

湖泊甲烷厌氧氧化的研究进展

刘 智

云南师范大学地理学部, 云南 昆明

收稿日期: 2024年11月7日; 录用日期: 2024年12月10日; 发布日期: 2024年12月24日

摘 要

甲烷是最重要的温室气体之一, 其单分子温室效应是二氧化碳的29倍。全球变暖的20%是由它造成的。甲烷的控制一直是人们关注的焦点。以往关于甲烷氧化的研究主要集中在氧作为电子受体介导的好氧甲烷氧化过程。近年来, 硫酸盐、硝酸盐和亚硝酸盐被证明是在厌氧条件下介导湖泊甲烷氧化的电子受体。本文介绍了四种厌氧氧化的方式在湖泊厌氧氧化(AOM)过程中的研究进展。这将促进对湖泊AOM反应机理的认识和AOM的实际应用, 对正确认识全球碳、氮、硫循环具有重要意义。对湖泊AOM过程的进一步研究, 对于拓宽该过程的工程应用范围, 正确认识全球碳、氮、硫循环具有重要意义。

关键词

湖泊, 甲烷厌氧氧化, 电子受体, 甲烷古菌

Research Progress on Anaerobic Oxidation of Methane in Lakes

Zhi Liu

Faculty of Geography, Yunnan Normal University, Kunming Yunnan

Received: Nov. 7th, 2024; accepted: Dec. 10th, 2024; published: Dec. 24th, 2024

Abstract

Methane is one of the most important greenhouse gases, with a single-molecule greenhouse effect 29 times that of carbon dioxide. It is responsible for 20% of global warming. The control of methane has always been a focus of attention. Previous research on methane oxidation has primarily focused on aerobic methane oxidation processes mediated by oxygen as the electron acceptor. In recent years, it has been demonstrated that sulfate, nitrate, and nitrite can act as electron acceptors mediating methane oxidation under anaerobic conditions. This paper reviews the research progress on four types of anaerobic oxidation mechanisms in the Anaerobic Oxidation of Methane (AOM)

文章引用: 刘智. 湖泊甲烷厌氧氧化的研究进展[J]. 环境保护前沿, 2024, 14(6): 1299-1307.

DOI: 10.12677/aep.2024.146164

process. This will enhance our understanding of the mechanisms of AOM reactions and promote their practical applications, which are crucial for correctly recognizing global carbon, nitrogen, and sulfur cycles. Further research on the AOM process is significant for broadening its engineering application scope and for accurately understanding global carbon, nitrogen, and sulfur cycles.

Keywords

Lake, Anaerobic Oxidation of Methane, Electron Acceptors, Methanogenic Archaea

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

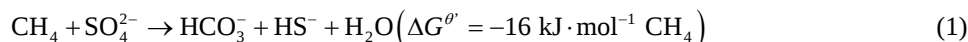
全球变暖如今是当今世界面临的一大问题之一，全球变暖被认为的主要原因是大气中的二氧化碳(CO₂)、甲烷(CH₄)、氧化亚氮(N₂O)等温室气体浓度不断增加[1]。而甲烷的温室效应是二氧化碳的 20~30 倍[2]，自人类进入工业化时代以来，甲烷对全球变暖的贡献高达 20%，仅次于二氧化碳[3]。湖泊是大气 CH₄ 的重要释放源，据估计全球湖泊 CH₄ 释放量为 8~48 Tg/yr，为自然源 CH₄ 释放总量的 6%~16% [4]，在湖泊背景下研究甲烷减排对全球碳氮循环及减缓全球变暖具有重要意义。湖泊甲烷的排放是产生、氧化和传输三个过程的净结果，因此减少甲烷气体排放的途径主要是从抑制甲烷产生和促进甲烷氧化 2 个方面着手。CH₄ 的氧化是将 CH₄ 的电子传递到电子受体(氧化剂)的过程。自然界中，CH₄ 的氧化途径主要分为两种类型：一种是微生物在有氧的条件下利用 O₂ 作为电子受体的甲烷好氧氧化过程(Aerobic methane oxidation, AMO)；另一种是微生物在厌氧的条件下用 O₂ 以外的其它电子受体(如：NO₃⁻、NO₂⁻、SO₄²⁻ 等)的甲烷厌氧氧化过程(Anaerobic methane oxidation, AOM) [5]。有关甲烷氧化的研究最先集中于甲烷的好氧氧化，相关的环境因素及微生物特性的研究也已较为完善和深入。长期以来，人们认为甲烷好氧氧化是甲烷代谢的唯一途径，直到 1974 年，有研究者在海洋沉积物中发现硫酸盐还原耦合甲烷的厌氧氧化[6]，改变了以往对 CH₄ 仅存在好氧氧化过程的认识。已有学者证明，甲烷厌氧氧化约削减了海洋底层甲烷通量的 90%以上[7]，削减了淡水湿地排放的 50 %以上[8]，这样使得进入大气的甲烷大量减少。根据电子受体的不同，甲烷厌氧氧化可分为四类：(1) 以 SO₄²⁻ 作为最终电子受体，被称为硫酸盐还原型甲烷厌氧氧化(Sulphate-reduction-dependent aerobic methane oxidation, SAMO)；(2) 以 NO₃⁻、NO₂⁻ 作为最终电子受体，被称为反硝化型甲烷厌氧氧化(Denitrification-dependent anaerobic methane oxidation, DAMO)；(3) 以 Fe、Mn 作为最终电子受体，被称为金属型依赖型甲烷厌氧氧化；(4) 以 HA 腐殖酸(humicacids, HA)、AQDS(蒽醌-2,6-二磺酸盐)为电子受体的有机电子受体型甲烷厌氧氧化。甲烷厌氧氧化是地球碳循环重要的一部分，对于维持全球气候起到了重要的作用。

湖泊是地球生态系统的重要组成部分，对湖泊中甲烷厌氧氧化电子受体的研究可以加深对湖泊生态系统中碳、氮、硫、铁等元素生物地球化学循环的理解。不同的电子受体参与甲烷厌氧氧化过程，使得甲烷的氧化与其他元素的循环紧密耦合，揭示了生态系统中物质循环的复杂性和相互关联性，为生物地球化学理论的发展提供了重要的支撑。

2. 以 SO₄²⁻ 为最终电子受体的硫酸盐还原型甲烷厌氧氧化(SAMO)

以 SO₄²⁻ 作为电子受体的甲烷厌氧氧化是最早被发现的。1976 年 Reeburgh 等人首次在海洋沉积物中

发现中存在甲烷和硫酸盐的共代谢现象, 甲烷从深层沉积物逐渐向上扩散至硫酸盐还原层而非含氧表层沉积物时, 存在被消耗的情况。这一发现使人们对甲烷氧化的现象不再局限于有氧氧化[6]。同时也有人提出了甲烷和硫酸盐耦合的反应式[9]:



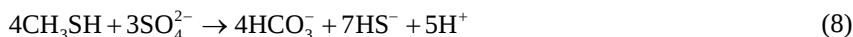
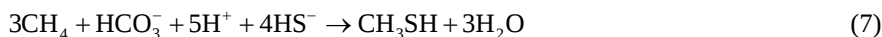
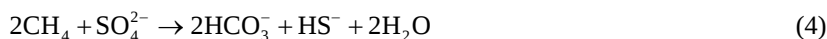
上述反应的吉布斯自由能较低($\Delta G^\theta = -16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ CH}_4$), 但由于在硫酸盐-甲烷转换带(Sulfate methane transition zone, SMTZ)富含甲烷和硫酸盐, 所以 SMTZ 给 SAMO 提供了良好的反应环境, 因此 SAMO 的发生较为普遍。除了海洋沉积物外, SAMO 的发生场所也较为普遍, 已有学者证明在稻田湿地[10]、垃圾堆埋区[11]、天然淡水区[12]均能发生。

在硫酸盐型甲烷厌氧氧化过程的微生物包含硫酸盐还原细菌(SRB)和甲烷厌氧氧化古菌(ANME)。这两种菌体一般是以聚和体的形式存在[13], 并且在空间上有着紧密耦合联系[14]。通过参与 SAMO 反应的甲烷厌氧氧化古菌(ANME)根据系统发育分析, 可以分为三类: ANME-1、ANME-2、ANME-3, 均属于广古菌门。SAMO 系统中的 SRB 一般属于脱硫八叠球菌(*Desulfosarcina*), 典型形状为球状、短杆状、弧状[15]。

目前, 已有三种理论途径用于解释以硫酸盐为电子受体的反应机理, 即: 反向产甲烷理论、乙酸化理论以及甲基化理论[16]。其中, 反向产甲烷理论是最先被提出的, 同时也是被研究最多的理论。其反应原理为 H_2O 得到 CH_4 所释放的电子后还原为 H_2 , 然后 H_2 被硫酸盐还原细菌(Sulfate-reducing bacteria, SRB)利用[17]-[19]。



乙酸化理论认为(Anaerobic methanotrophic archaea, ANME)甲烷氧化生成氢和乙酸, 被硫酸盐还原细菌利用与被硫酸盐还原过程耦合。此途径包括两种: (1) ANME 利用 CH_4 进行氧化产出 H_2 和乙酸, SRB 利用乙酸将 SO_4^{2-} 还原为 HS^- 和(2) ANME 和 CO_2 把 CH_4 氧化为乙酸, SRB 利用乙酸生成 HCO_3^- 、 HS^- [18][20]。而甲基化理论认为甲烷氧化菌利用 CH_4 和 HS^- 生成甲硫醚(CH_3SH), CH_3SH 被脱硫菌利用, 生成 HCO_3^- 、 HS^- [21][22]。

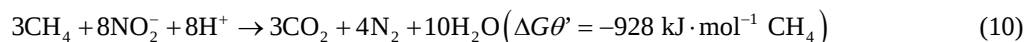
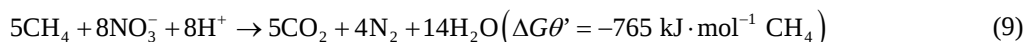


此外, 有学者表明以单质 S 作为中间产物的 SAMO 机理是一个新途径[23]。该途径是由 ANME 的一类古菌(ANME-2)在没有 SRB 反应下, 以单质 S 作为中间产物, ANME 氧化 CH_4 为 CO_2 , SO_4^{2-} 利用其中产生的电子在细胞中产生中间产物 S, 并排出细胞外与硫化物反应为二硫化物[24], 证明了 ANME 与 SRB 在一定条件下可以独自生存, AOM 可以由 ANME 独自完成。虽然其中 S 元素的酶催化机制尚不明确, 但是从一个新的角度说明了 ANME 与 SRB 的功能, 打开研究方向。

3. 以 NO_3^- 、 NO_2^- 为最终电子受体的反硝化型甲烷厌氧氧化(NAMO)

以硝酸盐(NO_3^-)或亚硝酸盐(NO_2^-)为电子受体的 AOM (DAMO)研究开展相对 SAMO 较晚。在 1977

年, 有学者根据热力学化学反应推测 $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ 作为电子受体比 SO_4^{2-} 吉布斯自由能更低, 因此更有优势推进厌氧甲烷氧化, 且在淡水水体中硝酸盐浓度远大于硫酸盐浓度, DAMO 可能更容易发生[25]。

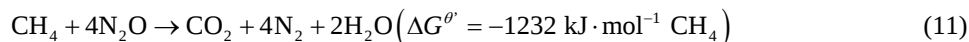


一直没有数据支撑这个论点, 直到 2006 年, Rachobarsing 等人在淡水运河底泥富集培养物首次证实了甲烷厌氧氧化耦合反硝化过程[26], CH_4 的减少可能是由微生物介导 CH_4 厌氧消耗所造成的。DAMO 分布较为广泛, 研究者相继在长江河口沉积物[27], 德国康斯坦茨湖[28], 黄河三角洲滨海湿地[29], 荷兰污水处理厂[30], 西湖底泥与农田水稻土壤[31]中都证实了存在 DAMO。

参与 DAMO 的主要功能微生物为以 NO_3^- 为电子受体甲烷厌氧氧化古菌 ANME-2d 和以 NO_2^- 为电子受体 *M. oxyfera* 类细菌(隶属于 NC10 门)[32]。氮依赖型甲烷厌氧氧化过程通常以 $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ 为电子受体, CH_4 为电子供体, 在微生物的作用下将 CH_4 氧化 CO_2 , $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ 还原为 N_2 在, 在厌氧条件下, ANME-2d 古菌与 NC10 细菌“念珠菌甲基单胞菌”(*M. oxyfera*)可以形成一种协同共存关系[33], 优先利用 NO_2^- 。以硝酸盐为电子受体氧化甲烷的微生物只有属于厌氧甲烷营养古菌群的念珠菌甲烷还原菌(*M. nitroreducens*), 属于 ANME-2d 分支, NC10 细菌只能利用亚硝酸盐, 不能利用硝酸盐[33]。ANME-2d 古菌则能够利用 CH_4 为电子供体将硝酸盐转化为亚硝酸盐, 一部分亚硝酸盐被 NC10 细菌等专用亚硝酸盐的微生物以及厌氧氨氧化细菌还原为氮气[34], 另一部分 ANME-2d 古菌编码的膜结合亚硝酸盐还原酶进一步还原为铵[35], 铵又能再次被氨氧化古菌/细菌利用。

近来, 通过同位素示踪技术发现 *M. oxyfera* 细菌能利用一种新型的内部产氧机制驱动甲烷在厌氧条件下的氧化。Ettwig 等在 2010 年提出 *M. oxyfera* 细菌催化 DAMO 过程的理论模型。即 NO_2^- 在亚硝酸盐还原酶(Nir)的作用下还原成一氧化氮(NO), 然后 NO 被歧化酶分解为 N_2 和 O_2 , 其中一部分 O_2 用于甲烷好氧氧化最终生成 CO_2 [32]。2011 年 Wu 等人进一步提出了 *M. oxyfera* 细菌的分解代谢、能量代谢途径[36], 并在此基础上通过免疫金标记试验, 甲烷单加氧酶和亚硝酸盐还原酶两者同时存在于 *M. oxyfera* 细胞内, 再次证实此细菌可单独进行甲烷厌氧氧化过程[37]。2016 年 Ananda 利用 *M. oxyfera* 细菌和含有 nod-like 基因的微生物的宏基因组文库, 设计出了 nod 基因靶向引物。使 nod 基因作为标记物追踪 DAMO 现象成为可能[38]。

N_2O 作为一种电子受体驱动甲烷厌氧氧化在热力学上可行的, 基于吉布斯自由能($\Delta G^\theta = -1232 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ CH}_4$), N_2O 还原耦合 CH_4 氧化理论上是比 NO_3^- 、 NO_2^- 更容易发生的。

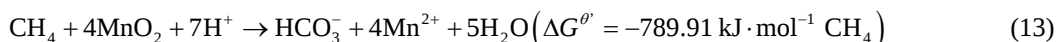
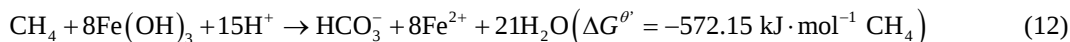


它可能是由未知的甲烷营养型微生物对 CH_4 进行好氧氧化, 然后再通过内需氧甲烷氧化来实现。Cheng 等人在淡水系统中利用同位素示踪的方法, 首次提出在沉积物中存在 CH_4 和 N_2O 生物转化的耦合现象[39]。汪方圆等人在以滨海围垦稻田湿地和南京稻田湿地为研究对象, 采用 ^{13}C 标记的甲烷的方法, 添加不同电子受体进行厌氧培养实验, N_2O 也可以作为电子受体驱动两种土壤进行 AOM, 证实发生了 N_2O 型甲烷厌氧氧化过程[40]。Zhang 等人对稻田土进行研究, 水稻土中存在 N_2O 介导的 AOM, 电子穿梭反应促进 AOM 与 N_2O 还原的耦合[41]。 N_2O 电子受体驱动甲烷厌氧氧化甲烷厌氧氧化与同时消耗 N_2O 是近年来研究的热点, 但其耦合机理尚不清楚。

4. 以 Fe、Mn 离子为最终电子受体的金属型甲烷厌氧氧化(Metal-AOM)

Fe^{3+} 、 Mn^{4+} 、 Cr^{5+} 等金属离子是除了 SO_4^{2-} 与 $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ 外第三类参与 AOM 过程的电子受体。热力学

角度分析发现铁锰矿物比硫酸盐更易驱动甲烷的厌氧氧化。其方程式为[42]:



在 1980 年, 关于测铁、锰氧化物还原偶联甲烷氧化已有推测可能存在锰还原偶联甲烷氧化[43], 直到 2009 年 Beal 等在 Eel River Basin 发现了 AOM 过程微生物能够使用 Mn^{4+} 和 Fe^{3+} 作为电子受体, 湖底沉积物中发现了微生物可以在不存在硫酸盐的情况下利用 Mn^{4+} 和 Fe^{3+} 作为电子受体对甲烷进行厌氧氧化, 即甲烷氧化分别偶联 Mn^{4+} 和 Fe^{3+} 的还原作用[44]。之后, Metal-AMO 过程也得到了验证。王维奇在闽江河口盐淡水环境条件下利用同位素技术得出 Fe^{3+} 是控制闽江河口盐淡水环境条件下的湿地甲烷厌氧氧化的关键电子受体[45], Dan Luo 等人水稻土中加入电子受体三价铁和硝酸盐以及作为电子穿梭体的生物炭, 将 ^{13}C 标记的 $\text{CH}_4(^{13}\text{CH}_4)$ 加入到厌氧微宇宙中, 通过测量甲烷氧化速率和 ^{13}C 标记的 $\text{CO}_2(^{13}\text{CO}_2)$ 的富集来评估电子受体的作用除了硝酸盐外, 发现三价铁也能有效地促进水稻土中的 AOM [46]。王子豪等以黄河三角洲滨海湿地为研究对象, 通过室内厌氧培养及高通量测序方法, 研究碱蓬盐沼湿地下甲烷厌氧氧化潜力及微生物群落对 Fe^{3+} 、 Mn^{4+} 输入的响应, 向土壤输入不同浓度的 Fe^{3+} 、 Mn^{4+} 后, 浅层土的 AOM 潜力皆被抑制, 深层土的 AOM 潜力则受到促进作用, 且作用显著, 说明不同土层对铁、锰输入的响应不同。 Fe^{3+} 含量较高的环境容易产生能够影响微生物和土壤酶活性的胡敏酸和较低的氧化还原电位环境, 影响 CH_4 氧化过程, 从而产生抑制作用[47]。李媛媛等以锰矿湿地污泥和自然混合污泥作为接种物, 以天然锰粉和人工合成 $\delta\text{-MnO}_2$ 为电子受体富集锰矿物驱动的甲烷厌氧氧化微生物, 并结合 $^{13}\text{CH}_4$ 稳定同位素示踪、高通量测序等方法, 以 $\delta\text{-MnO}_2$ 为电子受体的体系甲烷厌氧氧化效果高于以天然锰矿粉为电子受体[48]。

至今研究认为参与 Metal-AOM 的功能微生物主要是隶属于 ANME 类群。有研究认为 ANMEs 不同的分支均可以直接参与金属型甲烷厌氧氧化[49], 例如: ANME-2 的亚类 ANME-2a、ANME-2c、ANME-2d 等。在台湾地区东部陆地泥火山孔隙水研究 Metal-AOM, 认为 ANME-1-ANME-3 在内的几乎所有 ANME 的亚类共同参与 Metal-AOM 过程[50]。

对于 Metal-AOM 的反应机理根据目前研究所得可能的机制有三种: (1) 一种或几种微生物直接耦合 CH_4 , 然后甲烷产生的电子直接传递给金属离子[51]。(2) ANMEs 和金属还原微生物(Metal-reducing microorganism, MRM)共同作用, 一起参与甲烷厌氧氧化过程。这个过程与 SAMO 类似[52]。(3) 微生物通过反向产甲烷的途径产生过量的 H_2 , H_2 和 Fe^{3+} 发生氧化还原反应[53]。

近些年, 在金属依赖型厌氧甲烷在氧化机制乃至胞外电子传递, 但关于等功能微生物的种群分类、细胞形态方面仍有太多未解决的问题。

5. 以 HA、AQDS 为电子受体的有机电子受体型甲烷厌氧氧化

除了上述几种电子受体外, 有机电子也参与了驱动 AOM 的氧化还原过程。例如: 腐殖酸(HA)和人工有机电子受体 AQDS (蒽醌-2,6-二磺酸盐)。Blodau 和 Deppe 在沼泽泥炭中证明 HA 和腐殖质积极参与了驱动 AOM 过程[54]。汪方圆等在滨海围垦稻田湿地和南京稻田湿地有机电子受体 AQDS (蒽醌-2,6-二磺酸盐)、MV (甲基紫精)不但可以充当终端电子受体驱动甲烷厌氧氧化过程, 而且能作为电子传递体促进甲烷厌氧氧化与 N_2O 还原的耦合过程[40]。Zhang 等在水稻土中表明 AQDS (蒽醌-2,6-二磺酸盐)和 MV (甲基紫精)显著增强了 N_2O 介导的 AOM [41]。冯婕妮等表明 EDTA (金属螯合剂)和 HA 对 Fe-AOM 过程都具有一定程度的促进作用, 且 EDTA 优于 HA, 甲烷氧化活性是后者的 1.2 倍。且添加 HA (有机质)可以刺激 Fe-AOM 作用, 使得微生物活性增长 1.4 倍[55]。但是, 目前有机物质作为驱动 AOM 的电子受体

的具体作用尚不清楚，还需要进一步的研究。

6. 总结

CH₄是大气中仅次于CO₂的重要温室气体，而湖泊是大气CH₄的重要释放源。在沉积物中CH₄的产生和氧化极大影响了湖泊CH₄的循环和释放，是湖泊碳循环的重要组成部分。而在这个过程中AOM在控制甲烷排放过程中起着重要作用。本文则阐述了关于甲烷厌氧氧化的四种机制，国内外学者在甲烷排放通量及排放规律、甲烷氧化机制等方面，尤其是甲烷好氧化已经展开了较为成熟的研究。相对有氧氧化而言，AOM研究相对较晚，现阶段关于厌氧氧化电子受体的AOM研究正逐渐增多，其对湿地甲烷排放的影响及驱动机制的研究已经取得很大进展。其中以SO₄²⁻、NO₃⁻/NO₂⁻作为最终电子受体的AOM基本机理过程已经相对明确，在硫酸盐型甲烷厌氧氧化过程的微生物包含SRB和ANME，NO₃⁻驱动型AOM为反向产甲烷途径，主要相关微生物为*M. nitroreducens*；NO₂⁻驱动型AOM为内需氧型甲烷氧化途径，主要相关微生物为*M. oxyfera*。以N₂O作为一种电子受体反应研究仍处于初级探索阶段，关于其机理代谢途径及相关微生物未来需要进行更多的研究。

7. 展望

近些年在金属依赖型甲烷厌氧氧化也取得了一些进展，在厌氧甲烷微生物、氧化机制、电子传递方式等方面取得成就，但总体上金属型依赖性甲烷厌氧氧化仍有很多尚未解决的问题，厌氧甲烷微生物缺乏深入研究，也没有从分子水平探究甲烷营养古菌胞外电子传递机制。目前有机物质作为AOM的电子受体的具体作用尚不清楚。有研究证明腐殖质可作为由ANME-2d驱动的直接电子受体[56]，或通过其它的电子受体再氧化而作为电子传递体驱动AOM[57]，然而有机电子受体耦合AOM的过程还需要进一步的研究。目前的研究仍无法全面剖析甲烷氧化机理，许多问题还有待进一步研究。

参考文献

- [1] Mosier, A.R. (1998) Soil Processes and Global Change. *Biology and Fertility of Soils*, **27**, 221-229. <https://doi.org/10.1007/s003740050424>
- [2] Cicerone, R.J. and Oremland, R.S. (1988) Biogeochemical Aspects of Atmospheric Methane. *Global Biogeochemical Cycles*, **2**, 299-327.
- [3] Deemer, B.R., Harrison, J.A., Li, S., Beaulieu, J.J., DelSontro, T., Barros, N., *et al.* (2016) Greenhouse Gas Emissions from Reservoir Water Surfaces: A New Global Synthesis. *BioScience*, **66**, 949-964. <https://doi.org/10.1093/biosci/biw117>
- [4] Bastviken, D., Cole, J., Pace, M. and Tranvik, L. (2004) Methane Emissions from Lakes: Dependence of Lake Characteristics, Two Regional Assessments, and a Global Estimate: Lake Methane Emissions. *Global Biogeochemical Cycles*, **18**, GB4009. <https://doi.org/10.1029/2004gb002238>
- [5] Zhang, Y., Wang, F., Xia, W., Cao, W. and Jia, Z. (2021) Anaerobic Methane Oxidation Sustains Soil Organic Carbon Accumulation. *Applied Soil Ecology*, **167**, Article ID: 104021. <https://doi.org/10.1016/j.apsoil.2021.104021>
- [6] Martens, C.S. and Berner, R.A. (1974) Methane Production in the Interstitial Waters of Sulfate-Depleted Marine Sediments. *Science*, **185**, 1167-1169. <https://doi.org/10.1126/science.185.4157.1167>
- [7] Moratíel, R., Bravo, R., Saa, A., Tarquis, A.M. and Almorox, J. (2020) Estimation of Evapotranspiration by the Food and Agricultural Organization of the United Nations (FAO) Penman-Monteith Temperature (PMT) and Hargreaves-Samani (HS) Models under Temporal and Spatial Criteria—A Case Study in Duero Basin (Spain). *Natural Hazards and Earth System Sciences*, **20**, 859-875. <https://doi.org/10.5194/nhess-20-859-2020>
- [8] Segarra, K.E.A., Schubotz, F., Samarkin, V., Yoshinaga, M.Y., Hinrichs, K. and Joye, S.B. (2015) High Rates of Anaerobic Methane Oxidation in Freshwater Wetlands Reduce Potential Atmospheric Methane Emissions. *Nature Communications*, **6**, Article No. 7477. <https://doi.org/10.1038/ncomms8477>
- [9] Barnes, R.O. and Goldberg, E.D. (1976) Methane Production and Consumption in Anoxic Marine Sediments. *Geology*, **4**, 297-300. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1976\)4<297:mpacia>2.0.co;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1976)4<297:mpacia>2.0.co;2)

- [10] Murase, J. and Kimura, M. (1994) Methane Production and Its Fate in Paddy Fields. *Soil Science and Plant Nutrition*, **40**, 505-514. <https://doi.org/10.1080/00380768.1994.10413328>
- [11] Grossman, E.L., Cifuentes, L.A. and Cozzarelli, I.M. (2002) Anaerobic Methane Oxidation in a Landfill-Leachate Plume. *Environmental Science & Technology*, **36**, 2436-2442. <https://doi.org/10.1021/es015695y>
- [12] Knittel, K., Lösekann, T., Boetius, A., Kort, R. and Amann, R. (2005) Diversity and Distribution of Methanotrophic Archaea at Cold Seeps. *Applied and Environmental Microbiology*, **71**, 467-479. <https://doi.org/10.1128/aem.71.1.467-479.2005>
- [13] Alperin, M.J. and Hoehler, T.M. (2009) Anaerobic Methane Oxidation by Archaea/sulfate-Reducing Bacteria Aggregates: 2. Isotopic Constraints. *American Journal of Science*, **309**, 958-984. <https://doi.org/10.2475/10.2009.02>
- [14] Nauhaus, K., Treude, T., Boetius, A. and Krüger, M. (2004) Environmental Regulation of the Anaerobic Oxidation of Methane: A Comparison of ANME-I and ANME-II Communities. *Environmental Microbiology*, **7**, 98-106. <https://doi.org/10.1111/j.1462-2920.2004.00669.x>
- [15] 沈李东, 金靖昊, 刘心. 内陆湿地与水体甲烷厌氧氧化功能微生物研究进展[J]. 生态学报, 2022, 42(9): 3842-3855.
- [16] 魏素珍. 甲烷氧化菌及其在环境治理中的应用[J]. 应用生态学报, 2012, 23(8): 2309-2318.
- [17] Krüger, M., Meyerdierks, A., Glöckner, F.O., Amann, R., Widdel, F., Kube, M., *et al.* (2003) A Conspicuous Nickel Protein in Microbial Mats That Oxidize Methane Anaerobically. *Nature*, **426**, 878-881. <https://doi.org/10.1038/nature02207>
- [18] Hoehler, T.M., Alperin, M.J., Albert, D.B. and Martens, C.S. (1994) Field and Laboratory Studies of Methane Oxidation in an Anoxic Marine Sediment: Evidence for a Methanogen-Sulfate Reducer Consortium. *Global Biogeochemical Cycles*, **8**, 451-463. <https://doi.org/10.1029/94gb01800>
- [19] Scheller, S., Goenrich, M., Boecher, R., Thauer, R.K. and Jaun, B. (2010) The Key Nickel Enzyme of Methanogenesis Catalyses the Anaerobic Oxidation of Methane. *Nature*, **465**, 606-608. <https://doi.org/10.1038/nature09015>
- [20] Valentine, D.L. and Reeburgh, W.S. (2000) New Perspectives on Anaerobic Methane Oxidation. *Environmental Microbiology*, **2**, 477-484. <https://doi.org/10.1046/j.1462-2920.2000.00135.x>
- [21] Moran, J.J., *et al.* (2008) Methyl Sulfides as Intermediates in the Anaerobic Oxidation of Methane. *Environmental Microbiology*, **10**, 162-173.
- [22] Lessner, D.J., *et al.* (2006) An Unconventional Pathway for Reduction of CO₂ to Methane in CO-Grown *Methanosarcina acetivorans* Revealed by Proteomics. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **103**, 17921-17926.
- [23] Schreiber, L., Holler, T., Knittel, K., Meyerdierks, A. and Amann, R. (2010) Identification of the Dominant Sulfate-reducing Bacterial Partner of Anaerobic Methanotrophs of the ANME-2 Clade. *Environmental Microbiology*, **12**, 2327-2340. <https://doi.org/10.1111/j.1462-2920.2010.02275.x>
- [24] Wankel, S.D., Adams, M.M., Johnston, D.T., Hansel, C.M., Joye, S.B. and Girguis, P.R. (2012) Anaerobic Methane Oxidation in Metalliferous Hydrothermal Sediments: Influence on Carbon Flux and Decoupling from Sulfate Reduction. *Environmental Microbiology*, **14**, 2726-2740. <https://doi.org/10.1111/j.1462-2920.2012.02825.x>
- [25] Ian, M. (1977) Methane as a Carbon Source in Biological Denitrification. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, **49**, 855-857.
- [26] Raghoebarsing, A.A., Pol, A., van de Pas-Schoonen, K.T., Smolders, A.J.P., Ettwig, K.F., Rijpstra, W.I.C., *et al.* (2006) A Microbial Consortium Couples Anaerobic Methane Oxidation to Denitrification. *Nature*, **440**, 918-921. <https://doi.org/10.1038/nature04617>
- [27] Li, X., Lai, D.Y.F. and Gao, D. (2020) Anaerobic Oxidation of Methane with Denitrification in Sediments of a Subtropical Estuary: Rates, Controlling Factors and Environmental Implications. *Journal of Environmental Management*, **273**, Article ID: 111151. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111151>
- [28] Deutzmann, J.S., Stief, P., Brandes, J. and Schink, B. (2014) Anaerobic Methane Oxidation Coupled to Denitrification Is the Dominant Methane Sink in a Deep Lake. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **111**, 18273-18278. <https://doi.org/10.1073/pnas.1411617111>
- [29] 李金业, 陈庆峰. 黄河三角洲滨海湿地土壤微生物多样性及反硝化型甲烷厌氧氧化过程研究[D]: [硕士学位论文]. 济南: 齐鲁工业大学, 2021.
- [30] He, Z., Cai, C., Geng, S., Lou, L., Xu, X., Zheng, P., *et al.* (2013) Modelling a Nitrite-Dependent Anaerobic Methane Oxidation Process: Parameters Identification and Model Evaluation. *Bioresource Technology*, **147**, 315-320. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.08.001>
- [31] 李佳萍, 楼菊青. 硫酸盐对反硝化型甲烷厌氧氧化过程影响研究[D]: [硕士学位论文]. 杭州: 浙江工商大学, 2020.

- [32] Ettwig, K.F., *et al.* (2010) Nitrite-Driven Anaerobic Methane Oxidation by Oxygenic Bacteria. *Nature*, **464**, 543-548.
- [33] Hu, S., Zeng, R.J., Keller, J., Lant, P.A. and Yuan, Z. (2010) Effect of Nitrate and Nitrite on the Selection of Microorganisms in the Denitrifying Anaerobic Methane Oxidation Process. *Environmental Microbiology Reports*, **3**, 315-319. <https://doi.org/10.1111/j.1758-2229.2010.00227.x>
- [34] Haroon, M.F., Hu, S., Shi, Y., Imelfort, M., Keller, J., Hugenholtz, P., *et al.* (2013) Anaerobic Oxidation of Methane Coupled to Nitrate Reduction in a Novel Archaeal Lineage. *Nature*, **500**, 567-570. <https://doi.org/10.1038/nature12375>
- [35] Zhu, B. (2014) Microbial and Environmental Aspects of Anaerobic Oxidation of Methane.
- [36] Wu, M.L., Ettwig, K.F., Jetten, M.S.M., Strous, M., Keltjens, J.T. and Niftrik, L.V. (2011) A New Intra-Aerobic Metabolism in the Nitrite-Dependent Anaerobic Methane-Oxidizing Bacterium *Candidatus "Methyloirabilis oxyfera"*. *Biochemical Society Transactions*, **39**, 243-248. <https://doi.org/10.1042/bst0390243>
- [37] Wu, M.L., Alen, T.A., Donselaar, E.G., Strous, M., Jetten, M.S.M. and Niftrik, L. (2012) Co-Localization of Particulate Methane Monooxygenase and CD1 Nitrite Reductase in the Denitrifying Methanotroph "*Candidatus methyloirabilis oxyfera*". *FEMS Microbiology Letters*, **334**, 49-56. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6968.2012.02615.x>
- [38] Bhattacharjee, A.S., Motlagh, A.M., Jetten, M.S.M. and Goel, R. (2016) Methane Dependent Denitrification—From Ecosystem to Laboratory-Scale Enrichment for Engineering Applications. *Water Research*, **99**, 244-252. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.04.070>
- [39] Cheng, C., Shen, X., Xie, H., Hu, Z., Pavlostathis, S.G. and Zhang, J. (2019) Coupled Methane and Nitrous Oxide Bio-transformation in Freshwater Wetland Sediment Microcosms. *Science of the Total Environment*, **648**, 916-922. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.185>
- [40] 汪方圆, 张耀鸿. 不同电子受体驱动的湿地土壤甲烷厌氧氧化特征研究[D]: [硕士学位论文]. 南京: 南京信息工程大学, 2021.
- [41] Zhang, Y., Wang, F. and Jia, Z. (2021) Electron Shuttles Facilitate Anaerobic Methane Oxidation Coupled to Nitrous Oxide Reduction in Paddy Soil. *Soil Biology and Biochemistry*, **153**, Article ID: 108091. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2020.108091>
- [42] Crowe, S.A., Katsev, S., Leslie, K., Sturm, A., Magen, C., Nomosatryo, S., *et al.* (2010) The Methane Cycle in Ferruginous Lake Matano. *Geobiology*, **9**, 61-78. <https://doi.org/10.1111/j.1472-4669.2010.00257.x>
- [43] Zehnder, A.J.B. and Brock, T.D. (1980) Anaerobic Methane Oxidation: Occurrence and Ecology. *Applied and Environmental Microbiology*, **39**, 194-204. <https://doi.org/10.1128/aem.39.1.194-204.1980>
- [44] Beal, E.J., House, C.H. and Orphan, V.J. (2009) Manganese- and Iron-Dependent Marine Methane Oxidation. *Science*, **325**, 184-187. <https://doi.org/10.1126/science.1169984>
- [45] 王维奇. 闽江河口湿地甲烷厌氧氧化及其机制研究[D]: [博士学位论文]. 福州: 福建师范大学, 2014.
- [46] Luo, D., Meng, X., Zheng, N., Li, Y., Yao, H. and Chapman, S.J. (2021) The Anaerobic Oxidation of Methane in Paddy Soil by Ferric Iron and Nitrate, and the Microbial Communities Involved. *Science of the Total Environment*, **788**, Article ID: 147773. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147773>
- [47] 王子豪, 陈庆峰, 李金业, 等. 黄河三角洲盐沼湿地甲烷厌氧氧化潜力及微生物群落对铁锰输入的响应研究[J]. 环境科学学报, 2022, 42(10): 452-461.
- [48] 李媛媛, 翟俊. 锰矿物驱动的甲烷厌氧氧化菌的富集及甲烷厌氧氧化过程研究[D]: [硕士学位论文]. 重庆: 重庆大学, 2019.
- [49] Scheller, S., Yu, H., Chadwick, G.L., McGlynn, S.E. and Orphan, V.J. (2016) Artificial Electron Acceptors Decouple Archaeal Methane Oxidation from Sulfate Reduction. *Science*, **351**, 703-707. <https://doi.org/10.1126/science.aad7154>
- [50] Chang, Y., Cheng, T., Lai, W., Tsai, W., Sun, C., Lin, L., *et al.* (2011) *Environmental Microbiology*, **14**, 895-908. <https://doi.org/10.1111/j.1462-2920.2011.02658.x>
- [51] Sivan, O., Adler, M., Pearson, A., Gelman, F., Bar-Or, I., John, S.G., *et al.* (2011) Geochemical Evidence for Iron-mediated Anaerobic Oxidation of Methane. *Limnology and Oceanography*, **56**, 1536-1544. <https://doi.org/10.4319/lo.2011.56.4.1536>
- [52] Riedinger, N., Formolo, M.J., Lyons, T.W., Henkel, S., Beck, A. and Kasten, S. (2014) An Inorganic Geochemical Argument for Coupled Anaerobic Oxidation of Methane and Iron Reduction in Marine Sediments. *Geobiology*, **12**, 172-181. <https://doi.org/10.1111/gbi.12077>
- [53] Amos, R.T., Bekins, B.A., Cozzarelli, I.M., Voytek, M.A., Kirshtein, J.D., Jones, E.J.P., *et al.* (2012) Evidence for Iron-mediated Anaerobic Methane Oxidation in a Crude Oil-Contaminated Aquifer. *Geobiology*, **10**, 506-517. <https://doi.org/10.1111/j.1472-4669.2012.00341.x>
- [54] Blodau, C. and Deppe, M. (2012) Humic Acid Addition Lowers Methane Release in Peats of the Mer Bleue Bog, Canada. *Soil Biology and Biochemistry*, **52**, 96-98. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2012.04.023>

-
- [55] 冯婕妮, 潘响亮, 何崭飞. 铁依赖型甲烷厌氧氧化微生物富集及其影响因素研究[D]: [硕士学位论文]. 杭州: 浙江工业大学, 2020.
- [56] Bai, Y., Wang, X., Wu, J., Lu, Y., Fu, L., Zhang, F., *et al.* (2019) Humic Substances as Electron Acceptors for Anaerobic Oxidation of Methane Driven by Anme-2d. *Water Research*, **164**, Article ID: 114935. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.114935>
- [57] Valenzuela, E.I., Avendaño, K.A., Balagurusamy, N., Arriaga, S., Nieto-Delgado, C., Thalasso, F., *et al.* (2019) Electron Shuttling Mediated by Humic Substances Fuels Anaerobic Methane Oxidation and Carbon Burial in Wetland Sediments. *Science of the Total Environment*, **650**, 2674-2684. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.388>