论文

生物有机指标在气候和环境变化研究中的应用进展专题

九龙江-河口表层沉积物中古菌脂类的空间分布特征

李雪英^①, 郑峰峰^①, 陈雨霏^①, 郭文婷^①, 张亭亭^①, 胡安谊^②,
于昌平^②, 张传伦^{①*}

① 同济大学海洋地质国家重点实验室, 上海 200092;

② 中国科学院城市环境研究所城市环境与健康重点实验室, 厦门 361021

* 通讯作者, E-mail: archaeazhang_1@tongji.edu.cn

收稿日期: 2016-01-05; 接受日期: 2016-04-14; 网络版发表日期: 2016-05-23

国家重点基础研究发展计划项目(编号: 91028005, 91428308)、国家自然科学基金中国南海深部研究项目(批准号: 91028005, 91428308)、国家自然科学基金项目(批准号: 41276125, 31470539)、同济大学海洋地质国家重点实验室国家千人计划基金、同济大学中央高校基本科研业务费-学科交叉类项目(编号: 1350219165)和中国科学院知识创新工程项目(编号: IUEQN201307)资助

摘要 古菌在全球碳、氮循环中发挥着重要作用, 其细胞膜脂, 如类异戊二烯甘油二烷基甘油四醚化合物(isoprenoidal Glycerol Dialkyl Glycerol Tetraethers, iGDGTs)作为一种重要的生物标志物, 能够对自然界中古菌群落结构的变化及其参与的生物地球化学过程起到很好的指示作用. 本研究对九龙江-河口区域表层沉积物及其周边土壤中古菌脂类的空间分布特征进行了调查分析. 结果表明: 在九龙江和九龙江河口区域, 古菌膜脂组成成分以 GDGT-0 和泉古菌醇(crenarchaeol)为主. 从河流到河口, iGDGTs、GDGT-0、泉古菌醇和古菌醇(archaeol)浓度呈现出明显的空间变化. GDGT-0 和古菌醇在河流区域丰度相对较高, 这表明 GDGT-0 和古菌醇可能主要来自九龙江产甲烷菌(methanogens)的原位生产; 而泉古菌醇在河口区域丰度相对较高, 这表明泉古菌醇可能主要来自九龙江河口区域奇古菌(Thaumarchaea)的原位生产. 根据以上脂类研究结果, 推测九龙江和九龙江河口区域古菌群落组成存在明显变化, 分别以产甲烷菌和奇古菌为主, 这与其他河流-河口系统中的古菌群落结构特征一致.

关键词 GDGT-0, 泉古菌醇, 古菌醇, 空间分布, 九龙江-河口

1 引言

古菌普遍存在于自然环境中, 并且在微生物食物链和碳循环中扮演了极其重要的角色(Schleper等,

2005; Fuhrman, 2009). 类异戊二烯甘油二烷基甘油四醚化合物(isoprenoidal Glycerol Dialkyl Glycerol Tetraethers, iGDGTs)是古菌最具特征的生物标志物, 由一系列带有0~4个戊元环的化合物组成(图1)

中文引用格式: 李雪英, 郑峰峰, 陈雨霏, 郭文婷, 张亭亭, 胡安谊, 于昌平, 张传伦. 2016. 九龙江-河口表层沉积物中古菌脂类的空间分布特征. 中国科学: 地球科学, 46: 743–755, doi: 10.1360/07SCES-2015-0183
英文引用格式: Li X Y, Zheng F F, Chen Y F, Guo W T, Zhang T T, Hu A Y, Yu C P, Zhang C L. 2016. The spatial distribution of archaeal lipids in a mesoscale subtropical watershed, Southeast China. Science China Earth Sciences, 59: 1317–1328, doi: 10.1007/s11430-016-5303-y

图1 iGDGTs、bGDGTs 和古菌醇的分子结构

(Schouten等, 2002), 已经被发现存在于多种自然环境中 (Schoute 等, 2013). iGDGTs 分为极性膜脂 (P-iGDGTs) 和非极性膜脂 (C-iGDGTs). P-iGDGTs 带有极性基头 (糖基、磷酸基或两者的混合) (Koga 等, 1993; Sturt 等, 2004; Koga 和 Morii, 2005; Rossel 等, 2008; Schouten 等, 2008; Strapoc 等, 2008), 可以用来估算活体古菌的生物量 (Petsch 等, 2001; Biddle 等, 2006; Lipp 等, 2008); C-iGDGTs 是 P-iGDGTs 极性头掉落后的产物, 反映了保存在环境中的化石分子脂类 (Kuypers 等, 2001).

与 iGDGTs 不同, 支链甘油二烷基甘油四醚化合物 (branched Glycerol Dialkyl Glycerol Tetraethers, bGDGTs) 属于细菌膜脂, 可能主要来源于土壤和泥炭环境中的酸杆菌 (Hopmans 等, 2004; Sinninghe Damsté 等, 2011). 然而, 近来许多研究发现在海洋和湖泊沉积物 (Sinninghe Damsté 等, 2000; Schouten 等, 2000; Hopmans 等, 2004; Weijers 等, 2006a; Peterse 等, 2009; Tierney and Russell, 2009)、热泉 (Zhang 等, 2013;

Hedlund 等, 2014; Li 等, 2013) 和其他的水体环境 (Zhang 等, 2012; Liu 等, 2014) 中也同样存在 bGDGTs 化合物. 在自然环境中, bGDGTs 通常由一系列带有 0~2 个戊元环, 且 $\omega/\alpha 5$ 位有 4~6 个甲基的化合物组成 (Weijers 等, 2006b, 2007). 近年来, De Jonge 等 (2013) 已利用超高效液相色谱技术 (ultra-HPLC) 鉴定出了 $\omega/\alpha 6$ 位带有甲基的 bGDGTs 异构体化合物.

目前, 已有多个以 GDGTs 为基础的有机地球化学指标被用于指示环境变化. 例如, TEX_{86} 指标被用于海水表层温度的重建 (Schouten 等, 2002); 而由 bGDGTs 衍生而来的 MBT (Methylation index of Branched Tetraethers) 和 CBT (Cyclization ratio of Branched Tetraethers) 指标可以用来估算土壤 pH 值和年平均气温 (Mean Annual Air Temperature, MAAT) (Peterse 等, 2012; Weijers 等, 2007); BIT (Branched and Isoprenoid Tetraether Index) 被用来估算陆源有机质对水体环境的贡献 (Hopmans 等, 2004); MI (Methane Index) 则被用于估算海洋沉积物中甲烷氧化菌对海洋

沉积物中iGDGTs的贡献(Zhang等, 2011). 最近, Xie等(2015)提出了一个新的指标 TI(Thaumarchaeota Index), 并且发现在土壤环境中TI和pH之间存在很好的相关性, 因此可以用于指示土壤pH的变化.

河口是陆源物质通过河流搬运进入海洋的输入口, 也是海陆的交汇处, 因此河口区具有初级生产力高、生态系统复杂而敏感等特点. 目前, 河流-河口区域GDGTs的来源、运输和降解过程仍不明确, 而对此过程的进一步理解可以使我们更好地解释边缘海环境中GDGTs化合物的沉积过程. 目前为止, 关于自然环境中GDGTs的研究主要集中在海洋、湖泊、土壤和热泉等环境中(Weijers等, 2006a; Zhang等, 2006; Kim等, 2008; Blaga等, 2011; Jia等, 2012; Schouten等, 2012; Li等, 2013). 最近, 关于GDGTs的研究开始出现在河流-河口区域, 包括亚马逊河(Kim等, 2012; Zell等, 2013)、长江(Zhu等, 2011; Yang等, 2013), 密西西比河(Smith等, 2012)、黄河(Wu等, 2014)和珠江(Wang等, 2015a, 2015b)等, 以上研究结果表明, 在河流-河口系统中GDGTs具有复杂的来源和变化过程. 因此, 对于河流-河口系统中古菌脂类的来源及其对

古菌群落结构的指示作用仍有待理清.

本研究通过对中国东南部福建省九龙江-河口区域表层沉积物及其周边土壤中古菌膜脂的结构组成和空间分布特征进行全面系统的调查研究, 以期获得从九龙江到河口区域古菌膜脂的空间变化特征, 同时探明九龙江和九龙江河口区域古菌膜脂的来源.

2 材料与方法

2.1 研究区域

九龙江流域位于 $24^{\circ}12' \sim 25^{\circ}44'N$ 、 $116^{\circ}50' \sim 118^{\circ}02'E$ 之间, 地处中国东南部的亚热带季风区, 是福建省第二大河(图2). 九龙江水域面积 14741km^2 , 约占全省土地面积的12%. 北溪和西溪是九龙江的两大干流, 年径流量分别为82.3和36.8亿立方米. 西溪流经漳州平原, 至龙海境内与北溪汇合(陈彬等, 2007). 九龙江是福建南部地区主要饮用水源地, 也是流域工农业发展的依托. 由于九龙江流域两岸经济的快速发展, 致使九龙江流域水质受到污染, 这在很大程度上影响了九龙江及其河口地区的生物地球化学过程和

图2 九龙江-河口表层沉积物采样站位分布(Hu 等, 2014)

NR: 北溪, WR: 西溪, ES: 河口, 土壤样品在每个九龙江沉积物站位对应的岸边采集

生态功能。

2.2 样品采集和环境参数分析

从九龙江到九龙江河口, 我们沿北溪、西溪和河口区域分别选择了8、8和10个站位进行采样(北溪: N1、N2、N3、N4、N5、N9、N11、N15, 西溪: W1、W3、W5、W7、W8、W11、W12、W14, 河口: A3、A4、A5、A6、A7、A8、W、JY0、JY1、JY3)(图2)。

样品采集分别在2013年1月(干季)和6月(湿季)进行。干季和湿季时表层水温分别为14.3~18.0℃和21.8~28.4℃。进行样品采集时, 在每个站位采集表层沉积物(0~10cm), 同时在北溪和西溪的岸边采集同站位的16个土壤样品。采集的沉积物和土壤样品立即使用干冰冷藏, 运回实验室后放于-80℃冰箱中保存待用。采集样品的同时, 使用YSI(YSI 650 MDS, YSI Incorporated Inc., USA)多参数水质监测仪对水体盐度进行现场测定。

把所有采集的沉积物和土壤样品均使用冷冻干燥机(Labconco, Kansas City, MO, USA)干燥, 并用玛瑙研钵研细。在进行样品pH值测定时, 称取5g经过干燥、研细的样品粉末, 以1:2.5(g mL⁻¹)的比例加入超纯水, 搅匀, 震荡, 离心。使用pH仪(Mettler Toledo, USA, 测量误差=±0.01)测定上清液pH值, 即为样品pH值。进行平均粒径的测定时, 称取约0.15g干样品, 先使用30%的过氧化氢和25%的乙酸进行前处理。在沸腾条件下加入NaOH以去除生物成因的硅酸盐, 然后加入(NaPO₃)₆, 搅匀。使用激光粒度仪(Beckman Co., USA, 重现性>±1%)测定粒度分布。通过Igor pro软件进行数据分析, 获得样品的粒度分布、粘度和含沙量。使用德国Vario Max CNS 元素分析仪(Elementar, Hanau, Germany)进行总有机碳(TOC)和总有机氮(TON)测定。营养盐浓度测试方法参见Hu等(2014), 使用仪器为美国Lachat QC8500流动注射分析仪(Lachat Instruments, Loveland, CO, USA)。

2.3 脂类的提取和分离

称取约5g经过冷冻干燥并研细的样品粉末, 使用改进的Bligh & Dyer法对样品中进行脂类提取。首先, 在样品中加入比例为2:1:0.8(v/v)的甲醇(MeOH)、二氯乙烷(DCM)和0.1M的磷酸缓冲液(PB)(pH 7.4)的混合试剂, 超声15min, 离心, 重复4次, 并将4次的上清

液合并。然后, 加入去离子水和DCM, 将上清液的DCM/MeOH/PB比例调整为1:1:0.9 (v/v), 转移有机相, 重复2次, 在柔和的氮气流下吹干(氮吹仪水浴温度<40℃), 得到总脂提取物(TLE)。向TLE中加入少量正己烷/乙酸乙酯(1:1, v/v)混合液, 溶解并转移到活化后的硅胶柱中, 分别使用正己烷/乙酸乙酯(1:1, v/v)混合液和甲醇进行洗脱, 对非极性脂类(CL)和极性脂类(PL)进行分离。随后分别向PL组分与CL组分中加入C₄₆ GDGT内标(7.458ng μL⁻¹, 15μL), 再将PL组分平均分成2份。所有组分均在柔和的氮气流下吹干。使用少量正己烷/异丙醇(99:1, v/v)混合液溶解CL组分和一半的PL组分, 将其过滤(0.45μm PTFE)后吹干, 留待上机。向另一半的PL组分中加入MeOH/HCl(95:5, v/v), 置于70℃的烘箱中酸解3小时。酸解结束后, 加入DCM和去离子水, 调整MeOH/DCM/超纯水比例为1:1:0.9, 混匀静置, 收集DCM组分, 重复3次。把收集的DCM组分加入去离子水再次萃取, 以去除残留的HCl, 吹干。用少量的正己烷/异丙醇(99:1, v/v)混合液溶解, 将其过滤(0.45μm PTFE), 留待上机。

2.4 GDGTs的测定

参考Hopmans等(2004)所述方法, 使用Agilent 1200 LC-QQQ 6460型液相色谱质谱联用仪对样品中GDGTs化合物进行测定分析。该液相色谱质谱联用仪配置了大气压化学离子源(APCI)和自动进样器。GDGTs组分的分离通过Prevail Cyano液相色谱柱(2.1mm×150mm, 3μm; Alltech Deerfield, IL, USA)完成, 柱温保持为40℃。样品进样量为5μL。流动相为正己烷(A)和正己烷/异丙醇(B)(9:1, v/v), 流速为0.2 mL min⁻¹。洗脱梯度: 首先用流动相A/流动相B(9:1, v/v)混合液洗脱5min, 然后在45min内使流动相B的比例逐渐增加至18%, 接着用流动相B冲洗色谱柱10min, 最后再次用流动相A/流动相B(9:1, v/v)混合液洗脱10min。

质谱的工作条件: 喷雾器压力60psi, 气化器温度400℃, 氮气流速5L min⁻¹和温度200℃, 毛细管电压-3.5kV, 电晕电流5mA(3.2kV)。检测限为0.8pg。运用单离子检测模式, 检测到7种iGDGTs化合物(m/z 1302、1300、1298、1296、1294、1292和1292'), 9种

bGDGTs化合物(1050、1048、1046、1036、1034、1032、1022、1020、1018)、古菌醇(m/z 653)和 C_{46} GDGT内标(m/z 744). 通过将LC-MS检测到的化合物的峰面积和内标峰面积进行对比而获得化合物的半定量浓度.

2.5 BIT 指标的计算

BIT指标的计算公式(Hopmans等, 2004)如下:

$$BIT = (I + II + III) / (I + II + III + \text{crenarchaeol}). \quad (1)$$

iGDGTs、古菌醇和bGDGTs的分子结构见图1.

2.6 数据统计分析

使用Statistics 16.0软件(SPSS, Chicago, IL, USA)对GDGT-0和古菌醇、泉古菌醇(非极性和极性)分别进行了Pearson相关关系检验和回归分析, 同时对iGDGTs、GDGT-0、古菌醇、泉古菌醇的极性和非极性组分分别进行了Pearson相关性关系检验和回归分析. 显著性水平为 $P < 0.05$.

根据土壤和沉积物样品中iGDGTs(非极性和极性)的组分分布特征, 运用R软件对所采集的样品进行了聚类分析.

3 结果

3.1 沉积物的物理和化学参数

为方便结果分析, 将采样区域分为6个小区域, 其中九龙江(淡水)区域分为2个区域北溪(NR)和西溪

(WR), 九龙江河口区域沿着盐度梯度分为4个区域ES1、ES2、ES3和ES4(表1).

在九龙江-河口区域, 沉积物以沙和黏土为主, 且河口区域的黏土含量高于河流区域, 这说明河口区域的沉积物颗粒比河流区域更细. 沉积物pH值空间变化较小, 在1月和6月分别为7.26~7.62和6.92~6.96. NH_4^+ 、 NO_3^- 和 PO_4^{3-} 浓度在河流区域站位间有较明显差异, 但在河口区域基本保持稳定; 总体而言, 营养盐浓度在河流区域高于河口区域. 另外, NH_4^+ 浓度随着盐度增大呈逐渐减小的趋势, 这可能是河口区域沿盐度梯度逐渐增多的氨氧化菌吸收 NH_4^+ 所导致. TOC和TON的空间分布状态和营养盐类似, 这种分布状态和河流携带有机物进入河口的现象相符合(表1).

3.2 土壤和沉积物中古菌脂类的分布特征

根据古菌脂类的分析结果, 在九龙江-河口区域1月份和6月份的古菌脂类分布并未呈现出明显的季节差异, 因此为方便进行结果分析, 文中的古菌脂类浓度均采用了1月份和6月份的浓度平均值.

在所有采集的土壤和沉积物样品中, 均检测出了7种iGDGTs化合物和二醚脂类化合物古菌醇(图1), 其中GDGT-0和泉古菌醇为主导脂类化合物. 从年平均值来看, 对非极性组分, GDGT-0和泉古菌醇分别在河流和河口区域丰度最高; 对极性组分, 在土壤、河流和河口3种环境中GDGT-0

表1 河流和河口沉积物1月份和6月份的物理化学参数

	1月						6月					
	NR	WR	ES1	ES2	ES3	ES4	NR	WR	ES1	ES2	ES3	ES4
pH	7.46	7.06	7.70	7.46	7.15	8.16	7.23	6.60	7.29	6.53	6.48	7.52
盐度(‰)	0.18	0.19	0.47	11.00	13.29	26.85	0.10	0.07	0.08	5.10	13.63	23.34
砂(%)	27.48	25.13	38.46	51.34	36.04	45.87	23.60	25.34	12.93	13.34	19.54	29.36
黏土(%)	0.42	0.06	0.38	2.26	0.08	1.62	0.08	0.07	0.07	0	0.07	0.11
平均颗粒度(ϕ)	121.54	144.04	83.12	58.58	92.31	78.78	161.80	145.59	236.97	161.71	166.85	124.71
TON(%)	0.10	0.10	0.12	0.11	0.12	0.10	0.10	0.07	0.01	0.14	0.01	0.08
TOC(%)	1.28	0.90	1.06	1.12	1.12	1.07	1.05	1.32	0.02	1.14	0.30	0.93
OC/ON	13.31	8.14	9.20	9.79	9.63	11.02	10.88	18.54	1.51	8.37	22.07	11.76
NH_4^+ ($mg\ kg^{-1}$)	37.00	46.03	62.33	47.30	37.20	15.01	26.92	31.09	55.78	76.20	35.70	49.90
NO_3^- ($mg\ kg^{-1}$)	21.24	2.57	1.70	1.55	1.36	1.83	2.85	0.67	1.04	3.11	1.08	0.48
NO_2^- ($mg\ kg^{-1}$)	0	0	0.03	0	0	0.45	0	0	0.28	0	0	0
PO_4^{3-} ($mg\ kg^{-1}$)	1.79	0.91	1.63	1.69	1.55	1.29	2.28	1.56	1.29	1.37	1.19	2.10

的浓度均高于其他组分。另外, GDGT-1、GDGT-2和泉古菌醇异构体(*crenarchaeol isomer*)的极性组分丰度明显高于非极性组分, 而泉古菌醇异构体在河口区的丰度极低(图3)。

整体而言, 古菌脂类浓度(iGDGTs和古菌醇)在所调查的26个沉积物站位间存在较为明显的波动(图4)。在九龙江区域, GDGT-0、古菌醇和iGDGTs浓度在靠近城市的6个站位N1、N5、N9、W5、W8、W12高于其他站位, 这可能是城市排污引起厌氧古菌(例如产甲烷菌)大量繁殖所导致。然而, 在河流区域的16个站位泉古菌醇的浓度均明显低于河口区域的10个站位(图4)。大体上, 土壤中iGDGTs、GDGT-0、泉古菌醇和古菌醇的浓度均低于九龙江-河口沉积物。古菌醇的最高浓度出现在河流区域, 而泉古菌醇的最高浓度出现在河口区域(图5)。

在河流区域, GDGT-0和古菌醇的PL/(PL+CL)值大体上大于50%; 在河口区域, 古菌醇的PL/(PL+CL)值大于50%, 而GDGT-0则小于50%。从河流到河口, GDGT-0的PL/(PL+CL)值呈逐渐减小的趋势。另一方面, 泉古菌醇的PL/(PL+CL)值在河流和河口区域均小于50%, 且沿着盐度梯度呈现出了类似GDGT-0的变化趋势(图6)。

从聚类分析来看, 所采集的26个样品大体上可

以分为九龙江-河口沉积物和土壤两个样品组, 小部分土壤样品与河流、河口样品聚在一起, 而河流和河口样品则大部分聚在一起, 未呈现出明显的差异(图7)。另一方面, GDGT-0、泉古菌醇和iGDGTs的非极性组分和极性组分在河流区域均呈现出较好的相关性, 而在河口区则未呈现明显的相关关系(表2)。

3.3 BIT 指标

对非极性组分和极性组分, BIT值分别为0.13~0.96和0.20~0.90。从河流到河口区域, BIT值逐渐减小, 河流区域明显高于河口区域。

4 讨论

4.1 九龙江-河口古菌脂类的空间分布和来源

已检测出的古菌脂类包括7种iGDGTs化合物和1种二醚脂化合物, 这些脂类对古菌群落结构具有一定的指示作用(Schouten等, 2013)。然而, 对于古菌脂类从陆地到海洋输入过程中发生的物理、化学和生物过程及其机制还了解甚少。

九龙江携带大量的颗粒物进入九龙江河口, 大部分颗粒物在河口区快速沉积下来(张经, 1997)。本研究发现, 在九龙江-河口区域, 土壤、河流和河口

图3 九龙江、九龙江河口沉积物和土壤中非极性和极性 iGDGTs 的组分分布

图4 九龙江-河口沉积物中非极性和极性 iGDGTs、GDGT-0、泉古菌醇和古菌醇浓度在 26 个站位间的分布

沉积物三种环境中古菌脂类的种类组成一致, 这说明河口区域沉积物中的古菌脂类一定程度上受到河流和土壤的外源输入影响. Zhu等(2011)和Wu等(2014)分别对长江流域和黄河流域iGDGTs化合物的来源和分布特征进行了调查研究, 发现河流和土壤的陆源输入对河口区iGDGTs分布的贡献非常明显, 而且向海洋方向逐渐减小. 在九龙江河流和河口区域最丰富的古菌脂类分别为GDGT-0和泉古菌醇(图3), 这和前人的研究结果相符合(Zhu等, 2011; Wu等, 2014; Wang等, 2015).

从河流到河口, iGDGTs、GDGT-0、泉古菌醇和古菌醇浓度均呈现出明显的空间变化. 总体而言, 泉古菌醇在河口区域丰度较高, 而iGDGTs和GDGT-0

在河流区域浓度较大. Zhu等(2011)和Wu等(2014)的研究结果表明, 在长江-河口和黄河-河口iGDGTs分布均存在明显的空间变化, iGDGTs、GDGT-0和泉古菌醇浓度呈现出从河流到海洋逐渐增大的变化趋势. 在九龙江-河口区域, 古菌醇浓度在河流区明显高于河口区($t=-2.628$, $P<0.05$), 这和GDGT-0的分布状态相吻合. GDGT-0不含戊元环, 是一种主要古菌膜脂化合物, 其生物源主要是奇古菌和产甲烷菌, 产甲烷菌同样也是古菌醇的主要生物源(Koga等, 1993; Pancost等, 2001), 而奇古菌被认为是泉古菌醇的唯一生物源(Sinninghe Damsté等, 2002). 因此推测产甲烷菌和奇古菌分别是九龙江和九龙江河口区域的主导古菌类群.

图5 土壤、河流和河口沉积物中非极性和极性 iGDGTs、GDGT-0、泉古菌醇和古菌醇的平均浓度分布

聚类分析结果表明, 九龙江河口区域古菌脂类的分布在一定程度上受土壤和河流外源输入的影响, BIT值的分布特征也支持了此结论(图8). 河流区的古菌脂类分布也在一定程度上受土壤输入的影响, 但是GDGT-0、泉古菌醇和古菌醇三种组分受土壤输入影响的程度存在差异. 例如, 在河流

和河口沉积物中, 泉古菌醇的非极性组分和极性组分存在较好的相关性, 而在土壤环境, 则相关性较差, 这说明在河流和河口区域, 泉古菌醇主要来自奇古菌的原位生产, 而土壤的贡献则比较小. 由此进一步推测河流区域的GDGT-0和古菌醇主要来自产甲烷菌的原位生产.

图 6 河流和河口沉积物中非极性和极性 iGDGTs、GDGT-0、泉古菌醇和古菌醇的平均 PL/(PL+CL)值分布

根据本研究分析结果,在九龙江-河口区域,iGDGTs、GDGT-0、泉古菌醇和古菌醇浓度受该区域物理、化学因素(表1)的影响十分不明显,沿着盐度梯度也未呈现出清晰的梯度变化。Hu等(2015)通过对九龙江河口浮游和底栖古菌群落结构的调查研究,发现盐度是该区域浮游古菌群落结构的主要控制因子,而对底栖古菌群落结构没有明显影响。相反,Xie等(2014)发现在珠江口盐度对沉积物中古菌的群落分布有明显影响,同时Wu等(2014)在黄河口的研究也

表明盐度对沉积物中iGDGTs的空间分布影响显著。通过本次研究,发现在九龙江河口区域盐度并不是沉积物中古菌脂类分布状态的控制因子,这和Hu等(2015)的研究结论相吻合。

图5显示,古菌脂类化合物非极性组分的相对比例在九龙江河口区域高于河流区域,这和珠江的研究结果(Wang等, 2015)一致。Peterse等(2015)通过一个模拟实验,研究了来自土壤的非极性和极性iGDGTs进入水体环境后的变化过程,发现极性iGDGTs的比

图 7 基于土壤、河流和河口沉积物中非极性(a)和极性(b)iGDGTs 的相对丰度的聚类分析

表 2 土壤、河流和河口沉积物中非极性和极性 GDGT-0、泉古菌醇、古菌醇和 iGDGTs 的 Pearson 相关关系^{a)}

	非极性-极性			
	GDGT-0	泉古菌醇	古菌醇	iGDGTs
土壤	$R^2=0.924, P<0.01$	$R^2=0.383, P<0.01$	$R^2=0.658, P<0.01$	$R^2=0.837, P<0.01$
河流	$R^2=0.830, P<0.01$	$R^2=0.661, P<0.01$	$R^2=0.423, P<0.01$	$R^2=0.821, P<0.01$
河口	$R^2=0.164, P=0.077$	$R^2=0.498, P<0.01$	$R^2=0.454, P=0.01$	$R^2=0.193, P=0.053$

a) $n=30$ (土壤)、 32 (河流)和 20 (河口)

图 8 土壤、河流和河口沉积物中非极性和极性组分的平均 BIT 分布

例会随着时间的增长而减小, 并认为这可能是由于极性 iGDGTs 转化为非极性 iGDGTs 而导致在沉积物中非极性 iGDGTs 的累积所引起。另一方面, 有机质在通过河流输入到海洋的过程中, 会在河口区发生强烈的降解(Zhu等, 2011)。因此, 我们把九龙江河口区域沉积物中古菌脂类化合物相对较高的非极性组分比例归功于其非极性组分在河口区域的累积, 而这些非极性脂

类化合物一方面来自河流的陆源输入, 另一方面来自河口环境中自生极性脂类化合物的降解产物。

泉古菌醇的非极性组分所占比例远高于极性组分, 在河口区更为明显, 这种现象同样出现在珠江流域(Wang等, 2015)。前人的研究结果表明, 极性基头的类型以及基头连接非极性部分的化学键类型都是影响极性脂类的降解速率的主要因素, 且磷脂比糖脂更容易脱落(Harvey等, 1986; White等, 1979)。然而, Logemann等(2011)最近的研究发现极性脂类极性基头脱落速率的决定因素是非极性部分内部的化学键, 而不是极性基头和基头连接非极性部分的化学键。河口区泉古菌醇的 $PL/(PL+CL)$ 值明显偏低, 一方面可能是由于泉古菌醇本身比较容易降解(Peterse等, 2015), 另一方面可能是陆源非极性泉古菌醇通过河流输入进入河口, 致使非极性泉古菌醇在河口区域

表 3 土壤、河流和河口沉积物中非极性和极性 GDGT-0 与泉古菌醇、古菌醇的 Pearson 相关关系^{a)}

	GDGT-0-古菌醇(ng g^{-1})		GDGT-0-泉古菌醇(ng g^{-1})	
	非极性	极性	非极性	极性
土壤	$R^2=0.925, P<0.01$	$R^2=0.696, P<0.01$	$R^2=0.106, P=0.079$	$R^2=0.027, P=0.388$
河流	$R^2=0.570, P<0.01$	$R^2=0.506, P<0.01$	$R^2=0.274, P=0.002$	$R^2=0.131, P=0.041$
河口	$R^2=0.142, P=0.101$	$R^2=0.843, P<0.01$	$R^2=0.697, P<0.01$	$R^2=0.366, P=0.005$

a) $n=30$ (土壤)、32(河流)和20(河口)

逐渐累积.

4.2 古菌脂类组成对古菌群落结构的指示作用

在九龙江-河口区域, 古菌脂类以GDGT-0和泉古菌醇为主, 其中GDGT-0在河流区域丰度最高, 而泉古菌醇在河口区域丰度最高. 古菌醇的生物来源和GDGT-0皆为产甲烷古菌, 而且古菌醇的最高浓度也出现在河流区域, GDGT-0和古菌醇在土壤和河流沉积物中都呈现出了较好的相关性(表3). 因此, 推测在九龙江和九龙江河口的主导古菌类群分别为产甲烷菌和奇古菌. Hu等(2015)对九龙江流域古菌群落结构的研究(采样站位和本研究相同)表明, 在九龙江的水体和沉积物中主导古菌类群皆为产甲烷菌, 且在九龙江河口淡水区的产甲烷菌丰度高于咸水区; 该研究的另一结论是九龙江河口水体中奇古菌是主要AOA古菌类群, 这说明浮游奇古菌的沉积是河口沉积物中泉古菌醇的主要来源. 本研究获得的结论和Hu等(2015)的以上结论一致.

5 结论

从九龙江到九龙江河口, iGDGTs、GDGT-0、泉古菌醇和古菌醇浓度呈现出了明显的空间变化. 总体而言, 泉古菌醇浓度在河口区高于河流区, 而GDGT-0和古菌醇浓度在河流区高于河口区. 另外, GDGT-0的分布在河流区域可能主要受产甲烷菌影响, 而在河口区域可能主要受奇古菌和产甲烷菌(可能来自河流输入)的共同影响. 在九龙江区域, GDGT-0和古菌醇可能主要来自产甲烷菌的原位生产; 在河口区域, 泉古菌醇可能主要来自奇古菌的原位生产, 而GDGT-0和古菌醇则可能来自河流、土壤输入和微生物的原位生产.

致谢 感谢审稿专家提出宝贵的修改意见, 感谢谢伟和张一歌在脂类数据分析上给予的帮助, 感谢同济大学生命科学与技术学院的曹志伟老师在统计方法上所给予的指导.

参考文献

- 陈彬, 赵由才, 王金坑. 2007. 九龙江流域水葫芦打捞去除水体营养盐模型研究. 应用海洋学学报, 26: 327–333
- 杨欢, 丁伟华, 王金祥, 金承胜, 何钢强, 秦养民, 谢树成. 2012. 中国土壤pH对微生物四醚膜脂分布特征及陆源输入指数BIT的影响. 中国科学: 地球科学, 42: 736–746
- 张经. 1997. 中国主要河口的生物地球化学研究化学物质的迁移与环境. 北京: 海洋出版社. 54–67
- Biddle J F, Lipp J S, Lever M A, Lloyd K G, Sørensen K B, Anderson R, Fredricks H F, Elvert M, Kelly T J, Schrag D P, Sogin M L, Brenchley J E, Teske A, House C H, Hinrichs K U. 2006. Heterotrophic archaea dominate sedimentary subsurface ecosystems off Peru. Proc Natl Acad Sci USA, 103: 3846–3851
- Blaga C I, Reichert G J, Vissers E W, Lotter A F, Anselmetti F S, Sinninghe D J S. 2011. Seasonal changes in glycerol dialkyl glycerol tetraether concentrations and fluxes in a perialpine lake: Implications for the use of the TEX₈₆ and BIT proxies. Geochim Cosmochim Acta, 75: 6416–6428
- Jonge D C, Hopmans E C, Stadnitskaia A, Rijpstra I W C, Hofland R, Tegelaar E, Sinninghe D J S. 2013. Identification of novel penta- and hexamethylated branched glycerol dialkyl glycerol tetraethers in peat using HPLC-MS², GC-MS and GC-SMB-MS. Org Geochem, 54: 78–82
- Fuhrman J A. 2009. Microbial community structure and its functional implications. Nature, 459: 193–199
- Harvey H R, Fallon R D, Patton J S. 1986. The effect of organic matter and oxygen on the degradation of bacterial membrane lipids in marine sediments. Geochim Cosmochim Acta, 50: 795–804
- Hopmans E C, Weijers J W, Schefuß E, Herfort L, Sinninghe Damsté J S, Schouten S. 2004. A novel proxy for terrestrial organic matter in sediments based on branched and isoprenoid tetraether lipids. Earth Planet Sci Lett, 224: 107–116

- Hu A Y, Hou L Y, Yu C P. 2015. Biogeography of Planktonic and Benthic Archaeal Communities in a Subtropical Eutrophic Estuary of China. *Microb Ecol*, 70: 322–335
- Hu A Y, Yang X Y, Chen N W, Hou L Y, Ma Y, Yu C P. 2014. Response of bacterial communities to environmental changes in a mesoscale subtropical watershed, Southeast China. *Sci Total Environ*, 472: 746–756
- Jia G D, Zhang J, Chen J F, Peng P, Zhang C L. 2012. Archaeal tetraether lipids record subsurface water temperature in the South China Sea. *Org Geochem*, 50: 68–77
- Kim J H, Schouten S, Hopmans E C, Donner B, Sinninghe D J S. 2008. Global sediment core-top calibration of the TEX₈₆ paleothermometer in the ocean. *Geochim Cosmochim Acta*, 72: 1154–1173
- Kim J H, Zell C, Moreira T P, Pérez M A P, Abril G, Mortillaro J M, Weijers J W H, Meziane T, Sinninghe D J S. 2012. Tracing soil organic carbon in the lower Amazon River and its tributaries using GDGT distributions and bulk organic matter properties. *Geochim Cosmochim Acta*, 90: 163–180
- Koga Y, Akagawamatsushita M, Ohga M, Nishihara M. 1993. Taxonomic significance of the distribution of component parts of polar ether lipids in methanogens. *Syst Appl Microbiol*, 16: 342–351
- Koga Y, Morii H. 2005. Recent advances in structural research on ether lipids from Archaea including comparative and physiological aspects. *Biosci Biotechnol Biochem*, 69: 2019–2034
- Koga Y, Nishihara M, Morii H, Matsushita A M. 1993. Ether polar lipids of methanogenic bacteria: Structures, comparative aspects, and biosynthesis. *Microbiol Rev*, 57: 164–182
- Kuypers M M M, Blokker P, Erbacher J, Kinkel H, Pancost R D, Schouten S, Sinninghe D J S. 2001. Massive expansion of marine archaea during a mid-Cretaceous oceanic anoxic event. *Science*, 293: 92–95
- Li F Y, Zhang C L, Dong H L, Li W J, Williams A. 2013. Environmental controls on the distribution of archaeal lipids in Tibetan hot springs: Insight into the application of organic proxies for biogeochemical processes. *Env Microbiol Rep*, 5: 868–882
- Lipp J S, Morono Y, Inagaki F, Hinrichs K U. 2008. Significant contribution of Archaea to extant biomass in marine subsurface sediments. *Nature*, 454: 991–994
- Liu X L, Zhu C, Stuart G, Hinrichs K U. 2014. In situ production of branched glycerol dialkyl glycerol tetraethers in anoxic marine water columns. *Mar Chem*, 166: 1–8
- Logemann J, Graue J, Köster J, Engelen B, Rullkötter J, Cypionka H. 2011. A laboratory experiment of intact polar lipid degradation in sandy sediments. *Biogeosciences*, 8: 2547–2560
- Pancost R D, Hopmans E C, Damsté J S S. 2001. Archaeal lipids in Mediterranean cold seeps: Molecular proxies for anaerobic methane oxidation. *Geochim Cosmochim Acta*, 65: 1611–1627
- Peterse F, Kim J H, Schouten S, Kristensen D K, Koç N, Damsté J S S. 2009. Constraints on the application of the MBT/CBT palaeothermometer at high latitude environments (Svalbard, Norway). *Org Geochem*, 40: 692–699
- Peterse F, Meer J V D, Schouten S, Weijers J W H, Fierer N, Jackson R B, Kim J H, Damsté J S S. 2012. Revised calibration of the MBT–CBT paleotemperature proxy based on branched tetraether membrane lipids in surface soils. *Geochim Cosmochim Acta*, 96: 215–229
- Peterse F, Moy C M, Eglinton T I. 2015. A laboratory experiment on the behaviour of soil-derived core and intact polar GDGTs in aquatic environments. *Biogeosciences*, 12: 933–943
- Petsch S T, Eglinton T I, Edwards K J. 2001. ¹⁴C dead living biomass: Evidence for microbial assimilation of ancient organic carbon during shale weathering. *Science*, 292: 1127–1131
- Rossel P E, Lipp J S, Fredricks H F, Arnds J, Boetius A, Elvert M, Hinrichs K U. 2008. Intact polar lipids of anaerobic methanotrophic archaea and associated bacteria. *Org Geochem*, 39: 992–999
- Schleper C, Jurgens G, Jonuscheit M. 2005. Genomic studies of uncultivated archaea. *Nat Rev Microbiol*, 3: 479–488
- Schouten S, Hopmans E C, Baas M, Boumann H, Standfest S, Kneke M, Stahl D A, Damsté J S S. 2008. Intact membrane lipids of ‘*Candidatus Nitrosopumilus maritimus*’ a cultivated representative of the cosmopolitan mesophilic group I crenarchaeota. *Appl Environ Microbiol*, 174: 2433–2440
- Schouten S, Hopmans E C, Pancost R D, Damsté J S S. 2000. Widespread occurrence of structurally diverse tetraether membrane lipids: Evidence for the ubiquitous presence of low-temperature relatives of hyperthermophiles. *Proc Natl Acad Sci USA*, 97: 14421–14426
- Schouten S, Hopmans E C, Damsté J S S. 2013. The organic geochemistry of glycerol dialkyl glycerol tetraether lipids: A review. *Org Geochem*, 54: 19–61
- Schouten S, Hopmans E C, Schefuss E, Damsté J S S. 2002. Distributional variations in marine crenarchaeotal membrane lipids: A new tool for reconstructing ancient sea water temperatures? *Earth Planet Sci Lett*, 204: 265–274
- Schouten S, Rijpstra W I C, Durisch K E, Schubert C J, Damsté J S S. 2012. Distribution of glycerol dialkyl glycerol tetraether lipids in the water column of Lake Tanganyika. *Org Geochem*, 53: 34–37
- Sinninghe D J S, Hopmans E C, Pancost R D, Schouten S, Geenevasen J A J. 2000. Newly discovered non-isoprenoid dialkyl diglycerol tetraether lipids in sediments. *Chem Commun*, 23: 1683–1684
- Sinninghe D J S, Rijpstra W, Irene C, Hopmans E C, Weijers J W H, Foesel B U, Overmann J, Dedysh S N. 2011. 13, 16-Dimethyl octacosanedioic acid (iso-diabolic acid), a common membrane-spanning lipid of acidobacteria subdivisions 1 and 3. *Appl Environ Microbiol*, 77: 4147–4154
- Sinninghe D J S, Schouten S, Hopmans E C, Duin V A C T, Geenevasen J A J. 2002. Crenarchaeol: The characteristic core glycerol dibiphytanyl glycerol tetraether membrane lipid of cosmopolitan pelagic crenarchaeota. *J Lipid Res*, 43: 1641–1651
- Smith R W, Bianchi T S, Li X. 2012. A re-evaluation of the use of

- branched GDGTs as terrestrial biomarkers: Implications for the BIT Index. *Geochim Cosmochim Acta*, 80: 14–29
- Strapoc D, Picardal F W, Turich C, Irene S, Jennifer M L, Lipp J S, Lin Y S, Tobias E F, Florence S, Hinrichs K U, Mastalerz M, Schimmelmann A. 2008. Methane-producing microbial community in a coal bed of the Illinois basin. *Appl Environ Microbiol*, 74: 2424–2432
- Sturt H F, Summons R E, Smith K, Elvert M, Hinrichs K U. 2004. Intact polar membrane lipids in prokaryotes and sediments deciphered by high-performance liquid chromatography/electrospray ionization multistage mass spectrometry—New biomarkers for biogeochemistry and microbial ecology. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 18: 617–628
- Tierney J E, Russell J M. 2009. Distributions of branched GDGTs in a tropical lake system: Implications for lacustrine application of the MBT/CBT paleoproxy. *Org Geochem*, 40: 1032–1036
- Wang H, Liu W, Zhang C L, Liu Z, He Y. 2013. Branched and isoprenoid tetraether (BIT) index traces water content along two marsh-soil transects surrounding Lake Qinghai: Implications for paleo-humidity variation. *Org Geochem*, 59: 75–81
- Wang J X, Wei Y L, Wang P, Hong G Y, Zhang C L. 2015. Unusually low TEX₈₆ values in the transitional zone between Pearl River estuary and coastal South China Sea: Impact of changing archaeal community composition. *Chem Geol*, 402: 18–29
- Weijers J W H, Schouten S, Hopmans E C, Geenevasen J A J, David O R P, Coleman J M, Pancost R D, Sinninghe Damsté J S. 2006b. Membrane lipids of mesophilic anaerobic bacteria thriving in peats have typical archaeal traits. *Environ Microbiol*, 8: 648–657
- Weijers J W H, Schouten S, Spaargaren O C, Damsté J S S. 2006a. Occurrence and distribution of tetraether membrane lipids in soils: Implications for the use of the TEX₈₆ proxy and the BIT index. *Org Geochem*, 37: 1680–1693
- Weijers J W H, Schouten S, Van Den Donker J C, Hopmans E C, Damsté J S S. 2007. Environmental controls on bacterial tetraether membrane lipid distribution in soils. *Geochim Cosmochim Acta*, 71: 703–713
- White D C, Davis W M, Nickels J S, King J D, Bobbie R J. 1979. Determination of the sedimentary microbial biomass by extractable lipid phosphate. *Oecologia*, 40: 51–62
- Wu W C, Ruan J P, Ding S, Zhao L, Xu Y P, Ding W H, Pei Y D. 2014. Source and distribution of glycerol dialkyl glycerol tetraethers along lower Yellow River-estuary-coast transect. *Mar Chem*, 158: 17–26
- Xie S, Pancost R D, Chen L, Evershed R, Yang H, Zhang K X. 2012. Microbial lipid records of highly alkaline deposits and enhanced aridity associated with significant uplift of the Tibetan Plateau in the Late Miocene. *Geology*, 40: 291–294
- Xie W, Zhang C L, Ma C L. 2015. Temporal variation in community structure and lipid composition of Thaumarchaeota from subtropical soil: Insight into proposing a new soil pH proxy. *Org Geochem*, 83–84: 54–64
- Yang G, Zhang C L, Xie S, Chen Z H, Gao M L, Ge Z L, Yang Z. 2013. Microbial glycerol dialkyl glycerol tetraethers from river water and soil near the Three Gorges Dam on the Yangtze River. *Org Geochem*, 56: 40–50
- Zell C, Kim J H, Moreira T P, Abril G, Hopmans E C, Bonnet M P, Rodrigo L S, Sinninghe D J S. 2013. Disentangling the origins of branched tetraether lipids and crenarchaeol in the lower Amazon River: Implications for GDGT-based proxies. *Limnol Oceanogr*, 58: 343–353
- Zhang C L, Pearson A, Li Y L, Mills G, Wiegand J. 2006. Thermophilic temperature optimum for crenarchaeol synthesis and its implication for archaeal evolution. *Appl Environ Microbiol*, 72: 4419–4422
- Zhang C L, Wang J X, Jeremy A D, Amanda J W, Zhu C, Hinrichs K U, Zheng F F, Hedlund B P. 2013. *In situ* production of branched glycerol dialkyl glycerol tetraethers in a great basin hot spring (USA). *Front Microbio*, 4: 1–12
- Zhang C L, Wang J X, Wei Y L, Zhu C, Huang L Q, Dong H L. 2012. Production of branched tetraether lipids in the lower Pearl River and estuary: Effects of extraction methods and impact on bGDGT proxies. *Front Microbio*, 2: 1–18
- Zhang Y G, Zhang C L, Liu X L, Li L, Hinrichs K U, Noakes J E. 2011. Methane Index: A tetraether archaeal lipid biomarker indicator for detecting the instability of marine gas hydrates. *Earth Planet Sci Lett*, 307: 525–534
- Zhu C, Wagner T, Talbot H M, Weijers J W H, Pan J M, Pancost R D. 2013. Mechanistic controls on diverse fates of terrestrial organic components in the East China Sea. *Geochim Cosmochim Acta*, 117: 129–143
- Zhu C, Weijers J W H, Wagner T, Pan J M, Chen J F, Pancost R D. 2011. Sources and distributions of tetraether lipids in surface sediments across a large river dominated continental margin. *Org Geochem*, 42: 376–386