

文章编号: 1000-0550(2008)04-0661-09

# 楚科奇海—加拿大海盆表层沉积物中的氨基酸<sup>①</sup>

王 奎 陈建芳 金海燕 金明明 李宏亮 张海生

(1. 国家海洋局海洋生态系统与生物地球化学重点实验室 杭州 310012

2. 国家海洋局第二海洋研究所 杭州 310012)

**摘 要** 对 2003 年中国第二次北极科学考察所获得的部分表层沉积物样品进行了总水解氨基酸 (THAA)、氨基糖 (HA) 的测定。不同区域氨基酸主要成分不同, 楚科奇海站位的氨基酸主要成分为甘氨酸 (Gly)、谷氨酸 (Glu), 位于加拿大海盆的 B80、B11、P27 站 THAA 的主要成分为丝氨酸 (Ser)。沉积物的总有机碳 (TOC)、总氮 (TN)、THAA、HA 含量等特征随区域不同有较大差别, 白令海峡的 BS11 站 TOC、HA 含量最低, 加拿大海盆的 B80 站 THAA、TN 含量最低。楚科奇海 R03 站 TOC、TN 为最高, THAA 在 R11 含量达最大值, HA 在楚科奇海台的 P11 站最高。初步讨论了楚科奇海—加拿大海盆表层沉积物中氨基酸的空间分布, 根据氨基酸选择性降解和主成份分析结果引入 DI 指标, 并对七个站位表层沉积物有机质新鲜程度进行了比较, 新鲜度由大至小顺序为 C15 > BS11 > R11 > S11 > P11 > R03 > B80。这与表层沉积物来源、水动力条件等有关, 由此推测楚科奇海陆架、白令海峡沉积物有机质较楚科奇海台、加拿大海盆较为新鲜。

**关键词** 氨基酸 白令海峡 楚科奇海 加拿大海盆 表层沉积物

**第一作者简介** 王奎 男 1981 年出生 硕士 海洋化学 E-mail: Wangku1@msn.com

**中图分类号** P593 **文献标识码** A

## 0 引言

氨基酸是浮游植物有机氮的主要成分<sup>[1]</sup>, 其在水中生产、沉降、再生、矿化并最终保存于沉积物中构成了氮元素地球化学循环的重要过程。由于氨基酸富含于有机生命体中并易于降解, 并为初级和次级生产者提供重要的碳和能量来源<sup>[2,3]</sup>, 它也成为海洋沉积物、水体中有机质降解程度、河口生态生产过程<sup>[4]</sup>、生源颗粒沉积过程及通量<sup>[5,6]</sup>、沉积物海水界面有机质再生<sup>[7,8]</sup>的有效指示工具。

北冰洋被世界上最大的陆架海包围, 陆架边缘海面积几乎占了整个北冰洋的三分之一, 楚科奇海是北极陆架海重要组成部分, 生物种类丰富多样<sup>[9]</sup>, 陆架沉积碳具有相当高的埋藏和保存效率<sup>[10]</sup>, 因此在该区域开展了大量研究工作<sup>[9,11~14]</sup>。而以往多集中在初级生产力<sup>[15,16]</sup>、有机碳来源与分布、埋藏速率<sup>[17,18]</sup>、水体中颗粒及溶解有机物<sup>[14]</sup>等方面, 鲜有楚科奇海和加拿大海盆表层沉积物中的氨基酸相关研究, 本文根据各单体氨基酸之间以及与氨基糖在矿化过程中选择性保存和降解关系, 比较和讨论了不同海区表层沉积物有机质的降解程度, 试图对此海域不同

的有机质性质或新鲜度进行初步的了解。

## 1 材料与方 法

2003 年 7 月至 9 月中国“雪龙号”极地科考船在白令海、楚科奇海及加拿大海盆进行了多学科综合调查。本文选取了自楚科奇海至加拿大海盆的部分站位 (图 1) 表层沉积物样品, 进行了氨基酸、氨基己糖的测定。沉积物取样采用重力取样或箱式取样<sup>[19]</sup>, 冷冻保存。

沉积物干燥磨细后, 将约 100 mg 样品水洗超声去一定盐分, 离心后转移到 10 mL 玻璃样品瓶中, 加入 6 N 的盐酸 (GR HCl+MilliQ water), 通氮气 3 分钟后封口, 利用 Pierce 加热模块 110 °C 下水解 24 h, 吸取上清液 100  $\mu$ L 在 Pierce 氮气吹扫系统低温 (< 40 °C) 浓缩至干, 在加入 MilliQ water 溶解, 再吹干以去除盐酸。最后用定量的 MilliQ water 溶解, 按 Waters AccQ·Tag 氨基酸衍生法<sup>[20]</sup> 衍生, 利用 Waters 600E 和 474 荧光检测器进行氨基酸、氨基己糖的测定, Waters Millennium 32 色谱工作站处理数据。外标样采用 Pierce 氨基酸标样 (Pierce Amino acid standard H), 内含 17 种氨基酸, 分别是: 天门冬氨酸

① 国家自然科学基金 (批准号: 40476003 40403013) 资助。

收稿日期: 2007-09-14 收修稿日期: 2007-11-07

(Asp)、丝氨酸 (Ser)、谷氨酸 (Glu)、甘氨酸 (Gly)、组氨酸 (His)、精氨酸 (Arg)、苏氨酸 (Thr)、丙氨酸 (Ala)、脯氨酸 (Pro)、胱氨酸 (Cys)、酪氨酸 (Tyr)、缬氨酸 (Val)、蛋氨酸 (Met)、赖氨酸 (Lys)、异亮氨酸 (Ile)、亮氨酸 (Leu)、苯丙氨酸 (Phe) 另外加入 Sigma 公司生产的两种氨基糖半乳糖胺 (Gal)、葡萄糖胺 (Gluco)。内标采用 Sigma 公司的  $\alpha$ -氨基丁酸。样品总水解氨基酸 (THAA) 浓度为各氨基酸浓度之和, 总氨基糖 (HA) 为两种氨基糖浓度之和。各氨基酸和氨基糖的平行双样相对标准偏差  $CV < 5.6\%$ , 总氨基酸测定相对标准偏差  $2.1\%$ 。

另取定量沉积物样品用过量的 1 N HCl 酸化去除无机碳后采用 Delta Plus AD EA-IRMS 型同位素质谱仪 (ThermoFisher 公司) 测定总有机碳 (TOC)、总氮 (TN), 仪器分析误差一般小于  $0.2\%$ 。氨基酸中的碳、氮 (AA-C, AA-N) 所占 TOC、TN 的百分数根据不同单体氨基酸质量和其中碳、氮含量计算所得。

## 2 结果

### 2.1 氨基酸分布特征

根据表层沉积物 THAA 含量 (mg/g) 得到空间分布 (图 2), 数据点的面积对应 THAA 含量。总体来说从  $66^\circ\text{N}$  到  $75^\circ\text{N}$  THAA 随纬度升高按低—高一—低分布。如果由南至北将调查区域分为三部分: 白令海峡北、楚科奇海、加拿大海盆, 可以看出这三个区域氨基酸变化趋势各有特点。白令海峡北为低值区, 含量在  $0.438$  (BS11) ~  $1.118$  (R01) mg/g 楚科奇海在  $70^\circ \sim 73^\circ\text{N}$  之间为高值区, 分布在  $2.226$  (R13) ~  $2.995$  (C11) mg/g 加拿大海盆和楚科奇海台一带 THAA 含量最低, 为  $0.104$  (P27) ~  $0.177$  (B11) mg/g 从楚科奇海到加拿大海盆地形变化剧烈, 水深从 40 m 左右增加到 3000 多米, 同时伴随的是 THAA 高值区到最低区梯度的急剧降低, 暗示了此处水深可能与 THAA 含量有关。总体来讲, 对位于楚科奇海站位的氨基酸主要成分为 Gly, Glu 分别占 THAA 质量

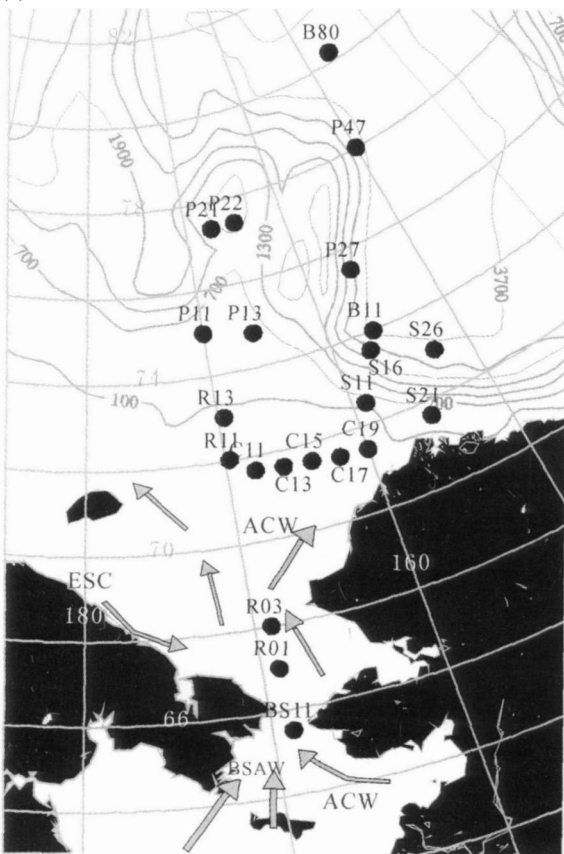


图 1 楚科奇海加拿大海盆表层沉积物采样站点及部分海流示意图

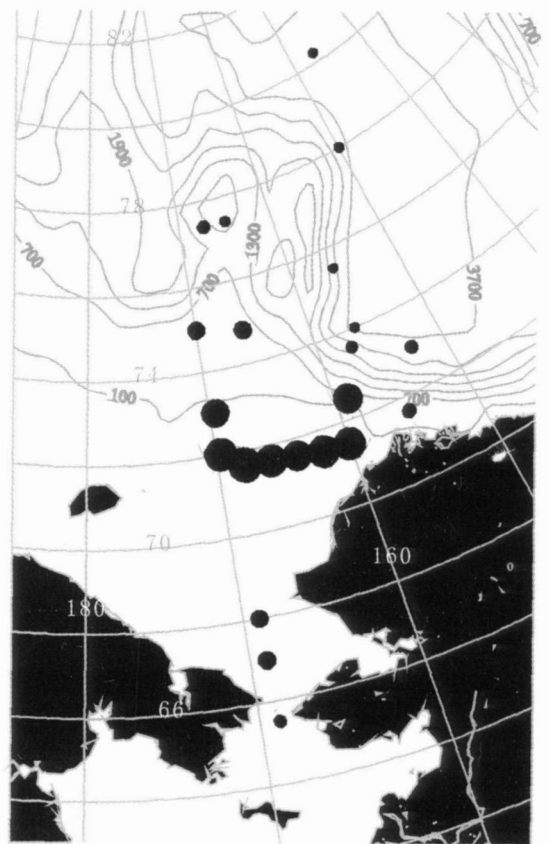


图 2 楚科奇海加拿大海盆表层沉积物中的氨基酸分布

Fig. 2 Surface sediment THAA distribution in Chukchi Sea Canada Basin

Fig. 1 Surface sediment sampling stations and ocean currents sketch map of Chukchi Sea Canada Basin

的 13.9% ~ 19.2%、13.0% ~ 19.3%，其次为 Ala Arg Val Thr Ser Leu 分别约占 6% ~ 11%。其它区域则有所区别。此外，所有样品的 Cys均未检出，只有三个样品的 Met可测得，也仅占 THAA的 0.4% ~ 0.7% (含量数据未列出)。

为了能较简洁地说明问题，本文根据地理位置、沉积物描述及氨基酸的含量挑选了七个较为典型的站点: BS11、R03 (白令海峡北)、R11、C15、S11 (楚科奇海)、P11 (楚科奇海台)、B80 (加拿大海盆)，来对不同研究区域表层沉积物中有机质性质分别进行定量说明和比较。

### 2.2 氨基酸、氨基糖含量

各氨基酸摩尔分数如图 3 总体看来，所有站点以 Gly所占摩尔分数最高，可能与此处占主要成分的硅质生物有关<sup>[21]</sup>。其次为 Ser Glu Ala Thr Asp Val Leu Arg Ile 较低含量的为 Phe Lys Tyr。但具体来看除了 Gly为首要成分，同一站点各氨基酸之间并没有表现出唯一的大小趋势，且单个氨基酸在不同站位的相对含量也无明显的变化规律，七个站氨基酸图谱表现出较大的差别。对氨基糖来说只有 BS11 和 C15 的 Gluco比 Gal高，其它站点 Gluco含量低于 Gal R03站的 Gluco和 Gal相差最大。

### 2.3 表层沉积物特征

表 1 所示七个典型站点沉积物特征。位于白令海峡的 BS11 站 TOC、HA 含量最低，加拿大海盆 B80

站 THAA、TN 含量最低。楚科奇海 R03 站的 TOC、TN 为最高，THAA 在 R11 含量达最大值，HA 在楚科奇海台的 P11 站最高。可看出 BS11 站和 B80 站无论是 TOC、TN 还是 THAA、HA 都是处于较低的范围，说明白令海峡北邻和加拿大海盆有机质包括氨基酸含量较低，暗示了其水体底部较小的有机质营养作用和较低的生物活动。

位于楚科奇海的 R03、R11、C15、S11 的 TOC、TN、THAA、HA 相对较高，这应与上层水体较高的生产力有关。C/N 比集中在 3.8 ~ 5.9 之间，暗示了表层沉积物可能大多来自上层海洋有机质的沉降。除了 B80 站 AA、HA 有机碳占 TOC 的 1% 外，其它站点有 4% ~ 11% 的 TOC 来自于 AA、HA (图 4)，其中 HA 所占比例较小，绝大部分的 TOC 未确定来源。相比之下大部分沉积物中来自于 AA、HA 的有机氮占了总氮更大比重，达 6% ~ 14%，其中 HA 仍相对占较小比例，表明 AA、HA 仍是有机物中氮的重要来源且 AA 相对贡献更大。站点间进行比较，B80 站 THAA-C、THAA-N、HA-C、HA-N 对 TOC、TN 贡献为最小，可能此处有更高含量的富碳、氮的有机质存在，R03 次之。R11、C15、S11 站 THAA、HA 中的碳和氮占 TOC、TN 比例相对较大，P11 站中 HA-C、HA-N 相对比例比其它站点都高，THAA/HA 比值最小，说明楚科奇海域氨基酸氨基糖等高氮营养支持的化合物对表层沉积物有机质贡献较大。

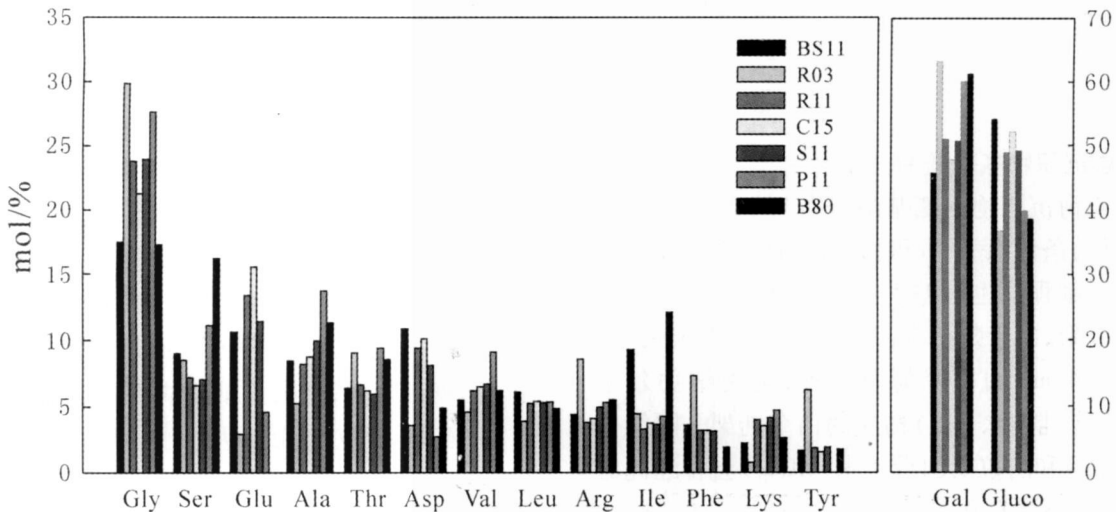


图 3 典型站位的氨基酸、氨基糖所占 THAA、HA 的摩尔分数，部分氨基酸因含量较低而未在图中体现

Fig 3 Molar percentage of typical station amino acids amino sugar to THAA HA some amino acids were under detection limit

表 1 典型站位表层沉积物样品中 TOC、TC、TN、THAA、HA 的质量分数和碳氮摩尔比 (C/N)、总水解氨基酸与氨基糖质量比 (THAA/HA)、氨基酸和氨基糖中碳 (AA-C% TOC 和 HA-C% TOC)、氮 (AA-N% TN 和 HA-C% TN) 占总有机碳、总氮的质量百分数。(“/”表示数据未获得)

Table 1 Mass percentage of TOC TC TN THAA HA in typical stations surface sediment and C/N ratio THAA/HA ratio contribution of carbon and nitrogen in THAA HA to TOC TN (“/” the data not obtained)

站位	单位	BS11	R03	R11	C15	S11	P11	B80
Depth	m	50	48	50	38	45	255	3700
TOC	mg/g	2.49	15.68	15.36	10.71	13.36	9.79	7.42
TN	mg/g	/	3.31	2.99	3.25	2.70	2.51	1.45
C/N	Molar ratio	/	5.53	5.99	3.84	5.77	4.55	5.97
THAA	mg/g	0.44	1.02	2.76	2.42	2.41	1.05	0.14
HA	mg/g	0.01	0.44	0.59	0.33	0.57	1.02	0.05
AA-C% TOC	%	7.72	2.93	7.71	4.46	9.71	7.77	0.83
AA-N% TN	%	/	4.81	12.88	6.54	10.34	12.92	1.41
HA-C% TOC	%	0.23	1.12	1.55	4.17	1.24	1.71	0.27
HA-C% TN	%	/	1.03	1.55	3.16	0.80	1.64	0.27
THAA/HA	mg/mg	30.57	2.35	4.65	7.29	4.24	1.03	2.76
Gluc/Gal	mg/mg	1.18	0.58	0.96	0.66	1.09	0.97	0.63

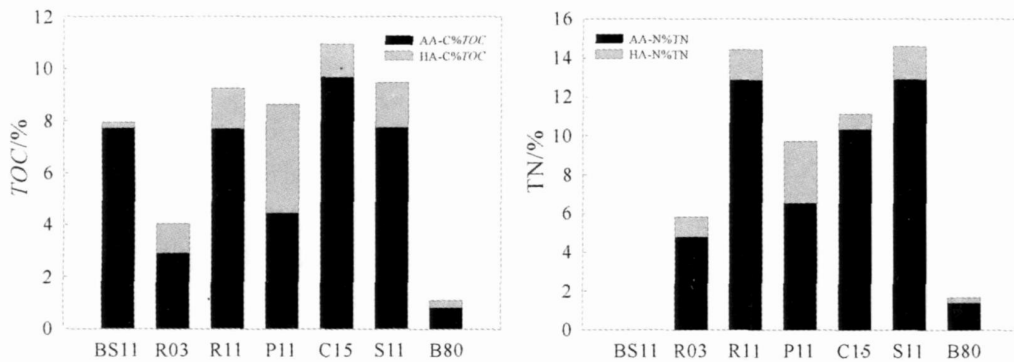


图 4 典型站位氨基酸碳、氮对 TOC、TN 的贡献 (质量分数)

Fig 4 Contribution of typical stations amino acid carbon nitrogen to TOC TN (mass percentage)

## 3 讨论

### 3.1 表层沉积物氨基酸的分布

楚科奇海沉积物中氨基酸分布与上层水体的生产力、水动力条件、底层沉积物保存条件有关, 不同区域其影响贡献程度也有差别。在白令海峡至楚科奇海区南部陆架, 由于楚科奇海与太平洋仅以狭长 (85 km) 薄浅 (54 m) 的白令海峡相连, 由阿纳德尔水 (AW) 与白令陆架水 (BS) 构成的白令陆架—阿纳德尔水 (BSAW) 和阿拉斯加沿岸水 (ACW) 会合经此流入楚科奇海 (流量夏 0.8 Sv 冬 0.2 Sv)<sup>[17]</sup>, 携带的物质自狭窄的白令海峡至开阔的楚科奇海流速由急到缓, 逐渐沉降在楚科奇海陆架上<sup>[22]</sup>, 水动力条件变化加上另一方面楚科奇海自生源颗粒对沉积物的贡献, 这些可能是表层沉积物 THAA 自白令海峡至楚

科奇海南部陆架呈递增现象的主要原因。

对于楚科奇海中部陆架, 东侧沿岸仅有 Noatak、Kobuk 等小河流入, 对楚科奇海影响甚小, 同时, 生物标志物<sup>[18]</sup>和沉积有机碳同位素 ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}} - 22.1\text{‰} \sim -22.8\text{‰}$ )<sup>[10-17]</sup>、C/N 比<sup>[17]</sup>的数据表明楚科奇海中部陆架区沉积有机碳以海洋自身来源为主, 受河流影响很小, 并且没有明显的空间分布变化趋势。每年冰融季节海冰退缩, 光照增加, 休眠的冰藻细胞<sup>[23]</sup>开始萌发, 尤其在冰边缘由于表层水的层化<sup>[24]</sup>加上经白令海峡的海流带来大量的营养盐<sup>[19]</sup>, 初级生产力在夏季达到峰值, 并对沉积物有较高的有机碳通量<sup>[17]</sup>, 这应是产生较大面积 THAA 高值区的原因。此外东西伯利亚流促进 POC 向楚科奇海中部的搬运<sup>[25]</sup>也可能对此有所贡献。

相对楚科奇海站位, 位于加拿大海盆的 B80 站

常年为海冰覆盖,限制了浮游植物的生长,海盆深度大(调查站位水深 2 500~3 700 m)决定了海源有机质降解过程比较漫长,同时表层波弗特涡(Beaufort Gyre)对沿岸物质的携带和浊流影响<sup>[26]</sup>可能是深海盆沉积物和有机碳的主要来源,因而陆源有机质相对贡献较大<sup>[27]</sup>,THAA 含量很低(表 2)。

3.2 表层沉积物 THAA 的指示

氨基酸相对组成成分在有机质的早期成岩作用中会发生变化,因此,不同氨基酸的相对含量可以用来指示有机质的降解程度<sup>[10 28]</sup>。Dauwe and Middelburg<sup>[28]</sup>利用首要成分分析(PCA)法,综合了北海沉积物与沉积物捕获器、浮游生物、细菌<sup>[29]</sup>等氨基酸的数据,对单个氨基酸含量随有机质降解程度的变化进行了分析,发现 Leu Ile Phe Tyr Glu 含量随有机质新鲜度减小而减少,Gly Ser Thr 则随之增加。Cowie and Hedges<sup>[29]</sup>对 Dabob Bay 110 m 深的水柱和沉积物中氨基酸的研究指出 AA 组成可以提供有价值的成岩变化指示:除了陆源的管脉植物,海源的浮游植物、浮游动物、细菌等氨基酸贡献的氮(% AA N)>38%,有时高达 84%,沉积物中由于氨基酸等有机质发生

成岩变质作用该分数往往很低,在 AA 保存过程中 Tyr Phe Glu Arg 最不稳定,易优先降解;而 Gly Ser Ala Lys 难以分解,相对易于富集。事实上, Tyr Phe Glu 在细胞质中含量较高<sup>[29]</sup>,而 Gly Ser Thr 在硅藻细胞壁中富足<sup>[21]</sup>,因此在以硅质生物为主要来源的有机质沉降过程中造成了它们的选择性降解和保存,对于楚科奇海相关研究表明,中部陆架海区有机质主要为海源自生<sup>[10 17 18]</sup>,且水体中硅藻是主要的优势群落<sup>[30]</sup>,因此在沉积物中 Gly Ser 占主要成分。对典型站位、文献中各氨基酸进行主成份分析,第一主成份反映了有机质新鲜程度<sup>[28]</sup>,结果如表 2

考察 Dauwe's DI 和各单体氨基酸的关系, Glu Leu 摩尔分数随 DI 升高而增加(图 5a 5b), Gly Ser Thr 随 DI 升高而减小(图 5c 5d 5e),其他氨基酸未见明显变化规律故未做图。说明随着有机质降解程度增加, Glu Leu 所占比例减少,而 Gly Ser Thr 所占比例增加,因此我们引入另一指标  $DI'' = (Glu + Leu) / (Gly + Ser + Thr)$  进行判断,  $DI''$  越高说明有机质活性越高,降解程度越小。

表 2 表层沉积物及部分新鲜生源颗粒的氨基酸

Table 2 Amino acids in surface sediment and some fresh biogenic particles SK, Skagerra GB2 German Bight BG-A, BG-B Brouwerhavensche gat BF, Broad Fourteens<sup>[28]</sup>; Phy-B algae<sup>[31]</sup>; Phy-C phytoplankton Bac bacteria Zoo zooplankton<sup>[29]</sup>; "0 0" meant under detection limit

	Asp	Ser	Glu	Gly	Arg	Thr	Ala mol%	Val	Ile	Leu	Phe	Tyr	His	Met	Dauwe's DI	DI''
BS11	10.9	9.0	10.6	17.5	4.3	6.4	8.4	5.5	9.3	6.1	3.6	1.7	0.0	0.0	-0.80	0.51
R03	3.6	8.5	2.9	29.8	8.6	9.1	5.2	4.6	4.4	3.9	7.3	6.2	1.1	0.0	-3.95	0.14
R11	9.4	7.2	13.4	23.8	3.8	6.6	8.2	6.2	3.3	5.2	3.2	1.8	0.0	0.0	-0.73	0.49
C15	10.1	6.6	15.6	21.3	4.1	6.2	8.8	6.5	3.7	5.4	3.1	1.6	2.9	0.7	0.49	0.61
SI1	8.1	7.0	11.5	23.9	4.9	6.0	10.0	6.7	3.6	5.3	3.1	1.9	0.7	0.3	-0.52	0.45
P11	2.7	11.1	4.6	27.6	5.3	9.4	13.8	9.1	4.2	5.3	0.0	0.0	0.9	0.6	-3.67	0.21
B80	4.9	16.2	0.0	17.3	5.5	8.6	11.3	6.2	12.1	4.9	1.9	1.8	2.5	0.0	-4.30	0.12
SK	13.1	8.4	7.8	21.2	4.8	7.2	11.1	5.6	3.7	4.9	3.1	2.1	0.6	1.9	-0.31	0.35
GB2	13.4	8.4	8.8	20.4	3.7	7.1	10.7	7.7	4.4	5.8	3.6	2.2	0.5	1.3	-0.16	0.41
BG-A	13.5	9.1	7.6	19.0	4.7	6.3	10.4	7.1	4.6	6.4	4.0	3.4	1.5	1.0	0.31	0.41
BF	13.6	9.3	10.4	16.6	3.3	6.9	11.2	7.6	3.9	8.3	4.4	2.4	0.7	1.1	0.93	0.57
BG-B	13.3	8.4	9.7	13.9	5.0	6.9	10.3	7.7	5.5	8.5	4.5	2.4	2.8	0.3	0.95	0.62
FF	11.4	8.3	7.7	17.9	4.4	6.9	10.9	7.6	5.0	5.7	3.6	2.5	0.6	3.4	0.34	0.40
GB1	13.5	7.7	10.1	20.0	5.2	6.5	11.5	7.5	4.5	6.6	4.0	2.4	0.7	1.1	0.54	0.49
Phy-B	11.4	8.2	12.5	10.1	7.3	6.7	11.3	7.0	4.6	8.2	4.5	3.5	1.6	2.0	1.81	0.83
Phy-C	11.9	6.3	13.7	12.4	4.5	5.9	11.5	6.8	5.2	8.9	4.6	3.0	1.9	2.7	2.83	0.92
Zoo	11.9	5.4	14.9	14.5	5.6	5.9	13.1	5.3	4.0	7.4	3.1	4.0	2.2	2.3	2.65	0.86
Bac	11.7	4.6	16.1	11.2	4.5	5.1	13.7	7.4	5.1	8.4	3.6	2.4	1.9	2.7	3.60	1.17

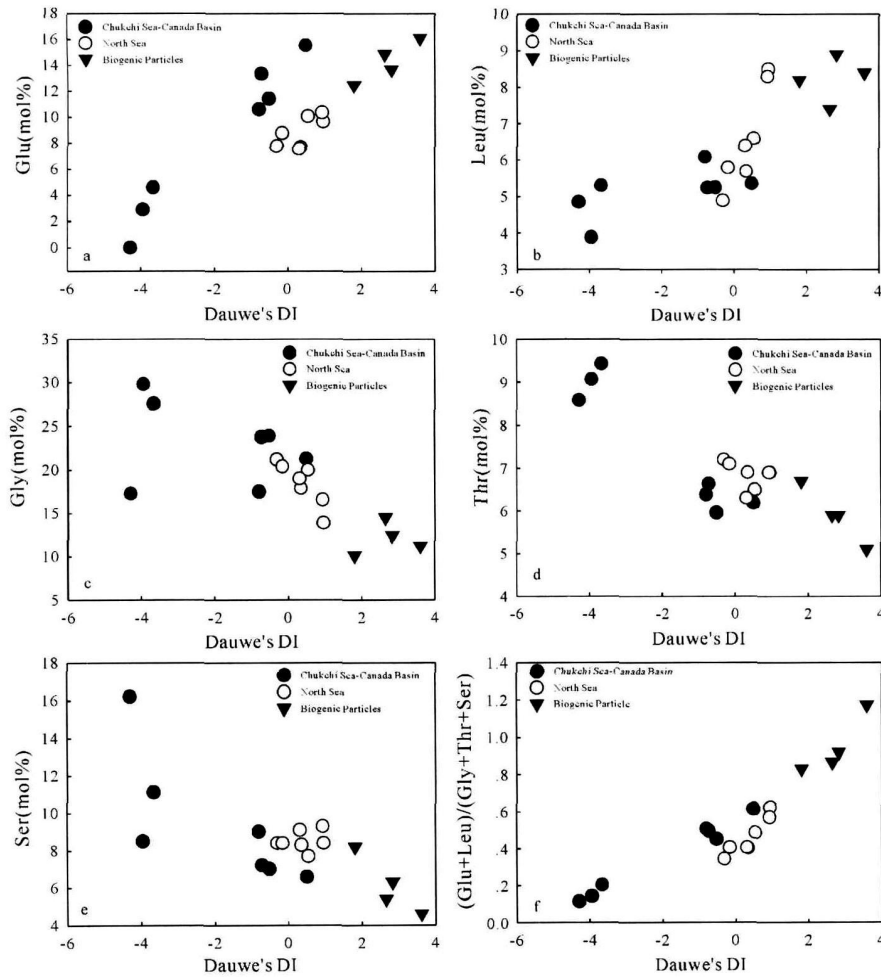


图 5 各氨基酸和 DI 与 Dauwe's DI 的关系

Fig 5 Relationship between amino acids DI and Dauwe's DI

按照 DI 由大至小排序: C15 > BS11 > R11 > S11 > P11 > R03 > B80 除了 BS11、R11、S11 三个站位顺序有所不同 (图 5f), 这与按 Dauwe's DI 排序趋势相似, 而事实上此三个站位指标非常接近 (表 2), 暗示了相近的有机质降解度。此外, 氨基糖主要来自于浮游动物的角质素、几丁质等壳体物质, 其主要为 Gluco<sup>[31]</sup>, 也有可能来自于细菌细胞壁, 但 Gluco/Gal 比值较低 (1~3 之间)<sup>[15]</sup>, 浮游植物中含量很少, 因此, 有机质沉降过程中氨基酸的分解要快于氨基糖和其它糖类<sup>[15, 33]</sup>, HA 较难分解并在沉积物中易于富集, 因此 AA/HA 也在一定程度上反映了有机质降解程度<sup>[28]</sup>。根据 AA 与 HA 的比值 (表 1) 也证明了白令海峡 (BS11)、楚科奇海陆架 (C15、R11、S11) 表层沉积物有机质相对更为新鲜, 加拿大海盆 (B80) 和楚科奇海台的 P11 站降解程度相对更大。并且, 七个站位 Gluco/Gal 比在 0.58~1.18 之间, 说明 HA 主要来自

于细菌<sup>[5, 6]</sup>, 暗示了调查海区细菌主要参与的降解活动。

沉积物中有机质降解程度也受到上层水体的生产力、水动力条件、底层沉积物保存条件等不同程度的影响。BS11 站表层沉积物“粉沙质, 含较多砾石和大量活体底栖生物”<sup>[19]</sup>, 具有“低 TOC 高新鲜度” (表 1, 2) 的特点, 这与狭窄薄浅的地形有关, 由于此处水动力较强, 沿岸侵蚀可能是砾石等沉积物质的重要来源, 且 ACW 受 Yukon 河影响携带至此的陆源成分较多, 造成有机质含量较低。同时, 从白令海带来丰富的营养物质及年轻的生源颗粒, 在此处混合较充分, 表层沉积物表现出低的有机质降解程度。随着 BSAW 和 ACW 通过白令海峡北上进入楚科奇海, 流速变缓, 沉积物粒度由粗变细<sup>[19, 34]</sup>, 携带的生源组分逐渐汇集于此并沉降于陆架, 然后进一步降解, 使得 R03 站 DI' 较低, 显示“高 TOC 低新鲜度”特征 (表

1、2)。

楚科奇海是北冰洋初级生产力高值区,从春季开始的水华往往发生在楚科奇海冰边缘区并随海冰退缩而北移<sup>[35]</sup>,同时 C15、R11、S11 站 THAA、TOC 含量较高,亦暗示了此处上层水体高生产力,加上陆架较浅(表 1),来自表层的生源物质中的氨基酸易沉降到底层发生选择性降解和保存,其新鲜度较为相似。B80 站位于加拿大海盆水深 3 700 m 上层水柱中海源有机质沉降需要更久的时间,此外表层海流的携带和浊流<sup>[26]</sup>可能是深海盆沉积物和有机碳的重要来源,因而来自周围陆架海的陆源物质相对其他典型站位贡献更大<sup>[27]</sup>,表现为“低 TOC、低新鲜度”(表 1、2)。

位于楚科奇海台 255 m 深的 P11 站 THAA 含量 (1.05 mg/g) 与 R03 相当 (1.02 mg/g),这是由上层高生产力引起的,其  $DI^*$  得分却高于 R03。对此处表层沉积物的描述“上部褐红色软泥,下部青灰色粘土,致密强粘性”<sup>[19]</sup>也说明其沉积速率较慢,水动力条件缓弱,从楚科奇海陆架到海台需经较长时间的积累,而为何 P11 站沉积物有机质相对 R03 更为新鲜,由于缺乏进一步资料,原因有待更深入研究。R03 站与 B80 站地理位置迥异,沉积环境有别,造成它们 TOC、TN、THAA、HA 含量明显不同,其  $DI^*$  值和 THAA/AA 比值都非常接近,可以认为两者表层沉积物的降解程度大致相等。

不可否认,应用  $DI^*$  仍有其局限性,并不能完全准确地对不同降解程度有机质进行排序,仍需要其他参数辅助判断。并且非单一来源的有机物可能混淆沉积物的新旧程度,如特定海域有新鲜的陆源输入就可能使判断变得困难;氨基酸主要成分不同也会掩盖站位之间有机质降解程度的差异,例如 Glu、Gly 都有可能为氨基酸的主要成分,而它们降解选择性完全不同<sup>[28、29]</sup>;此外,各氨基酸本身初始分布的差别也限制了  $DI^*$  的应用,如能利用某些氨基酸自身降解产物( $\beta$ -丙氨酸、 $\gamma$ -氨基丁酸)进行判断应该更为准确。

## 4 结论

楚科奇海表层沉积物中氨基酸分布受上层水体的生产力、水动力条件、底层沉积物保存条件等因素的影响。氨基酸含量自白令海峡至楚科奇海南部陆架因水动力条件变化呈递增现象,在中部陆架因上层水体生产力高而呈大片高值区,在加拿大海盆由于较长的保存过程有机质含量很低。

由于较为单一来源的海洋生源组分降解过程中各氨基酸相对组成会发生变化,不稳定组分 Phe、Glu、Ile、Tyr、Leu 易于分解而减少而 Gly、Ser、Thr 相对富集,利用  $DI^*$  ( $DI^* = (Glu + Leu) / (Gly + Ser + Thr)$ ) 可以较简便的指示有机质降解程度,此外,因有机质沉降过程中氨基酸的分解要优先于氨基糖和其它糖类<sup>[5、33]</sup>, THAA/HA 比值也可以辅助判断有机质新鲜度,从而可推测沉积环境及氨基酸对底层生态群落潜在营养作用。对北极 BS11、R03 (白令海峡北)、R11、C15、S11 (楚科奇海)、P11 (楚科奇海台)、B80 (加拿大海盆) 七个站位利用  $DI^*$  进行比较,表层沉积物有机质新鲜程度大小顺序为 C15 > BS11 > R11 > S11 > P11 > R03 > B80。这与该海区水动力条件、海冰覆盖、上层水柱初级生产力及沉积物保存情况等因素密切相关。而对于来源复杂、成分多样的海区应用  $DI^*$  指标时需谨慎对待,若结合进一步完整的资料(如上层生源颗粒氨基酸数据、氨基酸自身降解产物、稳定同位素数据等)则可进行更合理的分析判断。

致谢 第二次北极考察中李秀珠、刘小涯、高爱国、韩贻兵、王汝建以及“雪龙号”全体船员在现场采样过程中提供了大量帮助,于晓果在测定 TOC、TN 样品时给予了大力支持,在此一并致以衷心的感谢!

## 参考文献 (References)

- Degens E T. Molecular nature of nitrogenous compounds in seawater and recent marine sediments // Hood D W, ed. Organic matter in Natural waters. University of Alaska Press, 1970: 77-106
- Henrichs S M, Farrington J W, Lee C. Peru upwelling region sediments near 15 S. 2. Dissolved free and total hydrolysable amino acids [J]. Limnology and Oceanography, 1984, 29: 20-34
- Burdige D J, Martens C S. Biogeochemical cycling in an organic-rich coastal marine basin. 10. The role of amino acids in sedimentary organic carbon and nitrogen cycling [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1988, 52: 1571-1584
- Chen J J, Li Y, Yin K D, et al. Amino acids in the Pearl River Estuary and adjacent waters: origins, transformation and degradation [J]. Continental Shelf Research, 2004, 24: 1877-1894
- Haake B, Ittekkot V, Horjio S, et al. Amino acid, hexamine and carbohydrate fluxes to the deep Subarctic Pacific (Station P) [J]. Deep-Sea Research I, 1993, 40(3): 547-560
- 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 [J]. Deep-Sea Research, 1984, 31(9A): 1057-1069
- 陈建芳, 金海燕, 刘小涯, 等. 黄海和东海有机物活性及营养盐再生潜力初探 [J]. 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. *J. Geochimica* 2005, 34(4): 387-394
- 8 Pantoja S, Lee C. Amino acid remineralization and organic matter lability in Chilean coastal sediments. *J. Organic Geochemistry* 2003, 34: 1047-1056
- 9 Grøtmeier JM, Harrison NM. Seabird feeding on benthic amphipods facilitated by gray whale activity in the northern Bering Sea. *J. Marine Ecology Progress Series* 1992, 80(2-3): 125-133
- 10 陈建芳, 张海生, 金海燕, 等. 北极陆架沉积碳埋藏及其在全球碳循环中的作用. *极地研究*, 2004, 16(3): 193-201 [Chen Jianfang, Zhang Haisheng, Jin Haiyan et al. Accumulation of sedimentary organic carbon in the Arctic shelves and its significance on global carbon budget. *Chinese Journal of Polar Research* 2004, 16(3): 193-201]
- 11 Macdonald R W. Awakenings in the Arctic. *J. Nature* 1996, 380: 286-287
- 12 Naidu A S, Cooper L W, Finney B P et al. Organic carbon isotope ratios of Amerasian continental shelf sediments. *J. Earth Science* 2000, 89: 522-532
- 13 Dittmar T, Fitznar H P, Katner G et al. Origin and biogeochemical cycling of organic nitrogen in the eastern Arctic Ocean as evident from D- and L-amino acids. *J. Geochimica et Cosmochimica Acta* 2001, 65(22): 4103-4114
- 14 Davis J, Benner R. Seasonal trends in the abundance, composition and bioavailability of particulate and dissolved organic matter in the Chukchi/Beaufort Seas and western Canada Basin. *J. Deep-Sea Research* 2005, 52: 3396-3410
- 15 Macdonald R W, Camack E C. Age of Canada Basin deep waters: a way to estimate primary production for the Arctic Ocean. *J. Science* 1991, 254: 1348-1350
- 16 Springer A M, McRoy C P. The paradox of pelagic food webs in the northern Bering Sea-III. Patterns of primary production. *J. Continental Shelf Research* 1993, 13: 575-599
- 17 Naidu A S, Cooper L W, Grøtmeier JM et al. The continental margin of the North Bering-Chukchi Sea: concentrations, sources, fluxes, accumulation and burial rates of organic carbon. *J. Stein R, Macdonald R, eds. The Organic Carbon Cycle in the Arctic Ocean. Springer, Berlin, 2004, 193-203*
- 18 Belica L L, Macdonald R W, Harvey H R. Sources and transport of organic carbon to shelf slope and basin surface sediments of the Arctic Ocean. *J. Deep-Sea Research Part I* 2002, 49: 1463-1483
- 19 张占海. 中国第二次北极科学考察报告 [M]. 北京: 海洋出版社, 2004 [Zhang Zhanhai. The Report of the Second Chinese Arctic Research Expedition [M]. Beijing: China Ocean Press, 2004]
- 20 Chen S A, D P Michaud. Synthesis of a fluorescent derivatizing reagent 6-aminoquinolyl-N-hydroxysuccinimideyl carbonate and its application for the analysis of hydrolysate amino acids via high-performance liquid chromatography. *J. Analytical biochemistry* 1993, 214: 279-287
- 21 Hecky R E, Mopper K, Kihara R et al. The amino acid and sugar composition of diatom cell walls. *J. Marine Biology* 1973, 19: 323-331
- 22 Greager J S, Moman D A. Geology of the floor of Bering and Chukchi Seas. American studies [C] // Hopkins D M. The Bering Land Bridge. California: Stanford University Press, 1967: 7-31
- 23 Gosselin M, Levasseur M, Wheeler P A et al. New measurements of phytoplankton and ice algal production in the Arctic Ocean. *J. Deep-Sea Research II* 1997, 44(8): 1623-1644
- 24 Sakshaug E. Primary and secondary production in the Arctic Sea. *J. Stein R, Macdonald R, eds. The Organic Carbon Cycle in the Arctic Ocean. Springer, Berlin, 2004, 57-81*
- 25 Weingartner T J, Danielson S, Sasaki Y et al. The Siberian coastal current: A wind- and buoyancy-forced Arctic coastal current. *J. Journal Geophysical Research* 1999, 104(C12): 29697-29713
- 26 Stein R, Grøbe H, Wahner M. Organic carbon, carbonate and clay mineral distributions in eastern central Arctic Ocean surface sediments. *J. Marine Geology* 1994, 119: 269-285
- 27 Stein R, Chubert C, Macdonald R W et al. The central Arctic Ocean: distribution, sources, variability and burial of organic carbon. *J. Stein R, Macdonald R, eds. The Organic Carbon Cycle in the Arctic Ocean. Springer, Berlin, 2004, 295-314*
- 28 Dauwe B, Middelburg J J. Amino acids and hexosamines as indicators of organic matter degradation state in North Sea sediments. *J. Limnology and Oceanography* 1998, 43(5): 782-798
- 29 Cowie G L, J I Hedges. Sources and reactivities of amino acids in a coastal marine environment. *J. Limnology and Oceanography* 1992, 37: 703-724
- 30 Booth B G, Horner R A. Microalgae on the Arctic Ocean section 1994: species abundance and biomass. *J. Deep-Sea Res II* 1997, 44(8): 1607-1622
- 31 Brown M R. The amino-acid and sugar composition of 16 species of microalgae used in mariculture. *J. J Exp Mar Biol Ecol.* 1991, 145: 79-99
- 32 Degens E T, Mopper K. Factors controlling the distribution and early diagenesis of organic matter in marine sediments. *J. Riley J R, Chester R. Chemical Oceanography. New York: Academic Press, 1976, 6: 59-113*
- 33 Handa N, Tominaga H. A detailed analysis of carbohydrates in marine particulate matter. *J. Marine Biology* 1969, 2: 228-235
- 34 高爱国, 韩国忠, 刘峰, 等. 楚科奇海及其邻近海域表层沉积物的元素地球化学特征. *海洋学报*, 2004, 26(2): 132-139 [Gao Aiguo, Han Guozhong, Liu Feng et al. Elemental geochemistry of the surface sediment in Chukchi Sea and its adjacent areas. *Acta Oceanologica Sinica* 2004, 26(2): 132-139]
- 35 杨清良, 林更铭, 林茂, 等. 楚科奇海和白令海浮游植物的种类组成与分布. *极地研究*, 2002, 14(2): 113-125 [Yang Qingliang, Lin Gengming, Lin Mao et al. Species composition and distribution of phytoplankton in Chukchi Sea and Bering Sea. *Chinese Journal of Polar Research* 2002, 14(2): 113-125]



## Amino Acids in Surface Sediment of Chukchi Sea-Canada Basin

WANG Kui CHEN Jian-fang JIN Hai-yan

JIN Mingming LI Hong-liang ZHANG Hai-sheng

(Laboratory of Marine Ecosystem and Biogeochemistry, Second Institute of Oceanography, State Oceanic Administration, Hangzhou 310012)

**Abstract** The Cruise of Chinese Second Arctic Science Expedition were conducted from July to September 2003. The concentrations of total hydrolyzable amino acids (THAA), hexosamines(HA) in the Chukchi Sea and Canada Basin surface sediment samples were measured. The major compositions were different between areas in Chukchi Sea. Glutamic acid(Glu), Glycine (Gly) were the major forms of amino acid while Serine(Ser) took the main part at the Stations B80, B11, P27 in Canada Basin, and features in sediments included total organic carbon(TOC), total nitrogen(TN), THAA, HA, etc. varied greatly with different areas. TOC, HA were lowest at BS11 and that THAA, TN were lowest at B80. TOC, TN were highest at R03 while R11 had the highest THAA and P11 had the highest HA. The spatial variation of amino acids in surface sediments of Chukchi Sea-Canada Basin was discussed. DI was introduced according to amino acid selective preservation and Principal Component Analysis to investigate the organic matter degradation of the seven stations sediments, by which we sort them as C15 > BS11 > R11 > S11 > P11 > R03 > B80, the sequence was related to sediment sources and hydrographic conditions. This indicated Bering Strait organic matter in sediments was fresher than Chukchi Cape and Canada Basin, between which was Chukchi shelf.

**Key words** Amino acids, Bering Strait, Chukchi Sea, Canada Basin, surface sediment

(to be continued from page 654)

and its mean grain-size diameter are sensitive to the regional dust events in the study area, combined with the radiocarbon ages, the dust events during the last 9.4 cal ka BP was reconstructed. During the last 2 000 years, strong dust events appeared at 240 ~ 440 cal aBP, 600 ~ 1 280 cal aBP and 1 400 ~ 1 800 cal aBP epochs, which are consistent well with the high values of rain-dust frequency and high contents of ions in Guliya Ice Core. During the last 9.4 cal kaBP, 8 000 ~ 8 300 cal aBP, 7 400 ~ 77 00 cal aBP, 6 500 ~ 7 000 cal aBP, especially during the middle Holocene epoch of 3 900 ~ 6 100 cal aBP, the regional dust events took place continually, which can contrast well with the microparticulate records in Guliya and Dunde Ice Cores. Lacustrine sediment in droughty areas is a good carrier which can denote the dust events during the historical period well, as the climatic variations has great regional characteristics, and so the environmentally sensitive grain-size components in some one section could not be used universally.

**Key words** Barkol Lake, Holocene, dust event, environmentally sensitive grain-size component