

文章编号: 1000-0550(2007)05-0737-08

热带东太平洋中国多金属结核开辟区深海成矿环境的氨基酸表征^①

金海燕^{1,2} 陈建芳² 于晓果³ 王奎² 周怀阳⁴ 李宏亮² 王文亮²

(1 浙江大学环境与生物地球化学研究所 杭州 310027)

(2 国家海洋局海洋生态系统与生物地球化学重点实验室 国家海洋局第二海洋研究所 杭州 310012)

(3 国家海洋局海底科学重点实验室 国家海洋局第二海洋研究所 杭州 310012)

(4 中国科学院广州地球化学研究所 广州 510640)

摘要 为了解中国多金属结核开辟区沉积物有机质活性及深海成矿沉积环境特征,使用高效液相色谱(HPLC)法分析了表层沉积物氨基酸的组成状况。结果显示该区表层沉积物中氨基酸与氨基糖含量(干样)均较低,分别在 0.30~0.59 mg·g⁻¹及 0.10~0.17 mg·g⁻¹之间。其中以中性氨基酸占绝对优势,占 50%以上,其次为酸性氨基酸和含氢氧基氨基酸,分别占 17%和 11%,碱性氨基酸占 9%,芳香与含硫氨基酸均在 5%以下,表明深海沉积环境为氧化环境,且偏碱性条件。表征有机质活性的 Asp-β-Ala-Glu-N-Aba 及 DI 值((Glu+Phe+Leu+Ala+Val)/(β-Ala+γ-Aba)分别为 1.1~1.9 0.8~2.2 和 1.4~2.9 表明该区有机质成熟度已很高。蛋白氨基酸/非蛋白氨基酸的比值为 1.0~2.0 葡萄糖胺/半乳糖胺比值则在 1.7~3.0 之间变化,表明该海区有机质经过强烈的细菌改造,即海区存在强烈的细菌活动,活性较低,表征了多金属结核有机-微生物成矿的可能性。

关键词 氨基酸 深海成矿环境 有机质降解 中国多金属结核开辟区 热带东太平洋

第一作者简介 金海燕 女 1974 年出生 博士研究生 副研究员 海洋生物地球化学 E-mail: jinhaio@hot mail.com

中图分类号 P593 文献标识码 A

1 前言

多金属结核以其富含多种金属元素而被世人所瞩目。我国从“七五”末期开始多金属结核的研究工作,并在热带太平洋克拉里昂-克里帕顿断裂带(Clarion-Clipperton Fracture Zones, CCFZ)区获得了 15 万 km²的专属开辟区—中国多金属结核开辟区。该区位于美国夏威夷群岛东南部的热带东太平洋海域,分为东、西两区,平均水深大于 5 000 m。

目前多数学者认为,生物-有机质成矿作用是多金属结核形成的重要机制^[1,2],此外,在上层海洋中,海水中的 Cd、Zn 等生物限制元素参与生物活动并随着有机体的死亡随生物碎屑沉降而进入沉积物^[3],另外一些成矿金属元素则可与海水中的有机质形成有机络合物或被有机颗粒所吸附而从水中去除并沉降到沉积物中^[4],因此,作为多金属结核形成外部环境的大洋沉积物有机体系的研究具有重要意义。氨基酸是构成生物蛋白质的基本结构单元,通常占到生

物有机碳的 40%~60%,有机氮的 42%~72%^[5]。不同类型生物体中的蛋白质含量不同,氨基酸含量及组成在不同生物体中也不尽相同。生物死亡后,虽大部分有机质受到矿化作用形成无机物质回到水体,但仍有部分与粘土、腐殖酸等物质相结合形成有机-无机复合体而保存在沉积物中。如钙质生物来源的沉积有机质中天冬氨酸(Asp)占优势,而硅质生物来源为主的沉积有机质则甘氨酸(Gly)含量高。因此 Asp/Gly 可作为氨基酸来自钙质生物还是硅质生物的标志^[6]。由于有机质在深海沉降过程中为有选择性的降解,细胞壳中富含的一些氨基酸在降解过程中相对富集,而细胞液中含有的另外一些氨基酸则优先被利用。如甘氨酸(Gly)、丝氨酸(Ser)和苏氨酸(Thr)在降解强烈的有机质中相对富集,而苯基丙氨酸(Phe)、谷氨酸(Glu)、酪氨酸(Tyr)、亮氨酸(Leu)、异亮氨酸(Ile)等则优先被降解。随着有机质的降解,一些次生氨基酸如 β-丙氨酸(β-Ala)和 γ-氨基丁酸(γ-Aba)也会逐渐增加^[7~9]。因此海洋颗粒物及

①国家“十五”大洋资源与环境勘查与研究重大专项(DY105-01-04);国家自然科学基金项目(批准号:40403013、40476003)资助

收稿日期:2006-12-06 收修稿日期:2007-06-13

沉积物中保存下来的氨基酸丰度及组成可用来指示古沉积环境和有机质降解程度。中国多金属结核区的沉积物地球化学特征,倪建宇等从矿物成分及常量元素组成特征角度进行了描述^[9,10],而有关有机质组成特征方面的研究,目前仍少见报道。本文拟通过中国多金属结核开辟区表层沉积物有机质中氨基酸组成特征的研究,了解多金属结核形成区沉积物有机质成熟程度及其表征的深海成矿沉积环境特征。

2 样品采集与分析

2.1 样品采集

1998年“大洋一号”科学考察船执行大洋“DY95-08”航次。在中国多金属结核开辟区东区(141°~149°W, 7°~10°N)和西区(151°~155°W, 8°~11°30'N)使用多管采样器或箱式采样器各采集了

4个站位沉积物样品,样品分层冷冻保存,取其中0~1 cm表层样用于氨基酸分析。

具体采样站位见表1,采样区域见图1所示。表层沉积物类型主要为硅质粘土和硅质软泥。

表 1 中国多金属结核开辟区沉积物采样站位

Table 1 Sampling stations in the China Pioneer Area

Tropical East Pacific Ocean

海区	站 位	经度(W)	纬度(N)
东区	ES9801	145°23'29"	8°26'17"
	ES9802	145°24'12"	8°24'03"
	ES9803	145°23'47"	8°24'08"
	ES9807	145°21'08"	8°24'40"
西区	W9584	154°03'35"	9°23'12"
	W9586	152°51'57"	10°01'26"
	W9589	152°08'34"	10°02'13"
	W95810	152°09'06"	9°22'16"

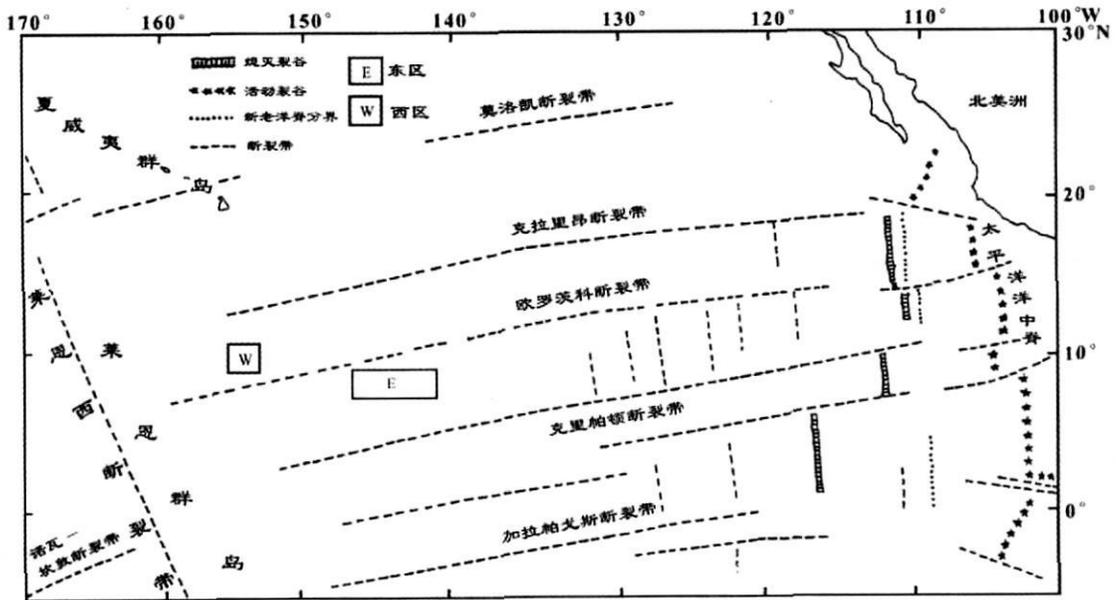


图 1 中国多金属结核开辟区采样站位图(陈建林等, 1999*, 倪建宇等修改, 2001^[10])

Fig 1 Sampling stations in the China Pioneer Area (Chen *et al.*, 1999*; modified by Ni *et al.*, 2001^[10])

2.2 氨基酸分析

冷冻保存的沉积物样品在实验室内经冷冻干燥后,研磨均匀。称取70~90 mg冻干样放入10 ml安培瓶中,加3 ml 6N HCl通氩气3分钟,封口,在110°

C下水解24小时。取上述水解液1 ml用Pierce氩气吹扫仪(<40°C)浓缩至干,加MiliQ水溶解,再吹干,以去除HCl最后用MiliQ水溶解。水解过的样品用Waters ACCQ-TAG法衍生使之变成荧光物质后用高效液相色谱(HPLC)分离、分析氨基酸^[11,12]。

* 陈建林, 史君贤, 张富生, 等. 中国多金属结核生物成因研究报告. 国家海洋局第二海洋研究所, 杭州. 1999 [Chen Jianlin, Shi Junxian, Zhang Fusheng *et al.* Biological genesis research of ferromanganese nodules in COMRA registered pioneer area. Second Institute of Oceanography SOA, Hangzhou, 1999]

氨基酸标准物质为内含 17 种蛋白氨基酸和氨的水解蛋白质氨基酸标准 (Pierce Amino Acid Standard H)。此外再加入葡萄糖胺, 半乳糖胺, β -丙氨酸, α -氨基丁酸等标准 (Sigma) 组成含 19 种氨基酸与 2 种氨基糖的混合标样。内标样为 α -氨基丁酸 (Sigma)。色谱条件为 Waters 600E 高效液相色谱仪配有 Waters 474 荧光检测器, 色谱柱为 Waters 公司 ACCQ-TAG 氨基酸分析专用色谱柱 (C18 柱, 3.9 mm \times 150 mm, 4 μ m), 流速为 1 ml/min。使用 Waters Millennium 32 色谱工作站处理数据。平行双样结果表明各氨基酸和氨基糖相对偏差小于 10%, 总氨基酸相对偏差小于 5%。总氨基酸 (THAA) 为各氨基酸之和。

氨基糖和氨基酸的符号及名称如下: Gal 半乳糖胺, Glu 葡萄糖胺, Ala 丙氨酸, Arg 精氨酸, Asp 天冬氨酸, Cys 胱氨酸, Glu 谷氨酸, Gly 甘氨酸, His 组氨酸, Ile 异亮氨酸, Leu 亮氨酸, Lys 赖氨酸, Met 蛋氨酸, Phe 苯丙氨酸, Pro 脯氨酸, Ser 丝氨酸, Thr 苏氨酸, Tyr 酪氨酸, Val 缬氨酸, β -Ala β -丙氨酸, γ -Ala γ -氨基丁酸。

3 结果与讨论

3.1 沉积物中氨基酸浓度分布

热带东太平洋中国多金属结核开辟区表层沉积物氨基酸含量在 0.30 ~ 0.59 mg \cdot g⁻¹ 之间变化而氨基糖含量范围则为 0.10 ~ 0.17 mg \cdot g⁻¹。东、西区氨基酸含量没有明显的差异。一般说来, 世界各地深海沉积物捕获器收集到的沉降颗粒中, 氨基酸与氨基糖含量分别大约在 5 ~ 50 mg \cdot g⁻¹ 与 0.3 ~ 5 mg \cdot g⁻¹ 之间^[6, 13-15], 见表 2 所示。从表中我们还可以看

出在中国南海 1 000 m 水深处沉降颗粒物氨基酸与氨基糖含量平均分别为 22.6 mg \cdot g⁻¹ 与 0.6 mg \cdot g⁻¹, 而到了沉积物中, 氨基酸与氨基糖含量则分别降低为 1 ~ 3 mg \cdot g⁻¹ 与 0.17 ~ 0.50 mg \cdot g⁻¹, 沉积物中的氨基酸含量远远低于沉降颗粒中的氨基酸含量。而中国多金属结核开辟区表层沉积物中的氨基酸含量与珠江、南海深海以及欧洲西海岸海域等海区沉积物中含氨基酸含量相比, 仍仅为上述海域沉积物的 1/3 ~ 1/10 (见表 3)。由此可见中国多金属结核开辟区表层沉积物中氨基酸和氨基糖的含量均较低。这主要由两个因素造成: 一是调查海区水深较深, 平均水深大于 5 000 m, 水体颗粒物氨基酸含量由于在水柱沉降过程中不断降解而减少; 其次, 调查海区深海洋底环境受到在南极生成的冷而富氧的底层水的影响, 使该区表现为较强的氧化环境^[16], 表层沉积物中的有机质在深海氧化环境下仍在进行着氧化降解过程。

3.2 氨基酸摩尔百分浓度与深海环境

氨基酸的摩尔百分浓度在中国多金属结核开辟区的东区和西区差异不明显, 见表 3 和图 2 所示。均表现为甘氨酸 (Gly) 最高, 占 15 mol% 以上, 其次为脯氨酸 (Pro), 天冬氨酸 (Asp) 和丙氨酸 (Ala), 占 9 mol% ~ 15.0 mol%。而异亮氨酸 (Ile)、组氨酸 (His)、酪氨酸 (Tyr)、蛋氨酸 (Met) 摩尔百分含量较低, < 1 mol%。其它蛋白氨基酸则占了 1 mol% ~ 7 mol%。非蛋白氨基酸 β -丙氨酸和 γ -氨基丁酸的摩尔百分含量则分别为 6.2 mol% ~ 10.1 mol% 和 3.2 mol% ~ 5.5 mol%。

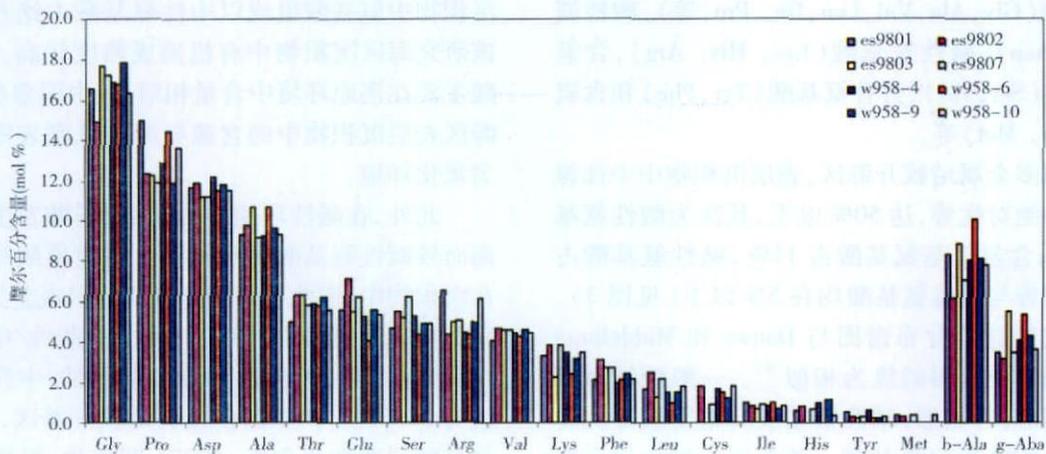


图 2 沉积物中氨基酸的摩尔百分含量分布图

Fig 2 Molar percent contributions of the individual amino acids to total hydrolysable amino acid pool (THAA)

表 2 中国多金属开辟区表层沉积物中氨基酸与氨基糖的含量及其与其它海区浓度的比较

Table 2 Comparison of the contents of amino acids and amino sugars in the China Pioneer Area sediments with those in other sea areas

性质	海域	水捕获器放置深度 <i>m</i>	氨基酸 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	氨基糖 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	文献	
捕获器样品	Panama 海盆 (1 年平均数据)	890	23.0	4.2	Ittekkot <i>et al.</i> , 1984 ^[6]	
		2 590	18.8	3.8		
		3 560	15.2	3.5		
	Sagasso 海 (3.5 年平均数据)	3 200	14.8	1.7	Ittekkot <i>et al.</i> , 1984b ^[13]	
		太平洋 station P (半年数据)	1 000	6.0~33.2		2.0
		3 800	4.6~45.0	4.2		
	南海 (半年平均数据)	1 000	22.6	0.6	陈建芳等, 1997 ^[15]	
		3 350	13.5	1.8		
		沉积物	热带东太平洋	—		0.30~0.59
	南海	—	1~3	0.17~0.50	Chen <i>et al.</i> , 1999 ^[17]	
	珠江口	—	1.5	—	Chen <i>et al.</i> , 2003 ^[18]	
	Skagerrak 海峡	—	6.11	1.17	Dauwe and Middelburg 1998 ^[8]	
	德国海岸	—	2.72~8.9	0.41~0.84		

注意: — 表示无该数据

表 3 太平洋中国开辟区表层沉积物氨基酸组分摩尔百分比及氨基酸、氨基糖含量

Table 3 Compositions of amino acids in mol% and contents of amino acids and amino sugars in the sediments from the China Pioneer Area

站位	Asp	Ser	Glu	Gly	His	Arg	Thr	Ala	Pro	β -Ala	γ -Aba	Cys	Tyr	Val	Met	Lys	Ile	Leu	Phe	Gal	Glm	AS	AA		
	mol%	mol%	mol%	mol%	mol%	mol%	mol%	mol%	mol%	mol%	mol%	mol%	mg	g^{-1}	mg	g^{-1}									
es9801	11.7	4.7	5.6	16.6	0.6	6.5	5.0	9.3	15.0	8.3	3.5	0.0	0.5	4.1	0.4	3.3	1.0	1.7	2.1	25	75	0.11	0.39		
es9802	11.9	5.5	7.1	14.9	0.8	4.4	6.3	9.8	12.4	6.2	3.2	1.8	0.3	4.7	0.3	3.9	0.8	2.5	3.1	24	76	0.17	0.59		
es9803	11.2	5.2	5.5	17.7	0.0	5.0	6.3	10.7	12.3	8.9	5.5	0.0	0.2	4.6	0.0	2.3	0.7	1.3	2.7	32	68	0.10	0.30		
es9807	11.2	6.2	6.2	17.3	0.7	5.1	5.8	9.2	11.9	7.1	3.5	0.9	0.3	4.6	0.4	3.9	0.9	2.2	2.7	28	72	0.13	0.52		
w98-4	12.2	5.3	5.3	16.9	1.0	4.5	5.9	9.3	12.9	8.1	4.1	1.7	0.6	4.5	0.0	3.5	0.8	1.5	2.0	36	64	0.15	0.52		
w98-6	11.5	4.4	4.1	16.8	0.0	4.4	5.8	10.7	14.5	10.1	5.4	1.5	0.2	4.3	0.0	2.4	1.0	1.0	2.1	31	69	0.10	0.32		
w98-9	11.8	4.9	5.6	17.9	1.1	5.0	6.2	9.6	11.9	8.1	4.3	1.2	0.2	4.6	0.0	3.2	0.7	1.5	2.4	28	72	0.13	0.46		
w98-10	11.5	4.9	5.4	16.4	0.4	6.1	5.6	9.3	13.6	7.8	3.6	1.8	0.3	4.5	0.4	3.5	0.8	1.8	2.2	28	72	0.14	0.54		

符号说明: AA 氨基酸; AS 氨基糖; Asp 天冬氨酸; Thr 苏氨酸; Ser 丝氨酸; Glu 谷氨酸; Gly 甘氨酸; Ala 丙氨酸; Val 缬氨酸; Met 蛋氨酸; Ile 异亮氨酸; Leu 亮氨酸; Tyr 酪氨酸; Phe 苯丙氨酸; β -Ala β -丙氨酸; γ -Aba γ -氨基丁酸; His 组氨酸; Pro 脯氨酸; Lys 赖氨酸; Arg 精氨酸; Gal 半乳糖; Glm 葡萄糖胺

氨基酸根据分子组成结构可分为以下几种类型: 中性氨基酸 (Gly, Ala, Val, Leu, Ile, Pro 等), 酸性氨基酸 (Glu, Asp), 碱性氨基酸 (Lys, His, Arg), 含氢氧基氨基酸 (Ser, Thr), 芳香氨基酸 (Tyr, Phe) 和含硫氨基酸 (Cys, Met) 等。

在中国多金属结核开辟区, 表层沉积物中中性氨基酸含量占绝对优势, 达 50% 以上, 其次为酸性氨基酸, 占 17%; 含氢氧基氨基酸占 11%, 碱性氨基酸占 9% 左右, 芳香与含硫氨基酸均在 5% 以下 (见图 3)。氨基酸组成的这种分布谱图与 Dauwe 和 Middelburg 在北海沉积物中获得的极为相似^[8]。一般酸性氨基酸如天冬氨酸, 谷氨酸; 碱性氨基酸如精氨酸等均易转化为次生的非蛋白氨基酸。芳香氨基酸也比中性氨基酸中的大多数直链氨基酸较易降解, 而中性氨基

酸如甘氨酸则相对比较稳定, 因此太平洋开辟区表层沉积物中氨基酸组成以中性氨基酸占绝对优势表明该研究海区沉积物中有机质成熟度较高。含硫氨基酸主要在还原环境中含量相对高, 中国多金属结核开辟区表层沉积物中的含硫氨基酸低则表明该区主要为氧化环境。

此外, 在碱性环境中, 酸性氨基酸发生较完全电离而较碱性氨基酸更易与粘土和腐殖酸等结合保存在沉积物中, 因此也可用氨基酸的组成差异来判识沉积环境。一般来说, 中性环境中的酸性/中性氨基酸比值为 0.167 而碱性环境中的酸性/中性氨基酸比值为 0.333^[19]。中国多金属结核开辟区, 酸性/中性氨基酸比值在 0.267~0.371 间变化, 平均为 0.316 沉积环境表现出偏碱性条件。

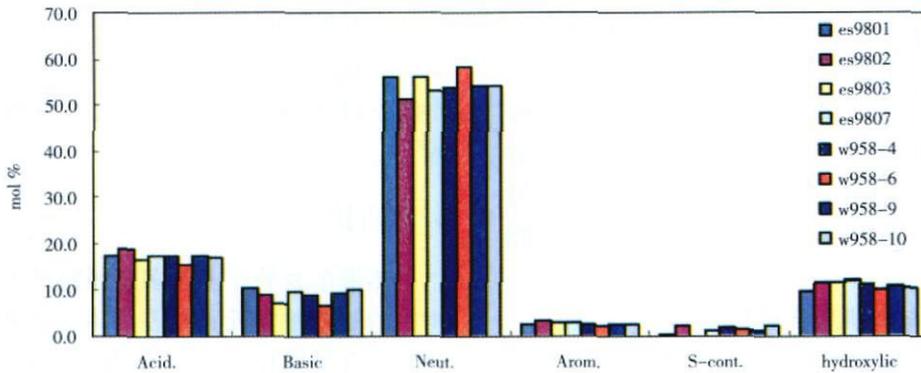


图 3 含有不同结构功能团的氨基酸摩尔百分比

(其中: Acid 酸性氨基酸; Basic 碱性氨基酸; Neut. 中性氨基酸; Arom. 芳香氨基酸; Hydroxylic 含羟基氨基酸)

Fig 3 Functional group of amino acids(mol %)

3.3 氨基酸组成与有机质来源

由于不同来源有机质所含的氨基酸组成不同, 因此一些氨基酸之间的比值可用来表征有机质来源。天冬氨酸(Asp)与甘氨酸(Gly)的比值可作为氨基酸来自钙质生物还是硅质生物的标志。一般钙质生物沉积物 Asp/Gly 比值大于 2 而硅质生物来源的有机质 Asp/Gly 比值则为 0.6~0.8^[6,20]。大洋沉积物中 Gly 较 Asp 丰富, 占 15%~18%, Asp/Gly 比值为 0.6~0.8 表明沉积物有机物以硅质生物的贡献为主。由于调查海域水深大于 5000 m, 因此这种氨基酸组成可能与钙质生物壳体碳酸钙在 CCD(碳酸盐补偿深度)以下大量溶解有关。

除了氨基酸外, 氨基糖也能很好的反映有机质的来源。氨基糖包括葡萄糖胺(Glum)和半乳糖胺(Gal), 多存在于动物来源的几丁质物质中, 海洋浮游植物中很少, 因此氨基酸/氨基糖比值(AA/AS)是

反映浮游动物残体输入为主还是浮游植物输入为主的一个指标^[6]。东海浮游植物来源为主的赤潮颗粒物 AA/AS 值大于 20 而浮游动物来源的有机质比例相对增加的表层沉积物中 AA/AS 值则在 3.2~9.8 之间^[12]。大洋多金属结核开辟区表层沉积物中 AA/AS 值在 3.1~4.0(图 4)之间, 表明沉积物中动物来源的有机质相对富集。但是由于浮游植物体内的氨基糖一般结合在细菌细胞壁或生物壳体组织中, 较氨基酸抗降解^[8], 因此调查海区有机质降解程度高也是氨基酸与氨基糖的比值(AA/AS)低的一个因素。

非蛋白氨基酸—β-丙氨酸和 γ-氨基丁酸为微生物改造产物, 降解程度高的物质中非蛋白氨基酸的摩尔含量 > 10 mol %^[8,21]。在中国多金属结核开辟区非蛋白氨基酸含量较高, 占总水解氨基酸的 9.4%~15.5%(mol %)。蛋白氨基酸/非蛋白氨基酸的比值在 1.0~2.0 之间变化, 表明氨基酸经过微生物改造,

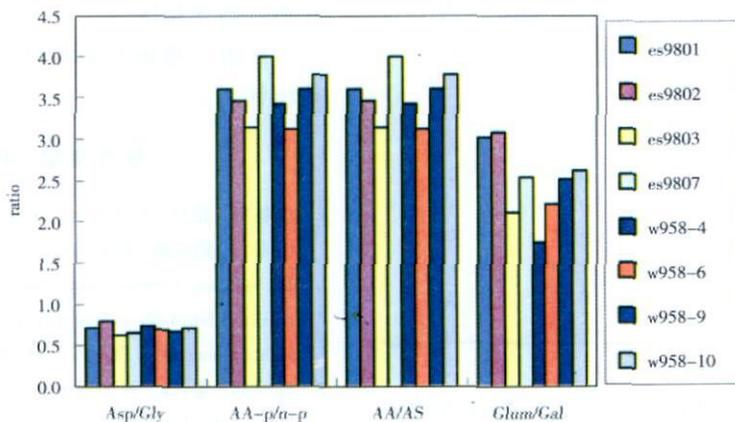


图 4 表征沉积物有机质来源的氨基酸单体比值

Fig 4. Ratios of individual amino acids as indicators of origin of sedimentary organic matter

不再新鲜,即中国多金属结核开辟区的表层沉积物有强烈的细菌活动。此外,在无细菌活动时,氨基糖中葡萄糖胺/半乳糖胺比值(Glm/Gal)大于 20 如果为细菌来源则上述比值则只有 $1 \sim 3$ ^[14]。调查海区 Glm/Gal 比值在 1.7~3.1 之间,也证实了中国多金属结核开辟区表层沉积物中细菌活动强烈,从而从另一侧面佐证了多金属结核有机-微生物成矿的可能性。

3.4 氨基酸组成与有机质降解状况

生物体中的氨基酸在水柱沉降过程中以及在沉积物中表现出选择性的降解^[6,7,21,22]。因此氨基酸之间的比值如非蛋白氨基酸 β -丙氨酸(β -Ala), γ -氨基丁酸(γ -Aba)与其前体天冬氨酸(Asp)及谷氨酸(Glu)的比值,芳香氨基酸(Phe+Tyr)与非蛋白氨基酸(β -Ala+ γ -Aba)的比值等可以用来表征有机质的降解情况^[5,23]。陈建芳等通过研究生源颗粒、混浊颗粒以及沉积物中氨基酸组成的比值,发现(Glu+Phe+Leu+Ala+Val)/(β -Ala+ γ -Aba)比值 DI 也可以比较灵敏的反应有机质的活性^[12]。一般 Asp/ β -Ala, Glu/ γ -Aba (Phe+Tyr)/ β -Ala+ γ -Aba 以及 DI 值越高,则表明有机质越新鲜。浮游植物网样中 Asp/ β -Ala, Glu/ γ -Aba (Phe+Tyr)/ β -Ala+ γ -Aba 以及 DI 的值分别为 16.5, 32.6, 3.9 和 33.9^[7]。而在中国多金属结核开辟区上述比值则分别为 1.1~1.9, 0.8~2.2, 0.15~0.36, 1.4~2.9(见表 4 所示),远远低于

表 4 非蛋白氨基酸与其前体以及其他一些蛋白氨基酸之间的比值

Table 4 Ratio of nonprotein amino acids with some protein amino acids in the surface sediments of the China Pioneer Area

站位	Asp/ β -Ala	Glu/ γ -Aba	(Phe+Tyr)/ (β -Ala+ γ -Aba)	DI
es9801	1.4	1.6	0.22	1.9
es9802	1.9	2.2	0.36	2.9
es9803	1.3	1.0	0.20	1.7
es9807	1.6	1.8	0.28	2.4
东区平均值	1.5	1.6	0.27	2.2
w 958-4	1.5	1.3	0.21	1.9
w 958-6	1.1	0.8	0.15	1.4
w 958-9	1.5	1.3	0.21	1.9
w 958-10	1.5	1.5	0.22	2.0
西区平均值	1.4	1.2	0.20	1.8

浮游植物网样的比值,表明研究海区沉积物有机质成熟度已较高。从表中还可以看出,上述表征有机质成熟度的氨基酸指标在研究海区的东区略高于西区,表

明西区表层沉积物有机质成熟度较东区高,反映了研究海区沉积有机质氧化降解强度西区高于东区。这与研究海区冷而富氧的在南极生成的底层水自西向东的流向,即底层水中氧的富含量西区高于东区一致^[16]。

4 结论

热带东太平洋中国多金属结核开辟区表层沉积物中的氨基酸分析研究表明该区沉积物中氨基酸与氨基糖含量均较低,含量分别为 $0.30 \sim 0.59 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.10 \sim 0.17 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。低浓度氨基酸含量主要与研究海域水深较深以及太平洋深海氧化环境密切相关。氨基酸摩尔百分比组成以及含有不同结构功能团的氨基酸摩尔百分比组成表现出深海偏碱性条件和氧化环境条件下的组成结构。

有机质来源分析显示调查海区沉积物中蛋白氨基酸/非蛋白氨基酸的比值在 1.0~2.0 之间变化,葡萄糖胺/半乳糖胺比值则在 1.7~3.0 之间变化,表明氨基酸已经过微生物改造,不再新鲜,该海区沉积物有强烈的细菌活动,为太平洋多金属结核的有机-微生物成矿提供了有力证据。此外以硅质生物来源为主的氨基酸-甘氨酸高于钙质生物来源为主的天冬氨酸,显示出研究海区沉积物中硅质生物来源有机质残留较钙质高。

有机质活性分析表明,热带东太平洋中国多金属结核开辟区表层沉积物中的有机质活性均很低。Asp/ β -Ala, Glu/ γ -Aba (Phe+Tyr)/ β -Ala+ γ -Aba 以及有机质降解指数 DI 值在东、西区分别为 1.5, 1.6, 0.27, 2.2 和 1.4, 1.2, 0.20, 1.8。表明研究海区表层沉积物中的有机质成熟度已很高,且西区有机质成熟度高于东区。

致谢 感谢赵宏樵研究员,倪建宇研究员提供沉积物样品。

参考文献 (References)

- 1 阎葆瑞, 张胜, 胡大春. 太平洋中部微生物与多金属结核的生成关系. 地质学报, 1992, 66(2): 122-134 [Yan Baorui, Zhang Sheng, Hu Dachun. Genetic relation between microbial activity and the formation of polymetallic concretions in the central Pacific Ocean. Acta Geologica Sinica, 1992, 66(2): 122-134]
- 2 陈建林, 等. 锰质核形石—大洋多金属结核. 北京: 海洋出版社, 2002. 1-8 [Chen Jianlin et al. Manganese Nodules—the Oceanic Polymetallic Nodules. Beijing: Ocean Press, 2002. 1-8]
- 3 Broecker W.S., Peng T.H. Tracers in the Sea. Columbia University

- Press 1982
- 4 Shaw JT, Gieskes JM, Jahnke RA. Early diagenesis in different depositional environments: the response of transition metals in pore water. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1990, 54: 1233-1246
 - 5 Lee C, Cronin C. The vertical flux of particulate organic nitrogen in the sea: decomposition of amino acids in the Peru upwelling area and the equatorial Atlantic. *Journal of Marine Research* 1982, 40: 227-251
 - 6 Ittekkot V, Degens E T, Honjo S. Seasonality in the fluxes of sugars, amino acids, and amino sugars to the deep ocean, Panama Basin. *Deep Sea Research* 1984a, 31(9): 1071-1083
 - 7 Cowie G L, Hedges J I. Sources and reactivity of amino acids in a coastal marine environment. *Limnology and Oceanography* 1992, 37(4): 703-724
 - 8 Dauwe B, Middelburg J J. Amino acids and hexosamines as indicators of organic matter degradation state in North Sea sediments. *Limnology and Oceanography* 1998, 43(5): 782-798
 - 9 陈建芳, 陈荣华, Wiesner M G 等. 南海水柱微体生物壳体中氨基酸、氨基糖与糖类物质的检出及意义. *海洋与湖沼*, 2000, 31(6): 596-603 [Chen Jianfang, Chen Ronghua, Wiesner M G *et al*. Amino acids, amino sugars and Carbohydrates in settling Planktonic tests and their implications for the South China Sea. *Oceanologia et Limnologia Sinica* 2000, 31(6): 596-603]
 - 10 倪建宇, 周怀阳, 潘建明, 等. 中国多金属结核开辟区沉积物地球化学特征. *海洋学报*, 2001, 23(6): 94-100 [Ni Jianyu, Zhou Huaiyang, Pan Jianming *et al*. Geochemical characteristics of sediments from the China Pioneer Area equatorial northeast Pacific Ocean. *Acta Oceanologica Sinica* 2001, 23(6): 94-100]
 - 11 Cohen S A, Michaud D P. Synthesis of a fluorescent derivatizing reagent: 6-aminoquinolyl-N-hydroxysuccinimide carbonate and its application for the analysis of hydrolysate amino acids via high performance liquid chromatography. *Analytical Biochemistry* 1993, 211(2): 279-287
 - 12 陈建芳, 金海燕, 刘小涯, 等. 黄海和东海沉积物有机质活性及营养盐再生潜力初探. *地球化学*, 2005, 34(4): 387-394 [Chen Jianfang, Jin Haiyan, Liu Xiaoya *et al*. Reactivity and potential regenerating capability of sedimentary organic matter in the Yellow Sea and the East China Sea. *Geochimica* 2005, 34(4): 387-394]
 - 13 Ittekkot V, Deuser W G, Degens E T. Seasonality in the fluxes of sugars, amino acids, and amino sugars to the deep ocean, Sargasso Sea. *Deep Sea Research* 1984b, 31(9): 1057-1069
 - 14 Haake B, Ittekkot V, Honjo S *et al*. Amino acid, hexosamine and carbohydrate fluxes to the deep subarctic Pacific (Station P). *Deep Sea Research* 1993, 40(3): 547-560
 - 15 陈建芳, 徐鲁强, 郑连福, 等. 南海北部时间系列沉降颗粒的有机地球化学特征及意义. *地球化学*, 1997, 26(6): 47-56 [Chen Jianfang, Xu Luqiang, Zheng Lianfu *et al*. Organic geochemical characteristics and implications of time series particles from the Northern South China Sea. *Geochimica* 1997, 26(6): 47-56]
 - 16 Johnson C G, Toole J M. Flow of deep and bottom waters in the Pacific at 10°N. *Deep Sea Research* 1993, 40(2): 371-394
 - 17 Chen J F, Wiesner M G, Wong H K *et al*. Vertical changes of POC flux and indicators of early diagenesis in the South China Sea. *Science in China (Series D)*, 1999, 29(2): 120-128
 - 18 Chen J F, Jin H Y, Yin K D *et al*. Variation of reactivity of particulate and sedimentary organic matter along the Zhujiang River Estuary. *Acta Oceanologica Sinica* 2003, 22(4): 557-568
 - 19 马兰花, 段毅, 宋之光. 南沙海域柱状沉积物中氨基酸组成和含量特征与古环境. *沉积学报*, 1999, 17: 794-797 [Ma Lanhua, Duan Yi, Song Zhiguang. Compositions and contents of amino acids in core sediments from Chinese Nansha Sea area and paleoenvironment. *Acta Sedimentologica Sinica* 1999, 17: 794-797]
 - 20 Müller P J, Suess E, Ungerer C A. Amino acids and amino sugars of surface particulate and sediment trap material from waters of the Scotia Sea. *Deep Sea Research*, 1986, 33: 819-838
 - 21 Pantoja S, Lee C. Amino acid remineralization and organic matter lability in Chilean coastal sediments. *Organic Geochemistry* 2003, 34: 1047-1056
 - 22 Lee C, Cronin C. Particulate amino acids in the sea: effects of primary productivity and biological decomposition. *Marine Research* 1984, 42: 1075-1097
 - 23 Cowie G L, Hedges J I. Biochemical indicators of diagenetic alteration in natural organic matter mixtures. *Nature* 1994, 369: 304-307

Amino Acids as An Indicator of Deep Sea Mineralization Environment in the China Pioneer Area Tropical East Pacific Ocean

JN Hai yan^{1,2} CHEN Jian-fang² YU Xiao-guo³ WANG Kui²

ZHOU Huai-yang⁴ LI Hong-liang² WANG Wen-liang²

(1 Institute of Environment & Biogeochemistry Zhejiang University Hangzhou 310027;

2 Laboratory of Marine Ecosystem and Biogeochemistry SOA Second Institute of Oceanography SOA Hangzhou 310012

3. Laboratory of Submarine Geosciences SOA Second Institute of Oceanography SOA Hangzhou 310012

4 Guangzhou Institute of Geochemistry CAS Guangzhou 510640)

Abstract In order to investigate the organic matter liability and sedimentary environments in the China Pioneer area, Tropical East Pacific Ocean, sediment hydrolysable amino acids were analyzed using HPLC. The contents of amino acids and amino sugars were low in the study area ($0.3 \sim 0.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ and $0.10 \sim 0.17 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (dry weight), respectively). The division of functional groups of protein amino acids showed that the neutral amino acids dominated ($>50 \text{ mol}\%$), and the acidic, hydroxylic, basic, aromatic and sulfuric amino acids account for 17.11 , 9.4 and <5 and $<5 \text{ mol}\%$ respectively. The result indicates that the characteristics of the deep ocean sedimentary environment was slightly alkaline and oxidative. The degradation index (DI) and the ratio of Asp/β-Ala, Glu/γ-Aba showed high decomposition state of the organic matter in the study area. And the ratio of non-protein/protein amino acids and Glu/Gal showed that the organic matter were strongly reconstructed by microbes, indicates the possibility of the organic microbial mineralization of the oceanic polymetallic nodules in the study area.

Key words amino acids, deep ocean mineralization environment, organic matter decomposition, Tropical East Pacific Ocean