and labile iron over the tropical and subtropical North Atlantic Ocean [J]. *J Geophys Res*, 2004, **109**, D09305, doi: 10.1029/2003JD003958.