



细菌藎四醇异构体BHT-x: 海洋水体缺氧的新型代用指标

朱 , 董 良

The application progress of BHT-x as biomarker to marine hypoxia

ZHU Ben and DONG Liang

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16562/j.cnki.0256-1492.2023032501>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

海洋沉积物中金属依赖型甲烷厌氧氧化作用研究进展及展望

Research progress and prospects of metal-dependent anaerobic methane oxidation in marine sediments

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(5): 58-66

海洋生境的甲烷好氧化作用对氧浓度的响应特征

Response characteristics of aerobic methane oxidation to oxygen concentration in marine habitats

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(3): 44-53

海洋细菌对稀土元素铈的富集矿化过程研究

Study on the enrichment and mineralization of rare earth element cerium by marine bacteria

海洋地质与第四纪地质. 2023, 43(5): 190-197

海洋环境中甲烷好氧化过程的研究进展

A review on microbial aerobic methane oxidation in marine environment

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(5): 67-76

X射线CT扫描与三维重建技术在南海北部岩心Core 01中的应用及沉积环境初探

X-ray CT scanning technique and its application to the Core 01 in the northern South China Sea for sedimentary environment reconstruction

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(4): 215-221

海洋沉积物中甲烷代谢微生物的研究进展

Advances in the study of methane-metabolizing microbial communities in marine sediments

海洋地质与第四纪地质. 2022, 42(6): 82-92



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

朱犇, 董良. 细菌藿四醇异构体 BHT-x: 海洋水体缺氧的新型代用指标 [J]. 海洋地质与第四纪地质, 2024, 44(6): 152-162.

ZHU Ben, DONG Liang. The application progress of BHT-x as biomarker to marine hypoxia[J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2024, 44(6): 152-162.

细菌藿四醇异构体 BHT-x: 海洋水体缺氧的新型代用指标

朱犇, 董良

上海交通大学海洋学院, 上海 200240

摘要: 海洋缺氧是当前人类面临的重大生态环境问题之一, 对海洋生物、元素循环及全球气候变化都产生了重要影响。细菌藿多醇 (bacteriohopanepolyols, BHPs) 是一种来源于细菌细胞膜的五环三萜类化合物, 也是地质体中普遍存在的藿烷类化合物的生物前体物质, 作为生物标志物被广泛应用于示踪陆源有机质, 指示好氧甲烷氧化等生态过程。本文聚焦于 BHPs 中重要的一种脂类化合物—BHT-x (细菌藿四醇异构体之一), 总结了其生物来源及验证过程, 并简介了目前 BHT-x ratio 作为水体缺氧代用指标在海洋环境中的应用研究。利用 BHT-x 来重建长时间尺度的缺氧现象, 可以帮助我们更好地认识海洋缺氧过程, 为我们预测和应对未来海洋环境的变化提供更多的理论依据。

关键词: 细菌藿多醇; 海洋缺氧; BHT-x; 厌氧氨氧化

中图分类号: P736.4

文献标识码: A

DOI: 10.16562/j.cnki.0256-1492.2023032501

The application progress of BHT-x as biomarker to marine hypoxia

ZHU Ben, DONG Liang

School of Oceanography, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China

Abstract: Marine hypoxia is one of the major ecological and environmental problems at present as it has important impact on marine organisms, chemical element cycle, and global climate. Bacteriohopanepolyols (BHPs) are a group of pentacyclic triterpenoid compound derived from bacterial cell membranes, and also the biological precursor of hopane that are ubiquitous in geological records. BHPs have been widely used as a biomarker in tracing terrestrial organic matter and indicating aerobic methane oxidation. By focusing on bacteriohopanetetrol (BHT)-x, an important member of BHPs that could be used to indicate anaerobic ammonia oxidation and water hypoxia, we reviewed its biological origination and the verification, and briefly introduced the application of the BHT-x ratio (the ratio of BHT-x over total BHT) as a proxy of water column hypoxia for different marine environments, including samples of suspended particles and sediments. The application of BHT-x could help us reconstruct marine hypoxia evolution, and predict and protect the modern marine environment with richer theoretical evidence.

Key words: bacteriohopanepolyols; marine hypoxia; BHT-x; anammox

近几十年来, 随着经济的快速发展和人口的快速增长, 人类活动与自然环境变化的叠加作用促使一系列生态环境问题的出现或加剧^[1-2]。其中, 河口、近岸生态系统中的水体缺氧现象 (通常定义为溶解氧含量低于 2 mg/L 或 62.5 μ M, 而一般海洋水体氧含量约为 7~8 mg/L) 引起了国内外学者的广泛关注, 成为当前海洋学研究的热点和重点问题之一^[3-5]。海水中溶解氧 (dissolved oxygen, DO) 含量是现代海洋生态系统的关键环境因子, 直接或间接影

响着生物的生存与行为^[3, 6]。严重缺氧可导致海洋生态群落结构的显著变化, 甚至海洋生物的大规模灭绝^[2, 7-9]。DO 也是氧化还原反应的核心要素, 对海洋生物地球化学循环过程有着不可忽视的作用^[2, 10]。

科学家们在过去几十年中通过现场观测、海洋化学分析及模式模拟等手段对现代海洋缺氧过程进行了全面研究^[5, 10-12]。大量研究表明, 生物化学过程如有机质降解耗氧, 物理过程如水体层化对海水溶解氧消耗起着关键作用^[1-2, 13]。同时, 人类活动也

资助项目: 国家“十三五”重点研发计划“近海脱氧环境微生物代谢对碳源汇的影响”(2020YFA06083002); 国家自然科学基金“海洋奇古菌完整极性细胞膜脂 GDGTs 与氨氧化速率关系研究”(42072332)

作者简介: 朱犇 (1997—), 男, 硕士研究生, 主要从事海洋地球化学研究, E-mail: zhuben9@sjtu.edu.cn

通讯作者: 董良 (1986—), 男, 博士, 副研究员, 主要从事生物有机地球化学研究, E-mail: dongliang@sjtu.edu.cn

收稿日期: 2022-03-25; 改回日期: 2023-04-07. 张现荣编辑

正在加剧缺氧事件的发生。在工业、农业生产活动和人口激增的推动下,一些河口及近岸海区接受了河流带来的大量营养盐及有机质,促进了水体的富营养化。通常,海水长期处于富营养化状态会导致海洋生产力的大幅上升,有机质分解耗氧速率高于氧气的补充速率,从而促进了缺氧现象的进一步恶化^[1-3, 5, 10, 13]。

但现代海洋缺氧观测仅有几十年的历史,不足以全面展现其在更长时间尺度上的演变,也难以准确揭示其形成机制。海洋沉积物能够记录海洋环境的长期演化信息,其中广泛存在的各类生物标志化合物(简称生标),因具有稳定耐降解的特性,可用于长时间尺度的缺氧重建,从而有助于我们更深入地了解过去不同气候、环境背景下,海洋缺氧的产生机制及其与生物地球化学过程的相互作用关系^[3]。沉积物中指示缺氧的代用指标包括无机地球化学指标,如氧化还原敏感元素(redox sensitive elements, RSEs)及其同位素^[14-18];矿物学指标,如黄铁矿、海绿石等^[19-22];生物标志物,如色素、甾醇、细菌藿多醇等^[17, 23-27];微体古生物指标,如基于低氧底栖有孔虫属种组合的“LOFA”、底栖有孔虫 Mn/Ca 比值等^[17, 28-31]。

细菌生物标志物 BHPs 中的 BHT-x 因其结构稳定^[32],生物来源单一^[33],是地质历史时期缺氧重建的重要生标。故本文将着重介绍 BHT-x 以及依据其提出的代用指标 BHT-x ratio 在海洋缺氧研究中的应用进展,从来源、指标建立、实际应用三个方面展开,评估其作为水体缺氧生物标志物的可靠性,为 BHPs 在古环境、古海洋研究中的应用提供参考。

1 细菌藿多醇 (bacteriohopanepolyols, BHPs)

藿类化合物是地质体中广泛分布、种类丰富的一类生物标志物,包括藿烷、藿烯等地质藿类及以细菌藿多醇(BHPs)为主的生物藿类^[34-36]。BHPs 是地质藿类化合物的生物前体物质,在长期沉积过程中经成岩作用脱去侧链结构形成地质藿类^[23, 36]。BHPs 来源于原核生物细胞膜,是由多种细菌产生的五环三萜类化合物,具有高度多样的侧链结构^[37-38]。其作用类似于真核生物中的固醇类化合物^[39],可以通过控制细胞膜渗透性和流动性来调节细胞膜的物理、生化特性^[36-37, 40]。BHPs 通过角鲨烯(squalene)环化来形成其五环三萜结构,该过程由 *shc* 基因编码的角鲨烯-藿烯环化酶(squalene hopene cyclase,

SHC)通过复杂的酶促反应完成,后经 *hpn* 基因进一步合成不同侧链结构以形成多种 BHPs^[36, 41]。最常见的 BHPs 具有 4 个官能团,在 C-32, C-33, C-34 位置连有羟基,在 C-35 上可以连接多种基团,如羟基、氨基或氨基糖等^[42]。

自首次从一株醋酸杆菌(*Acetobacter xylinum*)中分离并检测到细菌藿四醇(Bacteriohopanetrol, BHT)以来^[43],随着仪器及分析技术的进步,越来越多的 BHPs 在微生物代谢产物或环境样本中被检测出来。部分 BHPs 因生物来源单一,能记录下特定生物代谢和环境信息,且结构稳定,具有较高的保存潜力(在距今约 50 Ma 的泥岩样品中检测到完整的 BHPs^[32]),使其能够作为脂类生物标志物广泛应用于指示细菌来源、古生态和古环境重建等相关研究^[36, 42, 44]。此前应用于海洋环境的 BHPs 主要包括(图 1):用于指示蓝细菌或氮循环的 2-甲基 BHPs(C-2 methylated BHPs, 2Me-BHPs)^[26, 36, 45-48];用于指示好氧甲烷氧化过程,含氨基官能团的氨基 BHPs(amino-BHPs),包括氨基藿三醇(aminotriol),氨基藿四醇(aminotetrol)等^[49-52];可示踪陆源有机质的核苷 BHPs(nucleoside BHPs),如腺苷藿烷(adenosylhopane)及其同系物因主要源于紫色非硫细菌,常被用做土壤标志物^[40, 42, 53-55];用于指示海洋厌氧氨氧化过程及缺氧环境的 BHT 同分异构体(BHT isomers)^[33, 36, 44, 53, 56-58]。

2 细菌藿四醇 (BHT) 及其同分异构体 (BHT-x) 来源、验证

BHPs 中的细菌藿四醇(bacteriohopane-17 β , 21 β (H), 22R, 32R, 33R, 34S, 35-tetrol; BHT-34S)广泛分布于陆地、海洋环境中,其生物来源多样,如蓝细菌、弗兰克氏菌属、紫色非硫细菌、变形菌等^[40, 42, 56]。此外,厌氧细菌如脱硫弧菌属的硫酸盐还原菌(*Desulfovibrio* sp.)和厌氧氨氧化细菌也能够产生 BHT^[36, 59-60]。早期研究发现,虽然 BHT 在海洋沉积物中十分常见且丰度较高,但其来源的非特异性弱化了其环境和生物指示意义。然而,随着色谱分析技术的发展及超高效液相色谱-质谱联用(UHPLC-MS)的引入^[36, 61-62],BHT 的同分异构体逐渐被分离出来,并被发现具有作为示踪海洋厌氧氨氧化过程和水体缺氧过程的巨大潜力^[27, 33, 56-58, 63-65]。

BHT 同分异构体的分离及生物来源验证历经了近 10 年的研究才逐步完善。Sáenz 等^[57]在阿拉伯海、卡里亚科盆地及秘鲁沿岸三个缺氧海域的悬浮颗粒物及表层沉积物中发现 BHT 存在一个晚洗

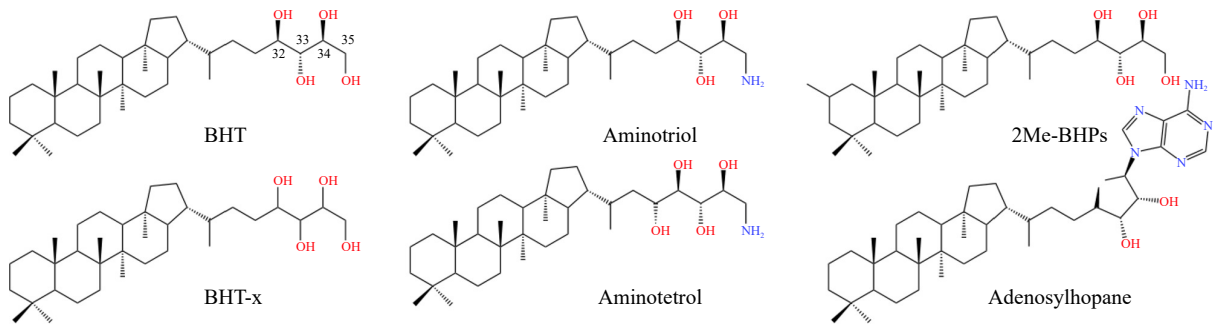


图 1 应用于海洋环境的 4 类常见 BHPs 的化学结构 (BHT-x 立体结构尚未确定) [36, 41]

Fig.1 Structures of common four BHPs used in marine environments (the stereochemical structure of BHT-x remains to be revealed) [36, 41]

脱同分异构体。其高值往往出现在氧气最小值区 (oxygen minimum zone, OMZ) 附近, 分布与缺氧区域呈现良好相关性。他将其命名为 BHT II, 并提出使用 BHT II ratio (BHT-II/总 BHT, 与溶解氧浓度呈反比) 作为指示水体缺氧的代用指标 [41, 57]。但文章结果未能揭示 BHT 同分异构体的生物来源, 且该同分异构体当时也未在细菌培养物中检测到, 只能归结为与海洋缺氧环境下生存的细菌有关。

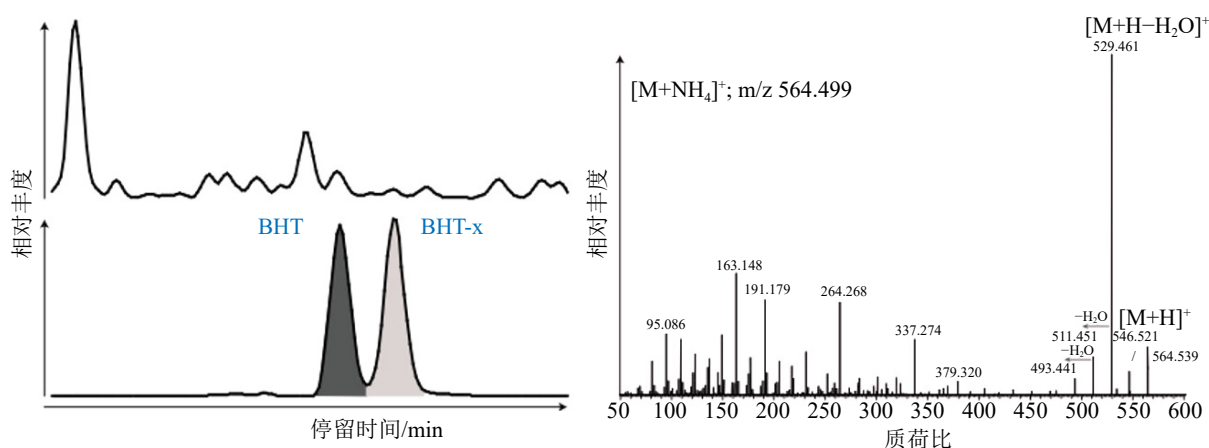
Rush 等 [33] 在前人假设基础之上, 对 BHT II 的生物来源进行了分析验证。BHT II 在许多出现厌氧氨氧化或水体缺氧的海区中被检测到, 如阿拉伯海、本格拉上升流区、波罗的海和东赤道太平洋等 [66-68]。在 Wakeham 等 [69] 对卡里亚盆地水体的报道中, 常被用于指示厌氧氨氧化反应的梯烷脂 (ladderane fatty acids) 和 BHT II 同时在水体化学跃层附近出现最高浓度 [70]。Sinninghe Damsté 等 [59] 在厌氧氨氧化菌培养物中也检测到了藿类化合物, 包括 BHT。基于这些报道, Rush 等 [33] 分析了哥斯达黎加缺氧、峡湾状封闭海域中取得的沉积物 (该海区先前已被证实存在厌氧氨氧化活动), 同时检测了高度富集的厌氧氨氧化菌培养物 ('*Ca. Scalindua profunda*' 和 '*Ca. Kuenenia stuttgartiensis*') 中的 BHPs, 以验证 BHT II 的生物来源。结果发现在沉积物中, BHT II 与梯烷脂的浓度分布趋势相近, 在表层沉积物中的相关性 (R^2) 更是高达 0.97。同时, 在三个厌氧氨氧化菌富集培养物中均检测到 BHPs, 且 BHT II 是海洋厌氧氨氧化菌属 '*Ca. Scalindua profunda*' 中最丰富的 BHPs 组分, 而在非海洋菌属 '*Ca. Kuenenia stuttgartiensis*' 中只出现了一个仅占 BHPs 1% 的疑似峰。目前已知的 5 种厌氧氨氧化菌属中, 仅 '*Ca. Scalindua*' 属生存于海洋环境 [33, 56, 66]。因此, BHT II 与梯烷脂极其类似的分布趋势, 且高丰度 BHT II 在海洋厌氧氨氧化菌培养物中的检出, 支撑了 BHT 同分异构体来源于海洋厌氧氨氧化细菌 *Ca.*

Scalindua 的科学假设。同位素方面的证据也能够支持这一观点, 有研究对 BHT II 的稳定碳同位素进行过分析, 结果表明 BHT II 的 $\delta^{13}\text{C}$ 明显负偏 (相较 BHT 降低 14‰至 26‰; 相较 TOC 降低 18‰至 29‰)。这与厌氧氨氧化菌利用的还原性乙酰辅酶 a 途径所产生的动力学同位素效应相一致 [26, 36, 63, 71]。另外, 在距今 2.97 Ma 的地中海腐泥中仍能检测到 BHT 同分异构体, 比起易于在成岩过程中降解的梯烷脂 (最古老的梯烷脂发现于距今 140 ka 的阿拉伯海沉积物), BHT II 可被用于重建更长时间尺度的海洋厌氧氨氧化及相关氮循环过程 [27, 33, 58, 70]。

然而, 另有其他四种非厌氧氨氧化细菌均可产生晚洗脱的 BHT 同分异构体, 这限制了 BHT II 作为厌氧氨氧化生物标志物的应用 [56]。Schwartz-Narbonne 等 [56] 选取陆地、淡水、海洋细菌培养物通过气相色谱 (GC)、超高效液相色谱 (UHPLC) 分别分析乙酰化 BHT 和非乙酰化 BHT, 鉴定出两种在前人高效液相色谱 (HPLC) 方法中呈共流出状态的同分异构体 (即前文提及的 BHT II) [62, 72-74]。其一为 BHT-34R, 可由多种细菌产生, 包括淡水厌氧氨氧化菌 *Ca. Brocadia* sp.、醋酸菌 *Komagataeibacter xylinus*、固氮菌 *Frankia* sp. 及甲烷营养细菌 *Methylocella palustris* 等 [41, 56]。另一种因其立体结构未知, 命名为 BHT-x (图 1、2), 其目前唯一的生物来源为海洋厌氧氨氧化菌属 *Ca. Scalindua*, 可以作为指示海洋厌氧氨氧化和水体缺氧的可靠生标。尽管早年间使用的 HPLC 方法未能分离 BHT-34R 和 BHT-x, 但目前研究认为缺氧海洋环境中的 BHT-x 仍主要来源于海洋厌氧氨氧化菌在水柱中的原位生产 [23, 36, 58, 75-76]。

3 BHT-x 在海洋缺氧研究中的应用进展

利用 BHT-x 指示海洋水体缺氧是近几年的一种新兴方式, 其在沉积物中良好的保存潜力有助于

图 2 地中海腐泥样品 BHT、BHT-x 超高效液相色谱-质谱分析^[58]Fig.2 UHPLC-MS analysis of BHT and BHT-x in the Mediterranean sapropel^[58]

进行长时间尺度的缺氧重建,更深入地了解缺氧产生机制,帮助我们在海洋环境保护中做到鉴古知今。下文收集了目前已发表的报道,将从悬浮颗粒物、沉积物两类样品中对 BHT-x 的分析应用展开(图 3)。

3.1 水体悬浮颗粒物样品

2011 年, Sáenz 等^[57]采集了三个高生产力、缺氧海区(阿拉伯海、秘鲁边缘海以及卡里亚科盆地)的悬浮颗粒物样品,对水体中 BHPs 结构多样性及其丰度进行了分析。他发现在缺氧水体中 BHT-x(文中称 BHT II)含量明显上升,提出设想:缺氧区某类细菌很可能是该化合物的潜在来源(尽管不能排除从含氧区沉降下来的部分,但 BHPs 丰度与 DO 之间负相关趋势说明其存在缺氧区来源)。从而,首次提出使用 BHT-x 作为缺氧环境的生物标志物,并发现 BHT-x ratio(BHT-x/BHT-x + BHT)与 DO 浓度呈负相关,具有成为海洋缺氧代用指标的潜力。同时,他一并检测了悬浮颗粒物、沉降颗粒以及表层沉积物中的 BHPs 组成,结果发现沉降颗粒中 BHPs 含量约为表层沉积物的 3 倍,表明水体可能是海洋环境中 BHPs 合成的主要场所^[57]。Wakeham 等^[69]对卡里亚科盆地水体悬浮颗粒物作进一步探究,他对水柱(42~750 m)中 250 m 厚的“化学跃层”(氧化还原边界)进行了多学科交叉研究,评估了脂质生物标志物、主要溶解性化学物质分布、微生物群落和相关氧化还原过程之间的联系。BHT-x(文中称 BHT I)含量随着化学跃层加深而上升,即随氧气浓度下降而上升,符合前人报道^[57,67]。文章综合化学数据(亚硝酸盐、铵)、厌氧氨氧化菌细胞数及梯烷脂分布验证了卡里亚科盆

地化学跃层核心区存在厌氧氨氧化过程。作者认为该海区化学跃层(即缺氧水层)中检测到的 BHT-x 可能来源于厌氧氨氧化菌,该结论也启发了后续对 BHT 同分异构体生物来源的探讨研究^[33,69]。

2013—2014 年, Berndmeyer 等^[68,77]在波罗的海 Gotland Deep 及 Landsort Deep 两个区域的水体悬浮颗粒物及表层沉积物中检测到 8 种 BHPs,缺氧水层存在最高的 BHPs 多样性。因 BHT-x(文中称 BHT II)仅在缺氧环境中检测出来,作者在文中提出可将其作为指示水体层化的生物标志物^[68,77]。文中表层沉积物的检测结果反映出缺氧带中独特的 BHPs 分布模式(包括指示好氧甲烷氧化的氨基 BHPs 及 BHT 同分异构体),说明沉积 BHPs 大部分源自缺氧水体的原位生产^[57,68]。Kharbush 等^[78]在加州沿岸低氧区首次从 BHPs 生产者基因多样性角度分析其与 BHPs 结构多样性、丰度趋势之间的关系,并进行了详细的系统发育分析,讨论了藿类化合物生物合成进化史及其帮助现代细菌适应低氧海洋环境的作用机制。作者分析发现海洋环境中(尤其在低氧区)的 *shc* 基因遗传多样性远超过先前基于 BHPs 结构所预测的遗传多样性,也高于培养物及大多数海洋宏基因组数据中体现出的多样性。BHPs 丰度和结构多样性都随着水柱氧浓度的降低而增加,说明藿类化合物可能在低氧环境下微生物的生存中起到了一定作用。环境中角鲨烯-藿烯环化酶 SHC 与细菌培养物的系统发育分析表明, BHPs 生产者可能拥有所谓的“边缘”代谢策略,以便在“氧化-缺氧”过渡环境条件下生存,这支持了藿类化合物帮助微生物适应低氧环境的观点。藿类化合物在地质记录中的广泛分布说明该类物质是早期地球上细菌细胞膜的重要组成部分。但随着环境氧气浓

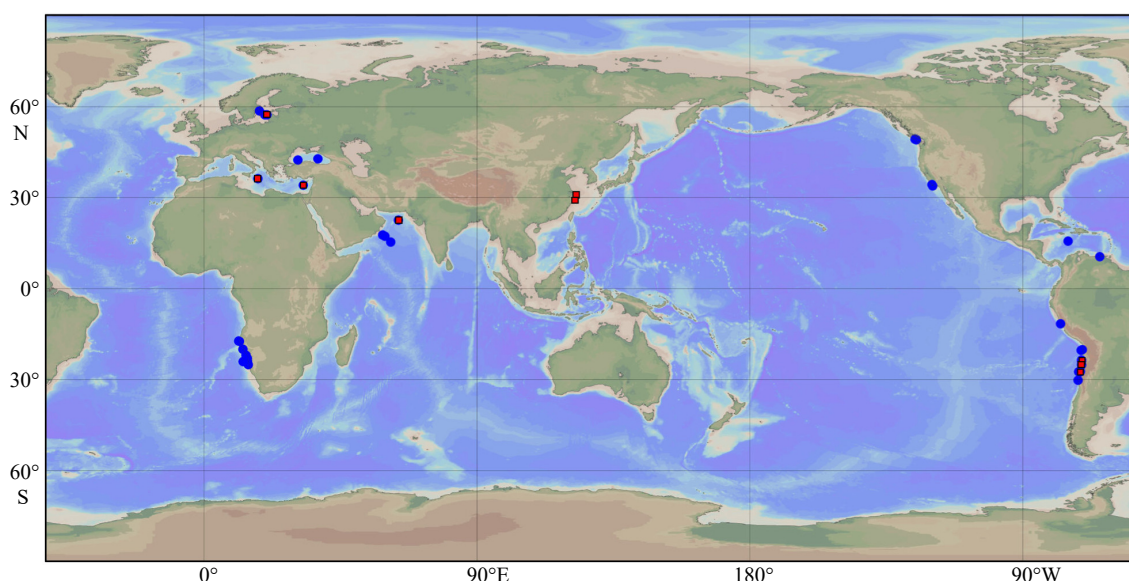


图3 BHT-x 在世界大洋悬浮颗粒物和沉积物中的现有应用分布

蓝点代表悬浮颗粒物, 红色方块代表沉积物。

Fig.3 Distribution of application cases of BHT-x in suspended particulate matter and sediments in the world oceans

Blue dots represent suspended particulate matter and red squares represent sediments.

度增加, 出现了新的代谢策略以填补新生态位, 导致大多数细菌基因组在进化过程中丢失了藿类化合物的合成途径^[78]。

自 Rush 等^[33] 研究发现 BHT 同分异构体的生物来源为海洋厌氧氨氧化菌属 *Candidatus Scalindua*, 并结合其仅出现于海洋缺氧水体的分布特征, 进一步证明了 BHT-x 作为厌氧氨氧化过程及 BHT-x ratio 作为缺氧水体代用指标的可靠性。Matys 等^[44] 在智利北部沿岸 (Humboldt Current System) 对水体、表层沉积物及沉积柱样品进行了全面的 BHPs 调查, 特别关注了 BHT 及其同分异构体 (文中称 BHT II) 在 OMZ 区中的分布。这也是继前人提出利用 BHT-x ratio 指示水体缺氧之后的首次应用。结果表明, BHT 与同分异构体 BHT-x 是水体中 BHPs 丰度最高的组分, 在 OMZ 核心区检测到的 BHT-x 最大值、BHT-x ratio 也与水体中检测到的高丰度厌氧氨氧化菌相对应^[44]。Kusch 等^[76] 将 BHPs 研究拓展到了高纬峡湾区域, 利用细菌 BHPs 和古菌醚脂探究了温哥华岛两个层化峡湾水柱中氨氧化、厌氧氨氧化、硫酸盐还原等一系列化能自养过程, 并评估了不同脂类各自的生物来源。该研究使用了更高灵敏度和分辨率的 Orbitrap 质谱进行 BHPs 分析, 共检测出 25 种 BHPs, 远高于前人对 OMZ 区水柱中 BHPs 的报道。文中两处峡湾的氧化还原跃层中均具有高丰度和高多样性的 BHPs, 含量最高值出现于深部厌氧样品中, 且 BHT 与 BHT 同分异构体 (包

括 BHT II 和 BHT-x) 是所有样品中最丰富的组分, 约占 70%~90%。氧化还原跃层之下的 BHT-x ratio 远高于含氧水体, 同前人对阿拉伯海悬浮颗粒物、表层沉积物的报道相对应^[57]。两处峡湾的 BHT-x ratio 分别为 0.07~0.35 及 0.03~0.24, 均低于智利边缘海^[44]、卡里亚科盆地^[57] 等曾有过报道 (ratio 范围在 0.4~0.6) 的 OMZ 海区。作者分析认为该研究中较低的 BHT-x ratio 可能是由于其他细菌原位生产了 BHT, 造成同分异构体的 ratio 下降。这篇文章重点不在于海洋缺氧, 但其数据仍能体现 BHT-x 对缺氧的指示意义。Kusch 等^[79] 继续使用 BHPs 探究黑海缺氧水体中的细菌生长代谢情况, BHPs 丰度变化能够明确体现水体层化, 且 BHPs 可反映水体中不同类型的细菌代谢, 如 BHT-x 反映的厌氧氨氧化、C3-甲基 BHPs 反映的好氧甲烷氧化。

在现代海洋系统中, 对 BHT-x、梯烷脂及海洋厌氧氨氧化菌之间综合关系的研究还很少。Kemenade 等^[27] 专门对非洲西南沿岸本格拉上升流区水体中 BHT-x 进行了分析, 探讨其作为海洋厌氧氨氧化及水体缺氧生物标志物的可靠性。作者除了对 OMZ 水体悬浮颗粒物中的脂类生物标志物进行检测, 还进行了 16S rRNA 基因测序, 结合微生物数据来探究两者在现代海洋缺氧环境中的关系^[27]。BHT-x、梯烷脂及厌氧氨氧化菌基因在近岸水体中的分布相当吻合, 并与现场检测到的水体氮消耗对应。这说明缺氧水体中存在厌氧氨氧化细菌, 导致水体氮

含量降低以及脂类化合物的检出。而在未出现厌氧氨氧化菌基因及梯烷完整极性膜脂 (Intact polar lipids, IPL)(易降解的一类梯烷脂)的离岸水体中, 仍能检测到 BHT-x 及梯烷脂肪酸(相对 IPL 耐降解)。作者分析认为这些化合物通过侧向运输从近岸的陆架区搬运到了离岸水体, 提出在研究水体原位厌氧氨氧化过程时要注意考虑是否受到侧向运输的影响。另外, BHT-x ratio 受不同海洋环境、脂类提取分析方法及厌氧氨氧化菌系统发生差异等因素的影响, 在不同报道中各有高低(表 1)^[44, 57]。因此, Kemenade 等^[27]结合前人的研究提出在上升流区, 将 BHT-x ratio 指示缺氧的阈值设为 0.2(即缺氧情况下, BHT-x ratio>0.2)。

目前水体悬浮颗粒物中的 BHT-x 研究较之沉积物更为成熟, 在近岸、上升流区等缺氧海域有着诸多报道。在原位观测数据的支持下, 使用悬浮颗粒物中的 BHT-x 来指示水体缺氧, 不仅有利于说明缺氧的完整形成过程, 在揭示相关碳氮循环过程中也发挥着重要作用, 未来可在更多海域加以实践。

3.2 海洋沉积物样品

受沉积物中微生物原位贡献、成岩过程中 BHPs 结构变化等因素的制约, BHPs 在沉积物中的研究较之水体较少(尤其是长时间尺度的柱状样)。但在 2014 年 Rush 等^[33]解析出 BHT-x 生物来源为海洋厌氧氨氧化细菌之后, 已有多篇报道使用沉积物中的 BHT-x 来重建长时间尺度上的水体缺氧。

延续前人在波罗的海水体悬浮颗粒物中的工作, Blumenberg 等^[48]对波罗的海中部一根 11.6 m 长的重力柱所含 BHPs 展开研究, 多种类型的 BHPs 的检出说明了甲烷营养菌、蓝细菌等各类细菌的贡献。尤为明显的是, BHPs 丰度及多样性在水柱分层中及缺氧增强时期均出现最高值, 这说明产 BHPs 细菌当时发挥着重要作用; 且 BHT-x 丰度与水体氧

化还原环境变化相关联, 反映出当时的低氧环境。

Matys 等^[44]对智利沿岸水体及沉积物中 BHPs 展开综合研究时发现, 表层沉积物的 BHT-x ratio (0.55~0.69)与上覆水体悬浮颗粒物样品的检测结果 (0.46~0.64)相当, 这说明智利北部沿岸 OMZ 区中的 BHT-x 很可能是由水柱中的厌氧氨氧化细菌产生, 经水柱沉降保存于表层沉积物中, 能够反映水体缺氧过程^[44]。作者还通过与沉积柱中 $\delta^{15}\text{N}$ 进行比较(图 4), 提出使用 BHT-x ratio 来指示地质记录中的厌氧氨氧化活动, 结果表明, 两者在温暖的 MIS6-MIS5 期有十分相似的上升趋势, 说明海水中细菌反硝化、厌氧氨氧化过程在温暖的冰消期日益增强, 与前人提出该时期全球海洋溶解氧含量下降, 全球氮储库波动相吻合^[44]。这一发现也证实了埋藏于沉积物中的 BHT-x 可用于重建水体厌氧氨氧化活动, 反映海洋氧化还原条件变化的可靠性(至少能够指示冷暖转换期间产生的海洋缺氧水域扩张)^[44]。

Lengger 等^[63]利用 BHT-x 探究了阿拉伯海 OMZ 区中深层水体固碳过程对沉积有机碳的贡献。在厌氧沉积物中检测到的 BHT 和 BHT-x 浓度比其他 BHPs 至少高一个数量级, 且 BHT-x 较 BHT 占比更高, BHT-x ratio 为 0.4~0.6, 体现出厌氧氨氧化菌对沉积有机质的重要贡献。Lengger 等^[63]在文中还通过检测 BHT-x 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值分析了厌氧氨氧化过程导致的碳同位素信号变化。BHT 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -29‰~-30‰, 而 BHT-x 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -40‰~-50‰, 相当负偏的 $\delta^{13}\text{C}$ 值足以证明其来源于厌氧氨氧化。另外, 作者还将同位素标记的溶解态、颗粒态有机质与沉积物一同培养, 以区分水体与沉积物原位厌氧氨氧化过程的贡献^[63]。在培养物中新产生的 BHT 及 BHT-x 未出现明显的同位素标记信号, 说明其主要来源于上层水体沉降。Zindorf 等^[75]利用阿拉斯加湾 (Gulf of Alaska, GOA) 沉积物中的

表 1 不同缺氧环境下的 BHT-x ratio
Table 1 BHT-x ratio in different hypoxic environments

海域	缺氧海区水体DO浓度/ μM	样品类型	BHT-x ratio	来源文献
东海	<62.5	表层沉积物	0.02~0.46	[23]
东海	<62.5	沉积柱	0.20~0.76	[80]
东海	<62.5	沉积柱	0.03~0.50	[80]
本格拉上升流区	约20~40	悬浮颗粒物	0.04~0.55	[27]
阿拉伯海	<25	表层沉积物	0.22~0.30	[57]
黑海	约8~90	悬浮颗粒物	0.01~0.21	[79]

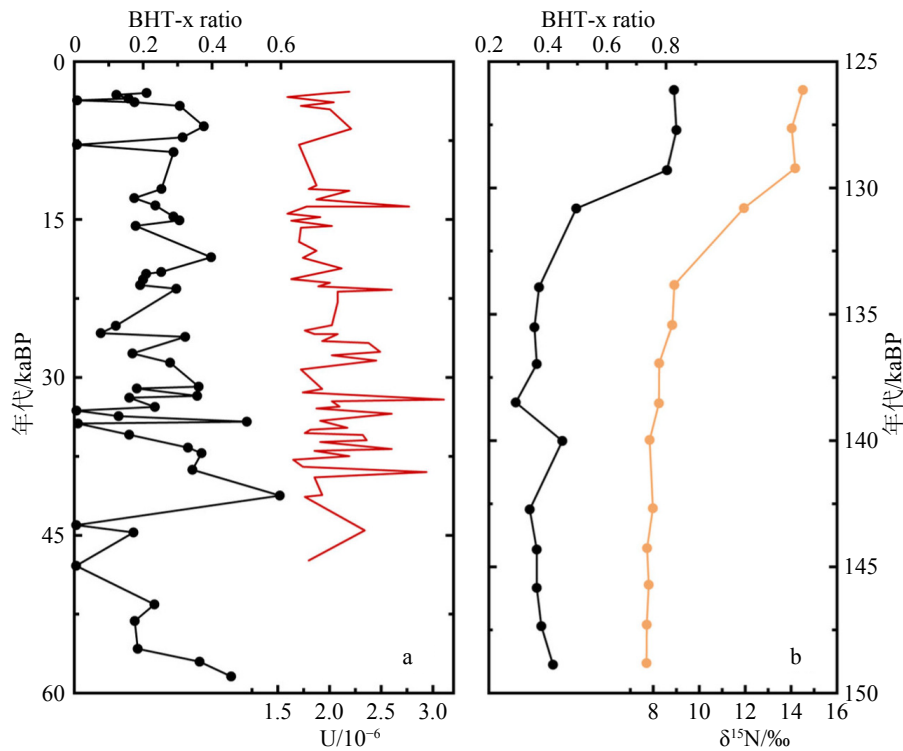


图4 BHT-x ratio 与相关指标比较以示踪氧化还原条件变化、厌氧氨氧化过程

a图数据来自文献[75], b图数据来自文献[44]。

Fig.4 Comparison of the BHT-x ratio with other relevant indicators in tracing redox condition and anammox

Data in (a) and (b) are collected from references [75] and [44], respectively.

BHT-x 与氧化还原敏感金属元素进行比较,重建了距今约 60 ~ 15 ka 的厌氧氨氧化过程及缺氧环境变化(图 4)。BHT-x 记录随 NGRIP 冰芯氧同位素记录的北半球气候变化而变化,支撑了北半球气候在过去约 60 ka 期间驱动 GOA 地区缺氧区范围和强度变化的假说[75]。而文中痕量金属元素未体现出缺氧趋势,分析认为该地区异常高的沉积速率限制了 U 元素向沉积物的扩散,也稀释了 Cu、Mo、Ni 在沉积物中的富集[75]。

Yin 等[23] 分析了 46 个东海表层沉积物样品的 BHPs 组成,首次利用这种生标综合评估了东海的有机质来源、缺氧环境以及好氧甲烷氧化状况。在表层沉积物中共检测到 12 种 BHPs,以 BHT、2-甲基 BHT、腺苷霍烷及其同系物为主要组分。其中土壤标志 BHPs(腺苷霍烷及其同系物)出现明显的离岸降低,主要为海源自生的 BHT 呈明显的离岸增加趋势,结合示踪陆源物质输入的 R_{soil} 指数分析发现陆源输入对东海近岸有机质贡献较大,而外海主要来自海源自生。BHT-x ratio 高值区与东海的季节性缺氧区分布一致,且与底层水体 DO 浓度呈显著负相关。文中 BHT-x ratio 最高值出现在长江口北

部,这也与东海缺氧区北移现象相对应,说明了 BHT-x 在东海用于指示海洋缺氧现象的可靠性[23]。Yin 等[23] 结合前人对东海厌氧氨氧化的研究,发现 BHT-x ratio 高值与厌氧氨氧化细菌 16S RNA 基因丰度、梯烷脂有相似的空间分布。且 BHT-x 与梯烷脂均来源于厌氧氨氧化细菌,因此认为东海沉积物中的 BHT-x 主要来自缺氧水体中的原位自生。

延续先前在表层沉积物中的工作,Yin 等[80] 通过对东海南、北 2 根岩芯中 BHT-x 含量、比值及 2-甲基 BHT 的分析,重建了近 100 a 东海北部、南部缺氧的年际变化及缺氧对氮循环的影响。作者首先通过两种双端元模型(分别以 $\delta^{13}C-TOC$ 和 R_{soil} 指数建立)辨别了沉积物中的有机质来源,南北两个区域均体现出陆源、海源结合,并且海源占比更高的结果。随后根据有机质占比,作者进一步计算了陆源和海源有机质含量时间变化。三峡工程截沙,浙闽沿岸流搬运的削弱是导致陆源有机质下降的主要因素,而人类活动引起的近海富营养化促进了海洋初级生产力勃发,使海源有机质占比快速上升[80]。结合 BHT-x 及相关地化数据,作者发现海源有机质降解引起的过量耗氧是东海北部缺氧区形成的主

要原因, 水柱的强烈层化也加剧了这一现象^[80]。而南部区域水体层化现象因浙闽沿岸流影响而削弱, 尽管海源有机质仍保持高含量, 但缺氧现象逐渐减弱, 直至 2000 年后消失。此外, 两根岩芯中 BHT-x 与 2-甲基 BHT 含量在缺氧期间同时增加, 两者间的共变表明缺氧促进了厌氧氨氧化, 过程中导致的氮损失可能会引起固氮过程增强, 以补偿区域氮库^[80]。

利用沉积环境中 BHPs 来进行古海洋、古环境重建还处于高速发展的时期, 尤其是中国近海, 尚处于起步阶段。未来需要分子生物学、细胞生理学证据以及培养实验等各方面给合来进一步完善和优化其应用, 使 BHT-x 作为厌氧氨氧化、水体缺氧的生物标志物更加可靠。

4 结语

BHT-x 在水体悬浮颗粒物、沉积物及全球高低纬度不同海域的检出, 体现其作为厌氧氨氧化生物标志物和海洋缺氧代用指标的可靠性。尽管运用 BHT-x 指示海洋水体缺氧已取得较大进展, 但未来仍需进一步研究来应对 BHT-x 在实际应用中受到的制约。如: ①因现在尚未有可靠的标准品用于定量, BHPs 定量始终是实际应用中的一个痛点。且提取及检测方法的差异也会导致不同实验室之间的数据比较存在一定偏差^[36], 需继续研制和开发 BHPs 标准品以获得精确的定量和定性分析, 有助于 BHPs 更好地推广。② BHT-x 在不同海域、水体或沉积物中用于指示缺氧的阈值仍需进一步确定, 可结合实际环境差异评估其可靠阈值^[27]。③水体沉降与沉积物原位自生 BHT-x 在沉积物中的占比需进一步量化, 以确保 BHT-x ratio 作为水体缺氧代用指标的可靠性^[44]。④ BHT-x 在细菌细胞膜上的作用应与适应低氧环境有关, 所以除 *Candidatus Scalindua* 以外的细菌中, 执行其他厌氧生态功能的细菌能否产生 BHT-x, 也是未来进一步研究的主题。

海洋缺氧是人类面临的重大生态问题, 随着人口增多、经济发展、气候变暖日益恶化。因此亟需全面、深入地了解长时间尺度上的海洋缺氧现象, 这对预防、缓解现代海洋缺氧以及保护海洋生态环境有着重要意义。BHT-x 的发现及应用, 有助于我们探究地质历史时间尺度上发生的水体缺氧事件, 并与其他指标相互佐证, 更好地还原古环境、古气候演变, 使我们对现代地球环境、气候的快速变化有更深刻的认识。

致谢: 感谢李太思、高汝萍对文章提出的宝贵意见。

参考文献 (References)

- [1] Breitburg D, Levin L A, Oschlies A, et al. Declining oxygen in the global ocean and coastal waters[J]. *Science*, 2018, 359(6371): eaam7240.
- [2] Diaz R J, Rosenberg R. Spreading dead zones and consequences for marine ecosystems[J]. *Science*, 2008, 321(5891): 926-929.
- [3] Middelburg J J, Levin L A. Coastal hypoxia and sediment biogeochemistry[J]. *Biogeosciences*, 2009, 6(7): 1273-1293.
- [4] Conley D J, Carstensen J, Aigars J, et al. Hypoxia is increasing in the coastal zone of the Baltic Sea[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(16): 6777-6783.
- [5] Diaz R J. Overview of hypoxia around the world[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2001, 30(2): 275-281.
- [6] Levin L A, Ekau W, Gooday A J, et al. Effects of natural and human-induced hypoxia on coastal benthos[J]. *Biogeosciences*, 2009, 6(10): 2063-2098.
- [7] Penn J L, Deutsch C, Payne J L, et al. Temperature-dependent hypoxia explains biogeography and severity of end-Permian marine mass extinction[J]. *Science*, 2018, 362(6419): eaat1327.
- [8] Pohl A, Ridgwell A, Stockey R G, et al. Continental configuration controls ocean oxygenation during the Phanerozoic[J]. *Nature*, 2022, 608(7923): 523-527.
- [9] Breitburg D L, Hondorp D W, Davias L A, et al. Hypoxia, nitrogen, and fisheries: integrating effects across local and global landscapes[J]. *Annual Review of Marine Science*, 2009, 1: 329-349.
- [10] Fennel K, Testa J M. Biogeochemical controls on coastal hypoxia[J]. *Annual Review of Marine Science*, 2019, 11: 105-130.
- [11] Keeling R F, Körtzinger A, Gruber N. Ocean deoxygenation in a warming world[J]. *Annual Review of Marine Science*, 2010, 2: 199-229.
- [12] Pitcher G C, Aguirre-Velarde A, Breitburg D, et al. System controls of coastal and open ocean oxygen depletion[J]. *Progress in Oceanography*, 2021, 197: 102613.
- [13] Rabalais N N, Diaz R J, Levin L A, et al. Dynamics and distribution of natural and human-caused hypoxia[J]. *Biogeosciences*, 2010, 7(2): 585-619.
- [14] Algeo T J, Owens J D, Morford J L, et al. New developments in geochemical proxies for paleoceanographic research[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2020, 287: 1-7.
- [15] Fujisaki W, Sawaki Y, Yamamoto S, et al. Tracking the redox history and nitrogen cycle in the pelagic Panthalassic deep ocean in the Middle Triassic to Early Jurassic: insights from redox-sensitive elements and nitrogen isotopes[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2016, 449: 397-420.
- [16] Reckhardt A, Beck M, Greskowiak J, et al. Cycling of redox-sensitive elements in a sandy subterranean estuary of the southern North Sea[J]. *Marine Chemistry*, 2017, 188: 6-17.

- [17] Guo X Y, Xu B C, Burnett W C, et al. A potential proxy for seasonal hypoxia: LA-ICP-MS Mn/Ca ratios in benthic foraminifera from the Yangtze River Estuary[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2019, 245: 290-303.
- [18] Goswami V, Singh S K, Bhushan R, et al. Spatial distribution of Mo and $\delta^{98}\text{Mo}$ in waters of the northern Indian Ocean: role of suboxia and particle-water interactions on lighter Mo in the Bay of Bengal[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2022, 324: 174-193.
- [19] Nelsen T A, Blackwelder P, Hood T, et al. Time-based correlation of biogenic, lithogenic and authigenic sediment components with anthropogenic inputs in the Gulf of Mexico NECOP study area[J]. *Estuaries*, 1994, 17(4): 873-885.
- [20] Emmings J F, Poulton S W, Walsh J, et al. Pyrite mega-analysis reveals modes of anoxia through geological time[J]. *Science Advances*, 2022, 8(11): eabj5687.
- [21] Raven M R, Fike D A, Bradley A S, et al. Paired organic matter and pyrite $\delta^{34}\text{S}$ records reveal mechanisms of carbon, sulfur, and iron cycle disruption during Ocean Anoxic Event 2[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2019, 512: 27-38.
- [22] Huang Y G, Chen Z Q, Algeo T J, et al. Two-stage marine anoxia and biotic response during the Permian-Triassic transition in Kashmir, northern India: pyrite framboid evidence[J]. *Global and Planetary Change*, 2019, 172: 124-139.
- [23] Yin M L, Duan L Q, Song J M, et al. Bacterioplanepolyols signature in sediments of the East China Sea and its indications for hypoxia and organic matter sources[J]. *Organic Geochemistry*, 2021, 158: 104268.
- [24] Li X X, Bianchi T S, Yang Z S, et al. Historical trends of hypoxia in Changjiang River estuary: applications of chemical biomarkers and microfossils[J]. *Journal of Marine Systems*, 2011, 86(3-4): 57-68.
- [25] Zimmerman A R, Canuel E A. A geochemical record of eutrophication and anoxia in Chesapeake Bay sediments: anthropogenic influence on organic matter composition[J]. *Marine Chemistry*, 2000, 69(1-2): 117-137.
- [26] Elling F J, Hemingway J D, Kharbush J J, et al. Linking diatom-diazotroph symbioses to nitrogen cycle perturbations and deep-water anoxia: insights from Mediterranean sapropel events[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2021, 571: 117110.
- [27] van Kemenade Z R, Villanueva L, Hopmans E C, et al. Bacterioplanepetrol-x: constraining its application as a lipid biomarker for marine anammox using the water column oxygen gradient of the Benguela upwelling system[J]. *Biogeosciences*, 2022, 19(1): 201-221.
- [28] Brinkmann I, Ni S, Schweizer M, et al. Foraminiferal Mn/Ca as bottom-water hypoxia proxy: an assessment of *Nonionella stella* in the Santa Barbara Basin, USA[J]. *Paleoceanography and Paleoclimatology*, 2021, 36(11): e2020PA004167.
- [29] Wang F F, Liu J, Qiu J D, et al. Historical evolution of hypoxia in the East China Sea off the Changjiang (Yangtze River) estuary for the last ~ 13, 000 years: evidence from the benthic foraminiferal community[J]. *Continental Shelf Research*, 2014, 90: 151-162.
- [30] Ren F H, Fan D D, Wu Y J, et al. The evolution of hypoxia off the Changjiang Estuary in the last 3000 years: evidence from benthic foraminifera and elemental geochemistry[J]. *Marine Geology*, 2019, 417: 106039.
- [31] Sen Gupta B K, Eugene Turner R, Rabalais N N. Seasonal oxygen depletion in continental-shelf waters of Louisiana: historical record of benthic foraminifera[J]. *Geology*, 1996, 24(3): 227-230.
- [32] van Dongen B E, Talbot H M, Schouten S, et al. Well preserved palaeogene and cretaceous biomarkers from the Kilwa area, Tanzania[J]. *Organic Geochemistry*, 2006, 37(5): 539-557.
- [33] Rush D, Sinninghe Damsté J S, Poulton S W, et al. Anaerobic ammonium-oxidising bacteria: a biological source of the bacterioplanepetrol stereoisomer in marine sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 140: 50-64.
- [34] Ourisson G, Albrecht P. Hopanoids. 1. Geohopanoids: the most abundant natural products on Earth?[J]. *Accounts of Chemical Research*, 1992, 25(9): 398-402.
- [35] Ourisson G, Rohmer M. Hopanoids. 2. Biohopanoids: a novel class of bacterial lipids[J]. *Accounts of Chemical Research*, 1992, 25(9): 403-408.
- [36] Kusch S, Rush D. Revisiting the precursors of the most abundant natural products on Earth: a look back at 30+ years of bacterioplanepolyol (BHP) research and ahead to new frontiers[J]. *Organic Geochemistry*, 2022, 172: 104469.
- [37] Ourisson G, Rohmer M, Poralla K. Prokaryotic hopanoids and other polyterpenoid sterol surrogates[J]. *Annual Review of Microbiology*, 1987, 41: 301-333.
- [38] Rohmer M, Bouvier-Nave P, Ourisson G. Distribution of hopanoid triterpenes in prokaryotes[J]. *Microbiology*, 1984, 130(5): 1137-1150.
- [39] Sáenz J P, Sezgin E, Schwillie P, et al. Functional convergence of hopanoids and sterols in membrane ordering[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2012, 109(35): 14236-14240.
- [40] Cooke M P, Talbot H M, Farrimond P. Bacterial populations recorded in bacterioplanepolyol distributions in soils from Northern England[J]. *Organic Geochemistry*, 2008, 39(9): 1347-1358.
- [41] 尹美玲, 段丽琴, 宋金明, 等. 藿类生物标志物及其对海洋碳氮循环过程的指示 [J]. *中国环境科学*, 2022, 42(8): 3890-3902. [YIN Meiling, DUAN Liqin, SONG Jinming, et al. Hopanoids biomarkers and their indications in the marine carbon and nitrogen cycles[J]. *China Environmental Science*, 2022, 42(8): 3890-3902.]
- [42] Talbot H M, Farrimond P. Bacterial populations recorded in diverse sedimentary biohopanoid distributions[J]. *Organic Geochemistry*, 2007, 38(8): 1212-1225.
- [43] Förster H J, Biemann K, Haigh W G, et al. The structure of novel C35 pentacyclic terpenes from *Acetobacter xylinum*[J]. *Biochemical Journal*, 1973, 135(1): 133-143.
- [44] Matys E D, Sepúlveda J, Pantoja S, et al. Bacterioplanepolyols along redox gradients in the Humboldt Current System off northern Chile[J]. *Geobiology*, 2017, 15(6): 844-857.
- [45] Talbot H M, Summons R E, Jahnke L L, et al. Cyanobacterial bacterioplanepolyol signatures from cultures and natural environmental settings[J]. *Organic Geochemistry*, 2008, 39(2): 232-263.
- [46] Summons R E, Jahnke L L, Hope J M, et al. 2-Methylhopanoids as biomarkers for cyanobacterial oxygenic photosynthesis[J]. *Nature*,

- 1999, 400(6744): 554-557.
- [47] Naafs B D A, Bianchini G, Monteiro F M, et al. The occurrence of 2-methylhopanoids in modern bacteria and the geological record[J]. *Geobiology*, 2022, 20(1): 41-59.
- [48] Blumenberg M, Berndmeyer C, Moros M, et al. Bacteriohopanepolyols record stratification, nitrogen fixation and other biogeochemical perturbations in Holocene sediments of the central Baltic Sea[J]. *Biogeosciences*, 2013, 10(4): 2725-2735.
- [49] Rush D, Villanueva L, van der Meer M T J, et al. Aerobic methanotrophy in North Sea sediment and Baltic Sea water column as revealed by bacteriohopanepolyol lipids and genomic approaches[C]//Proceedings of the 29th International Meeting on Organic Geochemistry. Gothenburg: European Association of Geoscientists & Engineers, 2019.
- [50] van Winden J F, Talbot H M, Kip N, et al. Bacteriohopanepolyol signatures as markers for methanotrophic bacteria in peat moss[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, 77: 52-61.
- [51] Kusch S, Wakeham S G, Sepúlveda J. Diverse origins of "soil marker" bacteriohopanepolyols in marine oxygen deficient zones[J]. *Organic Geochemistry*, 2021, 151: 104150.
- [52] Zhu C, Talbot H M, Wagner T, et al. Intense aerobic methane oxidation in the Yangtze Estuary: a record from 35-aminobacteriohopanepolyols in surface sediments[J]. *Organic Geochemistry*, 2010, 41(9): 1056-1059.
- [53] Zhu C, Talbot H M, Wagner T, et al. Distribution of hopanoids along a land to sea transect: implications for microbial ecology and the use of hopanoids in environmental studies[J]. *Limnology and Oceanography*, 2011, 56(5): 1850-1865.
- [54] Cooke M P, Talbot H M, Wagner T. Tracking soil organic carbon transport to continental margin sediments using soil-specific hopanoid biomarkers: a case study from the Congo fan (ODP site 1075)[J]. *Organic Geochemistry*, 2008, 39(8): 965-971.
- [55] Kusch S, Sepúlveda J, Wakeham S G. Origin of sedimentary BHPs along a mississippi river–gulf of mexico export transect: insights from spatial and density distributions[J]. *Frontiers in Marine Science*, 2019, 6: 729.
- [56] Schwartz-Narbonne R, Schaeffer P, Hopmans E C, et al. A unique bacteriohopanetetrol stereoisomer of marine anammox[J]. *Organic Geochemistry*, 2020, 143: 103994.
- [57] Sáenz J P, Wakeham S G, Eglinton T I, et al. New constraints on the provenance of hopanoids in the marine geologic record: bacteriohopanepolyols in marine suboxic and anoxic environments[J]. *Organic Geochemistry*, 2011, 42(11): 1351-1362.
- [58] Rush D, Talbot H M, van der Meer M T J, et al. Biomarker evidence for the occurrence of anaerobic ammonium oxidation in the eastern Mediterranean Sea during Quaternary and Pliocene sapropel formation[J]. *Biogeosciences*, 2019, 16(12): 2467-2479.
- [59] Sinninghe Damsté J S, Rijpstra W I C, Schouten S, et al. The occurrence of hopanoids in planctomycetes: implications for the sedimentary biomarker record[J]. *Organic Geochemistry*, 2004, 35(5): 561-566.
- [60] Blumenberg M, Seifert R, Michaelis W. Aerobic methanotrophy in the oxic–anoxic transition zone of the Black Sea water column[J]. *Organic Geochemistry*, 2007, 38(1): 84-91.
- [61] Talbot H M, Sidgwick F R, Bischoff J, et al. Analysis of non-derivatized bacteriohopanepolyols by ultrahigh-performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2016, 30(19): 2087-2098.
- [62] Hopmans E C, Smit N T, Schwartz-Narbonne R, et al. Analysis of non-derivatized bacteriohopanepolyols using UHPLC-HRMS reveals great structural diversity in environmental lipid assemblages[J]. *Organic Geochemistry*, 2021, 160: 104285.
- [63] Lengger S K, Rush D, Mayser J P, et al. Dark carbon fixation in the Arabian Sea oxygen minimum zone contributes to sedimentary organic carbon (SOM)[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2019, 33(12): 1715-1732.
- [64] Rush D, Sinninghe Damsté J S. Lipids as paleomarkers to constrain the marine nitrogen cycle[J]. *Environmental Microbiology*, 2017, 19(6): 2119-2132.
- [65] 尹美玲, 段丽琴, 宋金明, 等. 长江口邻近海域表层沉积物中的细菌藿多醇及对低氧区的响应判别 [J]. *环境科学*, 2021, 42(3): 1343-1353. [YIN Meiling, DUAN Liqin, SONG Jinming, et al. Response of bacteriohopanepolyols to hypoxic conditions in the surface sediments of the Yangtze Estuary and its adjacent areas[J]. *Environmental Science*, 2021, 42(3): 1343-1353.]
- [66] Pitcher A, Villanueva L, Hopmans E C, et al. Niche segregation of ammonia-oxidizing archaea and anammox bacteria in the Arabian Sea oxygen minimum zone[J]. *The ISME Journal*, 2011, 5(12): 1896-1904.
- [67] Blumenberg M, Mollenhauer G, Zabel M, et al. Decoupling of bio- and geohopanoids in sediments of the Benguela Upwelling System (BUS)[J]. *Organic Geochemistry*, 2010, 41(10): 1119-1129.
- [68] Berndmeyer C, Thiel V, Schmale O, et al. Biomarkers for aerobic methanotrophy in the water column of the stratified Gotland Deep (Baltic Sea)[J]. *Organic Geochemistry*, 2013, 55: 103-111.
- [69] Wakeham S G, Turich C, Schubotz F, et al. Biomarkers, chemistry and microbiology show chemoautotrophy in a multilayer chemocline in the Cariaco Basin[J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2012, 63: 133-156.
- [70] Jaeschke A, Ziegler M, Hopmans E C, et al. Molecular fossil evidence for anaerobic ammonium oxidation in the Arabian Sea over the last glacial cycle[J]. *Paleoceanography*, 2009, 24(2): PA2202.
- [71] Hemingway J D, Kusch S, Shah Walter S R, et al. A novel method to measure the ^{13}C composition of intact bacteriohopanepolyols[J]. *Organic Geochemistry*, 2018, 123: 144-147.
- [72] Talbot H M, Watson D F, Murrell J C, et al. Analysis of intact bacteriohopanepolyols from methanotrophic bacteria by reversed-phase high-performance liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionisation mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2001, 921(2): 175-185.
- [73] Talbot H M, Squier A H, Keely B J, et al. Atmospheric pressure chemical ionisation reversed-phase liquid chromatography/ion trap mass spectrometry of intact bacteriohopanepolyols[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2003, 17(7): 728-737.
- [74] Talbot H M, Rohmer M, Farrimond P. Rapid structural elucidation of composite bacterial hopanoids by atmospheric pressure chemical ion-

- isation liquid chromatography/ion trap mass spectrometry[J]. [Rapid Communications in Mass Spectrometry](#), 2007, 21(6): 880-892.
- [75] Zindorf M, Rush D, Jaeger J, et al. Reconstructing oxygen deficiency in the glacial Gulf of Alaska: combining biomarkers and trace metals as paleo-redox proxies[J]. [Chemical Geology](#), 2020, 558: 119864.
- [76] Kusch S, Wakeham S G, Dildar N, et al. Bacterial and archaeal lipids trace chemo(auto)trophy along the redoxcline in Vancouver Island fjords[J]. [Geobiology](#), 2021, 19(5): 521-541.
- [77] Berndmeyer C, Thiel V, Schmale O, et al. Biomarkers in the stratified water column of the Landsort Deep (Baltic Sea)[J]. [Biogeosciences](#), 2014, 11(23): 7009-7023.
- [78] Kharbush J J, Ugalde J A, Hogle S L, et al. Composite bacterial hopanoids and their microbial producers across oxygen gradients in the water column of the California Current[J]. [Applied and Environmental Microbiology](#), 2013, 79(23): 7491-7501.
- [79] Kusch S, Wakeham S G, Sepúlveda J. Bacteriohopanepolyols across the Black Sea redoxcline trace diverse bacterial metabolisms[J]. [Organic Geochemistry](#), 2022, 172: 104462.
- [80] Yin M L, Song J M, Duan L Q, et al. North-south differences in hypoxia and nitrogen cycle of the East China Sea over the last century indicated by sedimentary bacteriohopanepolyols[J]. [Chemical Geology](#), 2023, 620: 121340.