

长江口及邻近海域沉积物中四醚脂类的来源及其对底层溶解氧指示作用探究

王宗月^{1,2,3}, 袁华茂^{1,2,3,4}, 宋金明^{1,2,3,4}, 贺志鹏⁵, 段丽琴^{1,2,3,4}, 李学刚^{1,2,3,4}

(1. 中国科学院海洋研究所, 中国科学院海洋生态与环境科学重点实验室, 山东 青岛 266071; 2. 青岛海洋科学与技术国家实验室海洋生态与环境科学功能实验室, 山东 青岛 266237; 3. 中国科学院大学, 北京 100049; 4. 中国科学院海洋大科学中心, 山东 青岛 266071; 5. 山东省淡水渔业研究院, 山东 济南 250117)

摘要: 甘油二烷基甘油四醚(glycerol dialkyl glycerol tetraethers, GDGTs)作为一种重要的膜脂化合物, 广泛存在于海洋水体和沉积物中。基于 GDGTs 对温度的敏感性, TEX₈₆(TetraEther indeX of tetraethers consisting of 86 carbons)指标被广泛用于海洋古温度重建。然而, 研究表明 GDGTs 母源生物古菌也会受到环境中溶解氧(DO)变化的影响, 进而影响其膜脂组成, 但边缘海 DO 对 GDGTs 组成的影响仍不清楚。本文研究了夏季长江口及其邻近海域颗粒物与表层沉积物中 GDGTs 的含量与组成, 探讨了表层沉积物中 GDGTs 的来源及其组成对底层 DO 的响应。结果表明, 长江口及其邻近海域颗粒物 GDGTs 的含量随水深的增加而增加, 同时表层沉积物中的 GDGT-2/GDGT-3 和 GDGT-0/Cren 比值均与底层颗粒物相近, 表明沉积物中 GDGTs 主要来源于底层颗粒物的沉降输入。进一步对受陆源有机质输入影响较小的站位研究发现[有机质来源 BIT(Branched and Isoprenoid Tetractter)指标<0.2]研究发现, 随着底层 DO 的降低, 表层沉积物中 GDGT-0/Cren 比值与底层 DO 具有较好的正相关性($R^2=0.57$, $P<0.01$), 提示 GDGT-0/Cren 具有指示夏季长江口及邻近海域底层 DO 变化的潜力。未来还需结合颗粒物与表层沉积物中古菌生物群落和完整极性 GDGTs 的分析, 进一步阐明 GDGTs 指示 DO 的机制及适用性。

关键词: GDGTs; 溶解氧; 长江口及邻近海域; 指示作用

中图分类号: P734 文献标识码: A 文章编号: 1000-3096(2023)11-0024-11

DOI: 10.11759/hyxx20230327001

微生物可通过改变细胞膜脂化物的组成以调节细胞膜的流动性、渗透性和稳定性来适应环境变化, 基于此机制所建立的有机分子指标可用于重建古环境的变化。甘油二烷基甘油四醚(glycerol dialkyl glycerol tetraethers, GDGTs)是一种重要的微生物膜脂化合物, 主要包含带有 0~4 个环戊烷分子的 GDGTs (GDGT 0-4), 以及泉古菌醇(Cren, 带有 4 个环戊烷分子和 1 个环己烷分子)及其异构体(Cren)^[1-2]。基于 GDGTs 不同组分的相对丰度, Schouten 等^[3]提出了 TEX₈₆(TetraEther indeX of tetraethers consisting of 86 carbons)指标, 并被广泛用于海洋古温度重建^[4-7]。然而, 许多研究表明 TEX₈₆反演的古温度偏离实际温度, 表明 GDGTs 的组成变化并不完全取决于温度^[8-10]。

溶解氧(DO)作为支撑微生物生命活动的重要环境因子, 对古菌膜脂的组成也存在影响^[11-13]。通过实验室恒温培养不同氨氧化古菌(AOA)菌株, 发现 GDGT-2 和 GDGT-3 的相对丰度随 DO 浓度的降低而增加,

GDGT-1 的相对丰度逐渐减小, 导致 TEX₈₆估算的温度显著高于实际培养温度^[14]。推断可能是当 DO 浓度降低时, 合成 GDGTs 的前体化合物的双键倾向于合成环戊烷以节省电子, 从而增加 GDGTs 的环化率, 增加细胞膜的致密性。溶解氧浓度还会影响沉积物中古菌群落的组成, 进而影响 GDGTs 的分布和 TEX₈₆对海水古温度的重建。当 DO 浓度降低时, 以奇古菌为主的古菌群落也会转变为以 DPANN 超级门为主的古菌群落,

收稿日期: 2023-03-27; 修回日期: 2023-04-26

基金项目: 中国科学院战略先导性专项(XDA23050501); 中国科学院大科学中心重点资助项目(COMS2019Q12)

[Foundation: Project supported by the Strategic Priority Research Program of the Chinese Academy of Sciences (XDA23050501); The Key Project of Center for Ocean Mega-Science of the Chinese Academy of Sciences (COMS2019Q12)]

作者简介: 王宗月(1998—), 女, 山东滨州人, 硕士研究生, 主要从事海洋生物地球化学研究, E-mail: zonyuewang@163.com 袁华茂(1975—), 通信作者, 男, 江苏南通人, 研究员, 博士, 主要从事海洋生物地球化学研究, E-mail: yuanhuamao@qdio.ac.cn

此时测得的完整极性 GDGTs (IPL-GDGTs)和核心 GDGTs(CL-GDGTs)的总浓度都会降低^[15], 进而对 TEX₈₆重建低氧海区海表温度产生影响。

长江口及其邻近海域的季节性低氧问题一直备受关注。研究发现长江口及邻近海域夏季低氧区的面积不断扩大, 持续时间增长, 缺氧水平不断加剧^[16-17]。由于观测资料的缺乏, 导致对近海低氧长时间变化规律的认识仍不清楚。因此, 探究沉积物中 GDGTs 的组成对底层 DO 的响应, 建立不同溶解氧条件与 GDGTs 组成的定量关系, 可为探寻 GDGTs 作为指示长江口邻近海域低氧演变历程的代用指标提供新的视角。

1 材料与方法

1.1 采样站位与样品预处理

于 2022 年 7 月搭乘“中渔科 211”科考船在长江口及其邻近海域采集不同深度 (0 m、5 m、10 m、25 m 和 30 m)的颗粒物和表层沉积物(0~2 cm)样品, 采样站位如图 1 所示。水样用船载 NISKIN 采水器(12 L)采集后立即用 0.7 μm GF/F 玻璃纤维滤膜(经马弗炉灼烧, 450 °C, 5 h)过滤。每层过滤水样 6 L, 过滤结束后将滤膜对折并包裹在灼烧过的铝箔内, 标记好于

-20 °C 冰箱中冷冻保存。海水采集过程中利用船载 CTD 同步获取原位温度、盐度参数, 并于现场测定海水溶解氧和 pH 等参数。表层沉积物经箱式沉积物采集器采集, 采集 0~2 cm 样品, 之后置于-20 °C 冷冻保存, 带回实验室经冷冻干燥并研磨后待用。

1.2 GDGTs 的提取与测试

1.2.1 GDGTs 的分离提取

取适量经冷冻干燥并研磨后的表层沉积物约 5 g (或经过滤后的 GF/F 滤膜), 加入 10 mL 甲醇/二氯甲烷(1/3, v/v)混合均匀, 并加入 50 μL 0.925 mg·L⁻¹ 内标 (C₄₆ GTGTs)振荡使其混合均匀后, 超声 15 min。超声结束后利用离心机(3 000 r/min, 3 min)离心得到上清液, 重复萃取 4 次。将上清液合并后用柔和氮气吹干, 并加入 5 mL 6% KOH 甲醇溶液(质量比)并超声 3 次, 每次 10 min, 每次间隔 30 min, 之后于通风橱中放置过夜。第二天, 碱水解完毕的样品中加入 4 mL 正己烷萃取 4 次, 收集上清液并用硅胶柱以正己烷和甲醇/二氯甲烷(5/95, v/v)洗脱得到非极性和极性组分。极性组分吹干后, 用 0.22 μm PTFE 膜过滤, 洗脱液经氮气吹干后以正己烷/异丙醇(99/1, v/v)定容, 最后利用液相色谱-质谱进行测定。

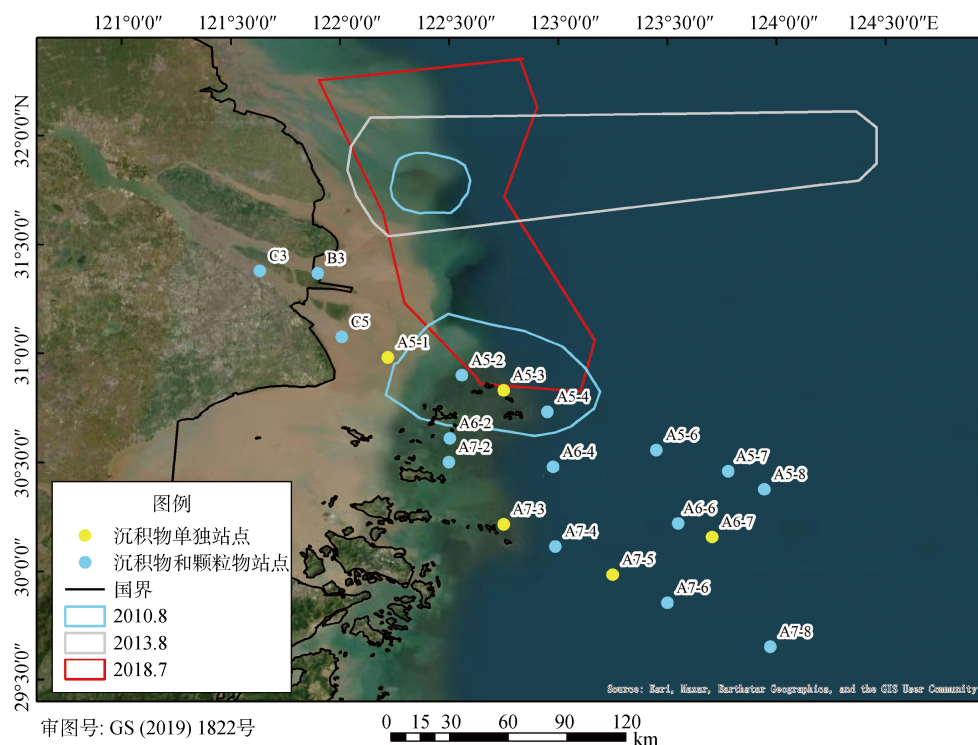


图 1 长江口及其邻近海域采样站位图

Fig. 1 Map of sampling stations in the sea area adjacent to the Changjiang River Estuary

注: 蓝色圆点代表沉积物和颗粒物采样站位; 黄色圆点代沉积物采样站位; 封闭区域为不同年份低氧区位置

1.2.2 GDGTs 的测试

使用 1290 II 型高效液相色谱配备 6470 系列三重四极杆质谱仪(Agilent Technologies, Wilmington, DE, USA)进行高效液相色谱-大气压化学电离-质谱分析(HPLC-APCI-MS)。在 40 °C 下配备了 HILIC Plus 色谱柱(3.0 mm×100 mm, 1.8 μ m, Agilent Technologies, USA)以分离不同的 GDGTs。流动相 A 相和 B 相分别为正己烷和正己烷/异丙醇(9/1, v/v), 流速为 0.4 mL·min⁻¹。梯度洗脱程序如下: 0~5 min 为 100% 的 A, 5~5.5 min 时流动相 B 的比例增加到 5%, 5.5~10 min 流动相 B 的比例增加到 10%, 10~20 min 流动相 B 的比例增加到 15%, 20~35 min 流动相 B 的比例增加到 30%, 并保持 10 min, 45~55 min B 的比例增加到 50%并保持 5 min。质谱仪器参数为: APCI 正模式, 雾化器压力 60 psi, 蒸发器温度 350 °C, 干燥气(N₂)流量 5.0 L·min⁻¹, 温度 350 °C, 毛细管电压 4 000 V, 电晕放电电流 4 000 nA。在选择离子监测模式(m/z 1 302、1 300、1 298、1 296、1 292、744)下进行各种 GDGTs 的检测。

2 结果和讨论

2.1 长江口及其邻近海域 GDGTs 的组成和分布特征

在长江口邻近海域表层沉积物和悬浮颗粒物中, 共检测了 6 种核心 GDGTs 的化合物, 包括 GDGT-0、GDGT-1、GDGT-2、GDGT-3、Cren 及 Cren 的异构体(Cren^{iso})。其中, GDGT-0 和 Cren 作为 GDGTs 种类最多的组分, 其占到总 GDGTs 的 80%以上(图 2, 表 1)。

2.1.1 颗粒物 GDGTs 的组成和分布特征

悬浮颗粒物总 GDGTs 的含量变化范围为 0.56~33.24 ng·L⁻¹, 整体上呈现由表层到底层升高的分布趋势, 最高值出现在长江口外的 A6-4 站位的底层(图 3)。这种垂直分布趋势与水柱中奇古菌的分布相关, 对长江口及内陆架区域水体中氨单加氧酶基因(*amoA*)定量分析的研究表明, 该海域底层水中附着于颗粒物上的奇古菌丰度明显高于表层^[18]。本研究结果与古菌功能基因丰度的垂直分布一致, 即底层 GDGTs 的丰度更高, 表明奇古菌更倾向于在较深水体生长繁衍。表层奇古菌的丰度低可能是由于以下原因造成的: (1)奇古菌与浮游植物竞争 NH₄⁺-N^[19]; (2)强光抑制了奇古菌的生长^[20]。作为 GDGTs 的主要生产者, 表层奇古菌的数量少, 导致 GDGTs 的丰

度低。作为奇古菌的标志物, Cren 是沉积物中含量最高的 GDGT 组分, 含量在 0.32~16.07 ng·L⁻¹之间, 占总 GDGTs 的平均比例为 55.00%。其次是 GDGT-0, 含量在 0.11~10.34 ng·L⁻¹之间, 占总 GDGTs 的平均比例为 25.62%(图 3)。整体而言, 随着水深的增加, GDGT-0 的相对丰度逐渐增加, 而 Cren 的相对丰度逐渐降低(图 3)。

2.1.2 沉积物 GDGTs 的组成和分布特征

长江口及其邻近海域表层沉积物中总 GDGTs 的含量范围为 6.20~452.82 ng·g⁻¹, 平均值为 252.38 ng·g⁻¹。整体上总 GDGTs 呈现出由长江口内向外海增加的趋势

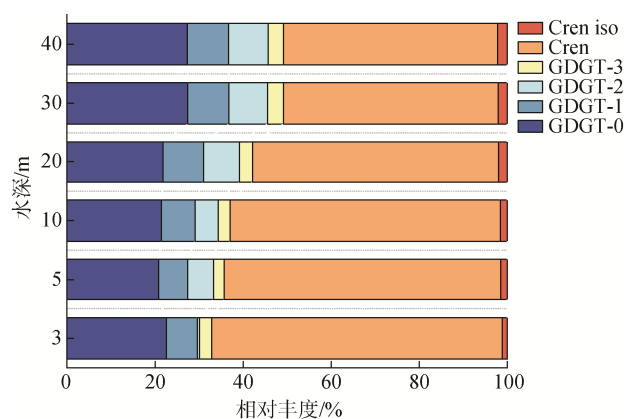


图 2 长江口及其邻近海域悬浮颗粒物 GDGTs 相对丰度随深度的变化

Fig. 2 Variation in the relative abundance of GDGTs in suspended particulate matter with water depth in the sea area adjacent to Changjiang River Estuary

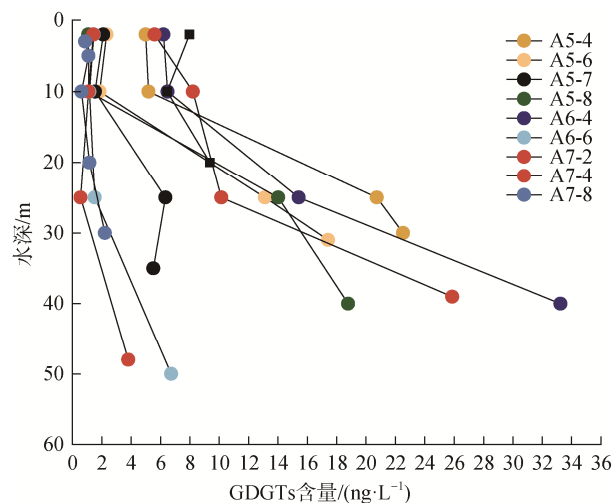


图 3 长江口及其邻近海域悬浮颗粒物 GDGTs 含量随深度的分布

Fig. 3 Distribution of GDGTs content in suspended particulate matter with depth in the sea area adjacent to the Changjiang River Estuary

表 1 长江口及其邻近海域沉积物 GDGTs 的相对丰度(%)

Tab. 1 Relative abundance of sedimentary GDGTs (%) in the sea area adjacent to the Changjiang River Estuary

站点	%GDGT-0	%GDGT-1	%GDGT-2	%GDGT-3	%Cren	%Cren'
A5-1	30.87	8.18	5.79	2.12	51.86	1.18
A5-2	28.51	7.69	5.09	2.02	55.55	1.14
A5-3	30.60	8.25	5.55	2.20	52.31	1.10
A5-4	29.30	8.66	6.00	2.45	52.04	1.56
A5-6	29.49	9.39	6.94	2.69	49.91	1.58
A5-7	29.04	9.24	6.58	2.60	50.99	1.56
A5-8	29.54	8.81	6.82	2.71	50.48	1.63
A6-2	30.24	8.10	5.82	2.19	52.55	1.10
A6-4	29.79	8.87	6.37	2.54	50.96	1.47
A6-6	28.98	9.29	6.86	2.67	50.49	1.71
A6-8	29.88	9.24	6.88	2.70	49.67	1.63
A7-3	32.91	8.67	5.82	2.29	49.14	1.17
A7-2	30.94	8.32	5.58	2.21	51.67	1.28
A7-4	30.12	8.18	5.47	2.14	52.85	1.25
A7-5	30.72	9.50	6.73	2.70	48.73	1.63
A7-6	30.59	9.25	6.90	2.69	48.93	1.63
A7-8	30.29	9.28	7.15	2.82	48.69	1.75
B3	30.23	8.60	6.80	2.02	51.46	0.90
C3	44.35	14.17	10.38	2.81	27.83	0.46
C5	29.85	7.74	6.15	1.94	53.35	0.96

(图 4a), 最低值出现在长江口内 C3 站点, 最高值位于采样站点的外侧(A6-6)。在沉积物中, 奇古菌来源的 Cren 占比最高(除 C3 外), 含量在 $1.72\sim 228\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 之间, 占总 GDGTs 的平均比例为 50%。其次是 GDGT-0, 含量在

$2.74\sim 103.96\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 之间, 占总 GDGTs 的平均比例为 31%。对于 C3 站点, GDGT-0 的相对丰度大于 Cren, 这可能是由于在河口位置其他古菌(如产甲烷古菌)的贡献导致的。

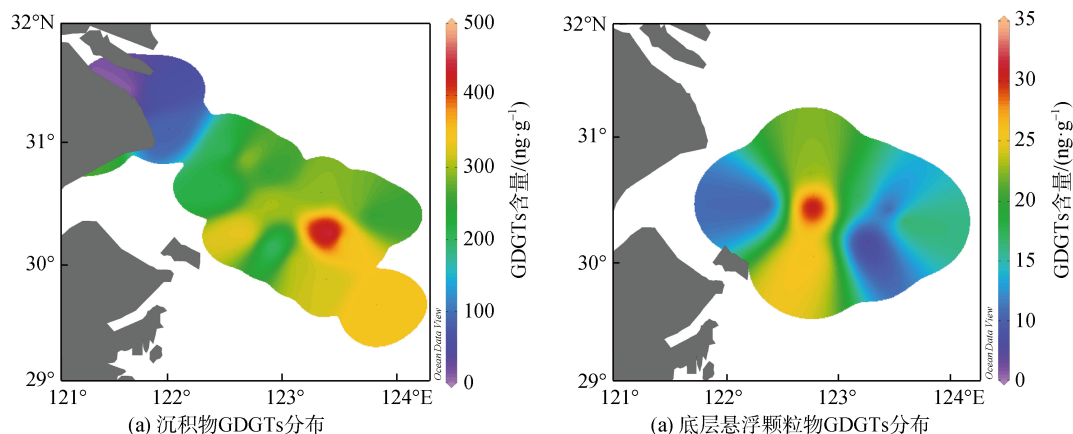


图 4 长江口及其邻近海域 GDGTs 的含量空间分布特征

Fig. 4 Spatial distribution characteristics of GDGT content in sediment and suspended particulate matter GDGTs of the bottom layer in the sea area adjacent to the Changjiang River Estuary

2.2 沉积物中 GDGTs 的来源

已有的研究表明, 开阔大洋表层沉积物的 GDGTs 主要来源于表层或次表层水体浮游奇古菌产生的 GDGTs 的沉降, 可以提供过去表层或次表层环境变化的信息^[3, 21-22]。而对于中国边缘海的研究表明, 沉积物

中的 GDGTs 主要来源于底层颗粒物的沉降^[7, 23], 并可用于反演底层温度的变化^[6-7]。为了研究长江口及其邻近海域沉积物中 GDGTs 的来源, 本研究对比了沉积物和颗粒物中 GDGTs 的组成。GDGT-0/Cren 已被提出用于评估产甲烷古菌产生的 GDGT-0 的贡献, 一般认

为 $\text{GDGT-0}/\text{Cren} > 2$ 反映了产甲烷古菌对 GDGTs 的贡献^[24]。对于大洋的研究发现, $\text{GDGT-2}/\text{GDGT-3}$ 随深度的增加而增加^[21, 25]。Hernández-Sánchez 等^[21]通过对比沉积物和颗粒物中 $\text{GDGT-2}/\text{GDGT-3}$ 的比值, 验证沉积物中 GDGTs 主要来源于次表层悬浮颗粒物的沉降。本研究悬浮颗粒物的 $\text{GDGT-2}/\text{GDGT-3}$ 随水深的增加呈现降低的趋势(图 5a)。而 $\text{GDGT-0}/\text{Cren}$ 随水深的增加而增加(图 5b), 这与 GDGT-0 随水深的增加而增加, Cren 随水深的增加而降低是一致的(图 3)。对比颗粒物和沉积物中 GDGTs 的 $\text{GDGT-2}/\text{GDGT-3}$ 和 $\text{GDGT-0}/\text{Cren}$ 指标, 发现沉积物中的 $\text{GDGT-2}/\text{GDGT-3}$ 和 $\text{GDGT-0}/\text{Cren}$ 比值均与底层颗粒物相近(图 5), 表明沉积物中的

GDGTs 主要来源于底层悬浮颗粒物的沉降, 与前期研究发现的东海沉积物中 GDGTs 主要来源于底层古菌的贡献, 进而证明表层沉积物 TEX_{86} 指标能够重建底层水体温度的结果相一致^[6-7, 23]。由图 4 可知沉积物和底层悬浮颗粒物 GDGTs 浓度最低值均出现于近岸站位。此外, 与表层和次表层水相比, 底层 GDGTs 的浓度(图 2)较高, 且沉积物 GDGTs 浓度低于底层悬浮颗粒物 GDGTs 浓度(图 6), 表明沉积物再悬浮的影响可忽略, 这都为底层古菌 GDGTs 对表层沉积物的贡献提供了证据。因此, 本文的研究结果进一步证实了东海表层沉积物中 GDGTs 主要来源于底层颗粒物的输入而非沉积物的原位生产。

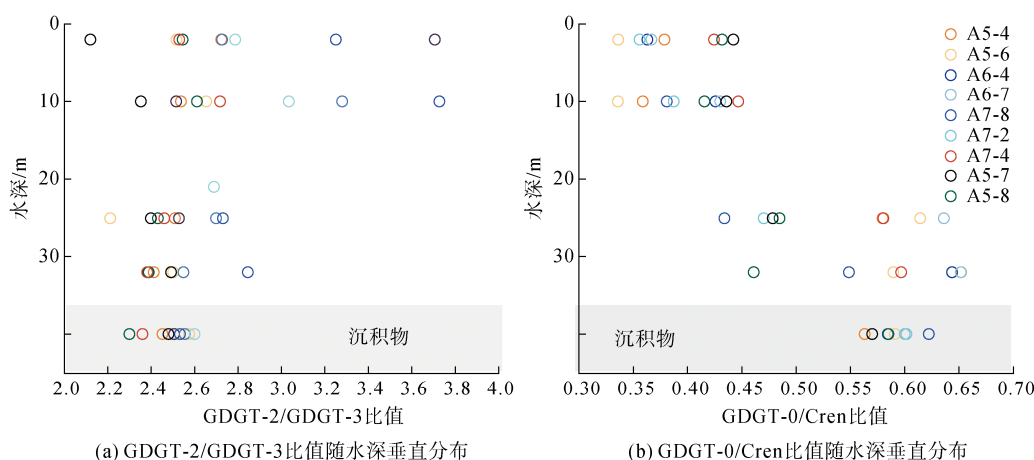


图 5 长江口及其邻近海域悬浮颗粒物和沉积物 GDGTs 的组成比较

Fig. 5 Comparison of the GDGT composition in suspended particulate matter and sediment in the sea area adjacent to the Changjiang River Estuary

注: 灰色阴影代表沉积物

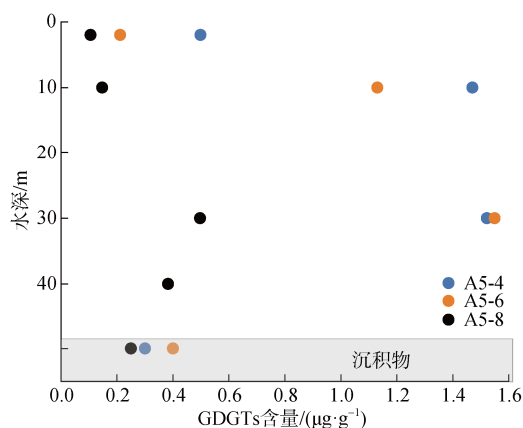


图 6 长江口及其邻近海域悬浮颗粒物和沉积物 GDGTs 浓度垂直分布($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)

Fig. 6 Vertical distribution of suspended particulate matter and sediment GDGT concentrations ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) in the sea area adjacent to the Changjiang River Estuary

2.3 GDGTs 指示海洋低氧环境的潜力

GDGTs 已被报道能够有效指示海洋生态环境的变化, 广泛用于海洋古环境的重建^[6, 26-27]。近年来古菌的纯培养研究发现, DO 可显著影响 GDGTs 组分相对丰度的变化^[14], 显示了其指示 DO 变化的潜力。但是在外海环境条件下, 还缺乏 GDGTs 对于 DO 变化响应的报道, 无法建立其有效指标来指示近海 DO 的长期变化。本文分析发现底层悬浮颗粒物%GDGT-0、%Cren 和 $\text{GDGT-0}/\text{Cren}$ 与底层 DO 无显著相关性($R = -0.77$, $P > 0.05$; $R = -0.12$, $P > 0.05$; $R = 0.3$, $P > 0.05$)。每个站位现场测量的 DO 是瞬时信号, 故理论上其应与代表活体古菌的完整极性 GDGTs(IPL-GDGTs)具有显著相关性, 而与代表化石残体古菌的核心 GDGTs 间相关性较弱。对表层沉积物研究结果显示, 长江口及其邻近海域表层沉积物中%GDGT-0、%Cren 和 $\text{GDGT-0}/\text{Cren}$ 与 DO 的关系并不明显(图 7a, c, e), 可能是由于在外海环

境下 GDGTs 的影响因素较为复杂,如温度、pH 值和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度等均会影响 GDGTs 的组成^[2, 28-31]。古菌培养实验表明, pH 也控制着 GDGTs 的分布, 环化率(Ring Index, RI)随着 pH 的降低而增加^[28, 32-33]。当 $\text{pH}<4$ 时, GDGTs 主要以 GDGT-6(含 6 个环戊烷的 GDGT)为主, 而在 $\text{pH}>4$ 时, 则以 GDGT-5(含 5 个环戊烷的 GDGT)及环戊烷数更少的 GDGT 为主^[28], 且 %GDGT-0 随着温度的升高和 pH 值的降低而降低^[14]。 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 对 GDGTs 的丰度和组成也有影响。Evans 等^[31]研究发现, 低浓度 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 条件下, 古菌优先合成 Cren, 而高浓度 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 条件下 GDGT-0 和 GDGT-1 的相对丰度高。因此, 在海洋环境中, GDGTs 的组成和分布受多种因素的共同影响, 可能会削弱 GDGTs 与 DO 间的相关性。

长江口及其邻近海域是典型的以河流输入为主导的边缘海, 其受陆源输入的影响较大。基于支链 GDGTs(brGDGTs)和 Cren 相对丰度的 BIT(Branched and Isoprenoid Tetraether)指数^[34]用来评估陆源有机质的输入。一般而言, 开放大洋 BIT 接近于 0, 在土壤环境中则接近于 1。在边缘海中由于海陆物质的混合, BIT 值介于 0~1 之间。BIT 值越高, 表明陆源输入对近海有机质的贡献越大; 反之, 说明受陆源输入的影响越小。对沉积物 GDGTs 与底层 DO 相关性的进一步分析发现, 当剔除受陆源输入影响较大的长江口内和近河口的部分站位后(即 $\text{BIT}>0.2$ 的站位), 随着 DO 降低, %GDGT-0 降低, %Cren 升高, GDGT-0/Cren 降低(图 7 b, d, f)。 GDGT-0 与 DO 的相关性较弱($R^2=0.24$,

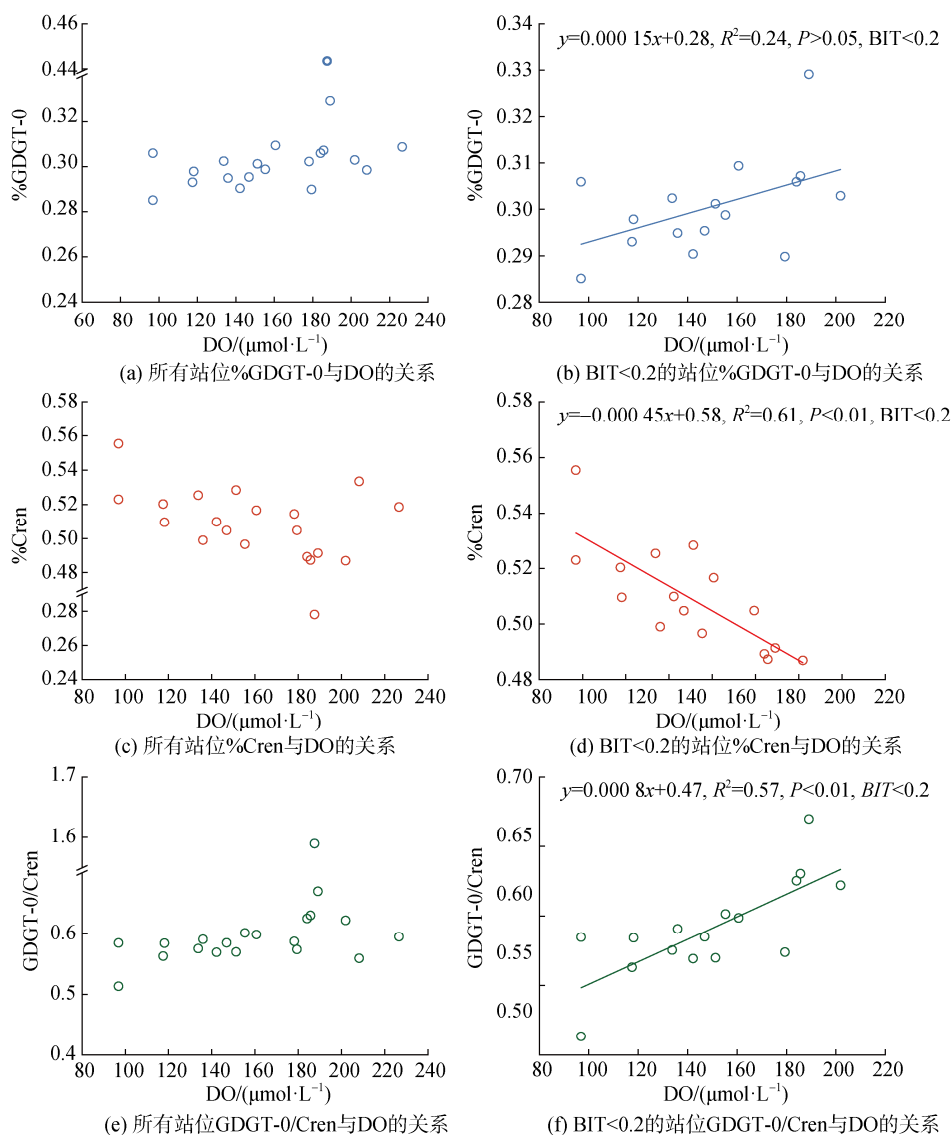


图 7 长江口及其邻近海域沉积物 GDGT 代用指标与底层 DO 的关系

Fig. 7 Relation between sedimentary GDGT indicators and bottom DO in the sea area adjacent to Changjiang River Estuary

$P>0.05$)(图 7 b), 而 %Cren 与 DO 具有显著的负相关性 ($R^2=0.61, P<0.01$), GDGT-0/ Cren 与 DO 呈显著正相关 ($R^2=0.57, P<0.01$)(图 7d, f)。说明在受陆源输入影响较小的海域($BIT<0.2$), 沉积物中 %Cren 与 GDGT-0/Cren 具有指示底层 DO 变化的潜力。

对 GDGT 相关指标和环境因子间的相关性分析发现, 温度与 GDGT 指标间无显著相关性, %Cren 与 pH 和盐度呈负相关关系(表 2), 表明除 DO 外, pH 和盐度也会影响 %Cren 这一指标; GDGT-0/Cren 与 pH 呈正相关关系, 表明 pH 对 GDGT-0/Cren 指标有影响。DO 与 pH 具有强正相关关系($R^2=0.70$), 在缺氧形成过程中, 呼吸作用向水体释放 CO_2 , 使得 pH 降低^[35], 说明 pH 对 GDGT 具有间接影响, 直接影响是由于 DO 的变化造成的。对海洋奇古菌分离株 *N. maritimus* 的培养发现, pH 在 7.3~7.9 范围内 GDGTs 组成和环化率均具有微小变化^[32]。在本研究中 pH 变化范围介于 7.79~7.98 间, 其变化很小, 故 pH 对 GDGT-0/Cren 和 %Cren 的影响可忽略。因此, 在本文的研究中, %Cren 受盐度和 DO 的共同影响, 而 GDGT-0/Cren 主要受控于 DO。由于 %Cren 受盐度和 DO 的共同影响, 而 GDGT-0/Cren 主要受控于 DO, 且 GDGT-0/Cren 的比值反映了 %GDGT-0 和 %Cren 的共同变化, 因此 GDGT-0/Cren 比值可以作为指示 DO 的潜在代用指标。在自然水体中沉积物 GDGTs 受到表层颗粒物的沉降、以及温度、 NH_4^+-N 和 pH 等化学参数的影响, 可能会削弱代用指标在自然水体与 DO 的相关性。未来的研究应聚焦于更多沉积物样品、更广泛的海域的沉积物 GDGTs 与 DO 关系的探究, 验证 GDGTs 作为氧化还原代用指标的准确性和普适性。

表 2 长江口及邻近海域环境因子与沉积物 GDGT 指标的相关性(R^2)

Tab. 2 Correlation between environmental factors and sediment GDGT indicators in the Changjiang estuary and adjacent sea area (R^2)

	%GDGT-0	%Cren	GDGT-0/Cren
pH	0.26	0.41*	0.44**
盐度	0.01	0.51**	0.22
温度	0.19	0.01	0.01

注: *表示 $P<0.05$, 显著相关; **表示 $P<0.01$, 极显著相关

2.4 GDGTs 指示海洋低氧环境的机制探究

沉积物 GDGTs 对 DO 的响应可能是由以下某个原因或几个原因共同作用的结果: (1) 有氧条件下

GDGTs 的降解; (2) GDGTs 合成途径变化; (3) 古菌群落变化。

2.4.1 有氧条件下 GDGTs 的降解

GDGTs 具有稳定的化学结构和对环境变化的敏感性, 经常被用于古气候重建^[36-37], 且重建时间尺度可达数百万年^[24, 38-39]。然而, 研究发现无论是在自然条件下, 还是在实验室单因素变量控制条件下, GDGTs 在氧化降解因素的影响下其含量、分布和组成会发生改变^[2, 11, 40-41]。研究表明, 在有氧条件下 Cren 降解速率高于 GDGT-0^[41], 这可能是导致 GDGT-0/Cren 随 DO 浓度的降低而降低的原因。在低氧条件下, GDGTs 的降解速率降低, 有利于 GDGTs 的保存^[11, 42]。然而, 海洋沉积物中 GDGTs 的降解研究表明, 自然状态下不同氧化条件对 TEX₈₆ 值的影响较小^[43], 这可能与黏土矿物对 GDGTs 的保护有关。因此, 自然海域中有氧条件下 GDGTs 降解的影响可忽略。

2.4.2 GDGTs 合成途径变化

在低氧条件下, 氨氧化古菌因溶解氧的限制而产生电子受体的限制, 进而产生能量限制, 造成 GDGTs 的合成途径发生改变^[44-45]。在低氧条件即能量限制时, 古菌合成 GDGTs 的前体化合物双香叶基香叶基甘油磷酸(digeranylglycerol phosphate, DGGGP)中包含的双键倾向于形成环戊烷以节省 2 个电子, 使得古菌产生高环化度 GDGTs^[30], 从而增加 GDGTs 的环化率, 增加细胞膜的致密性, 以降低能量消耗^[30, 46]。

2.4.3 古菌群落变化

不同的环境条件也会引起古菌群落结构发生变化。奇古菌主要存在于有氧环境中, 然而在 O_2 不充足的环境中, 更适应低氧环境的古菌类群如深海古菌 Group D(MBG-D)、深古菌(MCG)等占主导地位, 从而对 GDGTs 的总量和组成产生影响^[47-49]。DO 浓度降低时, 好氧奇古菌的活动受到抑制, 而厌氧古菌(如超级门古菌 DPANN)则变得活跃, 古菌群落也会由以奇古菌为主转变为以 DPANN 超级门为主^[15, 50]。研究发现与从台合成相比, 厌氧古菌可能倾向于优先回收利用 CL-GDGTs(如 GDGT-0)来合成 IPL-GDGTs^[15], 这可能是低氧条件下 GDGT-0 相对丰度降低的原因, 但这一解释仍需要对低氧条件下 IPL-GDGTs 和古菌群落的研究来证实。综上所述, 沉积物中 GDGTs 对 DO 变化的响应可能是由古菌群落变化和古菌自身适应共同作用的综合结果。

3 结论

本文探讨了长江口及其邻近海域表层沉积物中 GDGTs 组成对底层溶解氧的响应,并探究了潜在的影响机制。结果显示,随着深度的增加,颗粒物 GDGT-0 相对丰度增加, Cren 相对丰度降低,使得 GDGT-0/Cren 随水深的增加而增加。通过对比沉积物和颗粒物 GDGT-0/Cren 和 GDGT-2/GDGT-3 指标,发现沉积物中 GDGTs 主要来源于底层颗粒物的沉降。通过对沉积物中不同 GDGTs 组分的相对丰度与底层 DO 浓度的相关性分析,发现当剔除陆源输入较为明显的站位后,底层 DO 浓度与 GDGT-0/Cren 具有较强的正相关性($R^2=0.57$, $P<0.01$),表明在受陆源输入影响较小的海域($BIT<0.2$), GDGT-0/Cren 具有指示长江口及邻近海域夏季底层 DO 变化的潜力。古菌群落结构的转变、古菌通过调整膜脂 GDGTs 的组成来适应低氧环境是 GDGT-0/Cren 指标指示底层 DO 变化的潜在机制,但这一指标的应用仍需要扩展到更多海域,以进一步验证指标的可靠性。

致谢: 本研究的数据及样品采集得到国家自然科学基金委员会共享航次计划项目(批准号: 42149903) 的资助,该航次(编号: NORC2022-03)由“中渔科 211”号科考船实施,在此一并致谢。

参考文献:

- [1] SCHOUTEN S, HOPMANS E C, PANCOST R D, et al. Widespread occurrence of structurally diverse tetraether membrane lipids: evidence for the ubiquitous presence of low-temperature relatives of Hyperthermophiles[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2000, 97: 14421-14426.
- [2] SINNINGHE DAMSTÉ J S, SCHOUTEN S, HOPMANS E C, et al. Crenarchaeol: the characteristic core glycerol dibiphytanyl glycerol tetraether membrane lipid of cosmopolitan pelagic crenarchaeota[J]. *Journal of Lipid Research*, 2002, 43: 1641-1651.
- [3] SCHOUTEN S, HOPMANS E C, SCHEFUSS E, et al. Distributional variations in marine crenarchaeotal membrane lipids: a new tool for reconstructing ancient sea water temperatures?[J] *Earth and Planetary Science Letters*, 2002, 204: 265-274.
- [4] KIM J H, VAN DER MEER J, SCHOUTEN S, et al. New indices and calibrations derived from the distribution of crenarchaeal isoprenoid tetraether lipids: Implications for past sea surface temperature reconstructions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74: 4639-4654.
- [5] PEARSON A AND INGALLS A E. Assessing the use of archaeal lipids as marine environmental proxies[J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 2013, 41: 359-384.
- [6] XING L, SACHS J P, GAO W X, et al. TEX₈₆ paleothermometer as an indication of bottom water temperature in the Yellow Sea[J]. *Organic Geochemistry*, 2015, 86: 19-31.
- [7] WANG Y Y, LI D W, SACHS J P, et al. Vertical distribution of isoprenoid GDGTs in suspended particles from the East China Sea shelf and implications for sedimentary TEX₈₆^H records[J]. *Organic Geochemistry*, 2019, 136: 103895.
- [8] SCHOUTEN S, PITCHER A, HOPMANS E C, et al. Intact polar and core glycerol dibiphytanyl glycerol tetraether lipids in the Arabian Sea oxygen minimum zone: I. selective preservation and degradation in the water column and consequences for the TEX₈₆[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, 98: 228-243.
- [9] BASSE A, ZHU C, VERSTEEGH G J M, et al. Distribution of intact and core tetraether lipids in water column profiles of suspended particulate matter off Cape Blanc, NW Africa[J]. *Organic Geochemistry*, 2014, 72: 1-13.
- [10] KIM J H, SCHOUTEN S, RODRIGO-GÁMIZ M, et al. Influence of deep-water derived isoprenoid tetraether lipids on the TEX₈₆^H paleothermometer in the Mediterranean Sea[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 150: 125-141.
- [11] HUGUET C, KIM J H, DE LANGE G J, et al. Effects of long term oxic degradation on the $U_{37}^{K'}$, TEX₈₆ and BIT organic proxies[J]. *Organic Geochemistry*, 2009, 40: 1188-1194.
- [12] XIE S T, LIU X L, SCHUBOTZ F, et al. Distribution of glycerol ether lipids in the oxygen minimum zone of the Eastern Tropical North Pacific Ocean[J]. *Organic Geochemistry*, 2014, 71: 60-71.
- [13] QIAN S, YANG H, DONG C H, et al. Rapid response of fossil tetraether lipids in lake sediments to seasonal environmental variables in a shallow lake in central China: implications for the use of tetraether-based proxies[J]. *Organic Geochemistry*, 2019, 128: 108-121.
- [14] QIN W, CARLSON L T, ARMBRUST E V, et al. Confounding effects of oxygen and temperature on the TEX₈₆ signature of marine Thaumarchaeota[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2015, 112: 10979-10984.
- [15] LIPSEWERS Y A, HOPMANS E C, DAMSTÉ J S S, et al. Potential recycling of thaumarchaeotal lipids by DPANN Archaea in seasonally hypoxic surface marine sediments[J]. *Organic Geochemistry*, 2018, 119: 101-109.
- [16] 刘贲, 张霄宇, 曾江宁 等. 长江口低氧区的成因及过程[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2018, 38(1): 187-194.

- LIU Ben, ZHANG Xiaoyu, ZENG Jiangning et al. The origin and process of hypoxia in the Yangtze River Estuary[J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2018, 38(1): 187-194.
- [17] 王寇, 李博, 卢军炯 等. 长江口邻近海域夏季低氧区变化及温盐特征[J]. *厦门大学学报(自然科学版)*, 2020, 59(S1): 32-38.
WANG Kou, LI Bo, LU Junjiong, et al. Temperature and salinity characteristics of summer hypoxia area in the Yangtze River Estuary adjacent sea area[J]. *Journal of Xiamen University (Natural Science)*, 2020, 59(S1): 32-38.
- [18] ZHANG Y, XIE X, JIAO N Z, et al. Diversity and distribution of amoA-type nitrifying and nirS-type denitrifying microbial communities in the Yangtze River estuary[J]. *Biogeosciences*, 2014, 11: 2131-2145.
- [19] GALAND P E, GUTIÉRREZ-PROVECHO C, MASSANA R, et al. Inter-annual recurrence of archaeal assemblages in the coastal NW Mediterranean Sea (Blanes Bay Microbial Observatory)[J]. *Limnology and Oceanography*, 2010, 55: 2117-2125.
- [20] MERBT S N, STAHL D A, CASAMAYOR E O, et al. Differential photoinhibition of bacterial and archaeal ammonia oxidation[J]. *FEMS Microbiology Letters*, 2012, 327: 41-46.
- [21] HERNÁNDEZ-SÁNCHEZ M T, WOODWARD E M S, TAYLOR K W R, et al. Variations in GDGT distributions through the water column in the South East Atlantic Ocean[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 132: 337-348.
- [22] JAESCHKE A, WENGLER M, HEFTER J, et al. A biomarker perspective on dust, productivity, and sea surface temperature in the Pacific sector of the Southern Ocean[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 204: 120-139.
- [23] GUO J Q, YUAN H M, SONG J M, et al. Variation of isoprenoid GDGTs in the stratified marine water column: Implications for GDGT-based TEX₈₆ paleothermometry[J]. *Frontiers in Marine Science*, 2021, 8: 715708.
- [24] BLAGA C I, REICHART G -J, VISSERS E W, et al. Seasonal changes in glycerol dialkyl glycerol tetraether concentrations and fluxes in a perialpine lake: Implications for the use of the TEX₈₆ and BIT proxies[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75: 6416-6428.
- [25] TAYLOR K W R, HUBER M, HOLLIS C J, et al. Re-evaluating modern and Palaeogene GDGT distributions: implications for SST reconstructions[J]. *Global and Planetary Change*, 2013, 108: 158-174.
- [26] ZHANG J, JIA G D, GUO W, et al. Isoprenoid tetraether lipids in suspended particulate matter from the East China Sea and implication for sedimentary records[J]. *Organic Geochemistry*, 2017, 114: 81-90.
- [27] LU X X, CHEN J L, HAN T W, et al. Origin of hydroxyl GDGTs and regular isoprenoid GDGTs in suspended particulate matter of Yangtze River Estuary[J]. *Organic Geochemistry*, 2019, 128: 78-85.
- [28] BOYD E S, PEARSON A, PI Y, et al. Temperature and pH controls on glycerol dibiphytanyl glycerol tetraether lipid composition in the hyperthermophilic crenarchaeon *Acidilobus sulfurreducens*[J]. *Extremophiles*, 2011, 15(1): 59-65.
- [29] COBBAN A, ZHANG Y J, ZHOU A, et al. Multiple environmental parameters impact lipid cyclization in *Sulfolobus acidocaldarius*[J]. *Environment Microbiology*, 2020, 22(9): 4046-4056.
- [30] HURLEY S J, ELLING F J, KOENNEKE M, et al. Influence of ammonia oxidation rate on thaumarchaeal lipid composition and the TEX₈₆ temperature proxy[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2016, 113: 7762-7767.
- [31] EVANS T W, KOENNEKE M, LIPP J S, et al. Lipid biosynthesis of *Nitrosopumilus maritimus* dissected by lipid specific radioisotope probing (lipid-RIP) under contrasting ammonium supply[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2018, 242: 51-63.
- [32] ELLING F J, KÖNNEKE M, MÜßMANN M, et al. Influence of temperature, pH, and salinity on membrane lipid composition and TEX₈₆ of marine planktonic thaumarchaeal isolates[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 171: 238-255.
- [33] FEYHL-BUSKA J, CHEN Y, JIA C, et al. Influence of growth phase, pH, and temperature on the abundance and composition of tetraether lipids in the thermoacidophile *picophilus torridus*[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2016, 7.
- [34] HOPMANS E C, WEIJERS J W H, SCHEFUß E, et al. A novel proxy for terrestrial organic matter in sediments based on branched and isoprenoid tetraether lipids[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2004, 224: 107-116.
- [35] 刘进文. 近海环境中的呼吸作用及其与海洋酸化的耦合关系探讨[D]. 厦门: 厦门大学, 2014.
LIU Jinwen. On the respiration and ocean acidification in the coastal ocean[D]. Xiamen: Xiamen university 2014.
- [36] KUYPERS M M M, BLOKKER P, ERBACHER J, et al. Massive expansion of marine archaea during a mid Cretaceous oceanic anoxic event[J]. *Science*, 2001, 293: 92-94.
- [37] SCHOUTEN S, HOPMANS E C, FORSTER A, et al. Extremely high sea-surface temperatures at low latitudes during the middle cretaceous as revealed by archaeal membrane lipids[J]. *Geology*, 2003, 31: 1069-1072.
- [38] WANG H Y, LIU W G, ZHANG C L, et al. Branched and

- isoprenoid tetraether (BIT) index traces water content along two marsh-soil transects surrounding Lake Qinghai: Implications for paleo-humidity variation[J]. *Organic Geochemistry*, 2013, 59: 75-81.
- [39] NAAFS B D A, INGLIS G N, ZHENG Y, et al. Introducing global peat-specific temperature and pH calibrations based on brGDGT bacterial lipids[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 208: 285-301.
- [40] HUGUET C, DE LANGE G J, GUSTAFSSON O, et al. Selective preservation of soil organic matter in oxidized marine sediments (Madeira Abyssal Plain)[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72: 6061-6068.
- [41] 张佳皓, 裴宏业, 赵世锦, 等. 样品保存过程中降解对 GDGTs 环境代用指标的影响[J]. *地球科学*, 2020, 45(1): 317-329.
ZHANG Jiahao, PEI Hongye, ZHAO Shijin et al. The impact of degradation on the tetraether-based proxies during the sample storage. *Earth Science*, 2020, 45(1): 317-329.
- [42] HARVEY H R, FALLON R D, PATTON J S. The effect of organic matter and oxygen on the degradation of bacterial membrane lipids in marine sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1986, 50: 795-804.
- [43] SCHOUTEN S, HOPMANS E C, SINNINGHE DAMSTÉ J S. The effect of maturity and depositional redox conditions on archaeal tetraether lipid palaeothermometry[J]. *Organic Geochemistry*, 2004, 35(5): 567-571.
- [44] NISHIMURA Y, EGUCHI T. Biosynthesis of archaeal membrane lipids: Digeranylgeranyl glycerophospholipid reductase of the thermoacidophilic Archaeon *Thermoplasma acidophilum*[J]. *Journal of Biochemistry*, 2006, 139: 1073-1081.
- [45] KOGA Y, MORII H. Biosynthesis of ether-type polar lipids in archaea and evolutionary considerations[J]. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 2007, 71: 97-120.
- [46] ELLING F J, KOENNEKE M, LIPP J S, et al. Effects of growth phase on the membrane lipid composition of the thaumarchaeon *Nitrosopumilus maritimus* and their implications for archaeal lipid distributions in the marine environment[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 471: 579-597.
- [47] KUBO K, LLOYD K G, BIDDLE J F, et al. Archaea of the Miscellaneous Crenarchaeotal Group are abundant, diverse and widespread in marine sediments[J]. *Isme Journal*, 2012, 6(10): 1949-1965.
- [48] KONNEKE M, BERNHARD A E, DE LA TORRE J R, et al. Isolation of an autotrophic ammonia-oxidizing marine archaeon[J]. *Nature*, 2005, 437(7058): 543-546.
- [49] LLOYD K G, SCHREIBER L, PETERSEN D G, et al. Predominant archaea in marine sediments degrade detrital proteins[J]. *Nature*, 2013, 496(7444): 215-218.
- [50] BESSELING M A, HOPMANS E C, BOSCHMAN R C, et al. Benthic archaea as potential sources of tetraether membrane lipids in sediments across an oxygen minimum zone[J]. *Biogeosciences*, 2018, 15: 4047-4064.

Source of tetraether lipids in sediments of the Changjiang River Estuary and adjacent sea: Indication of bottom water dissolved oxygen

WANG Zong-yue^{1, 2, 3}, YUAN Hua-mao^{1, 2, 3, 4}, SONG Jin-ming^{1, 2, 3, 4}, HE Zhi-peng⁵, DUAN Li-qin^{1, 2, 3, 4}, LI Xue-gang^{1, 2, 3, 4}

(1. Key Laboratory of Marine Ecology and Environmental Sciences, Institute of Oceanology Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 2. Marine Ecology and Environmental Science Laboratory, Pilot National Laboratory for Marine Science and Technology (Qingdao), Qingdao 266237, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 4. Center for Ocean Mega-Science, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 5. Shandong Freshwater Fisheries Research Institute, Jinan 250117, China)

Received: Mar. 27, 2023

Key words: GDGTs; Dissolved oxygen; Changjiang River Estuary adjacent sea area; Indication

Abstract: Glycerol dialkyl glycerol tetraethers (GDGTs), membrane lipids of archaea and certain bacteria, are widely distributed in marine water columns and sediments. Due to the temperature sensitivity of GDGTs, TEX₈₆ (TetraEther indeX of tetraethers comprising 86 carbons) is widely used in marine paleotemperature reconstruction. However, some evidences suggest that dissolved oxygen (DO) could also play an important role in determining GDGTs distributions in cultured archaeal strains, but how GDGTs composition in marginal sea surface sediments respond to DO levels has remained unclear. The composition of GDGTs both in particulate matters and surface sediments in the Changjiang River Estuary and adjacent sea area in summer were investigated in this study, to identify the source of GDGTs in sediments and trace the responses of sedimentary GDGTs to bottom DO. This result showed that concentration of GDGTs in particulate matters increased with depth, and both the ratios of GDGT-2/GDGT-3 and GDGT-0/Cren in particulate matters of bottom layer were similar with those in surface sediments, suggesting that the main source of sedimentary GDGTs are from the deposition of bottom particulate matter. Further studies found that after excluding stations that were heavily affected by terrestrial factors (BIT>0.2, the relative abundance of branched GDGTs and crenarchaeol), the relationships between GDGT-0/Cren and bottom DO ($R^2=0.57$, $P<0.01$) showed significant positive correlation. This result suggests that GDGT-0/Cren can be potentially used to indicate the changes of bottom DO in the studied area. Further studies should be conducted by combining analysis of archaea communities with intact polar GDGTs to elucidate the driving mechanisms and applicability of GDGTs for DO indicating.

(本文编辑: 赵卫红)