

陕西洛川黄土剖面中的氨基酸研究

向明菊 孙福庆 文启忠

(中国科学院地球化学研究所)

一、前言

黄土在我国西北分布广,厚度大,堆积基本连续和完整,因而中国黄土一直为中外地质学家所重视。多年来不少学者对中国黄土的地层、年代、物质成分和结构等方面已进行了广泛的研究并取得了有意义的结果。但是,这些研究均未涉及黄土中氨基酸的问题。氨基酸是蛋白质分解后的产物,沉积物中氨基酸的含量、种类、外消旋等与所含有机质的丰度、类型及母质层的形成环境和成岩作用有关,为此,本文首次尝试对黄土中的氨基酸进行分析研究,试图通过对黄土中氨基酸的分布规律和变化,探索氨基酸在黄土沉积环境、古气候及古生物作用等方面的可能的地球化学含义。

二、区域概况及采样位置

研究剖面位于陕西省洛川县城南五公里的坡头村。洛川塬为黄土高原代表性塬区之一。洛川塬面较平坦,微向东南倾斜,北面是延河与洛河的分水岭崂山。地势四周高,中间低,为一典型的晚新生代黄土沉积盆地,洛河从北向南流过盆地的中部。区内广泛发育了上新世红色粘土和第四纪厚层黄土¹⁾。据研究,黄土地层自上而下可划分为:晚更新世马兰黄土、中更新世离石黄土(上、下部)及早更新世午城黄土。总厚度约134米。

样品在洛川黄土剖面上的分布见图1。为研究整个剖面氨基酸组分的变化,自上而下共取样32块,其中包括马兰黄土,离石黄土上、下部和午城黄土等不同时代的更新世黄土以及一块上新世红色粘土样品。样品的选取既考虑代表性,还考虑在剖面上的分布特征,如离石黄土上、下部,基本上每层黄土和古土壤有一块样品,个别层还取了两块。

三、样品处理

将样品周边切除,取用核心部位,烘干、破碎,取10克样品,先用5NFH-0.1NHCl混合酸溶液处理以破坏硅酸盐基质,再用6NHCl进行水解,使样品中以肽键结合的

1)中国科学院地质所第四纪组,洛川黄土剖面野外观察指南。1982

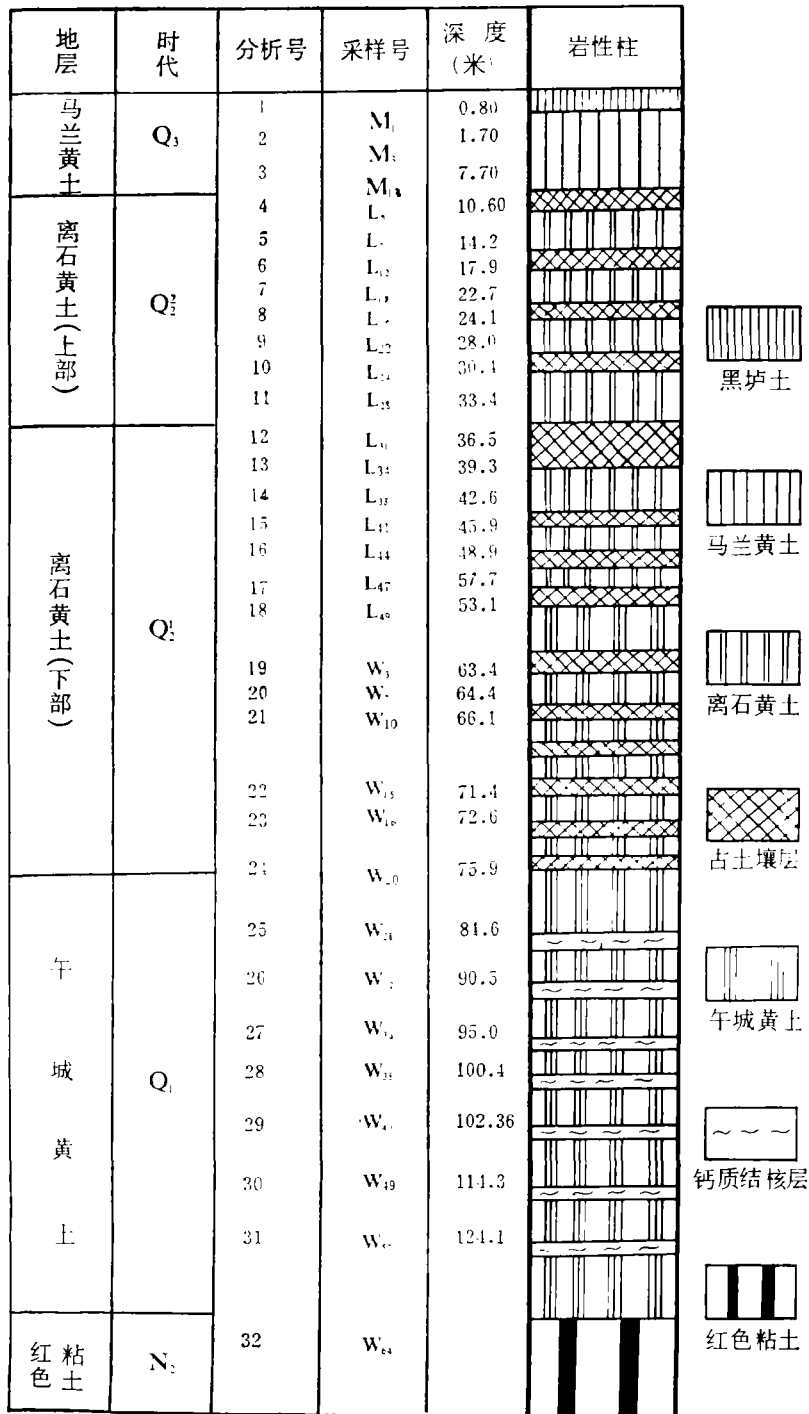


图1 洛川黄土剖面中取样深度

Fig. 1 Sampling depth for loess in Luochuan section.

氨基酸（多肽或蛋白质）在酸的存在下加热水解成游离的氨基酸。水解温度 110°C ，时间 24 小时，在回流冷凝装置中进行。

样品用盐酸水解后含有大量无机盐。这些无机盐将严重干扰对氨基酸的分析鉴定，因此，脱除、脱净这些无机盐是分离分析氨基酸的十分重要的步骤。对水解液中不可溶的固体残渣用离心分离法予以除去。可溶性无机盐则用填充强酸性阳离子交换树脂 Dowex-50 的离子交换柱脱除。脱盐后所得纯氨基酸混合物用 835-50 型氨基酸自动分析仪进行分析鉴定。仪器分析中使用的离子交换柱为填充 *2619 树脂的 $\phi 2.6 \times 150$ 毫米的圆柱；缓冲液压力为 80—110 公斤/厘米²；茚三酮压力为 15—35 公斤/厘米²；柱温为 53°C ；分析周期 72 分钟。整个分析流程详见图 2。

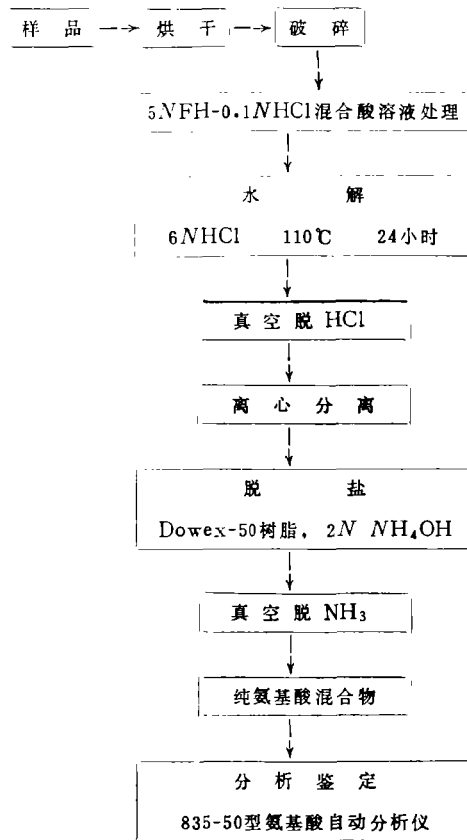


图 2 氨基酸分离分析流程

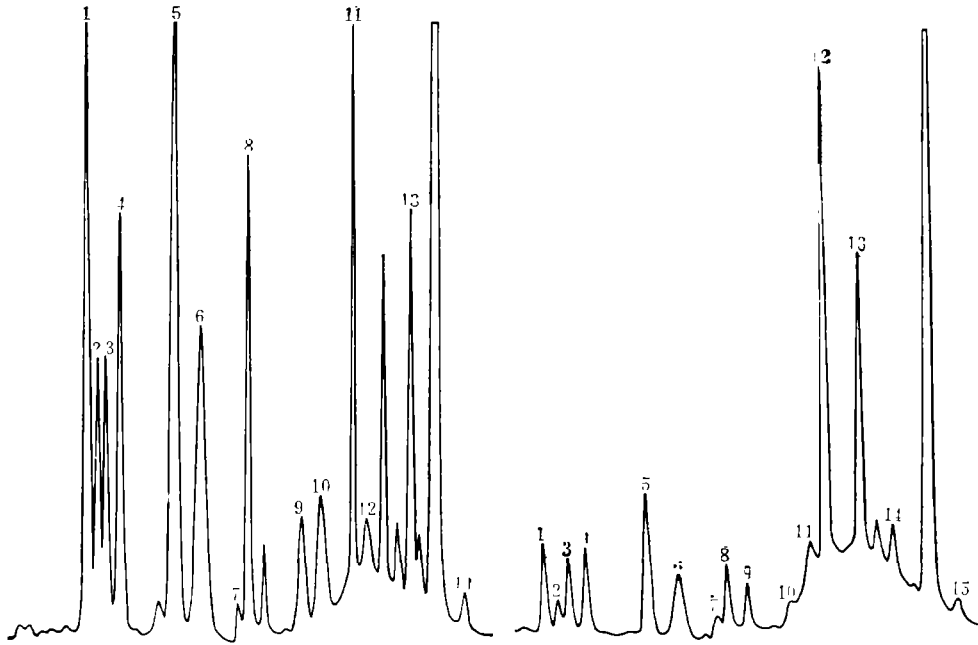
Fig.2 Flow chart for analysing amino acids

四、结果与讨论

测试结果表明，从洛川黄土剖面中分离出的氨基酸有：天门冬氨酸、苏氨酸、丝氨酸、谷氨酸、甘氨酸、丙氨酸、半胱氨酸、缬氨酸、蛋氨酸、异亮氨酸、亮氨酸、酪氨酸、苯丙氨酸、赖氨酸、组氨酸及精氨酸等 20 余种。

由不同层位取得的样品，含氨基酸的总量各不相同，但总的趋势为：氨基酸的总量随样品埋藏深度的增加而降低，即时代越老的样品氨基酸总量越少。这可由 32 个样品氨基酸

的色谱图明显地看出，例如图3和图4分别为深度约7米和95米的两个样品的色谱图，两者的样品用量相同，但图3中表征各类氨基酸含量的峰高（除个别氨基酸外）明显地高于图4中的。此外，计算结果也可以看出这种变化趋势（表1）：埋深在8.7米以内的马兰黄土平均每克含氨基酸152.84微克；埋深9.1米至34.5米的离石黄土上部平均每克



色谱条件：2.6×150毫米不锈钢柱（树脂#2619）柱温53℃，缓冲液压力80—110公斤/厘米²，茚三酮压力15—35公斤/厘米²。

- 1.天冬氨酸 2.苏氨酸 3.丝氨酸 4.谷氨酸 5.甘氨酸 6.丙氨酸 7.半胱氨酸 8.缬氨酸 9.异亮氨酸 10.亮氨酸 11.酪氨酸 12.苯丙氨酸 13.赖氨酸 14.组氨酸

图3 样品M₁₃的氨基酸自动分析仪色谱图
Fig. 3 chromatogram of hydrolyzate amino acids from M13 using automatic analyzer.

色谱条件：2.6×150毫米不锈钢柱（树脂#2619）柱温53℃，缓冲液压力80—110公斤/厘米²，茚三酮压力15—35公斤/厘米²。

- 1.天冬氨酸 2.苏氨酸 3.丝氨酸 4.谷氨酸 5.甘氨酸 6.丙氨酸 7.半胱氨酸 8.缬氨酸 9.蛋氨酸 10.异亮氨酸 11.亮氨酸 12.酪氨酸 13.苯丙氨酸 14.赖氨酸 15.组氨酸

图4 样品W₃₅的氨基酸自动分析仪色谱图
Fig. 4 Chromatogram of hydrolyzate amino acids from W35 using automatic analyzer.

含氨基酸63.03微克；埋深36.5米至77米的离石黄土下部平均每克含氨基酸51.82微克；埋深84.5米以下的午城黄土平均每克含氨基酸降低到43.60微克。这种变化规律与过去一些学者研究的结果较为一致。如D.J.Blunt等发现加利福尼亚克利尔湖沉积物中氨基酸总量也随深度而减小的变化（表2）。为进一步论证这种成岩作用的变化规律，在洛川黄土剖面自上而下选取了相当数量的样品作有机碳分析，结果列表于3。由表得知，有机碳百分含量随埋藏深度的增加仅有微小的波动而无减少的趋势。这说明整个洛川黄土中，沉积有机质总量变化微小，氨基酸含量随样品埋藏深度增加而减少主要是成岩作用的变化所致。即越老的黄土，埋藏深度较大，埋藏的时间较长，成岩作用则相对

表 1 不同时代黄土的氨基酸含量

Table 1 Contents of amino acids for various loess with different ages

地层名称	深度 (米)	氨基酸总量 (微克)	酸性氨基酸		碱性氨基酸	
			Asp Glu (微克/克)	Lyx His Arg (微克/克)	酸性氨基酸	碱性氨基酸
马兰黄土	0.8—8.7	152.84	56.00	12.09	4.7	2.2
离石黄土(上部)	9.1—34.5	63.03	11.00	5.60	1.3	1.7
离石黄土(下部)	36.5—77	51.82	4.07	2.99		
午城黄土	84.5—124	43.60	3.82	2.22		

Asp-天冬氨酸, Glu-谷氨酸, Lys-赖氨酸, His-组氨酸, Arg-精氨酸。

表 2 克利尔湖沉积物中的氨基酸含量

Table 2 Contents of amino acids in sediments from Lake Clear

深度(米)	4.57	15.54	27.43	79.55
总量	8674	4114	2093	329

注：表中数据系每克湿样中的毫微克分子数

表 3 洛川黄土剖面中有机碳百分含量

Table 3 Percentages of organic carbon of loess from Luochuan section

采样号	L ₇	L ₁₇	L ₂₂	L ₂₄	L ₃₈	L ₄₄	L ₄₇	W ₇	W ₁₅	W ₁₆	W ₃₂	W ₄₀	W ₅₇
有机碳(%)	0.08	0.05	0.07	0.07	0.03	0.08	0.07	0.09	0.08	0.09	0.08	0.07	0.05

较强，氨基酸分解破坏的程度亦较大，故保留下来的数量减少。氨基酸含量虽然由马兰黄土到午城黄土有减少的趋势，但各层位之间有所波动。这种含量的波动与黄土-古土壤系列的交互叠覆一致。分析结果表明，几乎所有古土壤层内的氨基酸含量都比与之相邻的黄土层中氨基酸含量要高。图 5 左部绘出了整个洛川黄土剖面氨基酸的分布及其中间波动的直方图。由图上可见，凡古土壤出现处曲线凸起，相邻的黄土则凹下。由于氨基酸是生物蛋白质分解后的产物，沉积物中氨基酸的多寡可以反映沉积时期生物来源的多寡。分析结果说明，黄土沉积时期和古土壤形成时期生物数量显著不同，这种差异可以由黄土和古土壤形成时的气候环境的差别来解释。研究指出，黄土物质补给区和堆积区都处于干燥和较干燥气候下的氧化环境中，同时古生物化石也标志着黄土堆积区的干草原生态环境。而古土壤是黄土风化后由生物和其它物理化学作用改造的产物，它形成于风化作用强度较大的温湿环境，这种环境较有利于生物的发育和生存。所以，这两种不同的自然环境造成了古土壤形成时期要比黄土形成时期的生物发育得多。因此，对

黄土和古土壤中氨基酸丰度差异的分析恰好可以反映黄土沉积和古土壤形成时期的生物发育程度和造成这种差异的不同沉积环境和气候条件。

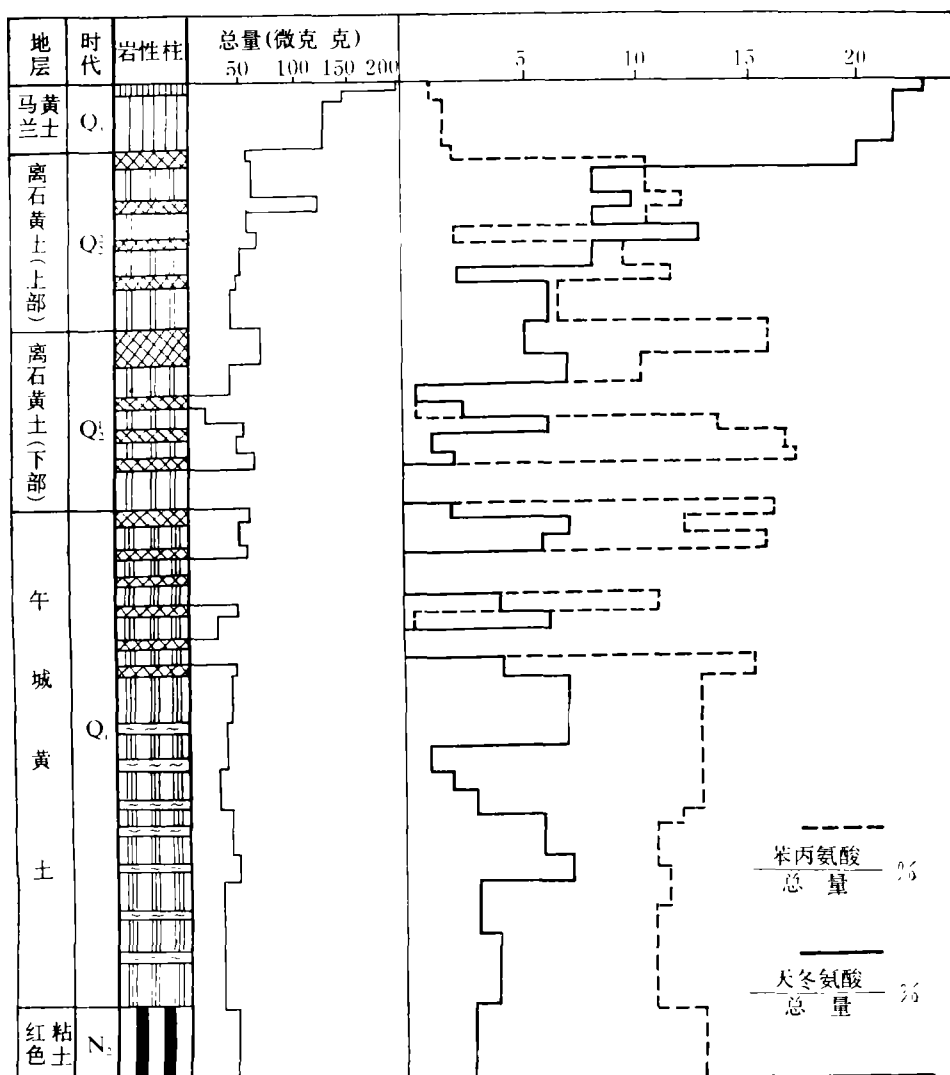


图5 洛川黄土剖面中氨基酸总量及苯丙氨酸、天冬氨酸百分含量分布图
 Fig. 5 Contents of amino acids, percentages of aspartic and phenylalanine of loess from Luochuan section.

氨基酸因含有不同数目的氨基和羧基,而可分为酸性的、碱性的和中性的。沉积环境若具有酸性条件,有利于碱性氨基酸在其中的保存。分析结果表明,整个洛川黄土剖面样品中,酸性氨基酸的含量比碱性氨基酸的含量高。表1计算出马兰黄土、离石黄土和午城黄土中酸性氨基酸与碱性氨基酸的平均含量。由表1得知,每克马兰黄土氨基酸总量平均为152.84微克,其中酸性氨基酸(天冬氨酸、谷氨酸)为56微克,占氨基酸总量的36.6%。碱性氨基酸(赖氨酸、精氨酸)为12.09微克,占氨基酸总量的7.9%。每克

午城黄土氨基酸总量平均为43.60微克，其中酸性氨基酸为3.82微克，占氨基酸总量的8.8%。碱性氨基酸为2.22微克，占氨基酸总量的5.1%，同样，在离石黄土中也是酸性氨基酸含量偏高，这一事实反映了洛川黄土沉积环境偏碱性，其研究结果与作者之一过去所指出的黄土堆积的地球化学介质条件的结论一致，此外，从酸性氨基酸含量的变化可以看出，从马兰黄土到午城黄土酸性氨基酸逐渐减弱的程度比碱性氨基酸的快。酸性氨基酸与碱性氨基酸含量之比值分别为4.7、2.2、1.3和1.7。这一现象反映了在洛川剖面中，碱性氨基酸的含量相对增高。这种变化可以认为，虽然整个洛川黄土剖面沉积环境偏碱性，但各不同层位仍有差异，即从马兰黄土到更老的午城黄土，沉积环境的碱性逐渐减弱。

在除马兰黄土外的其余各层黄土中，中性氨基酸(酪氨酸及苯丙氨酸)含量均偏高。如每克离石黄土中，苯丙氨酸含量为4.9—16微克，酪氨酸含量为10—20微克，其它14种氨基酸含量则在0.3—6微克之内。这种现象还可从以苯丙氨酸为代表作的直方图看出(图5)。图5右部绘出了苯丙氨酸和天冬氨酸在整个洛川黄土剖面含量的变化。苯丙氨酸在较老黄土中的高含量与天冬氨酸在较老黄土中含量减小的趋势形成了明显的对照。酪氨酸和苯丙氨酸是两个带有苯基的氨基酸，由于不同生物其组成蛋白质的氨基酸的种类会有差异，因而洛川黄土含酪氨酸、苯丙氨酸较高的现象可能反映了离石黄土和午城黄土中某种生物比较发育，而构成这种生物蛋白质的氨基酸中，酪氨酸和苯丙氨酸含量较高。同时，还发现苯丙氨酸的含量有所波动，其高值与占土壤的出现成正相关系，这可能意味着古土壤形成时温暖湿润的环境更有利于这种生物的发育和生存。

(收稿日期1983年5月11日)

参 考 文 献

- [1] 刘东生等，1966，黄土的物质成分和结构 科学出版社。
- [2] 刘东生等，1981，中国黄土的古气候纪录及其反映的古气候演化，国际交流地质学术论文集(5)，地质出版社。
- [3] 文启忠等，1981，黄土剖面中氧化物比值和相对淋溶积聚值在地质上的意义，地球化学，第四期。
- [4] 刘玉兰等，1981，陕西洛川黄土剖面中的F/Cl比值，地球化学，第四期。

STUDY ON AMINO ACIDS FROM LOESS IN LUOCHUAN
SECTION OF SHAANXI

Xiang Mingju (向明菊), Sun Fuqing (孙福庆)

Wen Qizhong (文启忠)

(Institute of Geochemistry, Academia Sinica)

Abstract

Amino acids from Loess in the Luochuan section have been examined in this laboratory for the first time. The main purpose of this study is to find out geochemical significance of amino acids in the Quaternary sediments. Through the analyses of amino acids from 32 samples, result has shown that over 20 kinds of amino acids such as aspartic, threonine, etc. are present in the samples from Malan loess throughout Wucheng loess. The following conclusions are drawn from distribution and variation of the amino acids in loess;

(1) With increasing burial depth of samples, contents of amino acids in the samples appear to decrease.

(2) The amino acid contents in loess fluctuate from Malan loess to Wucheng loess. The fluctuation of amino acid contents is in agreement with the appearance of fossil soil in the Luochuan section. In other words, the amino acid contents of fossil soil beds are higher than those of the neighbouring loess beds.

(3) Although the contents of acidic amino acids in samples decrease gradually from Malan loess to Wucheng loess, the acidic amino acids relative to alkali amino acids are still abundant in amino acids in the loess of Luochuan section. This implies the alkalescence of sedimentary environment of Luochuan section and the decrease in intensity of the alkalescence of sedimentary environment from Malan loess to Wucheng loess.

(4) With the exception of Malan loess, the abundant amino acid in the older loess are phenylalanine and tyrosine, and this may be related to the specific source input.