

文章编号:1009-2722(2017)09-0001-12

甘油二醚膜类脂化合物的生物地球化学研究进展

潘安阳^{1,2}, 申宝剑², 姚素平¹, 腾格尔², 秦建中²

(1 南京大学地球科学与工程学院, 南京 210093;

2 中国石化石油勘探开发研究院无锡石油地质研究所, 江苏无锡 214126)

摘要:甘油二醚膜类脂化合物相对其他类脂生物标志物而言,通常具有较特定的微生物来源及环境指示意义,目前国内外还未有相关的综述性报道。综述了该类型化合物的测试方法,古菌和细菌二醚的组成特征,重点评述了如产甲烷菌、甲烷氧化菌、嗜盐菌等古菌,以及硫酸盐还原菌、*Aquificales* 及一些嗜热细菌,在极端环境(如冷泉、热泉、热液系统)研究中甘油二醚膜类脂化合物应用的进展和可能经历的生物地球化学过程。简要介绍了环境对甘油二醚膜类脂分布的影响,并对其及其他类脂生物标志物的应用前景和发展趋势进行了展望。

关键词:古菌二醚;细菌二醚;生物地球化学过程;环境参数;嗜极生物

中图分类号: P593

文献标识码: A

DOI:10.16028/j.1009-2722.2017.09001

通常细菌细胞膜类脂由正构烷基、环己基和单甲基烷链以酯键结构连接甘油基团,而古菌膜类脂则仅由类异戊二烯单元以醚键结构连接甘油,这种化学结构的差异是区别古菌和细菌的一主要标准^[1]。然而某些醚类化合物同样可以来源于细菌,如二烷基甘油二醚化合物(dialkyl glycerol diethers,缩写为 DGDs)是一些嗜极细菌的主要膜类脂^[2-6],且相较古菌二醚类脂而言,这些细菌二醚含有正构烷基或异构/反异构烷基侧链而不是类异戊二烯单元,且主要为左旋结构特征(*sn*-1, 2-甘油),与古菌二醚类脂的 *sn*-2, 3-甘油立体化学结构也存在显著差异。

不同于大量地质环境样品中普遍能检测到的

甘油二烷基甘油四醚化合物(glycerol dialkyl glycerol tetraether,缩写为 GDGT),包括细菌合成的 1, 2-双-O-烷基-*sn*-甘油(branched GDGT, 烷基支链不具有类异戊二烯结构特征)和古菌产生的 2, 3-双-O-烷基-*sn*-甘油(isoprenoid GDGT, 烷基支链具有类异戊二烯特征),甘油二醚膜类脂化合物通常具有较特定的微生物来源及环境指示意义,在嗜极生物和特殊生态环境中(如冷泉、陆地热泉和海底热液系统^[7-15])较易检测到。目前,讨论较多的二醚类化合物主要包括非类异戊二烯结构的 DGDs、类异戊二烯结构的古菌醇(archaeol)和羟基古菌醇(hydroxyarchaeol)等(图 1)。

随着采样技术以及分析技术(包括类脂组成、单体碳同位素以及分子生物学分析和其他相关技术)的发展,对极端环境中甘油二醚膜类脂及其他类脂物标志物的研究,有利于探索嗜极生物的多样性及其可能参与的生物成矿作用,是识别碳、氢和硫的生物地球化学循环过程的重要研究手段。通过整理近年来有关甘油二醚膜类脂研究的相关

收稿日期:2017-05-04

基金项目:联合基金重点支持项目“古生界页岩含气性原生有机质控制作用研究”(U1663202);中国石化科技部项目“海相页岩超显微特征及与页岩气富集的关系”(P15097)

作者简介:潘安阳(1986—),男,博士后,主要从事烃源岩有机地球化学方面的研究工作. E-mail:panay.syky@sinopec.com

报道,笔者较全面地回顾了其测试方法、在不同环境下的分布特征及微生物来源、其可能参与的生物地球化学过程和代谢途径、分布特征与环境参数的关系等几个方面,并进行了未来研究方向的展望。

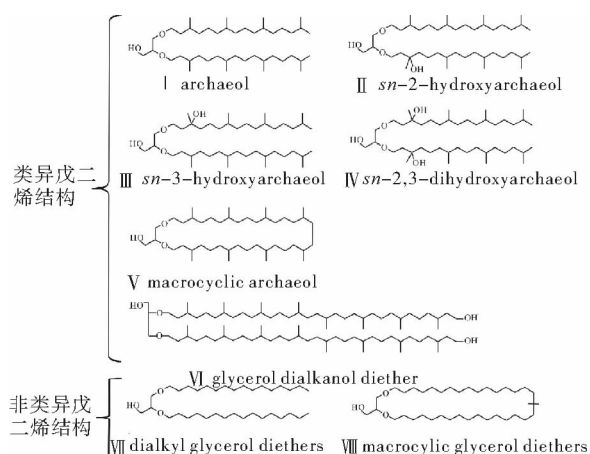


图1 常见二烷基甘油二醚化合物结构式

Fig. 1 Structure of common dialkyl glycerol diethers

1 测试方法

通常在中性组分中核心甘油二醚膜类脂化合物及其硅烷化衍生物的分子量 $<1\ 000\ \text{Da}$,大多在气相色谱—质谱联用仪(GC—MS)的分析范围内,但完整极性甘油二醚膜类脂化合物的分子量一般较大,需利用高效液相色谱—电喷雾离子阱串联质谱(HPLC/ESI—IT—MSⁿ)进行测试分析^[16]。

为了方便地确定二烷基甘油二醚的结构,可利用化学降解方法对中性或极性醚类脂组分进行处理,将其转化为烃类化合物。常用方法为使用57%氢碘酸(HI)将醚键断裂,然后用氢化铝锂(LiAlH₄)将卤代烃产物转变成烃类,该化合物则可通过GC和GC—MS进行定量和定性分析。为了弄清烷基链与甘油基团相连的位置,则可通过HI/NaSCH₃(甲硫醇钠)处理获得相关信息^[17]。

另外,二烷基甘油二醚化合物的单体碳同位素分析能提供更多相关微生物群落的生理学、新

陈代谢途径、微生物群落的基质利用等有效信息^[18, 19],可利用气相色谱—同位素质谱联用仪(GC—IRMS)测试上述HI/LiAlH₄处理后的产物获得,或者直接测试甘油二醚膜类脂化合物的硅烷化衍生产物,并换算得出二醚化合物最初碳同位素值。

2 二醚膜类脂组成分布特征及微生物来源

近年来,随着完整极性类脂(IPL)分析技术的发展^[16],微生物群落类脂组成特征得到进一步揭示。例如,Lipp^[20]发现泉古菌和广古菌这两类古菌的IPLs组成完全不同,其中泉古菌产生的IPLs大部分是糖苷头基连到高度环化的核心脂(CLs)上的四醚脂,而广古菌产生的是混合磷酸和己糖头基的二醚脂和四醚脂,且CLs中环的数量较少;Rossel等^[21]发现,利用IPLs分析可以清楚地分辨海洋甲烷冷泉中甲烷厌氧氧化(AOM)微生物群落组成类型,其中ANME(厌氧甲烷氧化菌)-1古菌主要含二糖基GDGT的衍生物(即2-Gly-GDGT),而ANME-2或ANME-3则主要含古菌醇和羟基古菌醇的磷脂衍生物,与古菌共生的硫还原细菌在3个群落类型中也有很大差异,虽然极性头基主要是磷脂酰乙醇胺和磷脂酰-(N,N)-二甲基乙醇胺,但是ANME-1群落中的细菌CLs是二烷基甘油二醚,而ANME-2和ANME-3群落中则是酯和醚的混合物占优势。

就极性二醚和四醚类脂而言,与二醚和四醚相连的极性头部基团(包括磷脂、糖脂、糖磷脂、硫脂和氨基脂)使得不同种类的古菌有着多种类脂结构,其中四醚类脂主要是基于双甘油或甘油多醇结构^[22],其头部基团包括葡萄糖、甘油磷酸盐、葡萄糖苷半乳糖二糖、磷酸肌醇或硫酸盐^[23]。不同种类生物的二醚类脂同样具有不同的极性头部基团组成,如在*Methanothrix concilii*同种类中存在双糖苷hydroxyarchaeol^[24]; *Methanococcus jannaschii*中含有微量含糖磷酸乙醇胺基团链接的archaeol和macrocylic archaeol组成^[16];产甲烷菌含有的二醚糖脂和磷脂链接的极性基团包括如乙醇胺、丝氨酸、甘油和肌醇^[22];嗜盐生物的二醚类脂有4种极性类脂结构,头部基团为磷脂酰

甘油、磷脂酰甘油磷酸盐、磷脂酰甘油硫酸盐以及末端为硫酸盐自由基的三糖基二醚糖脂^[23, 25]。

然而目前总体来说,由于 IPLs 组成较复杂及鉴定中存在的问题,完整极性二醚类脂的研究仍相对不足,因此,本文主要从核心二醚类脂的组成分布特征及微生物来源展开讨论。

2.1 古菌来源的二醚膜类脂

2.1.1 Archaeol

Archaeol (I) 普遍存在于嗜盐微生物、嗜热微生物和产甲烷菌中,尤其是在广古菌中,是环境中最广泛存在的古菌二醚类脂^[22, 26],其硅烷化产物特征 m/z 主要为 130、131、341、369、412 和 426。

大量的研究调查显示,在有甲烷渗漏的站位样品中检测到的 archaeol 主要为与硫酸盐还原菌 (SRB) 共生的古菌产物—甲烷氧化古菌所产生,如在 Eel River Basin^[27-29]、Santa Barbara Basin^[28]、Hydrate Ridge^[30, 31]、地中海泥火山^[32]、黑海的微生物菌席^[33, 34]、南海冷泉碳酸盐岩烟囱中^[7]。

Archaeol 在热液/热泉环境中也被广泛检测到,但其来源难以确定,如在 Lost City 的碳酸盐岩烟囱^[8]、西南印度洋龙旂热液场中低温热液沉淀物^[9]、美国黄石公园热泉菌席^[10]、新西兰热泉泉华^[11-14]、中国腾冲热泉沉积物^[15]等。部分热液环境中 archaeol 与特定的生物相关,如在北极洋中脊的 Loki's Castle 低温热液场的烟囱体中检测到的 archaeol 可能来源于产甲烷菌或甲烷氧化菌^[35],Blumenberg 等^[36, 37]则提出 Fe/S 氧化古菌(如 *Ferroplasmales*)是 MAR 一热液硫化物中 archaeol 的重要来源。

另外,除了在上述极端环境中可广泛检测到 archaeol 外,在泥炭沼泽^[38]、海洋浅层到深层沉积物^[20]、冻土^[39]、土壤^[40]和不同的超盐性环境^[41]中也均存在 archaeol,且总体来说其生物来源不具有特异性。

2.1.2 Hydroxyarchaeol

不同于大量古菌中普遍存在的 archaeol, hydroxyarchaeol 的生物来源相对集中,其作为膜类脂仅在特定的产甲烷菌和厌氧甲烷氧化菌中出现,因此,同时出现在同一地质样品中的 archaeol

和 hydroxyarchaeols 的生物来源可能不一致。就目前所知, hydroxyarchaeols 主要组成包括 *sn*-2-hydroxyarchaeol (II) 和 *sn*-3 hydroxyarchaeol (III),其硅烷化产物特征 m/z 主要为 143、341、517。在大部分情况下,环境样中 *sn*-3-hydroxyarchaeol 和 *sn*-2-hydroxyarchaeol 通常以低含量共同出现^[18, 31, 32, 42]。

Ferrante 等^[24]最早报道了在 *Methanotrix concilii* 中能检测到 hydroxyarchaeol,随后的研究表明 *sn*-2-hydroxyarchaeol 主要在产甲烷古菌 *Methanosarcinales* 目中检测到^[26, 43], *Methanobacteriales* 中的 *Methanosphaera* 种类^[26, 44]以及 *Methanobrevibacter*^[44],嗜盐古菌 *Natronobacterium* 同样也能合成 *sn*-2-hydroxyarchaeol^[45]。在环境样中, *sn*-2-hydroxyarchaeol 通常与古菌目 *Methanosarcinales* 或 *Methanococcales* 的存在相关,包括甲烷氧化古菌的 ANME-2 组^[28, 32, 34]。在发生 AOM 过程站位中检测到的 *sn*-2-hydroxyarchaeol 通常主要为 ANME-2 和/或 ANME-3 产生^[21, 34, 46],但在以 ANME-1 为主的一站位也发现^[47],其同样在热液场^[18, 48]和泥炭地^[38]中存在,来源为产甲烷菌。

sn-3-hydroxyarchaeol 化合物则被认定主要来自产甲烷菌,大部分菌株属于 *Methanococcales*,一些属于 *Methanosarcinales*^[49],包括产甲烷菌 *Methanosaeta concilii*^[24]和 *Methanococcus voltae*^[43], *Methanothermococcus thermolithotrophicus*^[50]。虽然 *sn*-3-hydroxyarchaeol 在一些甲烷冷泉站位的沉积物中能找到^[31, 32, 51],但是在地质体中仍不是很常见。

除了 hydroxyarchaeol 外,在某些富含甲烷的样品中还能检测到非常罕见的古菌二醚 dihydroxyarchaeol (最可能的是 *sn*-2, 3-dihydroxyarchaeol, IV),例如在 Eel River Basin^[52]、Hydrate Ridge^[53]、Håkon Mosby 泥火山^[54]、Lost City 热液场^[18, 48],以及在产甲烷古菌 *Methanosarcina* 中^[55]。

2.1.3 Macrocylic archaeol

目前报道的大环古菌醇 (macrocylic archaeol, V) 在 byphytanediyl 链上最多有一个或两个环戊烷,其硅烷化产物特征碎片离子为 m/z 43, 57, 90, 103, 130, 131, 132, 145, 165^[56]。该化

合物在培养的超嗜热 *Methanococcus jannaschii*^[57] 中存在,在 Turtle Pits 黑烟区域的硫化物中也能检测到^[36],可能为超嗜热产甲烷古菌的一特定生标。然而,带有环戊烷的大环古菌醇在东北部黑海 Sorokin 海槽泥火山中采集的碳酸盐岩结壳以及意大利 Marmorito 灰岩中^[56, 57] 存在,且都贫¹³C,表明该化合物也可能参与了广古细菌的 AOM 过程^[56],并不局限于来自嗜热甲烷菌的贡献。另外,在南海冷泉碳酸盐岩烟囱中检测到的大环古菌醇除了可能与 AOM 过程有关^[7],也不能排除其来自 GDGTs 的成岩产物的可能性^[57]。

2.1.4 GDD

最近在海洋沉积物中发现了一种新的类异戊二烯甘油二烷醇二醚类脂(isoprenoid glycerol dialkanoldiether lipids,缩写为 GDDs, VI),其结构为一甘油基团通过醚键链接 2 个双植烷醇(末端碳原子上有游离态 OH)^[58, 59]。目前认为 GDDs 可能有 3 种来源,分别为①样品准备过程中的产物,②沉积物中的成岩产物和③GDGT 生物合成的中间产物或生物细胞代谢产物^[58],其中以后两者观点为主,即 GDGTs 的成岩作用,尤其是古菌的生物降解作用是沉积物或黄土—古土壤中 GDDs 的可能来源^[58, 60],但生物来源不能被排除,因 GDD 核心类脂同样在 *Methanococcus thermolithotrophicus* 培养物中检测到,一糖苷头

部基团和带有不同环烷基的 GDD 核心类脂(1G-GDDs),在河口和热泉沉积物中找到,以及在嗜温的奇古菌 *Nitrosopumilus maritimus* 纯培养中存在^[61]。GDDs 和相对应的 GDGTs 的共存,其在地质样中大量的广泛存在证明这些化合物是重要的古菌类脂和未来研究中一重要的研究目标。

2.2 细菌来源的二醚膜类脂

2.2.1 DGDs

目前认为 DGDs(VII)主要来源于一些嗜热细菌(表 1),例如厌氧的硫酸盐还原菌 *Thermodesulfobacterium commune*^[2]、超嗜热硫酸盐还原菌 *Thermodesulfobacterium geofontis* sp. nov.^[3]、化能自养型氢氧化细菌 *Aquifex pyrophilus*^[4]、革兰氏阳性菌 *Ammonifex degensii*^[5]、*Aquificales* 中的嗜热菌(*Aquifex aeolicus*, *Hydrogenobacter thermophilus*)^[6]、硫酸盐还原菌 *Desulfosarcinales*^[62] 和 *Thermotoga*^[63]、非嗜热菌 *Planctomycetes* 目^[64] 以及黏细菌^[65],其特征碎片离子为 m/z130, 133。

在极端环境中 DGDs 也能广泛检测到(表 1),通常在 AOM 站位中该类化合物归结于硫酸盐还原细菌的贡献^[19, 31, 66],另外 Bradley 等^[18, 67] 在 Lost City 碳酸盐岩烟囱中检测到的 DGDs 与地中海泥火山相关的冷泉碳酸盐岩外壳中的类脂

表 1 微生物培养物和环境样品中 DGDs 组成信息

Table 1 List of DGDs compositions of the samples in microbiological cultures and environment

微生物培养物或环境样品	组成(烷基链长)	文献
<i>Thermodesulfobacterium commune</i>	16/16, 16/17, 17/17, 17/18 和 18/18	[2]
<i>Aquifex pyrophilus</i>	16/16, 17/17 和 17/18	[4]
<i>Ammonifex degensii</i>	16/16, 16/17 和 17/17	[5]
<i>Aquificales</i>	C ₁₇ —C ₂₁	[6]
<i>Thermodesulfobacterium geofontis</i> sp. nov.	16/16, 17/16, 18/16, 18/17 和 18/18	[3]
黄石公园的蓝细菌菌席	15/15	[69, 70]
新西兰 Waiotapu 和 OrakeiKorako 泉华	15/15, 16/17, 17/17, 18/17, 19/18	[12]
新西兰 Champagne Pool 泉华	16/17, 17/17, 18/18	[13, 14]
Lost City 碳酸盐岩烟囱	正构烷基和 iso/anteiso 支链烷基 C ₁₃ —C ₁₈	[18, 67]
冷泉碳酸盐岩壳	C ₁₄ —C ₁₇	[66, 68]
MAR Turtle Pits 硫化物	i15/i15, i15/16, i15/16, i15/17, i15/17	[36]
MAR Turtle Pits 硫化物	18/18, 18/19 和 18:1/20	[37]

组成相似^[66, 68],也推测其来源为 δ -变形菌门中的硫酸盐还原菌。与发生甲烷厌氧氧化过程的站位和甲烷富集的冷泉等环境不同,在热泉和热液环境中检测到的 DGDs 则通常与 *Aquificales* 和/或 *Thermodesulfobacteriales* 以及其他嗜热细菌相关,例如在黄石公园的菌席^[6, 69, 70]、新西兰热泉泉华^[12-14]、MAR Turtle Pits 热液场硫化物^[36, 37]以及西南印度洋低温热液硫化物中^[9]。

2.2.2 Macrocylic glycerol diethers

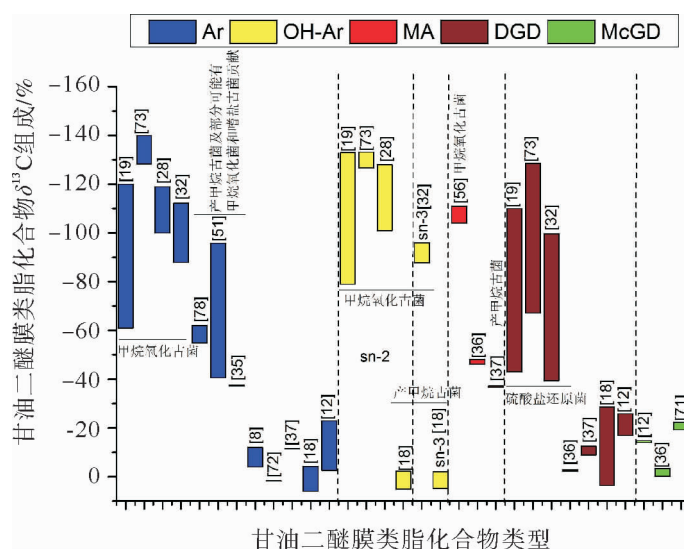
非类异戊二烯结构的大环甘油二醚 (McGDs, VIII, 其特征碎片离子为 m/z 145), 该类型化合物在高温条件下尤其稳定, 已检测到的 McGDs 烷基碳数均分布在 C_{30} — C_{35} 之间^[12, 36, 71, 72]。Pancost 等^[12] 和 Blumenberg 等^[36] 分别在新西兰地热泉华和大西洋洋中脊一热液硫化物中检测到 McGDs, 并推测嗜热嗜酸细菌是这类化合物的来源; Baudrand 等^[71] 认为, 嗜极细菌 (嗜热和/或嗜盐生物) 是西班牙 (Lorca 盆地) 和埃及 (Gemsa) 自生碳酸盐中 McGDs 的来源; Méhay 等^[72] 则不确定哪种微生物对 Lost City 热液场水镁石—碳酸盐沉积物中 McGDs 的贡献。总的来说, 目前有关该类化合物的报道仍不是很多, 其具体来源也有待进一步研究, 尤其是那些还原条件下与 S 循环相关的适应极端环境的细

菌。

3 不同环境下参与的生物地球化学过程

类脂单体化合物的碳同位素能提供更多关于生理学、新陈代谢、微生物群落的基质利用以及碳同化途径等有效信息。例如可利用脂肪酸及其碳同位素信息确定海洋环境和沉积物中有机质的来源, 重建古气候和古海洋环境等。二醚类脂则同其他类脂化合物一样, 其丰度组成与稳定碳同位素特征、以及分子生物学被共同用于识别该类化合物的生物来源以及可能参与的生物地球化学过程。

目前研究表明环境样中类异戊二烯二醚类脂是否来源于产甲烷菌或 ANMEs 可通过其碳同位素值来确定, 一般来说, 若这类化合物来源于产甲烷菌时其同位素值相较甲烷而言富集 ^{13}C , 相反来自 ANMEs 则贫 ^{13}C ^[18] (图 2)。大量研究调查显示, archaeol 和 *sn*-2-hydroxyarchaeol 在发生 AOM 过程的地质样品中 $\delta^{13}C$ 值偏轻, 变化范围分别为 -120% ~ -61% 和 -133% ~ -79% ^[66], 其中 archaeol 的 $\delta^{13}C$ 值在南中国海自生碳酸盐岩中可轻至 -140% ^[73], 这些二醚类脂是与硫酸



Ar: archaeol; OH-Ar: hydroxyarchaeol; MA: macrocylic archaeol; DGD: dialkyl glycerol diethers; McGD: macrocylic glycerol diethers

图 2 不同类型甘油二醚化合物在不同环境中的稳定碳同位素组成特征

Fig. 2 $\delta^{13}C$ characteristics of diverse glycerol diethers in different environments

盐还原菌共生的 ANMEs 产物。另外,在不同的 ANMEs 群落中 archaeol 和 *sn*-2-hydroxyarchaeol 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值也不同。在 ANME-1 占优势的系统 archaeol 的 $\delta^{13}\text{C}$ 变化范围为 $-53\% \sim -12\%$ (平均为 $-30\% \pm 5\% \text{ S}_\text{E}$),而在 ANME-2 占优势的系统 archaeol 的 $\delta^{13}\text{C}$ 变化范围为 $-62\% \sim -34\%$ (平均 $-44\% \pm 3\% \text{ S}_\text{E}$)。对于 *sn*-2-hydroxyarchaeol 而言,相对 archaeol 的 $\delta^{13}\text{C}$ 的差异值可高达 12% ,在 ANME-1 和 ANME-2 分别为主的系统中变化范围分别为 $-54\% \sim -18\%$ (平均 $-36\% \pm 5\% \text{ S}_\text{E}$), $-74\% \sim -34\%$ (平均 $-49\% \pm 5\% \text{ S}_\text{E}$)^[19]。

很多自养碳固定途径伴随着较强的动力学同位素效应,导致代谢产物(包括类脂)相对碳源严重贫 ^{13}C ^[74]。例如,利用 Calvin-Benson-Bassham (CBB) 循环或 CO_2 固定途径的微生物分馏值 $-30\% \sim -20\%$ ^[74],而 AOM 群落典型特征类脂相对碳源则轻 $12\% \sim 74\%$ ^[27, 29, 52, 75]。这是因为相比较而言,海洋溶解无机碳(DIC; $\text{CO}_2(\text{aq})$ 或 HCO_3^-)和 CO_2 的典型 $\delta^{13}\text{C}$ 值接近 0% ^[76],而自然甲烷较轻($-110\% \sim -30\%$)^[74],结果导致 AOM 演化的类脂的 $\delta^{13}\text{C}$ 较轻,使得这些特征类脂以及偏轻的 ^{13}C 信号可用于示踪现代和古代/古环境中 AOM 群落。

在某些地质样品中检测到的 archaeol 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值较 ANMEs 产生的稳定碳同位素值偏重,但仍较正常海洋/湖泊生标轻很多,且大部分报道与产甲烷古菌的贡献相关(部分可能涉及甲烷氧化菌或嗜盐古菌的贡献),例如在地中海泥火山^[51]、超盐性 Messinian 自生碳酸盐岩^[77]、Rotsee 湖沉积物^[78]、北极洋中脊的 Loki's 城堡低温热液场的烟卤体中^[35](图 2)。

在一些热泉和热液环境中还检测到富集 ^{13}C 的 archaeol 和 hydroxyarchaeol(图 2),例如在新西兰热泉泉华^[12]、Lost City 碳酸盐岩烟卤及水镁石—碳酸盐岩中^[8, 18, 72]、MAR Turtle Pits 硫化物中^[36, 37],这些样品中 ^{13}C 不同寻常的富集可能起源于异常富集的基质,可能来自 ^{13}C 富集的 DIC,另一可能性为 ^{13}C 富集类脂来源于采用不强烈排斥较重的碳同位素的碳代谢途径的生物。同样,对于 macrocyclic archaeol 而言,在强烈贫 ^{13}C 的情况下,其来源于甲烷氧化古菌^[56],而当其

来源于通过乙酰辅酶 A 合成类脂的 CO_2 —还原产甲烷菌时,其 $\delta^{13}\text{C}$ 值相对偏重^[36, 37]。

对于 DGDs 而言,当其来源于参与 AOM 的 SRB 时,有着较轻的 $\delta^{13}\text{C}$ ($-110\% \sim -43\%$)^[19](图 2),但与古菌生标类脂的碳同位素值存在差异,自养碳固定作用可能是造成该现象的因素^[79]。另外通常碳酸盐沉淀物与生物或冷泉 SRB 类脂生标间的碳同位素偏移大约为 $-50\% \sim -40\%$ ^[28, 52, 79],这与利用乙酰辅酶 A—氧化碳脱氢酶途径的自养 SRB 的碳分馏相一致^[80]。 ^{13}C 标记的甲烷和重碳酸盐同位素示踪则证实 CO_2 是涉及 AOM 的 SRB 主要碳源,直接的甲烷吸收或吸收甲烷衍生的中间产物在涉及 AOM 的共生 SRB 的类脂生物合成中不是很多^[81]。

与 archaeol 和 hydroxyarchaeol 相似,在一些热泉和热液环境中也检测到富集 ^{13}C 的 DGDs(图 2),例如在 Lost City 碳酸盐岩烟卤中大部分细菌二醚的 $\delta^{13}\text{C}$ 值较偏重(约为 0%),产生这些 DGDs 的主要细菌群落的细胞膜利用的是一种不强烈排斥 ^{13}C 、且利用 ^{13}C 富集的碳源(如 DIC)以及仅有低同位素分馏的自养型固定碳的途径^[18],比如 *Aquificales* 目中 *Thermocrinus* 固定 CO_2 是通过 rTCA 酸循环,当自养长成后,形成的类脂 ^{13}C 较 CO_2 轻 2% ^[6]。这种证实的较小差别(以及富集 ^{13}C 的 DIC)可用于解释 ^{13}C 富集类脂,比如新西兰热泉样品中可能来源于 *Aquificales* 的 DGDs 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值达到 $+4\%$ ^[12]以及 MAR Turtle Pits 热液场不同样品中检测到 DGDs 有较大的 $\delta^{13}\text{C}$ 值($-2.9\% \sim -2.3\%$ ^[36], $-12.5\% \sim -9\%$ ^[37])。总体来说,这些 $\delta^{13}\text{C}$ 偏重的 DGDs 来源主要为那些利用 rTCA 酸循环固定 DIC 的细菌(如 *Aquificales*),以及 *Thermodesulfobacterium* 等嗜热细菌来源。

另外,当样品中同时检测到细菌二醚和古菌二醚时,通常两者在 ^{13}C 值上存在明显的差异(图 2),一个可能性为细菌获取碳是通过其他途径完成的,其与古菌相比有着不同程度的排斥 ^{13}C ,另外也可能为细菌和古菌获取的碳来自不同基质^[18]。目前对于 McGDs 的研究还不充分,现有报道的同位素值也相对偏重,至于其生物来源以及可能的代谢途径等均有待深入研究。

4 环境参数对甘油二醚膜类脂分布的影响

近年来,研究者对地质体中 GDGTs 的分布进行了大量的调查和研究,并建立了如古温度计 TEX_{86} , 陆源输入指标 BIT 等指标,且正被广泛地应用于古环境研究,指出温度、pH 及陆地上营养物质等环境参数对 GDGTs 组成分布的影响^[82]。然而,目前有关环境参数对甘油二醚膜类脂化合物分布的影响调查仍较少,这一方面可能与正常环境中该类化合物的相对缺失相关,另一方面则可能与产生二醚类化合物的嗜极生物的培养研究工作受实验条件限制相关。

现有调查显示温度可能是控制细菌二醚分布的一重要因素,正如磷脂的酰基链长随着温度增加而增加^[83],相似的效果同样可能在细菌二醚(平均烷基链长,ACL)中发生。Kaur 等^[84]通过对新西兰热泉样品的研究发现,随着温度的增加,细菌二醚的 ACL 增加,而且 archaeol 与细菌二醚丰度的比值也增加,另外在较低的 pH 环境中,后者的比值较高。

温度对古菌二醚的组成及相对分布也具有重要影响,如 *Methanococcus jannaschii* 的生长温度由 47 °C 升至 75 °C 时,核心类脂组成由 archaeol 为主成分变成大部分为 macrocyclic archaeol 和 caldarchaeol^[85]。同样,随着温度的增加,四醚与 archaeol 的比值也增加^[25, 85, 86],如比值在 70 °C 生长的 *Archaeoglobus fulgidus* 细胞中为 0.3 ± 0.1 ,而在 89 °C 细胞中达到 0.9 ± 0.1 ^[25]。

另外,改变某些生物的生长压力对二醚的组成也会有一定的影响,比如增加 *Methanococcus-jannaschii* 的生长压力会导致其核心组成由 archaeol 和 caldarchaeol 变成 macrocyclic archaeol^[87]。虽然目前就 caldarchaeol 的减少可增加膜流动性是可理解的,但对 archaeol 在较高压力下的明显损失仍较困惑,这些结果与有限的嗜压嗜冷菌数据相比,升高生长压力所呈现的类脂组成的变化与降低嗜压嗜冷菌生长温度的反应相似^[88, 89]。因此大环古菌醇为较高压力下 *Methanococcus jannaschii* 的主要成分是可能的,该类化合物在升高温度和压力环境下有着特殊作用。

5 展望

类脂生物标志物与其同位素组成联用能有效学习极端环境中微生物的分布和功能,目前的研究已表明甘油二醚膜类脂生物标志化合物及其稳定同位素信号能区别古菌和细菌,且能提供更深入的有关系统发育组和新陈代谢的信息(比如产甲烷、甲烷氧化、硫和铁的氧化、硫酸盐还原、rTCA 途径等)。相较分子微生物技术而言,很多类脂生物标志物同样能用于化石环境的重建,因这些化学化石能抵抗成岩的破坏作用达到 10 亿 a 以上,目前二醚类化合物最早可在早一中三叠世(250~240 Ma)的碳酸盐岩和泥岩中检测到,二醚类脂对古氧相环境和古生态的重建是有用的,且在贯穿中生代和新生代地层内利用二醚类脂进行古环境的重建是可能的^[90]。另外,archaeol/(archaeol+caldarchaeol)的相对丰度还是重建古盐度的有用指标^[91],虽然仍需要在一定时间尺度和水文条件下进一步校正并用于绝对盐度值的计算。

对于未来甘油二醚膜类脂化合物的研究而言,根据现有的报道来看其仍主要出现在嗜极微生物群落和极端环境样中,因此,可将一些新的技术引入至已知的但还未培养过的微生物群落中,例如:①可利用飞行时间二次离子质谱(ToF-SIMS)可视化微生物的空间分布^[92];②通过稳定同位素标记进行体外实验来获取活体微生物群落中的数据、群落的功能和元素流动等信息^[81, 93];③结合稳定同位素标记技术和 DNA 稳定同位素探测技术(DNA-SIP)加强对极端环境下嗜极生物的作用和分类的认识^[94]。另外,增加极端环境地质样(包括化石热液硫化物、热泉菌席及沉积物等、AOM 碳酸盐岩)中捕获的微生物生命信息,提高地质样品中 DNA 萃取技术和现存 PCR 方法仍具有前景。虽然 DNA 稳定性有限,在百万至 10 亿 a 的地质样品中仅能通过生物标志物的方法获取微相关生物信息,但结合分子微生物学(包括目前研究较热的 RNA、宏基因组学等分析方法)和有机地球化学技术,以及生物标志物分析(包括结构和同位素分析,其中结构分析还可利用 IPLs 分析技术),能提供与甘油二醚类脂化合物

有关的更为详细和全面的生命信息以及生物地球化学过程,也是未来包括其他生物标志物研究发展的必然趋势。

参考文献:

- [1] Woese C R, Kandler O, Wheelis M L. Towards a natural system of organisms: proposal for the domains Archaea, Bacteria, and Eucarya[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 1990, 87(12): 4576.
- [2] Langworthy T A, Holzer G, Zeikus J G, et al. Iso-and anteiso-branched glycerol diethers of the thermophilic anaerobe *Thermodesulfobacterium commune* [J]. Systematic and Applied Microbiology, 1983, 4(1): 1-17.
- [3] Hamilton-Brehm S D, Gibson R A, Green S J, et al. *Thermodesulfobacterium geofontis* sp. nov., a hyperthermophilic, sulfate-reducing bacterium isolated from Obsidian Pool, Yellowstone National Park[J]. Extremophiles, 2013, 17(2): 251-263.
- [4] Huber R, Wilharm T, Huber D, et al. *Aquifexpyrophilus* gen. nov. sp. nov., represents a novel group of marine hyperthermophilic hydrogen-oxidizing bacteria[J]. Systematic and Applied Microbiology, 1992, 15(3): 340-351.
- [5] Huber R, Rossnagel P, Woese C R, et al. Formation of ammonium from nitrate during chemolithoautotrophic growth of the extremely thermophilic bacterium *ammonifexdegensii* gen. nov. sp. nov.[J]. Systematic and Applied Microbiology, 1996, 19(1): 40-49.
- [6] Jahnke L L, Eder W, Huber R, et al. Signature Lipids and Stable Carbon Isotope Analyses of Octopus Spring Hyperthermophilic Communities Compared with Those of Aquificales Representatives[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2001, 67(11): 5179-5189.
- [7] Ge L, Jiang S Y, Yang T, et al. Glycerol ether biomarkers and their carbon isotopic compositions in a cold seep carbonate chimney from the Shenhu area, northern South China Sea[J]. Chinese Science Bulletin, 2011, 56(16): 1700-1707.
- [8] Lincoln S A, Bradley A S, Newman S A, et al. Archaeal and bacterial glycerol dialkyl glycerol tetraether lipids in chimneys of the Lost City Hydrothermal Field[J]. Organic Geochemistry, 2013, 60: 45-53.
- [9] Pan A, Yang Q, Zhou H, et al. A diagnostic GDGT signature for the impact of hydrothermal activity on surface deposits at the Southwest Indian Ridge[J]. Organic Geochemistry, 2016, 99: 90-101.
- [10] Ward D M, Brassell S C, Eglinton G. Archaeobacterial lipids in hot-spring microbial mats[J]. Nature, 1985, 318(6047): 656-659.
- [11] Pancost R D, Pressley S, Coleman J M, et al. Lipid biomolecules in silica sinters: indicators of microbial biodiversity[J]. Environmental Microbiology, 2005, 7(1): 66-77.
- [12] Pancost R D, Pressley S, Coleman J M, et al. Composition and implications of diverse lipids in New Zealand geothermal sinters[J]. Geobiology, 2006, 4(2): 71-92.
- [13] Kaur G, Mountain B W, Pancost R D. Microbial membrane lipids in active and inactive sinters from Champagne Pool, New Zealand: elucidating past geothermal chemistry and microbiology[J]. Organic Geochemistry, 2008, 39(8): 1024-1028.
- [14] Kaur G, Mountain B W, Hopmans E C, et al. Relationship between lipid distribution and geochemical environment within Champagne Pool, Waiotapu, New Zealand[J]. Organic Geochemistry, 2011, 42(10): 1203-1215.
- [15] Xie W, Zhang C L, Wang J, et al. Distribution of ether lipids and composition of the archaeal community in terrestrial geothermal springs: impact of environmental variables[J]. Environmental Microbiology, 2015, 17(5): 1600-1614.
- [16] Sturt H F, Summons R E, Smith K, et al. 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 [J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2004, 18(6): 617-628.
- [17] Schouten S, Hoefs M J L, Koopmans M P, et al. Structural characterization, occurrence and fate of archaeal ether-bound acyclic and cyclic biphytanes and corresponding diols in sediments[J]. Organic Geochemistry, 1998, 29(5-7): 1305-1319.
- [18] Bradley A S, Hayes J M, Summons R E. Extraordinary ^{13}C enrichment of diether lipids at the Lost City Hydrothermal Field indicates a carbon-limited ecosystem[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2009, 73(1): 102-118.
- [19] Niemann H, Elvert M. Diagnostic lipid biomarker and stable carbon isotope signatures of microbial communities mediating the anaerobic oxidation of methane with sulphate[J]. Organic Geochemistry, 2008, 39(12): 1668-1677.
- [20] Lipp J S. Intact membrane lipids as tracers for microbial life in the marine deep biosphere[D]. Bremen: University of Bremen, 2008.
- [21] Rossel P E, Lipp J S, Fredricks H F, et al. Intact polar lipids of anaerobic methanotrophic archaea and associated bacteria[J]. Organic Geochemistry, 2008, 39(8): 992-999.

- [22] Koga Y, Morii H. Recent advances in structural research on ether lipids from archaea including comparative and physiological aspects[J]. *Bioscience, biotechnology, and biochemistry*, 2005, 69(11): 2019-2034.
- [23] Langworthy T A. *Lipids of Archaeobacteria*[M]. Woese, C R, Wolfe R S. Academic, New York, 1985; 459-497. [https://doi.org/10.1016/S0721-9571\(82\)80036-7](https://doi.org/10.1016/S0721-9571(82)80036-7)
- [24] Ferrante G, Ekiel I, Patel G B, et al. Structure of the major polar lipids isolated from the acetitlastic methanogen, *Methanotrixconcilii* GP6[J]. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Lipids and Lipid Metabolism*, 1988, 963(2): 162-172.
- [25] Lai D, Springstead J R, Monbouquette H G. Effect of growth temperature on ether lipid biochemistry in *Archaeoglobusfulgidus*[J]. *Extremophiles*, 2008, 12(2): 271-278.
- [26] Koga Y, Morii H, Akagawa-Matsushita M, et al. Correlation of polar lipid composition with 16S rRNA phylogeny in methanogens. Further analysis of lipid component parts [J]. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 1998, 62(2): 230-236.
- [27] Hinrichs K U, Hayes J M, Sylva S P, et al. Methane-consuming archaeobacteria in marine sediments[J]. *Nature*, 1999, 398(6730): 802-805.
- [28] Hinrichs K U, Summons R E, Orphan V, et al. Molecular and isotopic analysis of anaerobic methane-oxidizing communities in marine sediments[J]. *Organic Geochemistry*, 2000, 31(12): 1685-1701.
- [29] Orphan V J, Hinrichs K U, Ussler W, et al. Comparative analysis of methane-oxidizing archaea and sulfate-reducing bacteria in anoxic marine sediments[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2001, 67(4): 1922-1934.
- [30] Boetius A, Ravenschlag K, Schubert C J, et al. A marine microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane[J]. *Nature*, 2000, 407(6804): 623-626.
- [31] Elvert M, Hopmans E C, Treude T, et al. Spatial variations of archaeal-bacterial assemblages in gas hydrate bearing sediments at a cold seep: implications from a high resolution molecular and isotopic approach[J]. *Geobiology*, 2005, 3: 195-209.
- [32] Pancost R D, Hopmans E C, Sinninghe Damsté S S. Archaeal lipids in Mediterranean cold seeps: molecular proxies for anaerobic methane oxidation[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65(10): 1611-1627.
- [33] Michaelis W, Seifert R, Nauhaus K, et al. Microbial reefs in the Black Sea fueled by anaerobic oxidation of methane [J]. *Science*, 2002, 297(5583): 1013-1015.
- [34] Blumenberg M, Seifert R, Reitner J, et al. Membrane lipid patterns typify distinct anaerobic methanotrophic consortia[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2004, 101(30): 11111-11116.
- [35] Jaeschke A, Eickmann B, Lang S Q, et al. Biosignatures in chimney structures and sediment from the Loki's Castle low-temperature hydrothermal vent field at the Arctic Mid-Ocean Ridge[J]. *Extremophiles*, 2014, 18(3): 545-560.
- [36] Blumenberg M, Seifert R, Petersen S, et al. Biosignatures present in a hydrothermal massive sulfide from the Mid-Atlantic Ridge[J]. *Geobiology*, 2007, 5(4): 435-450.
- [37] Blumenberg M, Seifert R, Buschmann B, et al. Biomarkers reveal diverse microbial communities in black smoker sulfides from turtle pits (Mid-Atlantic Ridge, Recent) and YamanKasy (Russia, Silurian) [J]. *Geomicrobiology Journal*, 2012, 29(1): 66-75.
- [38] Pancost R D, McClymont E L, Bingham E M, et al. Archaeol as a methanogen biomarker in ombrotrophic bogs [J]. *Organic Geochemistry*, 2011, 42(10): 1279-1287.
- [39] Wagner D, Lipski A, Embacher A, et al. Methane fluxes in permafrost habitats of the Lena Delta: effects of microbial community structure and organic matter quality[J]. *Environmental Microbiology*, 2005, 7(10): 1582-1592.
- [40] Lim K L H, Pancost R D, Hornibrook E R C, et al. Archaeol: an indicator of methanogenesis in water-saturated soils[J]. *Archaea*, 2012, 2012:1-9.
- [41] Pease T K, Van Vleet E S, Barre J S. Diphytanyl glycerol ether distributions in sediments of the Orca Basin [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1992, 56(9): 3469-3479.
- [42] Niemann H, Elvert M, Hovland M, et al. Methane emission and consumption at a North Sea gas seep (Tommeliten area) [J]. *Biogeosciences Discussions*, 2005, 2(4): 1197-1241.
- [43] Sprott G D, Dicaire C J, Choquet C G, et al. Hydroxydiether lipid structures in *Methanosarcina* spp. and *Methanococcus voltae*[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1993, 59(3): 912-914.
- [44] Sprott G D, Brisson J R, Dicaire C J, et al. A structural comparison of the total polar lipids from the human archaea *Methanobrevibacter smithii* and *Methanosphaera tadtmanae* and its relevance to the adjuvant activities of their liposomes[J]. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Molecular and Cell Biology of Lipids*, 1999, 1440(2/3): 275-288.
- [45] Upasani V N, Desai S G, Moldoveanu N, et al. Lipids of extremely halophilic archaeobacteria from saline environments in India: a novel glycolipid in *Natronobacterium* strains[J]. *Microbiology*, 1994, 140(8): 1959-1966.

- [46] Rossel P E, Elvert M, Ramette A, et al. Factors controlling the distribution of anaerobic methanotrophic communities in marine environments; evidence from intact polar membrane lipids[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(1): 164-184.
- [47] Aquilina A, Knab N J, Knittel K, et al. Biomarker indicators for anaerobic oxidizers of methane in brackish-marine sediments with diffusive methane fluxes[J]. *Organic Geochemistry*, 2010, 41(4): 414-426.
- [48] Kelley D S, Karson J A, Früh-Green G L, et al. A serpentinite-hosted ecosystem: the Lost City hydrothermal field[J]. *Science*, 2005, 307(5714): 1428-1434.
- [49] Koga Y, Nakano M. A dendrogram of archaea based on lipid component parts composition and its relationship to rRNA phylogeny[J]. *Systematic and Applied Microbiology*, 2008, 31(3): 169-182.
- [50] Summons R E, Meyer-Dombard D R, Bradley A S, et al. New lipids from cultured archaea and environmental samples[C]//AGU Fall Meeting Abstracts, 2006.
- [51] Pancost R D, Sinninghe Damsté S S, de Lint S, et al. Biomarker evidence for widespread anaerobic methane oxidation in Mediterranean sediments by a consortium of methanogenic archaea and bacteria[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2000, 66(3): 1126-1132.
- [52] Orphan V J, House C H, Hinrichs K U, et al. Multiple archaeal groups mediate methane oxidation in anoxic cold seep sediments[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2002, 99(11): 7663-7668.
- [53] Knittel K, Lösekann T, Boetius A, et al. Diversity and distribution of methanotrophic archaea at cold seeps[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2005, 71(1): 467-479.
- [54] Lösekann T, Knittel K, Nadalig T, et al. Diversity and abundance of aerobic and anaerobic methane oxidizers at the Haakon Mosby Mud Volcano, Barents Sea[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2007, 73(10): 3348-3362.
- [55] Ganzert L, Schirmack J, Alawi M, et al. *Methanosarcinaspelaei* sp. nov., a methanogenic archaeon isolated from a floating biofilm of a subsurface sulphurous lake[J]. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 2014, 64(10): 3478-3484.
- [56] Stadnitskaia A, Baas M, Ivanov M K, et al. Novel archaeal macrocyclic diether core membrane lipids in a methane-derived carbonate crust from a mud volcano in the Sorokin Trough, NE Black Sea[J]. *Archaea*, 2003, 1(3): 165-173.
- [57] Comita P B, Gagosian R B, Pang H, et al. Structural elucidation of a unique macrocyclic membrane lipid from a new, extremely thermophilic, deep-sea hydrothermal vent archaeobacterium, *Methanococcusjannaschii*[J]. *Journal of Biological Chemistry*, 1984, 259(24): 15234-15241.
- [58] Liu X L, Lipp J S, Schröder J M, et al. Isoprenoid glycerol dialkanoldiethers: a series of novel archaeal lipids in marine sediments[J]. *Organic Geochemistry*, 2012, 43: 50-55.
- [59] Knappy C S, Keely B J. Novel glycerol dialkanoltriols in sediments; transformation products of glycerol dibiphytanyl glycerol tetraether lipids or biosynthetic intermediates? [J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(6): 841-843.
- [60] Yang H, Pancost R D, Tang C, et al. Distributions of isoprenoid and branched glycerol dialkanoldiethers in Chinese surface soils and a loess-paleosol sequence; Implications for the degradation of tetraether lipids[J]. *Organic Geochemistry*, 2014, 66: 70-79.
- [61] Meador T B, Zhu C, Elling F J, et al. Identification of isoprenoid glycosidic glycerol dibiphytanoldiethers and indications for their biosynthetic origin[J]. *Organic Geochemistry*, 2014, 69: 70-75.
- [62] Rütters H, Sass H, Cypionka H, et al. Monoalkylether phospholipids in the sulfate-reducing bacteria *Desulfosarcinavariabilis* and *Desulforhabdusammigenus*[J]. *Archives of Microbiology*, 2001, 176(6): 435-442.
- [63] Sinninghe Damsté J S, Rijpstra W I C, Hopmans E C, et al. Structural characterization of diabolic acid-based tetraester, tetraether and mixed ether/ester, membrane-spanning lipids of bacteria from the order Thermotogales [J]. *Archives of Microbiology*, 2007, 188(6): 629-641.
- [64] Sinninghe Damsté J S, Rijpstra W I C, Geenevasen J A J, et al. Structural identification of ladderane and other membrane lipids of planctomycetes capable of anaerobic ammonium oxidation (anammox) [J]. *Febs Journal*, 2005, 272(16): 4270-4283.
- [65] Ring M W, Schwär G, Thiel V, et al. Novel iso-branched ether lipids as specific markers of developmental sporulation in the myxobacterium *Myxococcusxanthus*[J]. *Journal of Biological Chemistry*, 2006, 281(48): 36691-36700.
- [66] Pancost R D, Bouloubassi I, Aloisi G, et al. Three series of non-isoprenoiddialkyl glycerol diethers in cold-seep carbonate crusts[J]. *Organic Geochemistry*, 2001, 32(5): 695-707.
- [67] Bradley A S, Fredricks H, Hinrichs K U, et al. Structural diversity of diether lipids in carbonate chimneys at the Lost City Hydrothermal Field[J]. *Organic Geochemistry*, 2009, 40(12): 1169-1178.
- [68] Bouloubassi I, Aloisi G, Pancost R D, et al. Archaeal and bacterial lipids in authigenic carbonate crusts from eastern Mediterranean mud volcanoes[J]. *Organic Geochemistry*, 2006, 37(4): 484-500.
- [69] Zeng Y B, Ward D M, Brassell S C, et al. Biogeochemis-

- try of hot spring environments: 2. Lipid compositions of Yellowstone (Wyoming, USA) cyanobacterial and Chloroflexus mats[J]. *Chemical Geology*, 1992, 95(3/4): 327-345.
- [70] Zeng Y B, Ward D M, Brassell S C, et al. Biogeochemistry of hot spring environments: 3. Apolar and polar lipids in the biologically active layers of a cyanobacterial mat[J]. *Chemical Geology*, 1992, 95(3/4): 347-360.
- [71] Baudrand M, Grossi V, Pancost R, et al. Non-isoprenoid macrocyclic glycerol diethers associated with authigenic carbonates[J]. *Organic Geochemistry*, 2010, 41(12): 1341-1344.
- [72] Méhay S, Früh-Green G L, Lang S Q, et al. Record of archaeal activity at the serpentinite-hosted Lost City Hydrothermal Field[J]. *Geobiology*, 2013, 11(6): 570-592.
- [73] Guan H, Sun Y, Zhu X, et al. Factors controlling the types of microbial consortia in cold-seep environments: a molecular and isotopic investigation of authigenic carbonates from the South China Sea[J]. *Chemical Geology*, 2013, 354: 55-64.
- [74] Madigan M T, Martinko J M, Parker J. *Brock Biology of Microorganisms*, tenth ed[M]. Pearson Prentice Hall, Upper Saddle River, 2002.
- [75] Niemann H, Lösekann T, De Beer D, et al. Novel microbial communities of the Haakon Mosby mud volcano and their role as a methane sink[J]. *Nature*, 2006, 443(7113): 854-858.
- [76] Kroopnick P M. The distribution of ^{13}C of ΣCO_2 in the world oceans[J]. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, 1985, 32(1): 57-84.
- [77] Ziegenbalg S B, Birgel D, Hoffmann-Sell L, et al. Anaerobic oxidation of methane in hypersaline Messinian environments revealed by ^{13}C -depleted molecular fossils[J]. *Chemical Geology*, 2012, 292: 140-148.
- [78] Naeher S, Niemann H, Peterse F, et al. Tracing the methane cycle with lipid biomarkers in Lake Rotsee (Switzerland)[J]. *Organic Geochemistry*, 2014, 66: 174-181.
- [79] Hinrichs K U, Boetius A. The anaerobic oxidation of methane: new insights in microbial ecology and biogeochemistry[M]// *Ocean Margin Systems*. Berlin Heidelberg: Springer, 2002: 457-477.
- [80] Londry K L, Jahnke L L, Des Marais D J. Stable carbon isotope ratios of lipid biomarkers of sulfate-reducing bacteria[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2004, 70(2): 745-751.
- [81] Wegener G, Niemann H, Elvert M, et al. Assimilation of methane and inorganic carbon by microbial communities mediating the anaerobic oxidation of methane[J]. *Environmental Microbiology*, 2008, 10(9): 2287-2298.
- [82] Schouten S, Hopmans E C, Sinninghe Damsté S S. The organic geochemistry of glycerol dialkyl glycerol tetraether lipids: a review[J]. *Organic Geochemistry*, 2013, 54: 19-61.
- [83] Russell N J. Mechanisms of thermal adaptation in bacteria: blueprints for survival[J]. *Trends in Biochemical Sciences*, 1984, 9(3): 108-112.
- [84] Kaur G, Mountain B W, Stott M B, et al. Temperature and pH control on lipid composition of silica sinters from diverse hot springs in the Taupo Volcanic Zone, New Zealand[J]. *Extremophiles*, 2015, 19(2): 327-344.
- [85] Sprott G D, Meloche M, Richards J C. Proportions of diether, macrocyclic diether, and tetraether lipids in *Methanococcusjannaschii* grown at different temperatures[J]. *Journal of Bacteriology*, 1991, 173(12): 3907-3910.
- [86] Uda I, Sugai A, Itoh Y H, et al. Variation in molecular species of polar lipids from *Thermoplasma acidophilum* depends on growth temperature[J]. *Lipids*, 2001, 36(1): 103-105.
- [87] Kaneshiro S M, Clark D S. Pressure effects on the composition and thermal behavior of lipids from the deep-sea thermophile *Methanococcus jannaschii*[J]. *Journal of Bacteriology*, 1995, 177(13): 3668-3672.
- [88] DeLong E F, Yayanos A A. Biochemical function and ecological significance of novel bacterial lipids in deep-sea prokaryotes[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1986, 51(4): 730-737.
- [89] Wirsen C O, Jannasch H W, Wakeham S G, et al. Membrane lipids of a psychrophilic and barophilic deep-sea bacterium[J]. *Current Microbiology*, 1986, 14(6): 319-322.
- [90] Saito R, Oba M, Kaiho K, et al. Ether lipids from the Lower and Middle Triassic at Qingyan, Guizhou Province, Southern China[J]. *Organic Geochemistry*, 2013, 58: 27-42.
- [91] Turich C, Freeman K H. Archaeal lipids record paleosalinity in hypersaline systems[J]. *Organic Geochemistry*, 2011, 42(9): 1147-1157.
- [92] Thiel V, Toporski J, Schumann G, et al. Analysis of archaeal core ether lipids using Time of Flight - Secondary Ion Mass Spectrometry (ToF-SIMS): Exploring a new prospect for the study of biomarkers in geobiology[J]. *Geobiology*, 2007, 5(1): 75-83.
- [93] Blumenberg M, Seifert R, Nauhaus K, et al. In vitro study of lipid biosynthesis in an anaerobically methane-oxidizing microbial mat[J]. *Applied and environmental microbiology*, 2005, 71(8): 4345-4351.
- [94] Friedrich M W. Stable-isotope probing of DNA: insights into the function of uncultivated microorganisms from isotopically labeled metagenomes[J]. *Current Opinion in Biotechnology*, 2006, 17(1): 59-66.

ADVANCES IN BIOGEOCHEMICAL STUDY OF GLYCEROL DIETHER MEMBRANE LIPIDS

PAN Anyang^{1,2}, SHEN Baojian², YAO Suping¹, TENGER², QIN Jianzhong²

(1 School of Earth Science and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China;

2 Wuxi Institute of Petroleum Geology, Petroleum Exploration & Production Research Institute,
SINOPEC, Wuxi 214126, Jiangsu, China)

Abstract: Compared with other lipid biomarkers, glycerol diether membrane lipids generally bear more specific implications for provenance and environment. Up to date, comprehensive reviews on this topic are rare in both domestic and international literatures. In this paper, we made a brief review on the analytical methods of glycerol diethers, the composition characteristics of archaeal diethers and bacterial diethers, with emphasis on *Archaea* (e. g. , methanogens, methanotrophs, halophiles) and bacteria (e. g. , sulfate-reducing bacteria, *Aquificales*, and some thermophiles). Special attention is paid to the application of glycerol diether membrane lipids and possible biogeochemical processes to the study of extreme environment, such as cold seep, hot spring and hydrothermal systems. The impacts of environmental parameters on the distribution of glycerol diether membrane lipids are briefly introduced and future application of diethers and other lipid biomarkers are discussed.

Key words: archaeal diether; bacterial diether; biogeochemistry process; environmental parameter; extremophile

关于作者著作权及稿酬的声明

本刊已许可中国学术期刊(光盘版)电子杂志社在中国知网及其系列数据库产品中以数字化方式复制、汇编、发行、信息网络传播本刊全文。该社著作权使用费与本刊稿酬一并支付。作者向本刊提交文章发表的行为即视为同意上述声明。

《海洋地质前沿》编辑部