

富营养化湖泊中硫酸盐对蓝藻衰亡产甲烷过程的影响*

周川乔^{1,2}, 彭宇^{1,2}, 邓杨^{1,2}, 吕成旭^{1,2}, 朋毛羊藏¹, 张思远^{1,2}, 许晓光^{1,2**}, 王瑜¹, 张利民^{1,2}, 王国祥^{1,2}

(1: 南京师范大学环境学院, 南京 210023)

(2: 江苏省地理信息资源开发与利用协同创新中心, 江苏省水土环境生态修复工程实验室, 江苏省环境演变与生态建设重点实验室, 南京 210023)

摘要: 随着外源性硫酸盐(SO_4^{2-})的持续性输入, 富营养化湖泊水体的 SO_4^{2-} 浓度持续升高. 野外长期监测结果表明, 近几十年太湖水体的 SO_4^{2-} 浓度逐渐升高, 达到了 96 mg/L 的水平. 此外, 富营养化湖泊中蓝藻水华衰亡会产生并释放大量的甲烷(CH_4), 湖泊水体的 SO_4^{2-} 浓度升高是否会对沉积物产 CH_4 过程造成影响仍缺乏相关研究. 本实验构建了蓝藻-水体-沉积物微宇宙系统, 通过添加 30、60、90、120 和 150 mg/L 五组浓度的硫酸盐, 探究不同 SO_4^{2-} 浓度下蓝藻衰亡过程中水体的 SO_4^{2-} 、还原性硫化物(ΣS^{2-})和 CH_4 的变化规律. 结果表明, 蓝藻聚积衰亡的第 6~9 天硫酸盐还原作用最为强烈, 此时水体中的 SO_4^{2-} 浓度快速下降到最低值, 依次为 7.65、8.87、21.21、41.14 和 56.54 mg/L. 伴随着硫酸盐还原过程的进行, 水柱中 ΣS^{2-} 的浓度不断上升, 并达到最高值, 依次为 4.77、6.98、7.49、7.49 和 7.43 mg/L. 蓝藻聚积衰亡的第 10~21 天水体中的 SO_4^{2-} 浓度维持在较低水平, ΣS^{2-} 浓度逐渐下降, 并趋近于 0. 培养开始时, CH_4 增长缓慢, SO_4^{2-} 浓度下降之后, CH_4 浓度逐渐上升, 并在第 6~9 天迅速上升, 培养结束时, CH_4 的最终浓度随着水体初始 SO_4^{2-} 浓度的增加而降低, 依次为 546.39、207.24、79.61、37.25 和 5.56 $\mu\text{mol/L}$, CH_4 的浓度与初始水体 SO_4^{2-} 浓度呈指数型负相关关系. 因此, 对于精准评估富营养化湖泊的产甲烷过程, 需要考虑不断上升的 SO_4^{2-} 浓度所带来的影响.

关键词: 富营养化湖泊; 蓝藻; 甲烷; 硫酸盐; 还原性硫化物; 太湖

Effects of sulfates on methane production during cyanobacteria decay processes in eutrophic lakes*

Zhou Chuanqiao^{1,2}, Peng Yu^{1,2}, Deng Yang^{1,2}, Lv Chengxu^{1,2}, Peng Maoyangzang¹, Zhang Siyuan^{1,2}, Xu Xiaoguang^{1,2**}, Wang Yu¹, Zhang Limin^{1,2} & Wang Guoxiang^{1,2}

(1: School of Environment, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, P.R.China)

(2: Jiangsu Center for Collaborative Innovation in Geographical Information Resource Development and Application, Jiangsu Key Laboratory of Environmental Change and Ecological Construction, Jiangsu Engineering Lab of Water and Soil Eco-remediation, Nanjing 210023, P.R.China)

Abstract: With the continuous input of exogenous sulfate (SO_4^{2-}), the SO_4^{2-} concentration in eutrophic lakes continues to increase. Long-term field monitoring results show that the SO_4^{2-} concentration in Lake Taihu gradually increases to a level of 96 mg/L in recent decades. In addition, the decay of cyanobacteria blooms in eutrophic lakes will increase methane (CH_4) production and emission. However, there is still a lack of relevant studies on whether the increase of SO_4^{2-} concentration in lake water will affect the CH_4 production process in sediments. In this study, a cyanobacteria-water-sediment microcosm system was constructed, and five treatments of sulfates (30 mg/L, 60 mg/L, 90 mg/L, 120 mg/L and 150 mg/L) were added to explore the dynamics of SO_4^{2-} , re-

* 2021-01-12 收稿; 2021-03-22 收修改稿.

国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2017ZX07203-003) 和国家自然科学基金项目 (42077294, 41703105, 41877336) 联合资助.

** 通信作者; E-mail: xxg05504118@163.com.

ducing sulfides (ΣS^{2-}) and CH_4 in the water during the decay process of cyanobacteria under different SO_4^{2-} concentrations. The results showed that the sulfate reduction effect was the strongest on the 6th to 9th days when cyanobacteria accumulated and decayed, meanwhile, the SO_4^{2-} concentration in the water rapidly decreased to the lowest values of 7.65 mg/L, 8.87 mg/L, 21.21 mg/L, 41.14 mg/L and 56.54 mg/L, respectively. Coupled with the process of sulfate reduction, the concentration of ΣS^{2-} in the water column continuously increased to the highest values of 4.77 mg/L, 6.98 mg/L, 7.49 mg/L, 7.49 mg/L and 7.43 mg/L. From the 10th to 21st days of incubation, the concentration of SO_4^{2-} in the water maintained at a low level, and the concentration of ΣS^{2-} decreased gradually and approached 0. At the initial stage, CH_4 slowly increased. After SO_4^{2-} concentration declined, the CH_4 concentration gradually increased, and then rapidly rose from the 6th to 9th days. At the end of incubation, the accumulative CH_4 concentration decreased with the increase of initial concentration of SO_4^{2-} in water, which was 546.39 $\mu\text{mol/L}$, 207.24 $\mu\text{mol/L}$, 79.61 $\mu\text{mol/L}$, 37.25 $\mu\text{mol/L}$, and 5.56 $\mu\text{mol/L}$, respectively. There was an exponential negative correlation between CH_4 concentration and initial SO_4^{2-} concentration. Therefore, to accurately assess of methanogenesis process in eutrophic lakes, the influence of rising SO_4^{2-} concentration should be considered.

Keywords: Eutrophic lakes; cyanobacteria; methane; sulfate; reducing sulfides; Lake Taihu

甲烷(CH_4)是第二大温室气体,其在大气中的含量增多是引起温室效应的主要元凶,单分子 CH_4 的温室效应是单分子二氧化碳(CO_2)的 25 倍,对目前温室效应的贡献率达 20%,在全球气候变暖中扮演了重要的角色^[1-2]. 湖泊作为全球 CH_4 的重要自然排放源之一,尽管湖泊面积占地球陆地表面积仅为 3.7%,但其排放量占全球的 CH_4 自然排放比高达 6%~16%^[3-4]. 因此湖泊 CH_4 的产生和消耗过程对于大气中 CH_4 的浓度以及热量收支具有重要意义^[4-5]. 近年来,关于富营养化湖泊 CH_4 的产生、排放等问题也逐渐成为研究热点.

受气候变暖和人为活动的双重影响,富营养化湖泊蓝藻水华频繁暴发,研究指出,温度的升高以及 CO_2 等温室气体的浓度水平强烈影响蓝藻水华爆发的频率、强度和持续时间^[6-7]. 另一方面,在过去的几个世纪里,大规模的土地利用以及人类活动改变营养盐循环,导致大量的氮(N)、磷(P)等营养盐排入湖泊水体,进而导致富营养化成为主要的淡水环境问题之一^[8]. 蓝藻的衰亡、腐解过程对湖泊生态系统造成的影响,实则是藻源性有机物厌氧代谢驱动的 C、N、P 和 S 等元素的生物地球化学过程,这是由于蓝藻的聚积直接影响了水体的氧化还原环境. 当蓝藻开始衰亡分解后,大量消耗溶解氧(DO),使水体快速转变为厌氧强还原状态^[9-10],改变水体的微生物群落结构^[11]. 蓝藻水华的暴发会促进 CH_4 的产生与排放,主要是因为蓝藻水华的衰亡分解会提高有机碳含量和矿化率,同时释放的营养物质也会导致产甲烷菌(methanogenic bacteria, MPB)生物量的增长和活性的增强^[12]. 环境中的 DO 或者氧化还原电位(ORP)是 CH_4 产生与氧化过程中的关键影响因素,当蓝藻残体逐渐沉降至沉积物表层,其厌氧代谢伴随着沉积物中 C、N、P、S 的一系列氧化还原反应,直接影响了湖泊有机物的矿化过程^[9]. 同时,释放的有机物质使得水解细菌、产氢产乙酸细菌以及产甲烷细菌等丰度增加,进一步促进了 CH_4 的排放^[12].

近年来,全球范围内淡水水体硫酸盐(SO_4^{2-})浓度的不断提高,以富营养化湖泊太湖为例,湖泊上覆水中的 SO_4^{2-} 浓度从 1950s 的 30 mg/L 逐年上升,到 2010s 达到了 96 mg/L,并有持续上升的趋势^[13-14]. 湖泊中的硫主要包括以下来源:流域含硫岩石的风化作用以及陆源有机硫的氧化作用^[15]; 酸沉降将大气中的 SO_4^{2-} 和 SO_2 以酸雨的形式进入淡水湖泊中^[16],东欧和亚洲酸沉降都有增加的趋势,东南亚和东亚的酸沉降在 30~85 kg SO_4^{2-} -S/($\text{hm}^2 \cdot \text{a}$)之间,据 IPCC 的悲观估计,到 2030 年东南亚酸沉降将达到 88 kg SO_4^{2-} -S/($\text{hm}^2 \cdot \text{a}$),东亚 130 kg SO_4^{2-} -S/($\text{hm}^2 \cdot \text{a}$),南亚最高达 150 kg SO_4^{2-} -S/($\text{hm}^2 \cdot \text{a}$)^[17]; 据估计海洋沉积物中 25%~50% 的有机碳矿化是通过硫酸盐还原完成的,且硫酸盐还原途径还可以消耗已经产生的 CH_4 ^[18-22]. 而湖泊中 SO_4^{2-} 浓度比海洋生态系统中低 2~3 个数量级,一般小于 800 $\mu\text{mol/L}$,在淡水湖泊中该过程对 CH_4 排放的抑制作用容易被忽视^[23-24]. 但随着湖泊富营养化加剧,同时湖泊水体中的 SO_4^{2-} 浓度的逐年升高,导致湖泊沉积物中的 SO_4^{2-} 浓度升高,硫酸盐还原过程对富营养化湖泊产甲烷以及对碳循环影响可能远远超过以往的认知.

为探究 SO_4^{2-} 浓度对蓝藻衰亡过程中 CH_4 产生的影响,本实验拟以太湖为研究背景,通过构建微宇宙系统,分析不同初始 SO_4^{2-} 浓度下,蓝藻聚积衰亡过程中,水体理化指标以及 SO_4^{2-} 与 ΣS^{2-} 浓度变化趋势,以期为准评估富营养化湖泊 CH_4 释放通量提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 样品采集与处理

蓝藻和沉积物于 2019 年 11 月,从太湖西北部符淦港附近(31°14'45.61"N, 120°0'45.01"E)采集,其中,蓝藻采用 25 号筛绢浮游生物网采集,沉积物使用彼得森采泥器,挑拣出大颗粒杂质以及植物残体后,混匀,待用;根据前期的调查结果,采集低硫酸盐浓度的上覆水体后,速运回实验室 0~4℃ 保存,过孔径为 0.15 mm 的筛网后,混匀,待用. 初始蓝藻组成、上覆水体以及沉积物理化指标相关数据见表 1、2.

表 1 蓝藻的组成成分
Tab.1 Composition of cyanobacteria

成分	脂肪	纤维素	木质素	半纤维素	粗蛋白	水溶性糖	其它
占比	2.4%	4.44%	0.88%	1.72%	57.37%	4.77%	28.42%

表 2 上覆水体及沉积物初始理化指标
Tab.2 Initial physical and chemical indexes of overlying water and sediment

	TP	TN	TOC	含水率	SO ₄ ²⁻
上覆水	(0.02±0.006) mg/L	(0.28±0.06) mg/L	(8.61±0.69) mg/L	—	(28.35±1.8) mg/L
沉积物	(1312.5±10.2) mg/kg	(840.12±13.4) mg/kg	(11.96±2.8) g/kg	38.17%	(9.5±1.8) g/kg

通过野外采集的样品构建 A~E 五组微宇宙系统,如图 1 所示. 向每根直径 20 cm,高 200 cm 的实验系统中先后加入过滤、混匀后含水率为 38.17% 的沉积物 6.28 L,使得沉积物高度为 20 cm. 同时加入体积为 40.8 L 的湖水,使得高度为 130 cm. 在(30±2)℃ 条件下预培养,稳定化 2 周. 根据太湖水体的 SO₄²⁻ 浓度历年变化趋势,将 A~E 五组实验系统中水体的 SO₄²⁻ 浓度分别配置为 A:30 mg/L,B:60 mg/L,C:90 mg/L,D:120 mg/L,E:150 mg/L,然后加入含水率为 99%,体积为 1.57×10⁻³ m³ 的新鲜蓝藻,使得系统中的藻堆积密度达到 5 g/cm²,高度为 5 cm. 并设置初始 SO₄²⁻ 浓度为 90 mg/L 的无蓝藻组 F,系统稳定化两周后进行实验. 通过预埋采水管和采气管用以采集水样和气样. 实验开始后,分别于第 0.5、1、2、3、4、5、6、7、8、9、11、13、17 和 21 天采集水样以及气样.

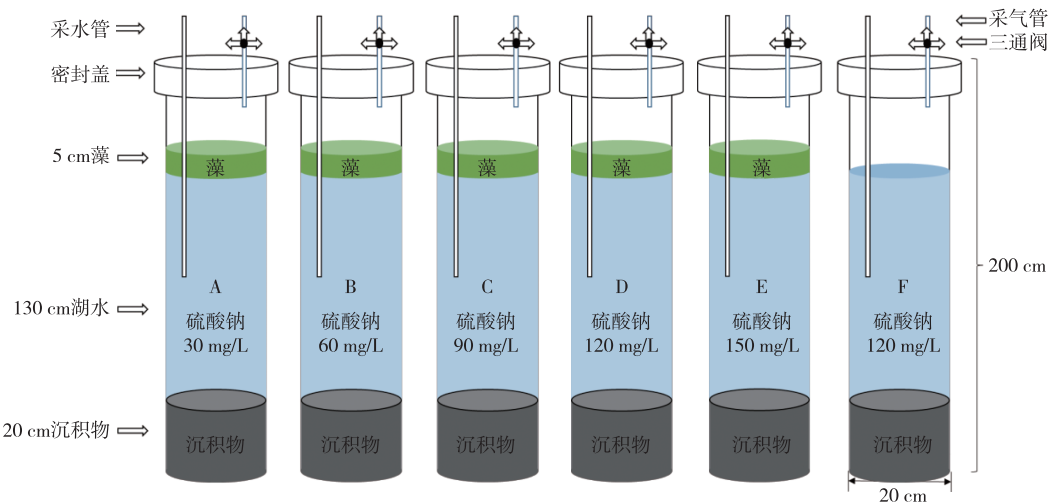


图 1 模拟湖泊蓝藻水华衰亡的微宇宙系统示意图
Fig.1 Microcosm system simulating the decay of cyanobacteria bloom of a lake

采样时,用注射器分上下中3层抽取顶空部分气体各10 mL,分别注入已抽真空的气袋中,待分析. 同样,采用虹吸法分上中下3层将实验系统中的水样抽取进已进行过氮吹的采水瓶中,避免水样复氧,每次每层取水量为200 mL,并在取样后添加相应体积等浓度硫酸盐的水进入系统. 取出的水样均经过0.45 μm 滤膜过滤后,测定 SO_4^{2-} 浓度、 ΣS^{2-} 浓度、总磷(TP)、总氮(TN)、溶解氧(DO)、氧化还原电位(ORP)和溶解性有机碳(DOC).

1.2 分析测试方法

蓝藻取回后冷冻干燥,采用GB/T 6433—2006/ISO 6492:1999测定粗脂肪,凯氏定氮法(GB/T 6432—2018)测定蛋白质,多糖的测定使用苯酚硫酸法(NY/T 1676—2008). DO、ORP使用水质测定仪(YSI, Professional plus, USA)测量,待读数稳定后,记录相应数值.

SO_4^{2-} 浓度参照Tabatabai的浊度比色法进行测定^[25],称取0.15 g明胶溶解于50 mL的沸水中,再加入2 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 搅拌溶解后,加入50 mL 0.5 mol/L的盐酸溶液,制备成稳定剂,吸取100 μL 的稳定剂和过0.45 μm 膜后100 μL 的水样加入96孔酶标板中,将酶标板振荡60 min后,上酶标仪于450 nm处测定吸光值.

ΣS^{2-} 浓度用亚甲基蓝比色法测定^[26],称取50 g $\text{ZnAc}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和12.5 g $\text{NaAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶于去离子水中,定容至1000 mL,配成乙酸锌-乙酸钠溶液;称取2 g N,N-二甲基对苯二胺盐酸盐溶于200 mL去离子水中,缓慢加入200 mL浓硫酸,冷却后用水稀释,定容至1000 mL,配置成N,N-二甲基对苯二胺溶液,装入密闭棕色容量瓶中;称取25 g $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 溶于含有5 mL浓硫酸的150 mL去离子水中,用去离子水稀释至250 mL,装入容量瓶中,配置成硫酸铁铵溶液(10%). 测样时依次在96孔的酶标板中加入60 μL 的乙酸锌-乙酸钠,120 μL 过0.45 μm 膜的水样,30 μL 的N,N-二甲基对苯二胺以及20 μL 的硫酸铁铵,将酶标板振荡30 min后,上酶标仪于665 nm处测定吸光值.

溶解性总磷(DTP)浓度的测定使用GB 11893—1989钼酸铵分光光度法,DTN浓度的测定使用GB 11894—1989碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法. DOC浓度用C/N分析仪(analytik multi N/C 3100)测定,在炉温800℃下,每次进样量为300 μL ,测得相应的数值.

CH_4 含量用气相色谱仪(Agilent, 7890B)测定^[27],检测器为火焰离子检测器(FID)和电子捕获检测器(ECD). 炉温、FID、ECD检测器温度分别为55、200、300℃. 选用99.999%的高纯氮气作为载气,流速为2 mL/min;选用高纯氢和空气作为燃气,流速分别为40、400 mL/min, CH_4 的检出限为0.13 $\mu\text{g/L}$,误差范围1%以内.

数据作图及分析数据使用A~E五组实验系统中,整个培养周期里的相关数据,分别采用Origin 8.0和SPSS 18.0软件,相关性分析采用Pearson检验法.

2 结果与分析

2.1 水体中DO、ORP以及溶解性有机碳、氮、磷浓度的动态变化

随着蓝藻的聚集衰亡,A~E五组实验系统水体中TN、TP和DOC浓度显著升高(图2a~c),同时水体中的DO浓度、ORP迅速降低(图2d, 2e),且五组实验系统之间无明显差异. DO浓度在加藻后0~2 d急剧下降到最低值(<0.9 mg/L),此后稳定维持在这一水平(图2d),ORP在加藻后0.5 d内下降到-120~-110 mV,2 d后降至-270~-230 mV(图2e). TN、TP浓度在0~4 d上升速率最快,A组中的TN浓度在第4天时最高为34.17 mg/L(图2b),TP浓度在第3天时达到最高,为3.88 mg/L(图2c). 水体中的DOC浓度在0~6 d上升的速率最快,在第6天时,B组中的DOC浓度最高,为55.46 mg/L(图2a). 蓝藻聚积衰亡过程中,DOC、TP和TN浓度大幅度上升,而DO浓度、ORP大幅度下降,并使水体达到强厌氧还原状态. F组除了DO浓度在初期有小幅下降之外,ORP、DOC、TN以及TP浓度无明显变化.

2.2 水体中 SO_4^{2-} 、 ΣS^{2-} 和 CH_4 浓度的动态变化

实验周期内,蓝藻的聚积衰亡过程会使水体处于厌氧强还原状态,从而导致水体中发生强烈的氧化还原反应. 随着硫酸盐还原的反应,水柱中 SO_4^{2-} 的浓度逐渐下降, ΣS^{2-} 、 CH_4 浓度不断上升,实验过程中, CH_4 释放的累计浓度随着初始 SO_4^{2-} 浓度的增高而降低,同时 ΣS^{2-} 的最高浓度随着初始 SO_4^{2-} 浓度的增高而增高,当初始 SO_4^{2-} 浓度大于90 mg/L后, ΣS^{2-} 的最高浓度将不再升高. 在A~E五组实验系统中,水体中的 SO_4^{2-} 浓度

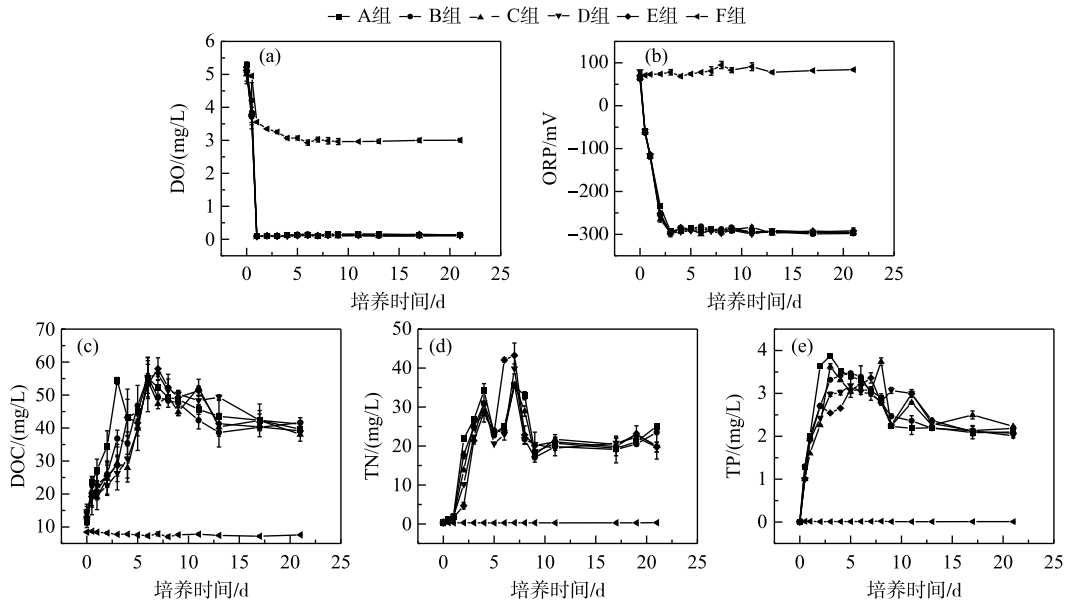


图2 水中 DO、ORP 以及溶解性有机碳、氮、磷浓度的动态变化

Fig.2 The dynamics of DO, ORP and dissolved organic carbon, nitrogen, phosphorus concentrations in the overlying water

在第4天开始急剧降低,其中A组在第7天时, SO_4^{2-} 达到最低值(8.49 mg/L)(图3a),B组在第9天时, SO_4^{2-} 浓度达到最低值(8.87 mg/L)(图3b),C、D、E三组在第9天时, SO_4^{2-} 浓度依次为21.21、41.14、56.54 mg/L(图3c, 3d, 3e). ΣS^{2-} 浓度在4 d后大幅上升,并在第7天时达到峰值,依次为4.77、6.98、7.49、7.50、7.43 mg/L, C、D、E三组的 ΣS^{2-} 浓度近似相等. CH_4 浓度均表现为初期值较低,而随着 SO_4^{2-} 浓度的降低, CH_4 浓度则逐渐上升,其峰值出现在第7~13天内,并随着初始 SO_4^{2-} 浓度的提高,峰值出现的时间点相应延后. 其中A组峰值出现在第7天,B组和C组峰值均出现在第9天,D组和E组峰值出现在第13天. 实验培养结束时,A~E五组实验系统中, CH_4 产生的累计浓度依次为546.39、207.24、79.61、37.25和5.56 $\mu\text{mol/L}$. 在培养的后期,五组实验组水体中的 SO_4^{2-} 浓度在第11~17天,均表现为轻微回升的趋势,但随后都下降.F组水柱中 SO_4^{2-} 浓度变化不明显,维持在 (90 ± 10) mg/L范围内, ΣS^{2-} 浓度低于0.01 mg/L, CH_4 浓度低于0.12 $\mu\text{mol/L}$.

2.3 CH_4 浓度与水体理化指标的相互关系

为进一步了解 SO_4^{2-} 浓度的提高对 CH_4 产生以及蓝藻聚积衰亡过程中各指标间的相互关系,本研究对各项指标进行相关性分析. CH_4 浓度与 SO_4^{2-} 浓度呈显著负相关($R^2=0.99, P<0.01$),表明 SO_4^{2-} 浓度的提高对与产甲烷有明显的抑制作用(表3). CH_4 浓度与DO、ORP均呈显著正相关($R^2=0.58, P<0.01$),与DOC、TN、TP浓度之间相关性显著($R^2=0.49, P<0.01$),表明蓝藻分解过程造成的水体环境的改变,对产 CH_4 过程也造成了影响.

3 讨论

湖泊虽然只占陆地表面的很小部分,却是大气中 CH_4 的最大排放源之一,据估算每年的释放量范围为8~48 Tg,对全球气候变化影响巨大^[3]. 随着富营养化湖泊问题的日益加剧,蓝藻水华的暴发对湖泊生态系统中各元素的生物地球化学循环的影响引起了广泛关注^[28-30]. 蓝藻水华的暴发会造成区域性缺氧甚至是厌氧,蓝藻在水面大量堆积、衰亡,快速消耗水体中的DO,同时在其之后的分解过程中进一步消耗DO,造成水体的缺氧、厌氧^[31-33],进而改变了湖泊水体的理化环境. 本研究中,无蓝藻F组实验系统中,DO在初期有小

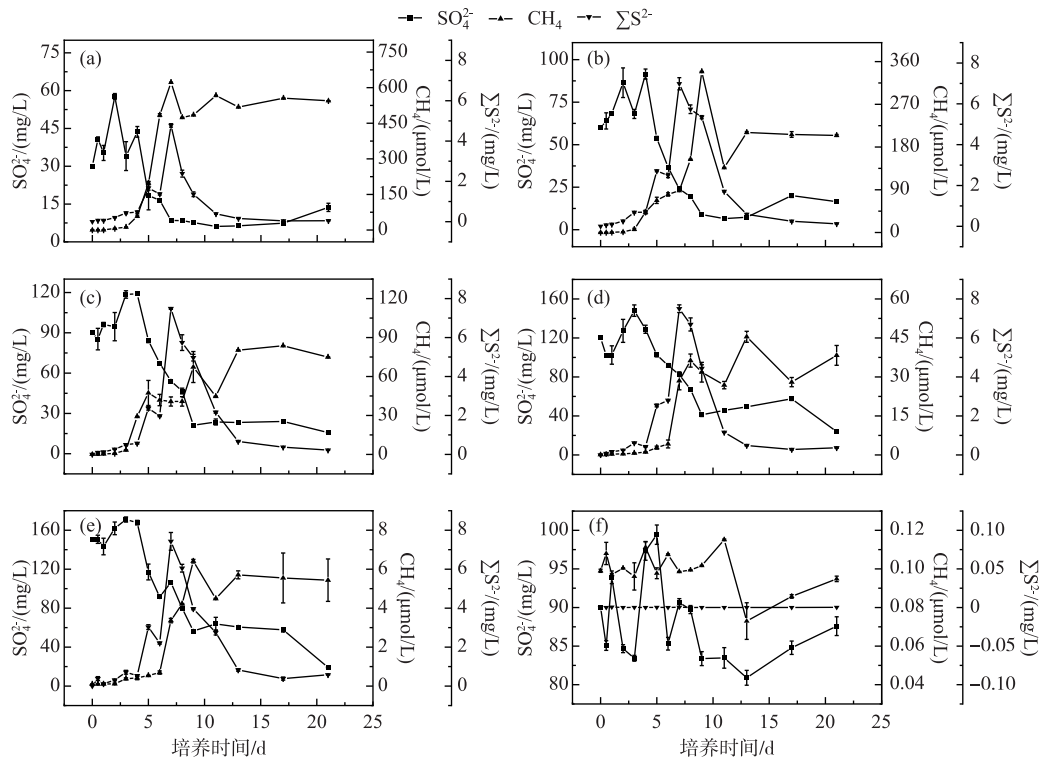


图 3 水体中 SO_4^{2-} 、 ΣS^{2-} 和 CH_4 浓度动态变化

Fig.3 Dynamic changes of SO_4^{2-} , ΣS^{2-} and CH_4 concentrations in overlying water

表 3 CH_4 浓度与水体理化指标的相互关系

Tab.3 The correlation between CH_4 concentration and physicochemical parameters of overlying water

	SO_4^{2-}	ΣS^{2-}	CH_4	DO	ORP	DOC	TN	TP
SO_4^{2-}	1							
ΣS^{2-}	-0.148	1						
CH_4	-0.586 **	0.032	1					
DO	0.210	-0.286 **	0.986 **	1				
ORP	0.236 **	-0.309	0.859 **	0.986 **	1			
DOC	-0.476 **	0.622 **	-0.756 **	-0.658 **	-0.704 **	1		
TN	-0.216	0.531 **	-0.808 **	-0.655 **	-0.710 **	0.798 **	1	
TP	-0.094	0.421 **	-0.228 *	-0.823 **	-0.835 **	0.712 **	0.789 **	1

* 表示在 $P<0.05$ 水平上相关性显著; ** 表示在 $P<0.01$ 水平上相关性显著, $n=75$.

幅下降,而 ORP 则一直保持不变,实验周期内,水体一直处于好氧状态(图 3a, 3b). 而 A~E 添加蓝藻组的系统中,随着蓝藻的聚积衰亡,水体中的 DO 浓度以及 ORP 快速下降(图 3a, 3b),使得水体处于厌氧强还原状态^[8-9],两者之间呈现显著的正相关关系($R^2=0.58, P<0.01$)(表 1). 另一方面,蓝藻衰亡提供有机质,促进了 CH_4 的排放,同时也向水体释放出大量的 C、N、P 等营养盐. 在 A~E 五组实验系统中,水体营养盐负荷升高, TN、TP 和 DOC 浓度显著上升(图 2),同时,野外的研究也表明,在太湖梅梁湾的同一个营养区内,近岸区域的 CH_4 排放量均值为 $0.173 \text{ mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$,明显高于梅梁湾湖区的排放量 $0.107 \text{ mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$,从河口区到湖心区,随着富营养化程度的降低, CH_4 扩散通量由 $0.173 \text{ mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 递减到 $0.107 \text{ mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ ^[36].

研究发现,富营养化湖泊中 SO_4^{2-} 浓度普遍较高,这主要与湖泊营养状态密切相关,与 TN 浓度表现为正相关关系($R^2=0.93$, 表 4). 这是因为外源性营养盐的输入,引起了水体 N、P 的超负荷. 伴随外源输入的还有大量的含硫废水等,由此引起了淡水湖泊水体 SO_4^{2-} 浓度的升高. 以太湖为例,水体中 SO_4^{2-} 浓度由 20 世纪 50 年代的不到 30 mg/L 上升到 2010 年的近 90 mg/L, 并有进一步上升的趋势,其 SO_4^{2-} 浓度升高的原因本质上是近几十年硫排放增强以及硫的干湿沉降^[13-14]. 贫营养条件下,湖泊中的硫酸盐还原作用不明显,这是因为有机质的可用性限制了硫酸盐还原的进行,富营养湖泊中的硫酸盐具有大幅度减少的潜力,因为其有机质的可利用性和硫酸盐的浓度通常都高于贫营养湖泊(表 4)^[15]. 同时,硫酸盐还原菌(sulphate reducing bacteria, SRB)是专性厌氧菌,SRB 主要利用 SO_4^{2-} 作为电子受体完成厌氧呼吸,常用的电子供体包括短链脂肪酸(乙酸、甲酸和丙酸等)、其他小分子物质、 H_2 等^[15],痕量的氧气能够抑制硫酸盐还原过程^[42-43],因此,蓝藻的聚积衰亡会改变水体的理化性质(图 2c, 2d, 2e),使得“沉积物—上覆水”交界处处于厌氧强还原状态,促使硫酸盐还原反应的发生^[9]. 太湖水体 SO_4^{2-} 浓度随着温度变化具有明显的变化($R^2=0.53$; $P<0.05$), 冬季水体 SO_4^{2-} 浓度维持在较高水平,最高达到了 97.77 mg/L,而夏季水体 SO_4^{2-} 浓度则明显下降,仅为 59.28 mg/L^[14]. 夏季气温高,蓝藻水华易爆发,水体中有机质的可利用性高^[14,44-45],蓝藻聚积衰亡会向水体释放大量的营养盐,促进了硫酸盐还原的进行, SO_4^{2-} 浓度随着硫酸盐还原的进行而减少(图 2, 图 3). 夏季沉积物中有机质含量高,氧气供给不足会使得 SO_4^{2-} 成为电子受体,进行硫酸盐还原反应;而冬季沉积物表层新鲜有机质少,氧气供给充足,硫酸盐还原反应较弱,对 SO_4^{2-} 的消耗大幅下降. 同时,冬季随着气温的下降,微生物的活性降低,相应的硫酸盐还原速率下降^[13],且无蓝藻水华的存在,水体实现复氧,部分 ΣS^{2-} 被再氧化为 SO_4^{2-} ^[46-47],此外冬季蓝藻等浮游植物残体的衰亡也会向水体释放 ΣS^{2-} ,部分会被氧化成 SO_4^{2-} ,因而导致了冬季太湖水体 SO_4^{2-} 浓度显著上升^[14].

表 4 不同湖泊水体营养状态与 SO_4^{2-} 浓度分布情况
Tab.4 Nutritional state and distribution of SO_4^{2-} concentration in different lakes

湖泊	营养状态	TP/(mg/L)	TN/(mg/L)	SO_4^{2-} /(mg/L)	来源
墨水湖	重度富营养	2.22	3.99	282.50	文献[37]
Lake Holmsjon(芬兰)	重度富营养	—	—	115.20	文献[15]
南湖	重度富营养	3.10	8.04	85.90	文献[38]
东湖	中度富营养	0.25	1.01	41.25	文献[39]
东平湖	轻度富营养	0.17	2.48	27.70	文献[40]
赣江	优质水	—	—	14.40	文献[41]
Lake Kalgard(丹麦)	贫营养	—	—	8.50	文献[15]
Big Mouse(美国)	酸性	—	—	5.77	文献[15]
太湖	中度富营养	1.13	2.61	98.28	本研究

蓝藻水华的暴发不仅影响到了温室气体 CO_2 和 CH_4 的排放,同时还影响到湖泊沉积物中硫循环过程. 蓝藻的腐解厌氧代谢释放出的大量营养物质,促进了水体中 SRB 等异养微生物的繁殖,使硫酸盐还原速率显著提高^[5]. 本研究中,A~E 组的 SO_4^{2-} 浓度较初始值均大幅度下降,而 F 组 SO_4^{2-} 浓度则保持在 (90 ± 10) mg/L(图 3),这表明硫酸盐还原的发生与蓝藻的聚积衰亡存在明显的相关性. 强烈的硫酸盐还原反应发生在第 6~9 天,此时水柱中的 SO_4^{2-} 浓度快速下降,达到较低值,并伴随着 ΣS^{2-} 浓度的快速上升(图 3a~e). 硫酸盐还原反应速率涉及很多因素,例如含氧量、 SO_4^{2-} 浓度、温度以及有机质有效性等. 本实验中,A、B、C 三组 ΣS^{2-} 浓度表现为随着初始 SO_4^{2-} 浓度的升高而升高,依次为 4.77、6.98、7.49 mg/L, D、E 两组与 C 组相比几乎相同(图 3c~e), ΣS^{2-} 和 DOC、TP 以及 TN 浓度存在显著的正相关关系(表 3),这可能是有机质的可利用性限制了硫酸盐还原的进一步发生^[48-49].

当前,微生物参与的硫循环和碳循环之间耦合的联动机制成为研究的主要热点,但关于富营养化湖泊条件下, SO_4^{2-} 浓度的升高对硫循环的促进作用以及其对碳循环产生的影响尚不明确^[14,50]. 富营养化湖泊中,

CH₄的生成很大一部分是来自蓝藻水华聚积衰亡后向水体释放的有机碳的厌氧分解,大部分 CH₄在排放到大气之前就会被好氧及厌氧甲烷氧化过程所消耗^[16,35]。目前已知的硫酸盐还原过程对产 CH₄的影响主要包

括了有机碳源的竞争^[51]和厌氧甲烷氧化耦合硫酸盐还原两种方式。据估计海洋沉积物中 29%~50% 的有机碳矿化是通过硫酸盐还原完成的^[46-47,52],由此可减少甲烷的产生,且硫酸盐还原途径还可以消耗已经产生的甲烷^[18-19,53]。此外,含硫化物会对厌氧细菌,尤其是 MPB 产生毒害作用^[54]。在以往的研究中,由于淡水湖泊中 SO₄²⁻浓度较低,硫酸盐还原过程对于产 CH₄影响的研究较少,但随着全球淡水流域 SO₄²⁻浓度的不断提高,其中太湖水柱中的 SO₄²⁻浓度甚至达到 1 mmol/L,显著高于世界范围内其他典型淡水湖泊^[55],其对产 CH₄过程的影响可能超过了以往的认知^[21]。本研究表明,在蓝藻水华暴发的情况下,随着初始 SO₄²⁻浓度的提高,CH₄的最终累计浓度逐渐降低,其对蓝藻聚积衰亡过程中的产 CH₄过程有明显的抑制作用,两者呈现显著的指数型负相关关系(表 3,图 4)。

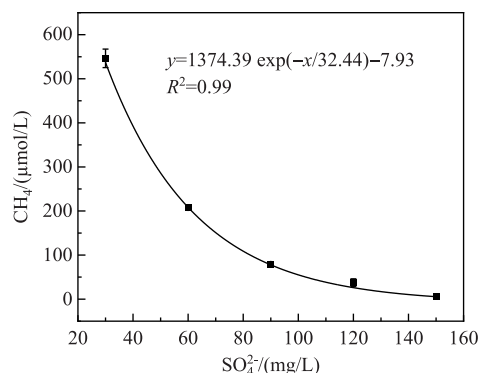


图 4 初始 SO₄²⁻浓度和最终 CH₄浓度的相关关系

Fig.4 Relationship between the initial SO₄²⁻ concentration and the final CH₄ concentration

且硫酸盐还原过程发生的 SO₄²⁻临界浓度尚无定论^[13],有研究报道其极限浓度为 8~40 μmol/L^[57-58],也有研究指出,SRB 只有大于 SO₄²⁻饱和浓度 200~3000 μmol/L 时,才会比较活跃,此时与 MPB 的基质竞争作用明显^[59-60]。同时在淡水湖泊沉积物中,SO₄²⁻的快速再生也使得硫酸盐还原过程得以在淡水湖泊中持续进行^[22,61]。因此,随着富营养化湖泊水体的 SO₄²⁻浓度持续上升,其在一定程度上抑制了蓝藻聚积衰亡过程中 CH₄的产生,但 SO₄²⁻对产 CH₄过程抑制的内在驱动因素,尤其是其中的微生物过程仍需进一步研究。

4 结论

1) 蓝藻水华聚积衰亡会造成水体的厌氧强还原环境,同时在腐解的过程中向水体释放了大量的 C、N、P 等物质,加剧水体的富营养化,形成了湖泊富营养化的恶性循环。

2) 蓝藻聚积衰亡提供了充足的有机质,使得水柱中发生了强烈的硫酸盐还原反应,SO₄²⁻浓度下降,并伴随着 ΣS²⁻浓度的显著上升,但当初始 SO₄²⁻浓度达到一定水平后,ΣS²⁻浓度的最高浓度保持不变,有机质的可用性是限制硫酸盐还原反应的重要因素之一。

3) 富营养化湖泊中的 SO₄²⁻浓度提高对 CH₄的产生存在显著的抑制作用,CH₄的累计浓度与初始 SO₄²⁻浓度呈指数型负相关关系。这对我们精准评估富营养湖泊 CH₄产生与释放具有重要的参考意义。

5 参考文献

- [1] Kirschke S, Bousquet P, Ciais P et al. Three decades of global methane sources and sinks. *Nature Geoscience*, 2013, 6(10): 813-823. DOI: 10.1038/ngeo1955.
- [2] IPCC. Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, 2013.
- [3] Bastviken D, Cole J, Pace M et al. Methane emissions from lakes: Dependence of lake characteristics, two regional assessments, and a global estimate. *Global Biogeochemical Cycles*, 2004, 18(4): GB4009. DOI: 10.1029/2004GB002238.
- [4] Bastviken D, Tranvik LJ, Downing JA et al. Freshwater methane emissions offset the continental carbon sink. *Science*, 2011, 331(6013): 50. DOI: 10.1126/science.1196808.

- [5] Li SY, Bush RT. Revision of methane and carbon dioxide emissions from inland waters in India. *Global Change Biology*, 2015, **21**(1): 6-8. DOI: 10.1111/gcb.12705.
- [6] Mehner G, Leunert F, Cirés S *et al.* Competitiveness of invasive and native cyanobacteria from temperate freshwaters under various light and temperature conditions. *Journal of Plankton Research*, 2010, **32**(7): 1009-1021. DOI: 10.1093/plankt/fbq033.
- [7] O'Reilly CM, Sharma S, Gray DK *et al.* Rapid and highly variable warming of lake surface waters around the globe. *Geophys Res Lett*, 2015, **42**(24): 10773-10781.
- [8] Carey CC, Ibelings BW, Hoffmann EP *et al.* Eco-physiological adaptations that favour freshwater cyanobacteria in a changing climate. *Water Research*, 2012, **46**(5): 1394-1407. DOI: 10.1016/j.watres.2011.12.016.
- [9] Fan CX. Progress and prospect in formation of black bloom in Lake Taihu: A review. *J Lake Sci*, 2015, **27**(4): 553-566. DOI: 10.18307/2015.0401. [范成新. 太湖湖泛形成研究进展与展望. 湖泊科学, 2015, **27**(4): 553-566.]
- [10] Shen QS, Liu C, Zhou QL *et al.* Effects of physical and chemical characteristics of surface sediments in the formation of shallow lake algae-induced black bloom. *Journal of Environmental Sciences*, 2013, **25**(12): 2353-2360. DOI: 10.1016/S1001-0742(12)60325-8.
- [11] Handley KM, VerBerkmoes NC, Steefel CI *et al.* Biostimulation induces syntrophic interactions that impact C, S and N cycling in a sediment microbial community. *The ISME Journal*, 2013, **7**(4): 800-816. DOI: 10.1038/ismej.2012.148.
- [12] Yan XC, Zhang ZQ, Wang GX *et al.* Concentration of dissolved greenhouse gas and its influence factors in the summer surface water of eutrophic lake. *J Lake Sci*, 2018, **30**(5): 1420-1428. DOI: 10.18307/2018.0523. [闫兴成, 张重乾, 王国祥等. 富营养化湖泊夏季表层水体温室气体浓度及其影响因素. 湖泊科学, 2018, **30**(5): 1420-1428.]
- [13] Zhao J, Dai D, Wang R *et al.* Long-term trends of acid anion in the rain water in Lake Taihu watershed and the lake water, and its environmental implications. *J Lake Sci*, 2019, **31**(1): 88-98. DOI: 10.18307/2019.0109. [赵健, 代丹, 王瑞等. 太湖流域降雨和湖水酸根阴离子长期变化及其环境意义. 湖泊科学, 2019, **31**(1): 88-98.]
- [14] Yu T, Zhang Y, Wu FC *et al.* Six-decade change in water chemistry of large freshwater lake Taihu, China. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(16): 9093-9101. DOI: 10.1021/es401517h.
- [15] Holmer M, Storkholm P. Sulphate reduction and sulphur cycling in lake sediments: A review. *Freshwater Biology*, 2001, **46**(4): 431-451. DOI: 10.1046/j.1365-2427.2001.00687.x.
- [16] Xu J, Wang H, Li SY *et al.* Microbial and biogeochemical cycles in lake sediments. *Environmental Science and Technology*, 2019, **32**(1): 74-78. [徐洁, 王红, 李思言等. 湖泊沉积物中微生物与生物地球化学循环. 环境科技, 2019, **32**(1): 74-78.]
- [17] Dentener F, Drevet J, Lamarque JF *et al.* Nitrogen and sulfur deposition on regional and global scales: A multimodel evaluation. *Global Biogeochemical Cycles*, 2006, **20**(4): GB4003. DOI: 10.1029/2005GB002672.
- [18] Hall KC, Baldwin DS, Rees GN *et al.* Distribution of inland wetlands with sulfidic sediments in the Murray-Darling Basin, Australia. *Science of the Total Environment*, 2006, **370**(1): 235-244. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2006.07.019.
- [19] Fike DA, Bradley AS, Rose CV. Rethinking the ancient sulfur cycle. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 2015, **43**(1): 593-622. DOI: 10.1146/annurev-earth-060313-054802.
- [20] Zeng Q, Hao TW, MacKey HR *et al.* Recent advances in dissimilatory sulfate reduction: From metabolic study to application. *Water Research*, 2019, **150**: 162-181. DOI: 10.1016/j.watres.2018.11.018.
- [21] Sela-Adler M, Ronen Z, Herut B *et al.* Co-existence of methanogenesis and sulfate reduction with common substrates in sulfate-rich estuarine sediments. *Frontiers in Microbiology*, 2017, **8**: 766. DOI: 10.3389/fmicb.2017.00766.
- [22] Anantharaman K, Hausmann B, Jungbluth SP *et al.* Expanded diversity of microbial groups that shape the dissimilatory sulfur cycle. *The ISME Journal*, 2018, **12**(7): 1715-1728. DOI: 10.1038/s41396-018-0078-0.
- [23] Pester M, Knorr KH, Friedrich MW *et al.* Sulfate-reducing microorganisms in wetlands-fameless actors in carbon cycling and climate change. *Frontiers in Microbiology*, 2012, **3**: 72. DOI: 10.3389/fmicb.2012.00072.
- [24] Hausmann B, Knorr KH, Schreck K *et al.* Consortia of low-abundance bacteria drive sulfate reduction-dependent degradation of fermentation products in peat soil microcosms. *The ISME Journal*, 2016, **10**(10): 2365-2375. DOI: 10.1038/ismej.2016.42.
- [25] Tabatabai MA. A rapid method for determination of sulfate in water samples. *Environmental Letters*, 1974, **7**(3): 237-243. DOI: 10.1080/00139307409437403.

- [26] Florin THJ. Hydrogen sulphide and total acid-volatile sulphide in faeces, determined with a direct spectrophotometric method. *Clinica Chimica Acta*, 1991, **196**(2/3): 127-134. DOI: 10.1016/0009-8981(91)90065-K.
- [27] Bastviken D, Santoro AL, Marotta H *et al.* Methane emissions from pantanal, south America, during the low water season: Toward more comprehensive sampling. *Environmental Science & Technology*, 2010, **44**(14): 5450-5455. DOI: 10.1021/es1005048.
- [28] Chen MS, Ding SM, Chen X *et al.* Mechanisms driving phosphorus release during algal blooms based on hourly changes in iron and phosphorus concentrations in sediments. *Water Research*, 2018, **133**: 153-164. DOI: 10.1016/j.watres.2018.01.040.
- [29] Chen M, Li XH, He YH *et al.* Increasing sulfate concentrations result in higher sulfide production and phosphorous mobilization in a shallow eutrophic freshwater lake. *Water Research*, 2016, **96**: 94-104. DOI: 10.1016/j.watres.2016.03.030.
- [30] Chen M, Ye TR, Krumholz LR *et al.* Temperature and cyanobacterial bloom biomass influence phosphorous cycling in eutrophic lake sediments. *PLoS One*, 2014, **9**(3): e93130. DOI: 10.1371/journal.pone.0093130.
- [31] Xing P, Guo L, Tian W *et al.* Novel *Clostridium* populations involved in the anaerobic degradation of *Microcystis* blooms. *The ISME Journal*, 2011, **5**(5): 792-800. DOI: 10.1038/ismej.2010.176.
- [32] Li HB, Xing P, Chen MJ *et al.* Short-term bacterial community composition dynamics in response to accumulation and breakdown of *Microcystis* blooms. *Water Research*, 2011, **45**(4): 1702-1710. DOI: 10.1016/j.watres.2010.11.011.
- [33] Tranvik LJ, Downing JA, Cotner JB *et al.* Lakes and reservoirs as regulators of carbon cycling and climate. *Limnology and Oceanography*, 2009, **54**(6part2): 2298-2314. DOI: 10.4319/lo.2009.54.6_part_2.2298.
- [34] Yan XC, Wang MY, Xu XG *et al.* Migration of carbon, nitrogen and phosphorus during organic matter mineralization in eutrophic lake sediments. *J Lake Sci*, 2018, **30**(2): 306-313. DOI: 10.18307/2018.0203. [闫兴成, 王明玥, 许晓光等. 富营养化湖泊沉积物有机质矿化过程中碳、氮、磷的迁移特征. 湖泊科学, 2018, **30**(2): 306-313.]
- [35] Yan XC, Xu XG, Wang MY *et al.* Climate warming and cyanobacteria blooms: Looks at their relationships from a new perspective. *Water Research*, 2017, **125**: 449-457. DOI: 10.1016/j.watres.2017.09.008.
- [36] Shang DY, Xiao QT, Hu ZH *et al.* CH₄ emissions characteristics and its influencing factors in an eutrophic lake. *Environmental Science*, 2018, **39**(11): 5227-5236. DOI: 10.13227/j.hjkk.201803128. [商东耀, 肖启涛, 胡正华等. 富营养化湖区 CH₄排放特征及其影响因素. 环境科学, 2018, **39**(11): 5227-5236.]
- [37] Yu FF. Effect of external sulfate on nutrients and heavy metals in the sediments of lake moshui in wuhan [Dissertation]. Wuhan: Huazhong Agrucyltural University, 2013. [余芬芳. 外源硫酸盐对武汉墨水湖沉积物营养盐和重金属的作用 [学位论文]. 武汉: 华中农业大学, 2013.]
- [38] Yuan T, Hua YM, Zhu DW *et al.* Response of phosphorus components in sediments from eutrophic lake to external sulfate. *Environmental Science*, 2012, **33**(7): 2315-2321. DOI: 10.13227/j.hjkk.2012.07.033. [袁探, 华玉妹, 朱端卫等. 富营养湖泊沉积物中磷组分对硫酸盐的响应. 环境科学, 2012, **33**(7): 2315-2321.]
- [39] Ding M. Short-term effect of exotic sulfate on phosphorus in the sediment of Lake DongHu in Wuhan [Dissertation]. Wuhan: Huazhong Agrucyltural University, 2012. [丁敏. 外源硫酸盐对武汉东湖沉积物磷的短期效应 [学位论文]. 武汉: 华中农业大学, 2012.]
- [40] Zhang J, Zhou YP, Chen SY *et al.* Impact of decomposition of *Potamogeton crispus* of Dongping lake on the sulfur concentrations in overlying water. *Yellow River*, 2014, **36**(11): 65-68. [张菊, 周韵平, 陈诗越等. 东平湖茳草腐烂对上覆水硫浓度的影响. 人民黄河, 2014, **36**(11): 65-68.]
- [41] Zhang LK, Qin XQ, Liu PY *et al.* Chemical denudation rate and atmospheric CO₂ consumption by H₂CO₃ and H₂SO₄ in the Yangtze River catchment. *Acta Geologica Sinica*, 2016, **90**(8): 1933-1944. [张连凯, 覃小群, 刘朋雨等. 硫酸参与的长江流域岩石化学风化与大气 CO₂ 消耗. 地质学报, 2016, **90**(8): 1933-1944.]
- [42] Brand TPH, Roest K, Chen GH *et al.* Potential for beneficial application of sulfate reducing bacteria in sulfate containing domestic wastewater treatment. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 2015, **31**(11): 1675-1681. DOI: 10.1007/s11274-015-1935-x.
- [43] van den Brand TPH, Roest K, Chen GH *et al.* Effects of chemical oxygen demand, nutrients and salinity on sulfate-reducing bacteria. *Environmental Engineering Science*, 2015, **32**(10): 858-864. DOI: 10.1089/ees.2014.0307.
- [44] Zhu GW, Shi K, Li W *et al.* Seasonal forecast method of cyanobacterial bloom intensity in eutrophic Lake Taihu, China. *J Lake Sci*, 2020, **32**(5): 1421-1431. DOI: 10.18307/2020.0504. [朱广伟, 施坤, 李未等. 太湖蓝藻水华的年度情势

- 预测方法探讨. 湖泊科学, 2020, **32**(5): 1421-1431.]
- [45] Zhu GW, Xu H, Zhu MY *et al.* Changing characteristics and driving factors of trophic state of lakes in the middle and lower reaches of Yangtze River in the past 30 years. *J Lake Sci*, 2019, **31**(6): 1510-1524. DOI: 10.18307/2019.0622. [朱广伟, 许海, 朱梦圆等. 三十年来长江中下游湖泊富营养化状况变迁及其影响因素. 湖泊科学, 2019, **31**(6): 1510-1524.]
- [46] Jørgensen BB, Findlay AJ, Pellerin A. The biogeochemical sulfur cycle of marine sediments. *Frontiers in Microbiology*, 2019, **10**: 849. DOI: 10.3389/fmicb.2019.00849.
- [47] Wasmund K, Mußmann M, Loy A. The life sulfuric: Microbial ecology of sulfur cycling in marine sediments. *Environmental Microbiology Reports*, 2017, **9**(4): 323-344. DOI: 10.1111/1758-2229.12538.
- [48] King GM. Utilization of hydrogen, acetate, and “noncompetitive”; substrates by methanogenic bacteria in marine sediments. *Geomicrobiology Journal*, 1984, **3**(4): 275-306. DOI: 10.1080/01490458409377807.
- [49] Vile MA, Bridgham SD, Wieder RK. Response of anaerobic carbon mineralization rates to sulfate amendments in a boreal peatland. *Ecological Applications*, 2003, **13**(3): 720-734. DOI: 10.1890/1051-0761(2003)013[0720: ROACMR]2.0.CO;2.
- [50] Yu H, Li N. Carbon cycle of lake and estimate method of air-water carbon dioxide exchange quantifies. *Environmental Science and Technology*, 2008, **21**(z2): 1-5. [于浩, 李宁. 湖泊碳循环及碳通量的估算方法. 环境科技, 2008, **21**(z2): 1-5.]
- [51] Denier van der Gon HA, van Bodegom PM, Wassmann R *et al.* Sulfate-containing amendments to reduce methane emissions from rice fields; Mechanisms, effectiveness and costs. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*, 2001, **6**(1): 71-89. DOI: 10.1023/A: 1011380916490.
- [52] Canfield DE. Sulfate reduction in deep-sea sediments. *American Journal of Science*, 1991, **291**(2): 177-188. DOI: 10.2475/ajs.291.2.177.
- [53] Wegener G, Krukenberg V, Riedel D *et al.* Intercellular wiring enables electron transfer between methanotrophic Archaea and bacteria. *Nature*, 2015, **526**(7574): 587-590. DOI: 10.1038/nature15733.
- [54] Kushkevych I, Abdulina D, Kováč J *et al.* Adenosine-5'-phosphosulfate- and sulfite reductases activities of sulfate-reducing bacteria from various environments. *Biomolecules*, 2020, **10**(6): 921. DOI: 10.3390/biom10060921.
- [55] Wu SJ, Wang X, Ji QY *et al.* Iron-sulfur distribution and its environmental significance in three typical areas of western Lake Taihu. *J Lake Sci*, 2019, **31**(4): 950-960. DOI: 10.18307/2019.0408. [吴松峻, 汪旋, 季秋忆等. 太湖西岸典型区域沉积物的硫铁分布特征及环境意义. 湖泊科学, 2019, **31**(4): 950-960.]
- [56] Yang BH, Ma SQ, Wang M *et al.* Diversity and temporal-spatial dynamics of macroinvertebrate functional feeding group in north canal in Beijing. *Journal of Henan Normal University: Nature Science Edition*, 2019, **47**(1): 105-111. [杨柏贺, 马思琦, 王汭等. 北运河水系大型底栖动物摄食功能群多样性及时空分布特征. 河南师范大学学报: 自然科学版, 2019, **47**(1): 105-111.]
- [57] Sinke AJC, Comelese AA, Cappenberg TE *et al.* Seasonal variation in sulfate reduction and methanogenesis in peaty sediments of eutrophic Lake Loosdrecht, The Netherlands. *Biogeochemistry*, 1992, **16**(1): 43-61. DOI: 10.1007/BF02402262.
- [58] Kuivila KM, Murray JW, Devol AH *et al.* Methane production, sulfate reduction and competition for substrates in the sediments of Lake Washington. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1989, **53**(2): 409-416. DOI: 10.1016/0016-7037(89)90392-X.
- [59] Vile MA, Bridgham SD, Wieder RK *et al.* Atmospheric sulfur deposition alters pathways of gaseous carbon production in peatlands. *Global Biogeochemical Cycles*, 2003, **17**(2): 1058. DOI: 10.1029/2002GB001966.
- [60] Jia XS, Li SY. Kinetic competition between methanogenic and sulfate-reducing bacteria in anaerobic mixed cultures II. results and discussion. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni*, 2004, **43**(1): 92-97. [贾晓珊, 李顺义. 厌氧混合培养中产甲烷菌和硫酸盐还原菌的动力学竞争 II. 动力学推定的结果及讨论. 中山大学学报: 自然科学版, 2004, **43**(1): 92-97.]
- [61] Hausmann B, Pelikan C, Herbold CW *et al.* Peatland Acidobacteria with a dissimilatory sulfur metabolism. *The ISME Journal*, 2018, **12**(7): 1729-1742. DOI: 10.1038/s41396-018-0077-1.