余 欣,程 呈,刘雨楠,等.锰依赖的甲烷厌氧氧化研究进展 [J]. 中国环境科学, 2026,46(3):1593-1604.
Yu X, Cheng C, Liu Y N, et al. A review of manganese-dependent anaerobic methane oxidation [J]. China Environmental Science, 2026,46(3):1593-1604.

锰依赖的甲烷厌氧氧化研究进展

余 欣,程 呈*,刘雨楠,王毓琪,蔡彦博,陶远泓,何 强 (重庆大学,三峡库区生态环境教育部重点实验室,重庆 400045)

摘要：锰依赖的甲烷厌氧氧化(Mn-AOM)是一种非传统甲烷消耗路径.综述了其提出背景、环境分布与活性、介导微生物与电子传递路径.Mn-AOM 目前已在海洋缺硫沉积物、淡水体系及人工湿地中均有研究,不同生态位的反应速率和介导菌群存在差异.海洋中主要由古菌 ANME-1、ANME-2 介导,淡水中主要由 ANME-2d 介导,具体为 *Ca. M. manganicus*,*Ca. M. manganireducens*,*Ca. M. nitroreducens* 和 *Ca. M.* sp. BLZ1 4 种.Mn-AOM 的电子转移机制包括多血红素 c 型细胞色素介导、电子穿梭体辅助及与其他细菌的共代谢,同时还有介入隐硫循环以及与 NO_3^-共同作为电子受体的情况.Mn-AOM 不仅拓展了甲烷生物地球化学循环,也在水处理工程中展现出潜在应用价值.未来应聚焦分子机制解析、生态贡献定量与工程转化研究,以推进其从机制认知走向实际应用.

关键词：甲烷厌氧氧化；ANME 古菌；电子传递机制；环境分布；反应速率
中图分类号：X172 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2026)03-1593-12

A review of manganese-dependent anaerobic methane oxidation. YU Xin, CHENG Cheng*, LIU Yu-nan, WANG Yu-qi, CAI Yan-bo, TAO Yuan-hong, HE Qiang (Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400045, China). *China Environmental Science*, 2026,46(3)：1593~1604

Abstract：Manganese-dependent anaerobic oxidation of methane (Mn-AOM) is a non-canonical methane sink. Here, we synthesize its conceptual origins, environmental occurrence and activity, microorganisms and electron-transfer routes underpinning the process. Mn-AOM has been reported in sulfur-depleted marine sediments, freshwater environments, and constructed wetlands, with niche-dependent differences in rates and community composition. In marine settings, Mn-AOM is mainly associated with ANME-1 and ANME-2 archaea, whereas freshwater Mn-AOM is dominated by ANME-2d lineages, including *Ca. M. manganicus*, *Ca. M. manganireducens, Ca. M. nitroreducens*, and *Ca. M.* sp. BLZ1. Proposed electron-transfer mechanisms involve multi-heme c-type cytochromes, soluble electron shuttles, and syntrophic interactions with partner bacteria, and may further couple to cryptic sulfur cycling or co-utilization of nitrate as an electron acceptor. Collectively, Mn-AOM expands current frameworks of methane biogeochemistry and holds promise for water and wastewater treatment, warranting future efforts in molecular resolution, quantitative ecological assessment, and engineering translation.

Key words：anaerobic oxidation of methane (AOM)；ANME Archaea；electron transfer mechanisms；environmental distribution；reaction rates

自然界中大量 CH_4 通过甲烷厌氧氧化(AOM)被有效消耗[1-2],限制了其向大气的释放,在海洋沉积物中,CH_4 年产量为 85~300Tg CH_4/a,其中 90%以上被 AOM 消耗,占全球 CH_4 总产量的 7%~25%[3].目前,AOM 的电子受体包括 SO_4^{2-}、NO_2^-、NO_3^-、Fe(Ⅲ)和 Mn(Ⅳ)等[4-7].锰依赖的甲烷厌氧氧化(Mn-AOM)在海洋[8]和淡水环境[5]中均被检测到,被认为是重要的甲烷汇.热力学上,Mn-AOM 产生的单位能量更高,在标准条件下其释放的自由能(-494kJ/mol)远高于 SO_4^{2-}依赖型甲烷厌氧氧化(SR-AOM,-16.6kJ/mol)和铁依赖型甲烷厌氧氧化(Fe-AOM,-81.6kJ/mol),显示出强放热特征,这意味着微生物通过 Mn-AOM 可获得更多的能量[8-9].最重要的是,相较于 SO_4^{2-}、NO_3^-、NO_2^-等可溶性电子受体,Mn(IV)矿物往往以难溶的固体形式存在,它们无法进入微生物细胞内部,这是制约 Mn-AOM 活性和效率的关键因素.这也使得 Mn-AOM 在反应效率和电子传递机制上区别于可溶性电子受体[10-13].

近期研究表明,甲烷厌氧氧化菌(ANMEs)在种水平上的不同物种对 Mn 的偏好不同[14-15],这可能是

收稿日期：2025-08-13
基金项目：国家自然科学基金资助项目(52370095);重庆市自然科学基金资助面上项目(CSTB2025NSCQ-GPX0741);重庆市巴渝学者计划项目(YS2024006)
* 责任作者, 副研究员, ccheng@cqu.edu.cn

由于微生物具有针对不同电子受体的专用电子传递链[16].此外,Mn-AOM 被发现具有多种微生物学机制[17-20].从应用角度来看,已有研究报道引入富锰矿物可以显著降低人工湿地的 CH_4 排放[21-26], Mn-AOM 对 CH_4 减排的贡献可以高达 66%[22].然而,尽管 Mn-AOM 的存在及其重要生态功能已被证实,但在海洋环境和淡水环境中反应活性的量化以及微生物学机制等方面仍缺乏系统的研究.这不仅限制了对 Mn-AOM 地球化学角色的全面评估,也阻碍了其在温室气体减排中的潜在应用开发.

本文梳理 Mn-AOM 的研究进展,探讨其在自然中的存在环境、反应活性、功能微生物与电子传递机制.同时,通过分析海底沉积物、淡水湿地与工程反应器在竞争电子受体、传质尺度等方面的差异,界定 Mn-AOM 的效率与受限条件;结合胞外电子传递机制,讨论其对 CH_4 氧化效率的影响;展望 Mn-AOM 在温室气体减排与污染控制等领域的应用前景.

1 Mn-AOM 的环境分布与反应活性

Caldwell 等[27]通过吉布斯自由能计算指出,Mn(Ⅳ)是 AOM 的潜在电子受体.2009 年,Beal 等[8]证明海底冷泉沉积物的微生物能以水钠锰矿为电子受体氧化 CH_4,表明 Mn-AOM 过程可能广泛存在于自然界中,并提出如下的反应化学式,最近的研究也证实了化学计量上接近 4:1[25,27].

$$CH_4 + 4MnO_2 + 7H^+ \rightarrow HCO_3^- + 4Mn^{2+} + 5H_2O \quad (1)$$

针对 Mn-AOM 的反应速率或者其对 CH_4 削减贡献的研究,可以分为自然环境和富集培养两类:自然环境类是基于沉积物等环境样本,通过地球化学方法推算或模拟原位条件的短期体外孵育测定反应活性;富集培养类则是利用 Mn(Ⅳ)作为电子受体对环境样品进行了较长时间的富集培养(主要是反应器培养和锰矿物人工湿地).前者可以很好地反映 Mn-AOM 在自然环境中的环境分布及其原位速率,适用于评估 Mn-AOM 在全球 CH_4 循环中的实际通量(如冷泉、湿地的碳汇功能).而后者适用于机制解析,并可以反映 Mn-AOM 的速率上限揭示其应用潜力,为湿地改造等 CH_4 减排技术的工程应用提供理论依据.

1.1 Mn-AOM 在自然环境中的原位活性

1.1.1 海洋环境中的原位活性

在海洋环境中,SO_4^{2-}竞争是 Mn-AOM 活性的主要限制因素.SO_4^{2-}浓度在沉积物上覆海水可达 28mmol/L[28], Mn(Ⅳ)主要以细粒、高反应性的水钠锰矿、δ-MnO_2 存在于锰结核中[29].相对较低的浓度及传质受限使 Mn-AOM 在竞争中处于劣势地位.尽管 Mn(Ⅳ)浓度较低,但其快速、高频的氧化还原循环特性仍支持 Mn-AOM 的持续反应[30].此外,锰结核的孔隙结构和形态也影响着 Mn-AOM 的活性.

因此,海洋环境中 Mn-AOM 集中于 SO_4^{2-}浓度较低、CH_4 渗漏且含有 Mn 的沉积物区域,具体包括硫酸盐-甲烷转换带下方的 SO_4^{2-}耗尽层[31]、冷泉区[32-33]、沉积物覆盖型热液区的边缘地带[34-35]、陆缘带[36-37].通过地球化学分析,硫酸盐-甲烷界面以下孔隙水剖面出现 Mn^{2+}浓度峰值、$\delta^{13}C$-CH^-值正偏、DIC 升高且 $\delta^{13}C$-DIC 负偏,自生碳酸盐兼具高 Mn^{2+}含量与极负 $\delta^{13}C$ 值,或锰微结核的异常成分和生长速度等证据支持 Mn-AOM 的发生[9].例如,Zhang 等[38]发现南海海马冷泉富锰沉积物中自生锰微结核矿物的生长速率较高,达数千 mm/Ma,支持该区域 Mn-AOM 反应活跃.

表 1 列出了 Mn-AOM 在自然环境中的原位反应速率和 CH_4 削减贡献.Xu 等[31]对南海北部陆架 SO_4^{2-}还原沉积物展开研究,在添加水钠锰矿的情况下,AOM 速率相较于未添加的对照组有所提升,且当同时添加钼酸盐(SO_4^{2-}还原抑制剂),AOM 速率仍能达到与对照组相当的水平,显示出 Mn-AOM 反应活性.在定量分析上,Xiao 等[33]通过对南海北部陆坡海马冷泉沉积物进行地球化学、多组学和数值建模研究提供了原位证据,Mn-AOM 的速率为 0.32μmol/(cm^2·a),占该区域总 CH_4 去除量的 1.5%.

总之,海洋环境中 Mn-AOM 是 SR-AOM 之后的补充机制,属于次级 CH_4 氧化途径.

1.1.2 淡水环境中的原位活性

淡水环境中 SO_4^{2-}浓度较低,Fe(Ⅲ)和 NO_3^-的竞争是 Mn-AOM 活性的主要限制因素.此外,变化频繁的水文条件也可能引入 O_2 与物理扰动而抑制 Mn-AOM.相较于海洋沉积物,Mn-AOM 在淡水沉积物中的速率与相对贡献可能更高(表 1).例如,Sturm 等[39]通过 ^{14}C 标记甲烷示踪实验,在印度尼西亚含铁湖 Matano 的缺氧水域检测到 Mn-AOM,其对 CH_4 氧化的贡献比例随深度变

化,介于 0.008%~5.6%.Su 等[40]以三峡库区消落带土壤为研究对象,通过 ^{13}C 标记的批次实验,在原位 Mn 浓度下测得 Mn−AOM 的反应速率为 3.91nmol $^{13}CO_2$/(g 土壤·d),且速率随 MnO_2 浓度升高而增加,在 20 倍原位浓度下高达 12.69nmol $^{13}CO_2$/(g 土壤·d).Su 等[41]在瑞士南部 Cadagno 湖的缺氧沉积物中,通过 ^{14}C 标记甲烷示踪技术和 ^{13}C 标记甲烷的培养实验发现,添加 MnO_2 可显著增强 AOM.

表 1　Mn−AOM 在自然环境中的原位反应速率和甲烷削减贡献

Table 1　In situ reaction rate and methane reduction contribution of Mn−AOM in natural environments

生态系统类型	采样地点	样本类型	调查方法	实验周期	Mn−AOM 反应速率	甲烷削减贡献	微生物
海洋	中国南海海马冷泉[33]	沉积物岩心	地球化学分析	N.A.	0.88nmol/(cm^2·d)	1.50%	ANME−2c,硫酸盐还原菌: ETH−SRB1
	中国南海神狐海域[31]	海洋沉积物	地球化学分析	8d	15cm 深度,10mmol/L Mn 氧化物 添加前:49nmol/(cm^3·d) 添加后:100~150nmol/(cm^3·d)	N.A.	ANME−2a/b, 甲基营养型产甲烷菌: *Methanococcoides*
淡水	中国重庆龙河[40]	河岸土壤	体外孵育	15d	原位:3.91nmol $^{13}CO_2$/(g 土壤·d) 过量:12.69nmol $^{13}CO_2$/(g 土壤·d)	N.A.	*Ca. M. manganireducens*, *Ca. M. manganicus*
	瑞士 Cadagno 湖[41]	湖泊沉积物	地球化学分析, 体外孵育	96d	介入隐硫循环加速 AOM	N.A.	*Ca. Methanoperedens*, 硫酸盐还原菌: Desulfobulbaceae
	印尼 Matano 湖[39]	湖泊沉积物	地球化学分析	N.A.	N.A.	0.008%~5.6%	N.A.

注:N.A(not available)指无相关数据.

1.2　Mn−AOM 的富集培养活性

在以 Mn(Ⅳ)为唯一电子受体且其投加量充足、反应活性高,并维持适宜运行环境(严格缺氧、近中性 pH 值、中温、长 HRT)的条件下,长期运行的反应器能够富集 Mn−AOM 功能微生物并发掘 Mn−AOM 潜在速率.富锰人工湿地可视为其工程化的类反应器场景[42].

反应器富集培养的样本来源包括海洋沉积物、淡水沉积物、农田及人工湿地等(表 2).Beal 等[8]使用水钠锰矿对海洋沉积物进行 10 个月的富集培养,发现 Mn−AOM 速率为 14μmol/(a·cm^3 沉积物).Ettwig 等[5]使用 NO_3^-富集培养接种物发现在以水钠锰矿为唯一电子受体时的反应速率为 21nmol CO_2/(mg 蛋白·h).最新的研究发现了 N−DAMO 古菌(以 *Ca. Methanoperedens nitroreducens* 为主)体系在水钠锰矿或纳米 MnO_2 存在时,可分别将 35.2%和 41.3%的 NO_3^-转化为 NH_4^+,同时 CH_4 消耗速率增加[17].

值得一提的是,在富锰基质的人工湿地中, Mn−AOM 也对 CH_4 通量产生了显著的影响.Liu 等[22]运行了 880 天的锰矿湿地的 Mn−AOM 速率为(1.85±0.22)mmol/(d·g VSS).Liu 等[19]的另一项研究中,以填充天然锰矿的人工湿地沉积物为接种物,在 SBR 反应器中,以 δ−MnO_2 为唯一电子受体,经过约 820d 富集培养,CH_4 消耗速率为 0.6pmol/(d·cell). Zhang 等[23]通过构建以锰矿为电极材料的人工湿地−微生物燃料电池,发现较活性炭对照组 Mn−AOM 能将 CH_4 排放量减少 52.39%.

Mn−AOM 反应速率(表 1 和表 2)显示,当前研究中采用的计量单位存在显著差异,包括基于沉积物体积(nmol/(cm^3·d))、土壤干重(nmol/(g·d))、蛋白含量(nmol/(mg 蛋白·d))、细胞计数(pmol/(cell·d))及挥发性悬浮固体(mmol/(g VSS·d))等.在环境原位研究中,基于体积或面积的速率更能代表其对生态系统尺度上 CH_4 通量的实际影响;在富集培养体系中,基于蛋白或细胞数的速率则更能反映微生物本身的代谢潜能.这种单位上的不一致源于环境基质、实验设计和分析方法的多样性,但也为比较 Mn−AOM 的活性带来挑战.

本文尝试对部分数据进行初步归一化处理.然而,沉积物性质在不同样本中差异显著,这种转换存在较大不确定性.因此,建议在未来研究中同时报告基于体积(或面积)和微生物生物量(如蛋白含量)的速率,并尽可能提供样本的基本理化性质(如孔隙度、密度、含水率、蛋白含量等),以便于进行更有效的跨研究比较和模型整合.此外,通过 $^{13}CH_4$ 标记

示踪实验获得的 $^{13}CO_2$ 产率是目前最为直接和可靠 的 Mn-AOM 活性度量指标.

表 2 Mn-AOM 在富集培养条件下的反应速率

Table 2 Reaction rates of Mn-AOM in enrichment cultures

样本类型	样本来源	富集反应器	富集培养时间	Mn-AOM 反应速率	功能微生物
海洋沉积物[8]	美国 Eel River Basin	密封培养瓶	10m	38nmol $^{13}CO_2$/(cm^3_{sed}·d)	ANME-1,ANME-3
河流沉积物[5]	荷兰 Twentekanaal 运河	CSTR	2a	504nmol $^{13}CO_2$/(mg 蛋白·d)	*Ca. M. nitroreducens, Methylomirabilis oxyfera*
淡水沉积物[15]	*Ca. M. ferrireducens* 优势培养物	CSTR	480d	44.5μmol/(L·d)	*Ca. M. manganicus, Ca. M. manganireducens*
混合污泥[18]	*Ca. M. manganicus* 优势培养物	CSTR	N.A.	115.6μmol CH_4/(L·d)	*Ca. M. manganicus*
混合污泥[17]	接种农田沉积物、造纸厂和废水处理厂污泥的母反应器	CSTR	68d	水钠锰矿、纳米 MnO_2 使 N-DAMO 转变为 DNRA	*Ca. M. nitroreducens*
湿地基质[19]	添加天然锰矿石的人工湿地	SBR	820d	0.6pmol CH_4/(d·cell)	*Ca. M.* BLZ1, *L. pratensis*
湿地基质[22]	中试人工湿地	人工湿地	880d	1.85 ± 0.22mmol/(d·g VSS) 33μmol/(d·g dry sludge)	ANME-2d, 金属异化还原菌:*Deferrisoma*
湿地基质[23]	人工湿地-微生物燃料电池	人工湿地	100d	较对照组甲烷减排 52.39%	甲烷功能微生物: *Methanothrix soehngenii, Methanoregula* sp.

注:N.A(not available)指无相关数据.

2 介导 Mn-AOM 的微生物

Mn-AOM 主要由古菌介导.虽然闵航等[43]报道了细菌 AMOB3 在适量 Mn(Ⅳ)存在条件下促进了 AOM,但细菌能否介导 CH_4 氧化耦合 Mn(Ⅳ)还原过程仍缺乏直接证据.为了明确介导 Mn-AOM 的微生物,这里概述了已知参与 Mn-AOM 的古菌,包括已培养(富集)和未培养(元基因组鉴定)的微生物,并根据其对共生伙伴的依赖性进行分类——独立还原金属氧化物,或与执行还原作用的细菌合作[33](表 3).

表 3 介导 Mn-AOM 的潜在功能微生物及其相对丰度

Table 3 Potential functional microorganisms mediating Mn-AOM and their relative abundance

生态系统	富集培养	采样点/反应器	菌群来源	潜在功能微生物	相对丰度	协作微生物	相对丰度
海水	否	原位压力模拟反应器[31]	海洋沉积物岩芯	ANME-2a,ANME-2b	0.1%~2.5% (古菌)	N.A.	N.A.
	否	中国南海 海马冷泉[33]	甲烷渗漏沉积物	ANME-2c	N.A.	硫酸盐还原菌: ETH-SRB1, 候选细菌门: Zixibacteria	7%~26% (细菌)
	是	密封培养瓶[8]	甲烷渗漏沉积物	ANME-1,ANME-3	N.A.	金属还原菌: *Bacteroides*, Acidobacteria, Verrucomicrobi	40% (细菌)
	是	实验室反应器[44]	甲烷渗漏沉积物	ANME-2	N.A.	某种细菌(N.A)	N.A.
淡水	否	人工湿地(中试)[22]	未添加任何接种污泥或沉积物	ANME-2d	0.58% (古菌)	金属异化还原菌: *Deferrisoma, Anaeromyxobacter, Geobacter*	11.5%, 8.6%, 4.2%(细菌)
	否	实验室模拟柱[40]	河岸土壤	*Ca. M. nitroreducens*	0.030‰ (总微生物)	铁/锰还原菌: *Anaeromyxobacter, Geobacter*	N.A.
	是	CSTR 反应器[5]	淡水河流沉积物	*Ca. M. nitroreducens*	40~50% (总微生物)	N.A.	N.A.
	是	CSTR 反应器[17]	农田沟渠沉积物+污水厂污泥	*Ca. M. nitroreducens*	15.3%~22.0% (古菌)	N.A.	N.A.

续表 3

生态系统	富集培养	采样点/反应器	菌群来源	潜在功能微生物	相对丰度	协作微生物	相对丰度
	是	实验室厌氧罐[18]	Mn-AOM 古菌 *Ca. M.manganicus* '占优势的培养物[15]	*Ca. M. manganicus*	N.A.	N.A.	N.A.
	是	CSTR 反应器[20]	Fe−AOM 古菌 *Ca.M.ferrireducens* 占优势的培养物[45]	*Ca. M. manganicus, Ca. M.manganireducens*	47.7%,23.6% (总微生物)	N.A.	N.A.
	是	SBR 反应器[19]	锰矿石人工湿地污泥	*Ca. M. sp.* BLZ1	96.3%/6.6% (古菌/总微生物)	胞外电子传递菌: *L. pratensis*	1.71% (总微生物)
	是	SBR 反应器[22]	运行 880 天的中试人工湿地基质	ANME−2d	92.7% (古菌)	N.A.	N.A.

注:N.A(not available)指无相关数据.

2.1　独立完成 Mn−AOM 的古菌

截至目前共富集了 3 种可以独立完成 Mn−AOM 的微生物,它们主要来源于淡水环境,分别是 *Candidatus Methanoperedens manganicus*(*Ca. M. manganicus*), *Candidatus Methanoperedens manganireducens*(*Ca. M. manganireducens*), *Candidatus Methanoperedens nitroreducens* (*Ca. M. nitroreducens*)[5].它们均属于 Methanoperedenaceae 科(原称 ANME−2d). Methanoperedenaceae 科具备显著的代谢灵活性,其通过水平基因转移获得了大量与胞外电子传递(EET)相关的基因,特别是多血红素 c 型细胞色素(MHCs)[20].

Ca. M. manganicus 和 *Ca. M. manganireducens* 由 Leu 等[15]利用 *Ca. M. ferrireducens* 优势培养物,以水钠锰矿为主导电子受体培养 480d 富集,并提出通过多种多血红素 c 型细胞色素(MHCs)将电子直接转移至 Mn(IV)矿物的胞外电子传递机制[15]. Methanosarcinales 目古菌(与 *Ca. M. nitroreducens* 相似度 95%)由 Ettwig 等[5]在富含 NO_3^-/NO_2^-的淡水沉积物中获得,在随后以 Mn(IV)为唯一电子受体的培养中,同样表现出独立介导 Mn−AOM 的能力.最新的研究发现,在 Mn(IV)与 NO_3^-共存的条件下,*Ca. M. nitroreducens* 还可引发耦合 Mn(IV)还原的 NO_3^-异化还原为铵过程(DNRA),该过程虽与典型 Mn−AOM 略有不同,但亦体现了其对多重电子受体的适应能力[17].

此外,海水环境中也有可能独立介导 Mn−AOM 的 ANME 类群.对海马冷泉的宏基因组装结果显示[33],ANME−2c 可能具备介导 Mn−AOM 的潜力. House 等[44]通过荧光原位杂交观察到,在鳗鱼河流域 CH_4渗漏沉积物的锰富集培养中存在不与细菌伴生的活性 ANME−2 古菌.

2.2　与细菌协作完成 Mn−AOM 的古菌

Mn−AOM 还可以由古菌和细菌协作完成,与 SR−AOM 类似[33,46].在合作体系中,古菌氧化 CH_4而不直接还原 Mn(IV),而是将还原当量(甲酸,或通过导电纳米线传递的电子)转移给执行金属还原作用的细菌,由后者完成 Mn(IV)还原[33,46].

近年研究进一步揭示 Methanoperedenaceae 科的某些物种可与细菌协作介导 Mn−AOM.Liu 等[19]对人工湿地沉积物培养 820d 富集了 *Candidatus Methanoperedens* sp. BLZ1(*Ca. M.* BLZ1),并发现 *Luteitalea pratensis*(*L. pratensis*)利用导电菌毛与 *Ca. M.* BLZ1 相连,二者合作进行 Mn−AOM.*L. pratensis* 隶属于酸杆菌门(Acidobacteria)第 6 亚群,是一种从温带草地土壤中分离的新代表[47].这项富集培养研究进一步证实了 Methanoperedenaceae 的功能多样.同时,Methanoperedenaceae 科或许还存在未曾验明的合作介导 Mn−AOM 的机制.Liu 等[22]的另一项锰矿物人工湿地研究同时检测到高比例的异化金属还原菌(*Deferrisoma*、*Geobacter*)和 ANME−2d 谱系古菌,它们可能合作介导了 Mn−AOM[48].

Methanoperedenaceae 以外的其他 ANMEs 古菌也可能与细菌合作介导 Mn−AOM.然而,尚未通过富集培养鉴定至具体菌种.ANME−1 和 ANME− 3 被推测与细菌(如拟杆菌门 Bacteriodes、酸杆菌门 Acidobacteria、疣微菌门 Verrucomicrobia)合作进行 Mn−AOM[8]. House 等[44]利用荧光原位杂交结合二次离子质谱法,将海洋沉积物中的 ANME− 2 古菌或其和相关细菌的混合聚集体鉴定为介导 Mn−AOM 的活性微生物.Xu 等[31]通过整合南海北部沉积物的地球化学证据、古菌群落分析和体外孵育,表明 ANME−2a、b 古菌可能是介导 Mn− AOM 的微生物,但该研究未对是否存在协作微生物进行报道.Xiao

等[33]确定了海马冷泉中对 Mn-AOM 具有代谢活性的 ANME-2c 古菌,指出 ETH-SRB1(海底常见的 SEEP-SRB1 型 SO_4^{2-}还原菌)和 Zixibacteria(较新的细菌候选门)[50]可能补充电子传递过程.

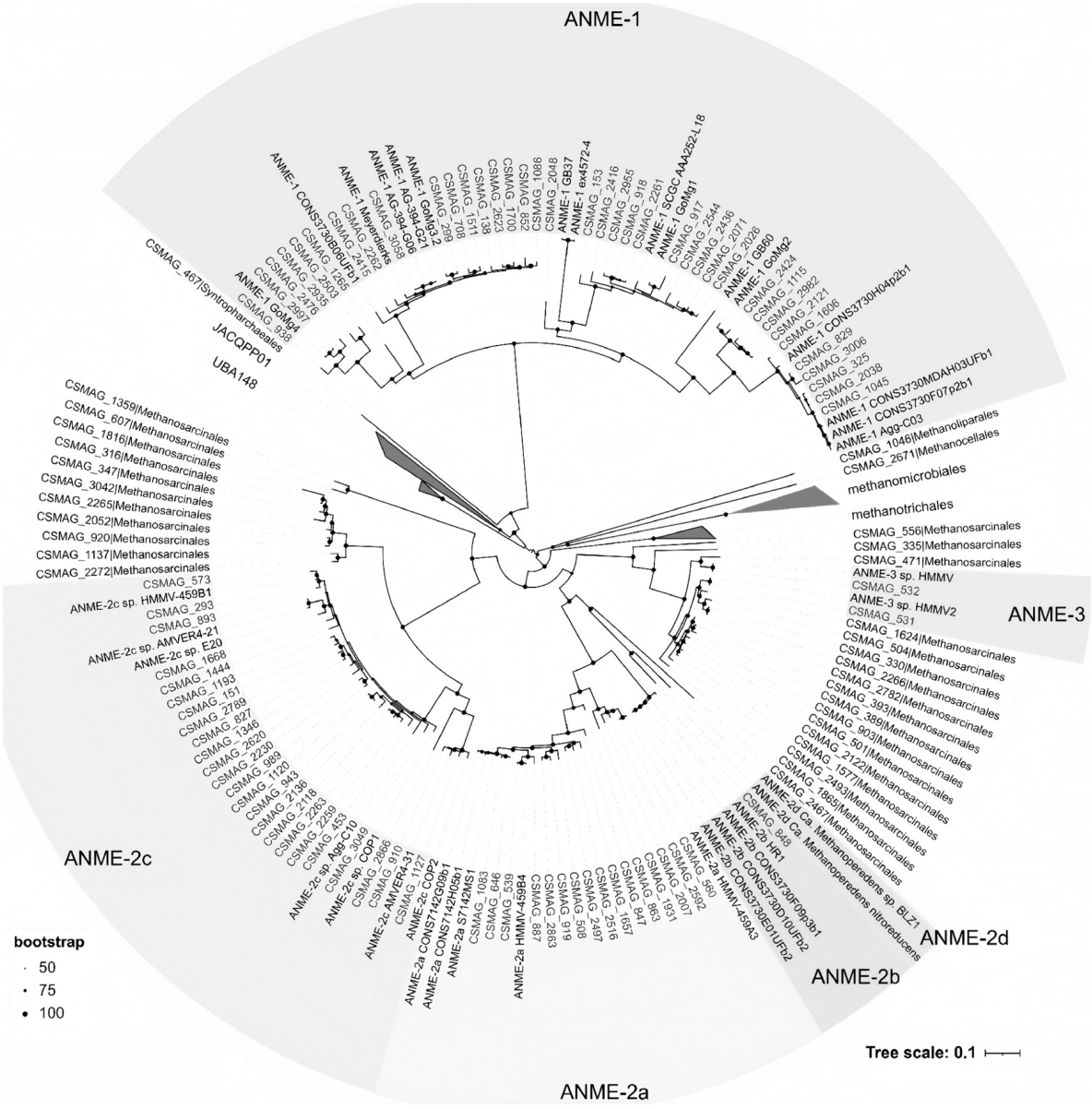


图 1 ANME 基因组及其相关古菌的系统发育树

Fig.1 Phylogenetic tree of ANME genomes and related archaea

采用最大似然法构建,图引用自 Han 等[49]

此外,在一些富含金属、缺乏 SO_4^{2-}的沉积物中仍有显著的 AOM 和 Mn(Ⅱ)生成,这些研究通过地球化学证据支持潜在的 Mn-AOM,区域内主导的 ANMEs 可能为潜在执行者.例如,Wankel 等[51]报道 ANME-1 和 ANME-2 古菌在东太平洋海隆富集,并推测一些未归属的 β-Proteobacteria 和 γ-Proteobacteria 与金属代谢相关.Xu 等[34]报道了冲绳海槽冷泉沉积物金属活跃带的主要微生物为 ANME-2a 和 ANME-2c 古菌,并指出 Geobacteraceae 和 Desulfuromonadales 等潜在金属还原菌可能与其协作.ANME-3 与其他细菌合作介导 Mn-AOM 的报道相对于 ANME-1、ANME-2 较少,仅在鳗鱼河流域海洋沉积物的水钠锰矿体外孵育中观察到 ANME-3 的丰度提高[8].这可能是因为 ANME-3 较 ANME-1、ANME-2 在系统发育距离上与产甲烷菌更近[52],ANME 主要类群的系统发育树如图 1 所示.

在中国长白山天池湖沉积物的体外孵育实验中,Su 等[41]发现 ANME-2a 在锰促进的 AOM 过程中显著富集,并可能与 Desulfobulbaceae 等 SRB 形成共生关系.结果表明,Mn(Ⅳ)还原主要机制是通过介入隐硫循环再生 SO_4^{2-},从而支持 SR-AOM,而非锰直接作为电子受体.

3　Mn-AOM 的反应机理

3.1　电子的产生

ANME 各类群均被认为通过逆产甲烷途径进行 AOM,这基于 *mcrA* 基因及其参与编码的甲基辅酶 M 还原酶(MCR)在基因组、转录和酶学水平上的证据[52-54].在 Mn-AOM 富集体系中,也证明了逆产甲烷途径是核心的 CH_4 氧化途径,这从 MCR 及其相关酶的基因表达中得以体现[15,19].总之,逆产甲烷途径是在 ANMEs 古菌中具有广泛保守性的代谢机制.

在逆产甲烷途径中,CH_4 首先在 MCR 催化下与二硫化辅酶(CoM-S-S-CoB)反应生成甲基辅酶 M(CH_3-S-CoM)和辅酶 B(HS-CoB),随后甲基基团从 CH_3-S-CoM 转移至四氢甲烷蝶呤(H_4MPT)形成 CH_3-H_4MPT,经过脱氢和氧化反应依次转化为次甲基-H_3MPT_4、亚甲基-H_4MPT、甲酰基-H_4MPT,并进一步生成甲酰基甲烷呋喃(CHO-MFR),最终经 C_1 代谢途径氧化为 CO_2.整个过程中释放的电子通过辅酶体系(如 $F_{420}/F_{420}H_2$)和呼吸链复合体(Fpo、Hdr 等)及 MHCs 传递给外源电子受体,并耦合质子梯度建立以驱动 ATP 合成,总反应共释放 8 个电子[55-56].

3.2　电子传递机制

Mn-AOM 的核心在于将 CH_4 氧化产生的电子传递至外部的 Mn(IV)矿物上.研究表明,这一过程主要通过多种细胞外电子传递(EET)机制实现.这里介绍了已有的潜在 EET 途径(图 2).

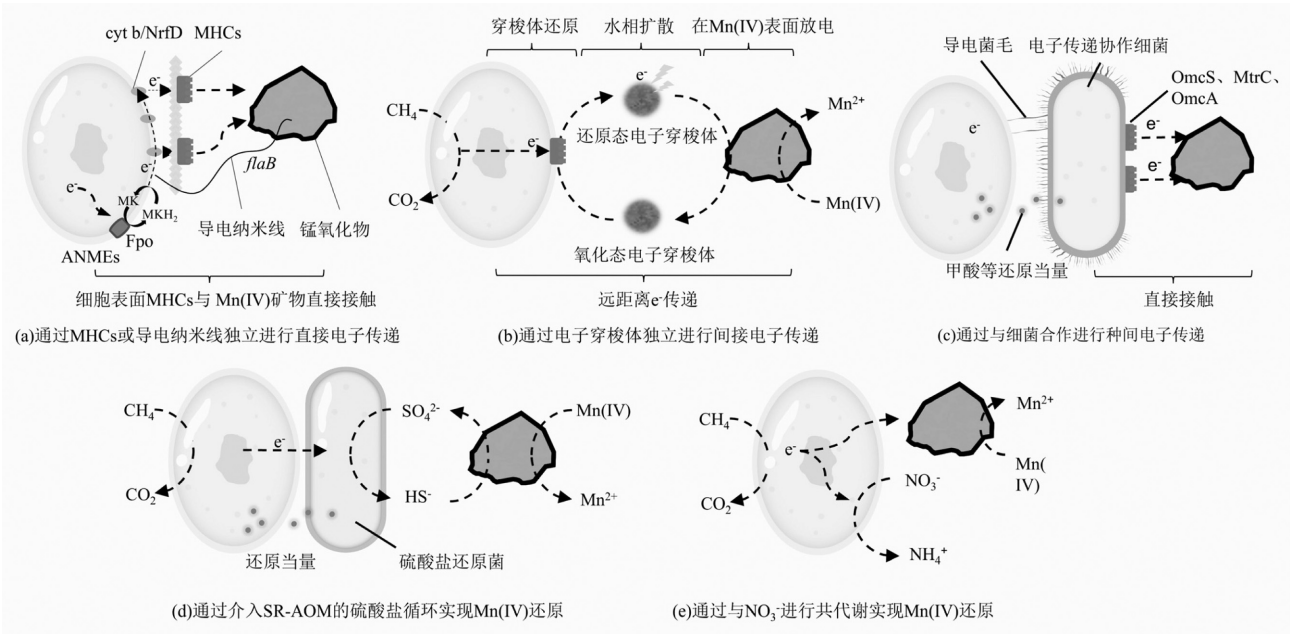


图 2　Mn-AOM 的 5 种电子传递机制

Fig.2　Five kinds of Mn-AOM electron transfer mechanisms

3.2.1　通过多血红素 c 型细胞色素或导电纳米线进行直接电子传递　在 Mn-AOM 中,MHCs 发挥着与 Mn(Ⅳ)矿物接触并传递电子的作用,针对 Methanoperedens 宏基因组组装研究支持这一观点[57-58].此外,Leu 等[15]发现 *Ca. M. manganicus* 和 *Ca. M. manganireducens* 基因组中存在大量编码 MHCs 及膜结合甲基萘醌:细胞色素 c 氧化还原酶复合体基因,并在 Mn-AOM 培养条件下观察到这些基因的高表达,并提出电子通过醌池、膜复合体、MHCs 及 MHC/S-layer 融合蛋白等跨膜和跨胞外层逐步传递至 Mn(Ⅳ)矿物的机制(图 2(a)).

在胞内,CH_4 氧化产生的电子被转移至膜内甲醌池,随后在膜结合的甲基萘醌:细胞色素 c 氧化还原酶复合体作用下,从醌池转移到膜外 MHCs.其中

部分 MHCs 通过自身 S-layer 结构域定位或结合在 S-layer 上形成 MHC/S-layer 融合蛋白,它们帮助电子跨越 S-layer,另一方面自身内部包含大量血红素结合位点,这些位点抓住血红素辅基,血红素辅基则直接负责携带并转移电子,通过直接接触 Mn(IV)氧化物,实现电子传递过程.*Ca. M. manganicus* 还可能利用导电纳米线将电子直接转移(DET)至 Mn(IV)矿物,Mn-AOM 过程中 *flaB* 基因的高表达支持了这一机制[15].

速率随细胞与 Mn(Ⅳ)氧化物接触的比表面积增加而提高;当 Mn(Ⅳ)氧化物表面被有机质或胞外聚合物(EPS)钝化或孔隙连通性差、传质距离长时,Mn-AOM 活性会受到限制.

3.2.2 通过电子穿梭体进行电子传递 电子穿梭体(ES)是另一种重要的电子转移方式.外源性电子穿梭体指添加到体系中或天然存在的可溶性有机分子,如萘醌衍生物(AQDS、AQS)、腐殖酸(HA)等,这些分子在氧化态时作为电子受体被 ANME 古菌还原,形成还原态的穿梭体;随后,穿梭体在扩散后将电子释放给 Mn(Ⅳ)矿物而恢复氧化态,完成循环(图 2(b)).此过程不依赖微生物直接接触金属,而是通过可溶分子长距离传递电子.

Xie 等[18]研究发现,HA 加入 *Ca. M. manganicus* 占优势的 Mn-AOM 体系后,仅作为 ES 而未作为电子受体,使 Mn-AOM 速率翻倍.同时,这表明了 HA 与 Mn(Ⅳ)作为共存电子受体时,Mn(Ⅳ)会被优先利用.此外,He 等[59]研究 Fe-AOM 时发现,加入 AQDS、AQS、HA 或黄素能使 AOM 促进铁还原速率提升数倍.尽管体系不同,但这些 ESs 可能作为 Mn-AOM 的电子穿梭体,可以作为未来的研究方向.

总之,ES 使 Mn-AOM 古菌能跨越更大空间范围进行电子传递,并显著提高 Mn-AOM 的效率[18].沉积物与湿地水体中的腐殖质含有醌等可逆氧化还原基团,部分微生物亦可分泌核黄素等电子穿梭体,ANME 利用这些穿梭体实现与 Mn 矿物的远距离电子传递.ES 存在最优浓度区间,自然环境中 ES 含量较低,通常低于 100μmol/L[60].通过适量外加 ES 可以强化这一过程,其效果还受到 ES 吸附-解吸性能、光/氧化降解情况与扩散距离共同控制.过强吸附或快速失活不利于 ESs 在 Mn 与微生物间的迁移以及自身的氧化还原循环.

3.2.3 与细菌协作进行电子传递 Mn-AOM 可以由 ANMEs 古菌与细菌合作完成,在这种情况下,机制假设 ANME 古菌不直接与 Mn(Ⅳ)矿物接触,而是先将电子通过导电结构或可溶性中间化合物(如氢、甲酸等)传递给合作细菌,再由细菌完成 Mn(Ⅳ)的还原(图 2(c)).例如,Liu 等[19]提出了 *Ca. M. BLZ1* 与 *L. pratensis* 协同完成了 Mn-AOM 的电子传递模型 *Ca. M.* BLZ1 自身缺乏将电子导出细胞的关键结构,其基因组不编码可穿透细胞表面 S-层的跨膜导电蛋白外,它也没有编码导电鞭毛的基因[19],而 *L. pratensis* 则发挥了其缺失的作用,*L. pratensis* 拥有参与 EET 和金属还原的基因,包括 MHCs 等,这些 MHCs 蛋白含有特定的氨基酸序列,可以与 Mn(IV)矿物表面结合,进行电子传递.

ANMEs 还可能与金属还原菌或其他的细菌合作完成 Mn-AOM,此时古菌与细菌之间的电子传递可能通过传递甲酸完成.如 3.2 节,ANME-1、ANME-3 与 Acidobacteria 等, ANME-2c、ANME-2c 与 Desulfuromonadales 、 Geobacteraceae 等 , ANME-2c 与 ETH-SRB1、Zixibacteria,可能合作进行 Mn-AOM.但对于上述古菌,还缺乏富集培养实验证据.目前广泛讨论的途径是:ANME 古菌将 CH_4 部分氧化产生 H_2 或 $HCOO^-$,然后金属还原菌利用 H_2、$HCOO^-$ 将 Mn(IV)还原,完成电子传递循环[46,61].这种理论一方面由 SR-AOM 的研究推广而来[46],.另一方面,*Geobacter* 属等细菌能氧化氢或甲酸还原金属氧化物,已知 *Geobacter*、*Shewanella* 等通过 MHCs 介导细胞外电子传递进行异化金属还原[48,62,63].

在 Mn-AOM 古菌与细菌的合作中,其效率与聚集体密度和 MHCs 表达量呈正相关;氢化酶/甲酸脱氢酶是否相关则取决于是否存在 H_2/甲酸协作通路,目前证据尚不充分.此外,淡水环境中较强水力剪切易打散或稀释聚集体,减少细胞与矿物及细胞间的接触,从而降低反应效率.

3.2.4 与其他电子受体的 AOM 过程的耦合 当 Mn(Ⅳ)与 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 共存时,Mn(Ⅳ)的还原还可以与它们的 AOM 过程耦合,此时 Mn(Ⅳ)不再作为唯一电子受体或不作为直接电子受体,因此在反应机制上区别于前面 3 种电子传递机制,反应式也是同样需要调整的.

(1)通过介入隐硫循环间接支持 SO_4^{2-} 依赖的

AOM 实现 Mn(Ⅳ)还原　该机制指 Mn(IV)氧化物通过氧化还原反应将还原硫化物转化为 SO_4^{2-},从而间接支持 SR-AOM,这一过程被称为隐硫循环[64](图 2(d)).在淡水湖泊等低 SO_4^{2-}环境中,Su 等[41]通过在含 SO_4^{2-}、MnO_2 添加的湖泊沉积物实验,结合同位素示踪和基因分析,发现 CH_4 氧化速率与 MnO_2 存在正相关.结果显示 MnO_2 促进沉积物中硫化物氧化为 SO_4^{2-},维持 SO_4^{2-}还原型 AOM 活性,而 AOM 过程依旧由 *Ca. Methanoperedens* 与 SO_4^{2-}还原菌协同完成,Desulfobulbaceae 和 *Ca. Methanoperedens* 的高丰度在空间上耦合支持了这一点.研究未发现 MnO_2 直接作为 AOM 电子受体的证据,而是通过促进硫循环增强 AOM.

(2)Mn 与 NO_3^-共存时,N-DAMO 反应路径转变为 DNRA　在以 NO_3^-为主要电子受体、锰氧化物介入的 AOM 体系中,Wang 等[17]发现 Mn(IV)氧化物不仅促进 N-DAMO 古菌 CH_4 氧化活性,还改变了其 NO_3^-还原途径(图 2(e)).通过连续流搅拌反应器培养富含 *Ca. M. nitroreducens* 的 N-DAMO 群落,在添加水钠锰矿或纳米 MnO_2 的条件下,观察到 NO_3^-被大量转化为 NH_4^+,且 *nrfA*、*nrfH*、*hao* 等基因高表达,表明古菌通过异化 NO_3^-还原为铵途径完成 NO_3^-还原,并伴随 Mn(IV)被还原为 Mn(II).实验同时检测到 N-DAMO 细胞 MHCs 表达上升,支撑其直接参与胞外电子转移的假设.

综上所述,Mn 不仅是 AOM 潜在的电子受体,也可通过与氮、硫循环的交互,在自然环境中复杂调控 CH_4 氧化过程.较低的 SO_4^{2-}浓度下,SO_4^{2-}还原速率与 SR-AOM 脱耦,此时会发生 Mn(Ⅳ)介入隐硫循环驱动的 SR-AOM,提高 CH_4 氧化效率[65].在 NO_3^-和锰共存体系中,N-DAMO 古菌可通过胞外电子转移实现 CH_4 氧化,同时耦合 DNRA 与 Mn(Ⅳ)还原过程.这种机制进一步提高了 Mn(IV)还原耦合的 CH_4 氧化通量.NO_3^-过量或 Mn(IV)暴露不足可能限制该过程.

4　结论与展望

Mn-AOM 研究在理论与实证层面均取得显著进展,已逐步确认为 CH_4 生物地球化学循环中独立的重要途径.原位环境调查与体外孵育实验共同证实,在海洋沉积物、淡水沉积物、构造湖库沉积物以及人工湿地等多类环境中,Mn(IV)可作为电子受体与 AOM 耦合.在反应效率方面,数据显示 Mn-AOM 原位活性不及 SR-AOM、Fe-AOM,这可能与自然环境中 Mn(Ⅳ)浓度较低及传质受限有关.然而,Mn 快速的氧化还原循环特性、Mn-AOM 较高的能量释放以及多种电子传递途径,为其在低浓度条件下仍维持活性提供了支持.

在微生物层面,多个研究相继确认 Methanoperedenaceae 科是 Mn-AOM 的核心驱动者,其中 *Ca. M. manganicus* 与 *Ca. M. manganireducens* 具备独立还原 Mn(IV)能力.*Ca. M. nitroreducens* 也可以以 Mn(IV)作为电子受体.此外 *Ca. M.* BLZ1 可以与细菌协作介导 Mn-AOM.

在电子传递路径方面,目前 Mn-AOM 已提出五种主要机制:① ANMEs 古菌通过 MHCs 或导电纳米线将电子直接传递至锰矿物;②通过电子穿梭体独立进行远距离的电子传递;③与执行金属还原作用的细菌合作;此外,还有研究提出④Mn(Ⅳ)可以介入 SR-AOM 的 SO_4^{2-}循环;或⑤在与 NO_3^-共存的条件下发生共还原反应,这些拓展性机制有待进一步研究.

现阶段的主要瓶颈在于跨研究可比性不足和机制证据力度有限.在以下方面有待进一步的研究:(1)未来应开发 Mn-AOM 活性的检测方法和速率归一化方法,建议统一化学对象为 $^{13}CO_2$ 当量,或提供必要的源数据便于速率的归一化;(2)当前对 Mn-AOM 代谢途径的分析多基于宏基因组 binning 及基因潜能预测,其关键酶(如烷烃氧化酶与 Mn(IV)还原酶)的催化机制、电子传递与调控多属推测.未来可整合宏转录组、宏蛋白组与宏代谢组学,在活性体系中直接鉴定活跃基因与蛋白,以验证或修正现有代谢模型.此外,鉴于古菌-细菌聚集体的关键作用,可结合单细胞基因组学精准解析胞间代谢互作,并利用原位荧光杂交-二次离子质谱(FISH-SIMS)技术在单细胞水平追踪 ^{13}C-CH_4 同化,为 Mn-AOM 功能提供原位实证.同时 *Ca. M. manganicus* 和 *Ca. M. manganireducens* 对 Mn 的代谢差异性也有待进一步研究;(3)在复杂体系中,Mn 与其他电子受体的竞争关系及其对 CH_4 氧化的相对贡献,仍有待量化研究,例如 Mn(Ⅳ)对 SR-AOM 的促进作用.同时,锰元素的生物地球化学循环效率至关重要,包括其再生速率、赋存形态以及与功能微生物的接触效率,

这些都直接决定 Mn-AOM 的持续性能.未来需重点关注锰氧化物的活性维持、Mn(II)的迁移与再氧化策略,从而优化电子传递路径并强化 CH_4 去除.这些工作将加深对 Mn-AOM 机制及生态效应的理解,并有望将这一过程转化为 CH_4 减排与环境治理的新策略.

参考文献:

[1] 李欣悦,卢培利,刘 俊,等.页岩气返排水中的反硝化厌氧甲烷氧化微生物——群落结构与关键影响因子 [J]. 中国环境科学, 2024,44(9):5303-5312.
Li X Y, Lu P L, Liu J, et al. Denitrifying anaerobic methane oxidation microorganisms in shale gas return water: community structure and key influencing factors [J]. China Environmental Science, 2024,44(9):5303-5312.

[2] 秦永丽,孙晓杰,王春莲,等.生物炭填埋场土壤覆盖层的甲烷减排性能和生物特征 [J]. 中国环境科学, 2021,41(1):254-262.
Qin Y L, Sun X J, Wang C L, et al. Methane emission reduction and biological characteristics induced by landfill cover soil amended with biochar [J]. China Environmental Science, 2021,41(1):254-262.

[3] Knittel K, Boetius A. Anaerobic oxidation of methane: progress with an unknown process [J]. Annual Review of Microbiology, 2009,63(1):311-334.

[4] 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.

[5] Ettwig K F, Zhu B, Speth D, et al. Archaea catalyze iron-dependent anaerobic oxidation of methane [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2016,113(45):12792-12796.

[6] Tan X, Lu Y, Nie W B, et al. Evidence for nitrous oxide emissions by nitrite-dependent anaerobic methane oxidizing bacteria [J]. Environmental Science & Technology, 2023,57(44):16862-16872.

[7] 杨玉琦,赵悦文,张秋兰,等.典型抗生素对湿地反硝化甲烷厌氧氧化的影响 [J]. 中国环境科学, 2023,43(2):631-637.
Yang Y Q, Zhao Y W, Zhang Q L, et al. Effects of typical antibiotics on denitrifying anaerobic methane oxidation in wetlands [J]. China Environmental Science, 2023,43(2):631-637.

[8] Beal E J, House C H, Orphan V J. Manganese- and iron-dependent marine methane oxidation [J]. Science, 2009,325(5937):184-187.

[9] Xue Y, Lu H, Li Y, et al. Anaerobic oxidation of methane by manganese oxides in marine sediments: a review [J]. Frontiers in Marine Science, 2025,12:1609892.

[10] 吕 娇,楼菊青,徐 帆.反硝化型甲烷厌氧氧化(DAMO)系统 pH 值耦合模型研究 [J]. 中国环境科学, 2022,42(2):612-619.
Lv J, Lou J Q, Xu F. Study on pH-coupled model of denitrifying anaerobic methane oxidation (DAMO) system [J]. China Environmental Science, 2022,42(2):612-619.

[11] 谭 馨.反硝化厌氧甲烷氧化过程氧化亚氮产生途径与调控策略 [D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2025.
Tan X. Nitrous oxide production pathways and regulation strategies in the denitrifying anaerobic methane oxidation (DAMO) process [D]. Harbin Harbin: Institute of Technology, 2025.

[12] 聂文博.反硝化厌氧甲烷氧化脱氮过程解析及其碳氮硫转化机制 [D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2022.
Nie W B. Analysis of nitrogen removal process and carbon-nitrogen-sulfur transformation mechanisms in denitrifying anaerobic methane oxidation (DAMO) [D]. Harbin Harbin: Institute of Technology, 2022.

[13] Zhang X, Yuan Z, Hu S. Anaerobic oxidation of methane mediated by microbial extracellular respiration [J]. Environmental Microbiology Reports, 2021,13(6):790-804.

[14] Cai C, Leu A O, Xie G J, et al. A methanotrophic archaeon couples anaerobic oxidation of methane to Fe(III) reduction [J]. The ISME Journal, 2018,12(8):1929-1939.

[15] Leu A O, Cai C, McIlroy S J, et al. Anaerobic methane oxidation coupled to manganese reduction by members of the Methanoperedenaceae [J]. The ISME Journal, 2020,14(4):1030-1041.

[16] Glodowska M, Welte C U, Kurth J M. Metabolic potential of anaerobic methane oxidizing archaea for a broad spectrum of electron acceptors [C]//Advances in Microbial Physiology: Vol. 80. Elsevier, 2022:157-201.

[17] Wang X, Tan X, Dang C C, et al. Manganese-mediated dissimilatory nitrate reduction to ammonium of nitrate-dependent anaerobic methane oxidation [J]. Chemical Engineering Journal, 2025,506:159901.

[18] Xie M, Zhang X, Li S, et al. Humic substances as electron acceptor for anaerobic oxidation of methane (AOM) and electron shuttle in Mn (IV)-dependent AOM [J]. Science of The Total Environment, 2024,912:169576.

[19] Liu W, Xu S, Ma H, et al. Anaerobic consortia mediate Mn(IV)-dependent anaerobic oxidation of methane [J]. Chemical Engineering Journal, 2023,468:143478.

[20] Leu A O, McIlroy S J, Ye J, et al. Lateral gene transfer drives metabolic flexibility in the anaerobic methane-oxidizing archaeal family methanoperedenaceae [J]. mBio., 2020,11(3):e01325-20.

[21] Chen D, Fang X, Zhao L, et al. Selective nitrogen removal in constructed wetlands enhanced by MnX-GAC (X=Fe or Zn): Performance, mechanism and removal pathway [J]. Journal of Environmental Management, 2025,387:125890.

[22] Liu W, Xiao H, Ma H, et al. Reduction of methane emissions from manganese-rich constructed wetlands: Role of manganese-dependent anaerobic methane oxidation [J]. Chemical Engineering Journal, 2020,387:123402.

[23] Zhang K, Gan R, Li Y, et al. Effects of anaerobic oxidation of methane (AOM) driven by iron and manganese oxides on methane emissions in constructed wetlands and underlying mechanisms [J]. Chemical Engineering Journal, 2024,495:153539.

[24] Zhang K, Wu X, Chen J, et al. The role and related microbial processes of Mn-dependent anaerobic methane oxidation in reducing methane emissions from constructed wetland-microbial fuel cell [J]. Journal of Environmental Management, 2021,294:112935.

[25] Zhang K, Wu X, Wang W, et al. Anaerobic oxidation of methane (AOM) driven by multiple electron acceptors in constructed wetland

and the related mechanisms of carbon, nitrogen, sulfur cycles [J]. Chemical Engineering Journal, 2022,433:133663.

[26] 马宏璞.锰矿物驱动湿地甲烷消减及甲烷厌氧氧化研究 [D]. 重庆: 重庆大学, 2021.
Ma H P. Study on manganese mineral-driven methane mitigation and anaerobic methane oxidation (AOM) in wetlands [D]. Chongqing: Chongqing University, 2021.

[27] Caldwell S L, Laidler J R, Brewer E A, et al. Anaerobic oxidation of methane: mechanisms, bioenergetics, and the ecology of associated microorganisms [J]. Environmental Science & Technology, 2008,42 (18):6791-6799.

[28] Krause A J, Shields G A, Newton R J, et al. Modelling sulfate concentrations in the global ocean through Phanerozoic time [J]. Journal of the Geological Society, 2024,181(4):jgs2023-184.

[29] Post J E. Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 1999,96(7):3447-3454.

[30] Canfield D E, Thamdrup B, Hansen J W. The anaerobic degradation of organic matter in Danish coastal sediments: Iron reduction, manganese reduction, and sulfate reduction [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1993,57(16):3867-3883.

[31] Xu L, Zhuang G, Montgomery A, et al. Methyl-compounds driven benthic carbon cycling in the sulfate‐reducing sediments of South China Sea [J]. Environmental Microbiology, 2021,23(2):641-651.

[32] Zhang X, Joyce G H, Leu A O, et al. Multi-heme cytochrome-mediated extracellular electron transfer by the anaerobic methanotroph 'Candidatus Methanoperedens nitroreducens' [J]. Nature Communications, 2023,14(1):6118.

[33] Xiao X, Luo M, Zhang C, et al. Metal-driven anaerobic oxidation of methane as an important methane sink in methanic cold seep sediments [J]. Microbiology Spectrum, 2023,11(2):e05337-22.

[34] Xu C, Li Q, Lv T, et al. Dynamic interactions between Fe, Mn, S and C cycles in the Okinawa Trough seep sediments [J]. Global and Planetary Change, 2025,248:104736.

[35] Sun Z, Wu N, Cao H, et al. Hydrothermal metal supplies enhance the benthic methane filter in oceans: An example from the Okinawa Trough [J]. Chemical Geology, 2019,525:190-209.

[36] Xiao X, Zhou Q Z, Fu S Y, et al. Petrographical and geochemical signatures linked to fe/mn reduction in subsurface marine sediments from the hydrate-bearing area, Dongsha, the South China Sea [J]. Minerals, 2019,9(10):624.

[37] Riedinger N, Formolo M J, Lyons T W, et al. An inorganic geochemical argument for coupled anaerobic oxidation of methane and iron reduction in marine sediments [J]. Geobiology, 2014,12(2): 172-181.

[38] Zhang H, Zhou J, Yuan P, et al. Implication from mineralogical and geochemical characteristics of authigenic micronodules in the haima cold seeps for understanding the manganese geochemistry in active seepage [J]. Journal of Geophysical Research: Oceans, 2023,128(3): e2022JC019194.

[39] Sturm A, Fowle D A, Jones C, et al. Rates and pathways of CH_4 oxidation in ferruginous Lake Matano, Indonesia [J]. Geobiology, 2019,17(3):294-307.

[40] Su Y, Rahaman Md H, Liu W, et al. Methane oxidation driven by multiple electron acceptors in the water level fluctuation zone of the Three Gorges Reservoir area, China [J]. Science of The Total Environment, 2024,953:176041.

[41] Su G, Zopfi J, Yao H, et al. Manganese/iron-supported sulfate-dependent anaerobic oxidation of methane by archaea in lake sediments [J]. Limnology and Oceanography, 2020,65(4):863-875.

[42] 翟　俊,马宏璞,陈忠礼,等.湿地甲烷厌氧氧化的重要性和机制综述 [J]. 中国环境科学, 2017,37(9):3506-3514.
Zhai J, Ma H P, Chen Z L, et al. A review of the importance and mechanisms of anaerobic methane oxidation (AOM) in wetlands [J]. China Environmental Science, 2017,37(9):3506-3514.

[43] 闵　航.一个厌氧甲烷氧化菌菌株的分离、纯化和特征研究 [J]. 浙江大学学报(农业与生命科学版), 2002,28(6):619-624.
Min H. Isolation, purification and characterization of an anaerobic methane-oxidizing bacterial strain [J]. Journal of Zhejiang University (Agriculture and Life Sciences Edition), 2002,28(6):619-624.

[44] House C H, Beal E J, Orphan V J. The apparent involvement of anmes in mineral dependent methane oxidation, as an analog for possible martian methanotrophy [J]. Life, 2011,1(1):19-33.

[45] Cai C, Leu A O, Xie G J, et al. A methanotrophic archaeon couples anaerobic oxidation of methane to Fe(III) reduction [J]. The ISME Journal, 2018,12(8):1929-1939.

[46] Bhattarai S, Cassarini C, Lens P N L. Physiology and distribution of archaeal methanotrophs that couple anaerobic oxidation of methane with sulfate reduction [J]. Microbiology and Molecular Biology Reviews, 2019,83(3):e00074-18.

[47] Vieira S, Luckner M, Wanner G, et al. Luteitalea pratensis gen. nov., sp. nov. a new member of subdivision 6Acidobacteria isolated from temperate grassland soil [J]. International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology, 2017,67(5):1408-1414.

[48] Shi L, Richardson D J, Wang Z, et al. The roles of outer membrane cytochromes of Shewanella and Geobacter in extracellular electron transfer [J]. Environmental Microbiology Reports, 2009,1(4):220-227.

[49] Han Y, Zhang C, Zhao Z, et al. A comprehensive genomic catalog from global cold seeps [J]. Scientific Data, 2023,10(1):596.

[50] Castelle C J, Hug L A, Wrighton K C, et al. Extraordinary phylogenetic diversity and metabolic versatility in aquifer sediment [J]. Nature Communications, 2013,4(1):2120.

[51] Wankel S D, Adams M M, Johnston D T, et al. Anaerobic methane oxidation in metalliferous hydrothermal sediments: influence on carbon flux and decoupling from sulfate reduction [J]. Environmental Microbiology, 2012,14(10):2726-2740.

[52] Woods P H, Speth D R, Laso-Pérez R, et al. Identification of key steps in the evolution of anaerobic methanotrophy in *Candidatus* Methanovorans (ANME-3) archaea [J]. Science Advances, 2025,11 (25):eadq5232.

[53] 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.

[54] Timmers P H A, Welte C U, Koehorst J J, et al. Reverse methanogenesis and respiration in methanotrophic archaea [J].

Archaea, 2017,2017:1−22.

[55] Scheller S, Goenrich M, Boecher R, et al. The key nickel enzyme of methanogenesis catalyses the anaerobic oxidation of methane [J]. Nature, 2010,465(7298):606−608.

[56] Yan Z, Joshi P, Gorski C A, et al. A biochemical framework for anaerobic oxidation of methane driven by Fe(III)−dependent respiration [J]. Nature Communications, 2018,9(1):1642.

[57] Arshad A, Speth D R, de Graaf R M, et al. A metagenomics−based metabolic model of nitrate−dependent anaerobic oxidation of methane by methanoperedens−like archaea [J]. Frontiers in Microbiology, 2015,6:1423.

[58] Haroon M F, Hu S, Shi Y, et al. Anaerobic oxidation of methane coupled to nitrate reduction in a novel archaeal lineage [J]. Nature, 2013,500(7464):567−570.

[59] He Q, Yu L, Li J, et al. Electron shuttles enhance anaerobic oxidation of methane coupled to iron(III) reduction [J]. Science of The Total Environment, 2019,688:664−672.

[60] Kaden J, S. Galushko A, Schink B. Cysteine−mediated electron transfer in syntrophic acetate oxidation by cocultures of Geobacter sulfurreducens and Wolinella succinogenes [J]. Archives of Microbiology, 2002,178(1):53−58.

[61] Gao Y, Lee J, Neufeld J D, et al. Anaerobic oxidation of methane coupled with extracellular electron transfer to electrodes [J]. Scientific Reports, 2017,7(1):5099.

[62] Ueki T. Cytochromes in extracellular electron transfer in *Geobacter* [J]. Applied and Environmental Microbiology, 2021,87(10):e03109−20.

[63] Hartshorne R S, Jepson B N, Clarke T A, et al. Characterization of Shewanella oneidensis MtrC: a cell−surface decaheme cytochrome involved in respiratory electron transport to extracellular electron acceptors [J]. JBIC Journal of Biological Inorganic Chemistry, 2007, 12(7):1083−1094.

[64] Treude T, Krause S, Maltby J, et al. Sulfate reduction and methane oxidation activity below the sulfate−methane transition zone in Alaskan Beaufort Sea continental margin sediments: Implications for deep sulfur cycling [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2014, 144:217−237.

[65] Cai C, Liu D, Hu Y, et al. Interlinked marine cycles of methane, manganese, and sulfate in the post−Marinoan Doushantuo cap dolostone [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2023,346:245−258.

作者简介：余 欣(2002−),男,安徽合肥人,重庆大学硕士研究生,主要从事甲烷厌氧氧化研究.yuxin2357@163.com.