



## 海洋 N<sub>2</sub>O 的排放及其关键微生物过程作用机制研究进展

洪义国<sup>1\*</sup>, 胡耀豪<sup>2</sup>, 刘晓晗<sup>1,3</sup>, 吴佳鹏<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 广州大学大湾区环境研究院, 珠三角水质安全与保护教育部重点实验室, 广东 广州 510006

<sup>2</sup> 中国科学院南海海洋研究所, 热带海洋环境国家重点实验室, 广东 广州 510301

<sup>3</sup> 广州大学环境科学与工程学院, 广东 广州 510006

**摘要:** 氧化亚氮(N<sub>2</sub>O)是一种重要的温室效应气体, 同时也是造成平流层臭氧损耗的主要化合物。海洋是大气中 N<sub>2</sub>O 的重要排放源, 海洋中的 N<sub>2</sub>O 产生和释放主要由微生物的代谢过程介导。本文对海洋 N<sub>2</sub>O 的释放通量、海水 N<sub>2</sub>O 的分布特征、环境影响因素以及海洋 N<sub>2</sub>O 产生的微生物调控机制等几个方面的最新研究进展进行综述, 并结合低氧与 N<sub>2</sub>O 产生的关系以及近岸海域低氧区的扩大等科学问题, 对河口近岸生态系统 N<sub>2</sub>O 的释放通量以及其关键微生物过程进行展望。

**关键词:** N<sub>2</sub>O 的排放, 硝化过程, 不完全反硝化过程, 河口近海环境

N<sub>2</sub>O 是具有强辐射效应的大气痕量气体, 是《京都议定书》中规定的 6 种典型温室气体之一, 虽然浓度较低, 但其温室效应却是 CO<sub>2</sub> 的约 300 倍<sup>[1-2]</sup>。N<sub>2</sub>O 在大气中的生命周期约为 114–120 年<sup>[3]</sup>。在大气对流层, 由于缺乏显著的大气源汇反应, 所以在对流层中几乎观察不到 N<sub>2</sub>O 的分布梯度; 只有混合输送到大气平流层的 N<sub>2</sub>O 才能被光分解, 而且与平流层中的单重态氧 O(1D) 反应形成 NO, NO 能够催化 O<sub>3</sub> 的反应循环, 导致臭氧分解和臭氧层的破坏<sup>[4]</sup>。冰芯数据显示, 在公元前 1000 到 1900 年间, 大气 N<sub>2</sub>O 的浓度基本维持在

260–275 ppb, 但在工业化革命以来, 大气 N<sub>2</sub>O 浓度以每年 0.25% 的速度快速增长, 目前达到 322 ppb<sup>[5-7]</sup>。大气 N<sub>2</sub>O 浓度的增加, 已经引起科学界的高度关注。美国国家海洋和大气管理局研究人员利用数学模型推算, 发现人类通过使用化肥、化石燃料等每年向大气中排放超过 10 Tg N 的 N<sub>2</sub>O, 如果不采取措施限制其排放, 它将成为 21 世纪破坏性最大的消耗臭氧层的物质<sup>[8]</sup>。海洋也是向大气释放 N<sub>2</sub>O 的重要源, 而且随着人类活动导致活性氮的增加, 河口近岸 N<sub>2</sub>O 的释放通量急剧升高, 对全球气候变化具有显著影响。

基金项目: 国家自然科学基金(91851111); 广东省自然科学基金粤穗联合基金(2019B1515120066)

\*通信作者。Tel/Fax: +86-20-39158007; E-mail: yghong@gzhu.edu.cn

收稿日期: 2020-03-02; 修回日期: 2020-05-06; 网络出版日期: 2020-07-02

# 1 海洋 N<sub>2</sub>O 排放与全球气候变化的相关性

通过区域及全球尺度的观测和统计分析,证实了海洋为 N<sub>2</sub>O 源。2001 年的 IPCC 的报告显示,海洋 N<sub>2</sub>O 的每年自然排放量大约为 3 Tg N, 占全球自然源排放的 31%, 占整个排放通量(自然源的排放加人为活动增加的排放)的 17%。然而, IPCC 的估计并没有考虑到大陆架的近岸海域、河口以及近岸上升流海域的 N<sub>2</sub>O 排放。根据近 6 万个近岸海域 N<sub>2</sub>O 的测定数据, Bange 等计算的全球近岸区域的 N<sub>2</sub>O 的排放大约为每年 7.0–11.0 Tg N<sup>[9]</sup>, 这表明近岸海域在整个海洋的 N<sub>2</sub>O 排放中占有非常大的比重。模型预测也表明, 近岸海域的 N<sub>2</sub>O 的排放占到全球海洋 N<sub>2</sub>O 排放的 7%–49%<sup>[10–11]</sup>。预测数据的差异主要是因为对近岸区域的界定不统一, 从 3.3%<sup>[10]</sup>到 18.6%<sup>[9]</sup>。对印度洋西边界的研究发现, 在这一区域由于不定时发生的低氧过程, N<sub>2</sub>O 的排放达到每年 2.25 Tg N<sup>[12]</sup>。Babbin 等通过对 ETNP 的氧最小层(Oxygen minimum zone, OMZ)的研究, 提出了海洋应该有更大的 N<sub>2</sub>O 排放通量<sup>[13]</sup>, 仅全球三大 OMZ 的 N<sub>2</sub>O 的排放预测将会达到每年 4 Tg N。对秘鲁沿岸上升流海域的估测表明, 超饱和的氮氧化物驱动了大约每年约 0.2–0.9 Tg N 的氮氧化物排放通量<sup>[14]</sup>。最近的研究也发现, 陆海界面高渗透性沉积物是氮素转化的活跃区, 也会影响近岸区域 N<sub>2</sub>O 的释放通量<sup>[15–16]</sup>。从上述的研究报告以及最新的研究进展来看, 目前我们对海洋 N<sub>2</sub>O 排放的估测还是不准确的, 尤其是对近岸海洋生态系统 N<sub>2</sub>O 的排放, 还需要作更广泛和深入的研究工作, 以期进一步完善对海洋 N<sub>2</sub>O 的排放通量的估测。

人类活动导致了近岸低氧区的不断扩大, 加速了氮循环过程, 促进了 N<sub>2</sub>O 的释放<sup>[17]</sup>。根据 Boyer 的统计, 在北美洲、拉丁美洲、欧洲和非洲大约每年有 8–10 Tg 人工氮的排入, 而亚洲的排入量更高, 每年达到 15 Tg<sup>[18]</sup>; Arrigo 等的研究表明, 27%–59%使用的氮肥通过河流冲刷进入加利福尼亚湾, 造成 54–577 km<sup>2</sup> 浮游植物的大量繁殖, 严重恶化了这一海湾的生态环境<sup>[19]</sup>。Beman 等在墨西哥湾深水处发现了大面积缺氧区, 并且面积还在不断扩大, 被称为“死亡区域(Dead zone)”, 主要是密西西比河大量的氮输入引起的<sup>[20]</sup>。联合国环境规划署(UNEP)的报告指出, 2004 年全球共有 146 个死亡区域, 2006 年就增加到 200 个, 目前报告的全球死亡区域已经超过 400 个, 其中美国的西太平洋海岸、东北大西洋海岸、墨西哥湾、波罗的海、挪威海以及中国的沿海低氧分布较为密集。由于高氮负荷和由此引发的低氧环境, 极大的促进了 N<sub>2</sub>O 的产生与排放, 使得近岸成为 N<sub>2</sub>O 释放的热点区域。

## 2 海洋水体 N<sub>2</sub>O 的分布特征及其环境影响因素

### 2.1 海洋水体 N<sub>2</sub>O 的水平及垂直分布特征

综合全球的观测数据, Nevison 等绘制了全球海洋表层 N<sub>2</sub>O 的分布图, 并计算出了全球海洋表层水体 N<sub>2</sub>O 饱和度( $\Delta pN_2O$ ), 平均值为 103.5%<sup>[21]</sup>。从图 1 可以看出, 东北热带太平洋(ETNP)、东南热带太平洋(ETSP)以及阿拉伯海(Ab)等存在典型 OMZ 的海域具有较高的  $\Delta pN_2O$  值, 但在太平洋和大西洋的北部和南部  $\Delta pN_2O$  值几乎为零。近岸区域表层水体的 N<sub>2</sub>O 浓度也相对较高, 河口中有

最大的  $N_2O$  饱和度。对于不同类型的海洋系统，水体中的  $N_2O$  具有典型不同的垂直分布特征。在阿拉伯海和 ETNP 具有典型 OMZ 的海域， $N_2O$  的垂直分布都显示出双峰结构：在 OMZ 的上下边界各存在一个峰值，但在 OMZ 的核心内  $N_2O$  的浓度具有显著的低值<sup>[22-23]</sup>。在太平洋、大西洋以及印度洋的有氧水团中，在次表层水体中观察到一个  $N_2O$  浓度的峰值，而且与氧气的最小值和硝酸盐的最大值分布相一致<sup>[22,24-26]</sup>。在北大西洋和北太平洋 2000 m 以深的水体中， $N_2O$  的最大值不明显，而且随着深度的增加  $N_2O$  的浓度有略微增加的趋势<sup>[27]</sup>。在波罗的海、卡里亚科海盆以及萨尼奇海湾入口的无氧水团中， $N_2O$  的浓度接近或者低于检测限<sup>[22,28-32]</sup>。在典型河口区（例如 Chesapeake Bay）， $N_2O$  的垂直分布与远海及大洋有明显的不同，在底部厌氧区， $N_2O$  的浓度几乎为零，随着氧气浓度的升高， $N_2O$  的浓度逐渐升高，在表层达到最大值<sup>[33]</sup>。但是，南海的  $N_2O$  分

布出现明显不同的特征，从表层向下逐渐升高，在 800 m 左右达到最大值，然后又稍有降低<sup>[34]</sup>。这些不同的分布特征，是生物、化学以及水文因素综合作用结果，特别是氧气浓度、温度以及营养盐的浓度直接影响生物代谢活性，从而影响  $N_2O$  的产生和释放。

## 2.2 影响海洋水体 $N_2O$ 的分布的环境因素

### 2.2.1 水体溶解氧(DO)的影响：

通常情况下，海洋水体中  $N_2O$  浓度与 DO 浓度呈反比关系。在东北热带太平洋的某些区域，两者的负相关系数可达到 0.92<sup>[35]</sup>，说明了海洋中  $N_2O$  产生与消耗可能受到 DO 的控制，进而影响海洋中  $N_2O$  的浓度分布，成为决定海洋  $N_2O$  源汇过程的一个重要因素。1976 年，Yoshinari 首次提出了表观  $N_2O$  量的概念<sup>[36]</sup>，用  $\Delta N_2O$  来表示 ( $\Delta N_2O = C_{N_2O,measured} - C_{N_2O,equilibrium}$ )。  $\Delta N_2O$  可以表示海洋水体  $N_2O$  相对于大气  $N_2O$  平衡浓度的偏离值，在一般海洋水体中  $\Delta N_2O$  为正值。进一步的研究发现，海洋中  $\Delta N_2O$  和表观耗氧

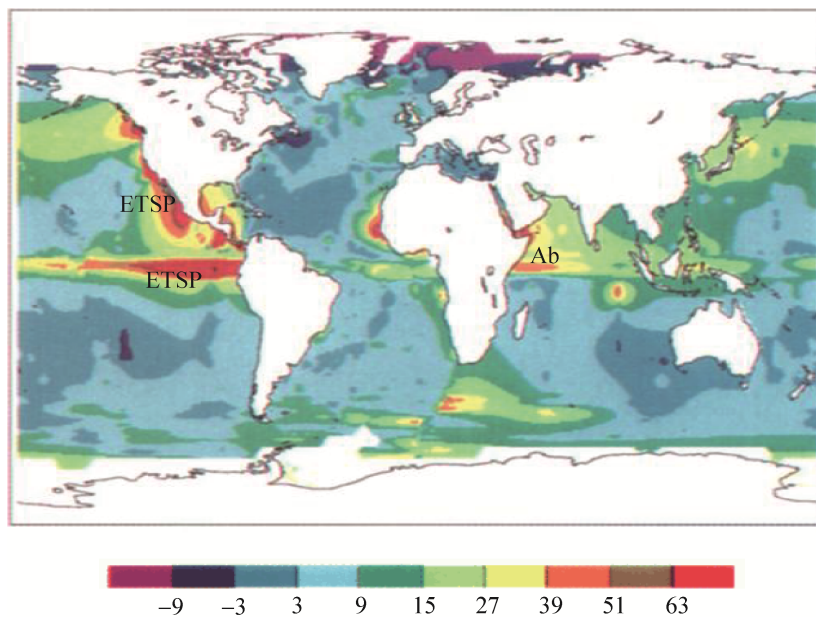


图 1. 全球海洋表层海水  $N_2O$  饱和度 ( $\Delta pN_2O$ )<sup>[21]</sup>

Figure 1. Global ocean surface water  $N_2O$  saturation ( $\Delta pN_2O$ )<sup>[21]</sup>.

量(AOU)之间存在正相关关系( $\Delta N_2O = k \times AOU$ ),因此 $N_2O$ 与AOU之间的比值关系是鉴定海洋 $N_2O$ 产生和消耗的一个重要指标。在大部分的海域, $\Delta N_2O$ 与AOU之间为正相关关系,表明硝化作用是 $N_2O$ 产生的主要过程。 $\Delta N_2O$ 与AOU之间线性关系的斜率值一般在 $3 \times 10^{-5}$ – $3 \times 10^{-4}$ 之间<sup>[21,23–24,27,37]</sup>,表明1 mol的 $N_2O$ 的形成需要消耗3000到33000 mol的氧分子。因此,在以硝化过程为主导产生 $N_2O$ 的有氧或者低氧环境中, $N_2O$ 与AOU具有明显的线性关系;同时, $N_2O$ 与AOU的线性关系也是指示硝化过程产生 $N_2O$ 的重要指标。

在研究中,也要慎重应用以 $\Delta N_2O$ -AOU的线性关系作为硝化作用形成 $N_2O$ 的指示,例如在海洋深部的水团中,AOU并不代表真正的氧气利用,因为在深水水团形成区域的表层 $O_2$ 的浓度与大气并不平衡,难以知道水团的年龄以及相关的大气 $N_2O$ 的摩尔分数,应用当前的条件来计算显然是不准确的。另外,海洋硝化过程的 $N_2O$ 产率要依赖硝化微生物的丰度和群落结构组成,因此不同区域 $N_2O$ 产率是不统一的。在低氧区通过反硝化过程形成的 $N_2O$ ,能够通过平流输送的方式运送到相邻的有氧硝化层,影响 $N_2O/AOU$ 比值。基于上述讨论的不确定性,在全球海洋 $N_2O$ 分布的模型研究中,使用简单的 $\Delta N_2O$ -AOU线性关系可能能够模拟小尺度的水体 $N_2O$ 分布特征<sup>[37–39]</sup>。而在低氧水团(例如东赤道太平洋和阿拉伯海)和无氧水团(如波罗地海和卡里亚科海盆)中,不存在 $\Delta N_2O$ -AOU的线性关系,表明有更加复杂的基于硝化-反硝化耦合作用的 $N_2O$ 形成和消耗机制。

**2.2.2 温度、盐度和大气压对水体溶解 $N_2O$ 的影响:**在一个标准大气压平衡条件下,Weiss和Price给出了计算海水 $N_2O$ 溶解度的多项式方程<sup>[40]</sup>方程(1–2)

$$C_{N_2O} = F\chi'P \quad \text{方程(1)}$$

$$\ln F = A_1 + A_2\left(\frac{100}{T}\right) + A_3\left(\frac{T}{100}\right) + A_4\left(\frac{T}{100}\right)^2 + S[B_1 + B_2\left(\frac{T}{100}\right) + B_3\left(\frac{T}{100}\right)^2]; \quad \text{方程(2)}$$

$$A_1 = -165.8806, A_2 = 222.8743, A_3 = 92.0792, A_4 = -1.48425, B_1 = -0.056235, B_2 = 0.031619, B_3 = -0.004847$$

其中, $F$ 的单位为 $\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{atm})$ , $T$ 为温度(K), $S$ 为盐度, $\chi'$ 为大气 $N_2O$ 干摩尔分数, $P$ 为环境大气压。当温度处于273.15–311.15 K且盐度在0–40 ppb时,这个多项式有效。当温度为298.15 K, $S=35\%$ , $\chi'=318$  ppb时, $N_2O$ 的平衡浓度 $C_{N_2O}$ 为6.38 nmol/L。当温度为278.15 K时, $C_{N_2O}$ 会达到12.42 nmol/L。一般情况下,大气压和盐度较为稳定。但受到地理分布和季节变化的影响,海水温度的变化较大,所以温度是影响海洋水体溶解 $N_2O$ 浓度分布的一个重要因素。每摄氏度的温度降低会使得 $N_2O$ 在海水中的溶解度升高约3%<sup>[40]</sup>。在东印度洋,当季节性的温度降低4–5°C时, $N_2O$ 在海水中的溶解度就增加12%–15%<sup>[26]</sup>。海洋水体中溶解的 $N_2O$ 浓度在特定的AOU范围内是温度的函数,其经验公式为: $\Delta N_2O = -10.5 + (0.0125 + 0.00993T) \times AOU$ 。

**2.2.3  $N_2O$ 垂直分布与营养盐的关系:** $N_2O$ 最终是由氮素通过微生物的代谢过程转化而来,因此氮素作为底物会直接影响海洋中 $N_2O$ 的浓度分布。由于硝酸盐的再生与 $O_2$ 的消耗呈线性关系,使得AOU与 $NO_3^-$ 之间存在共线性关系,因此, $N_2O$ 垂直分布和 $NO_3^-$ 垂直分布存在正相关关系。Walter等在北大西洋的亚热带海域研究中发现, $N_2O$ 浓度最大值在浅的深度( $< 1000$  m), $N_2O$ 垂直分布与 $NO_3^-$ 垂直分布呈现正相关关系<sup>[41]</sup>;而在热带海域, $N_2O$ 垂直分布与 $NO_3^-$ 垂直分布的正相关关系更加显著。此外,通过对温跃层以下的等密度层进行简单的回归分析,得出 $\Delta N_2O/NO_3^-$ 这一

比值范围约为 0.6–0.8。在较早的北大西洋、印度洋以及太平洋的研究中,  $N_2O$  浓度的最大值处于  $NO_3^-$  的浓度最大值和溶解氧最小值这一区域, 大体上符合同一分布模式<sup>[22,24,26]</sup>。而相对于硝酸盐来说, 亚硝酸盐与  $N_2O$  垂直分布的关系尚不明确。Babbitt 等在 ETNP 的研究中发现,  $N_2O$  浓度的最大值和最小值都与亚硝酸盐的最大值和最小值有对应关系<sup>[13]</sup>。而 Arévalo-Martínez 等在热带南太平洋缺氧层的研究中则发现, OMZ 内部  $N_2O$  耗竭的深度范围与  $NO_2^-$  最高值的深度范围相同<sup>[14]</sup>, 也说明在进一步降低  $O_2$  浓度的情况下,  $N_2O$  的消耗会增加。在近岸河口地区, Ji 等在 Chesapeake bay 研究中发现亚硝酸盐与硝酸盐以及  $N_2O$  均成正相关关系<sup>[42]</sup>。

**2.2.4  $N_2O$  垂直分布与表层初级生产力以及有机物之间的关系:** 海洋表层初级生产力以及有机物的高低影响海洋  $N_2O$  的分布, 但这种关系往往是间接的。在高表层初级生产力往下输送时, 由于有机物的矿化和生物代谢作用, 会加速海水中氧气的消耗, 逐步形成了 OMZ<sup>[14,43]</sup>。而在南太平洋的 OMZ 研究中发现, 有机物质的输送加速了 OMZ 内的氮素循环过程<sup>[44]</sup>。低氧条件有利于海洋  $N_2O$  的产生, 特别是在 OMZ 的边缘区域(有氧-无氧界面)<sup>[45]</sup>。在具有高初级生产力的上升流海洋生态系统, 由 OMZ 边界产生的大量  $N_2O$  通过向上的垂直输送作用, 使得该区域成为海洋  $N_2O$  排放的热点区域<sup>[14,24]</sup>。Suntharalingam 等通过建立模型分析, 发现海洋表层  $N_2O$  总体呈现出过饱和状态, 海洋  $N_2O$  排放的热点区域主要集中在表层相对高生产力的区域<sup>[46]</sup>。而有机物的增加则会通过影响异养反硝化过程影响  $N_2O$  的累积。Frey 等通过对秘鲁海洋低氧水体的研究发现, 添加颗粒有机质使反硝化过程中  $N_2O$  的产量增加了 5 倍<sup>[47]</sup>, 说明

了颗粒有机质的输送会造成  $N_2O$  的产量增加。

### 3 海洋 $N_2O$ 的产生微生物过程调控机制

$N_2O$  的产生与释放是氮素循环过程中的一个重要环节, 与微生物的代谢过程密切相关。本领域的研究在近 50 年来取得了很多重要进展, 构建了  $N_2O$  产生的微生物代谢网络途径(图 2)。但由于  $N_2O$  产生的生物化学过程的复杂性和环境条件的异质性, 有关  $N_2O$  的产生机制一直存在诸多的疑问。综合目前的研究, 海洋  $N_2O$  的产生主要是基于微生物硝化和反硝化耦合生物地球化学过程驱动的结果。但是从代谢反应的过程看, 硝化过程中  $N_2O$  是其末端产物(副产物), 所以并不消耗  $N_2O$ ; 而在反硝化过程中,  $N_2O$  是代谢过程中间产物, 产生并同时快速消耗  $N_2O$ 。对于硝化和反硝化作用, 究竟哪种途径是  $N_2O$  产生和释放的主导代谢途径, 是科学界一直在不断探究的课题。

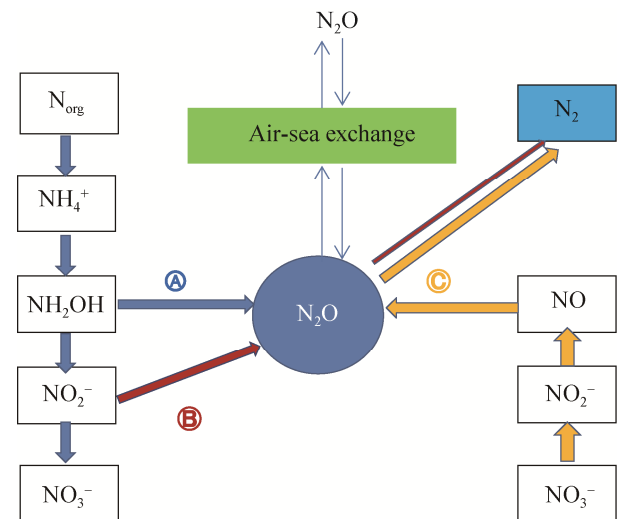


图 2. 海洋  $N_2O$  产生的主要微生物代谢途径

Figure 2. Microbial pathways for  $N_2O$  production in the marine environment. A: ammonia oxidation (AO); B: Nitrifier-denitrification (N-DNF); C: Denitrification (DNF).

### 3.1 硝化过程释放 N<sub>2</sub>O

多项研究结果表明, 硝化作用(Nitrification)是海洋 N<sub>2</sub>O 产生的重要过程。早在 1978 年, 哈佛大学的 Elkins 等研究了包括中心太平洋、秘鲁上升流和 Chesapeake 湾水体中 N<sub>2</sub>O 的产生机制, 发现  $\Delta N_2O$  与 AOU 之间呈典型线性回归关系, 因此提出硝化作用是水体中 N<sub>2</sub>O 产生的主导途径<sup>[33]</sup>。而 Oudot 等对热带大西洋的研究也验证了硝化作用很可能是海洋中 N<sub>2</sub>O 产生的主导过程<sup>[25]</sup>。有关硝化细菌的培养实验表明, 在低氧条件下 N<sub>2</sub>O 的产率显著提高<sup>[48-49]</sup>, 也为海洋 N<sub>2</sub>O 产生来源于硝化作用理论提供了重要支持。伍兹霍尔海洋研究所 Casciotti 率先开展了有关 AOA 代谢产生 N<sub>2</sub>O 的研究, 通过对加利福尼亚沿岸上升流的原位 N<sub>2</sub>O 产生率的测定表明, AOA 确实参与了海洋 N<sub>2</sub>O 释放<sup>[50]</sup>。同位素研究进一步阐明了 AOA 释放 N<sub>2</sub>O 的机制: 运用 AOA 的富集培养测得的 N<sub>2</sub>O 的  $\delta^{15}N-N_2O$  值为 +8.7‰ vs. AIR, 显著高于 AOB 的  $\delta^{15}N-N_2O$  值, 与报道的北太平洋次表层以及全球海洋水体中 N<sub>2</sub>O 的  $\delta^{15}N-N_2O$  值基本一致。根据海洋环境中高的 AOA 丰度、高的硝化率以及适合的同位素信号, 推断 AOA 可能在上层海洋水体 N<sub>2</sub>O 的排放中发挥重要作用<sup>[51]</sup>。这一研究, 基本解决了海洋 N<sub>2</sub>O 的同位素组成与细菌硝化产生的 N<sub>2</sub>O 的同位素组成不一致问题, 为海洋 N<sub>2</sub>O 释放机制的研究开辟了新的方向。

羟胺的生物及非生物代谢过程与 N<sub>2</sub>O 的产生有密切关系。有研究发现, 完全硝化细菌(Complete nitrifier)通过羟胺氧化的非生物作用途径产生低量的 N<sub>2</sub>O, 可能不是硝化过程释放 N<sub>2</sub>O 的主要微生物类群<sup>[52]</sup>。在对 AOB 的研究中发现, 好氧和厌氧的环境下, 羟胺可在 HAO 的催化下, 仅通过失

去 3 个电子就可氧化成 NO(羟胺氧化成 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>需要失去 4 个电子), NO 释放的增加将促进 N<sub>2</sub>O 的产生<sup>[53]</sup>。此外, 海洋氨氧化古菌(AOA)的杂合过程(Hybrid N<sub>2</sub>O formation)在海洋 N<sub>2</sub>O 产生中发挥重要作用。在对纯培养菌株 *Nitrososphaera viennensis* EN76T 的研究发现, AOA 释放关键中间体 NO 通过与羟胺发生非生物作用从而影响 N<sub>2</sub>O 的产生<sup>[54]</sup>。最近, 在 ETNP 的 OMZ 研究中, Trimmer 等在不同 DO 条件下, 通过 <sup>15</sup>NO<sub>2</sub><sup>-</sup>培养实验以及对 AOA 功能基因的数据模型分析, 发现高 N<sub>2</sub>O 是受低氧条件以及高 *amoA* 和 *nirK* 基因丰度的共同影响, 结果表明 OMZ 区域中 AOA 可能是通过杂合过程产生 N<sub>2</sub>O<sup>[49]</sup>。

### 3.2 反硝化过程释放 N<sub>2</sub>O

除了硝化过程, 反硝化过程(Denitrification, DNF)也是研究海洋 N<sub>2</sub>O 产生和释放机制需要考虑的微生物过程。在较早的研究中, Hahn 等<sup>[55]</sup>通过对比海洋水体溶解 N<sub>2</sub>O 与 DO 之间的负相关关系, 提出海洋中 N<sub>2</sub>O 的产生是由微生物反硝化作用形成的观点。但在接下来的一系列研究中, 发现海水中通过反硝化作用产生的 N<sub>2</sub>O 的量并不显著, 不足以对海洋 N<sub>2</sub>O 的通量产生很大影响。一般情况下, 5  $\mu\text{mol/L}$  的溶解氧浓度是海洋反硝化作用发生的临界值, 当环境中溶解氧浓度低于这一临界值时, 反硝化反应才有可能发生。在低氧条件下(<20  $\mu\text{mol/L}$ )的水层, 多种与氮循环相关的过程会同时发生, 其中包括硝化过程<sup>[56]</sup>, 因此 DO 最低值(并没有低于 5  $\mu\text{mol/L}$  临界值)和溶解 N<sub>2</sub>O 的浓度最高值相对应存在于同一深度的现象并无法证实海洋反硝化作用是海洋中 N<sub>2</sub>O 产生的主导机制。在 ETSP 缺氧区的研究中, 发现 <sup>15</sup>N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>添加直接贡献 N<sub>2</sub>O 的产量最大, 说明反

硝化是  $N_2O$  来源的主要贡献者<sup>[57]</sup>。Cohen 等在东北赤道太平洋的研究中发现, 在 150–800 m 的水层中, 由于高的表层初级生产力输入导致溶解氧被大量消耗, 形成所谓的“缺氧水体”, 由于溶解氧浓度极低, 水体中  $N_2O$  作为反硝化过程中的电子受体被消耗, 从而使其在垂直断面的分布对应深度上形成浓度最低值<sup>[32]</sup>。

最近, 普林斯顿大学 Bess Ward 实验室通过对东北热带太平洋(ETNP)氧气最小层(OMZ)的深入研究, 提出了微生物不完全反硝化作用(Incomplete denitrification, iDNF)在海洋低氧层(OMZ) $N_2O$  释放中发挥重要作用的新观点。在 OMZ 上部的低氧-无氧界面(Suboxic-anoxic interface)这一狭窄的深度空间里, 由于  $N_2O$  还原酶比参与反硝化过程的其他酶对氧气的抑制作用更加敏感, 导致  $N_2O$  的消耗受到抑制<sup>[58]</sup>。而且, 因为反硝化是异养过程, 从上层输入最新产生的易利用的有机物也会提高反硝化速率。因此, 在低氧条件下, iDNF 导致的  $N_2O$  的释放可能占有很大的通量, 但是在绝大多数的海洋生物地球化学和气候模型中却忽视了这一过程。运用在海洋生物地球化学模型中广泛采用的参数, 包括生物硝化作用生成  $N_2O$ 、低氧层  $N_2O$  浓度的提高以及通过反硝化作用的  $N_2O$  的消耗, 建立了一维模型。模型分析中把反硝化作用的  $N_2O$  产生和消耗分离开来, 并且考虑到了氧气依赖的去耦合作用。模型分析表明, 反硝化是 OMZ 上覆低氧水体的一个主要的  $N_2O$  源[ $9.3 \mu\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ ], 与硝化作用的  $N_2O$  产生量相当[ $9.2 \mu\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ ]。而且模型计算出来的  $N_2O$  的净产生率最大达到  $0.6 \text{ nmol}/(\text{L} \cdot \text{d})$ , 与观察到的值基本一致, 其最大的浓度超过  $110 \text{ nmol}/\text{L}$ , 表明 iDNF 是一个被忽视的重要的海洋  $N_2O$  来源途径<sup>[13]</sup>。纯培养菌株和沉积物的低氧

培养实验室也支持上述观点: 随着氧气浓度的增加, 虽然反硝化的活性在逐渐下降, 但是  $N_2O$  的产量却能提高到约 50%<sup>[59]</sup>。另外, 最近有研究发现, 真菌反硝化的  $N_2O$  产率往往显著高于细菌反硝化, 真菌而非细菌可能是沉积物环境中  $N_2O$  的重要贡献者, 尤其是在富营养化系统中其贡献可达 70%<sup>[60–62]</sup>。这些新的发现, 使得我们需要重新思考反硝化过程在  $N_2O$  产生和释放过程的作用, 尤其在近岸低氧区不完全反硝化过程可能在  $N_2O$  的释放中发挥重要作用。

最新研究发现,  $N_2O$  还原酶具有 2 个不同的进化分枝: clade I 和 clade II, clade I  $N_2O$  还原菌具有完全反硝化途径, 而 clade II  $N_2O$  还原菌普遍缺少其他反硝化代谢基因, 是不完全的反硝化  $N_2O$  还原菌。对比 clade I, clade II  $N_2O$  还原菌具有更高的多样性和更强的底物竞争能力, 发挥  $N_2O$  汇的生态功能<sup>[63–66]</sup>。

### 3.3 硝化微生物的反硝化作用释放 $N_2O$

除了传统的异养反硝化过程, 硝化微生物的反硝化作用也是海洋  $N_2O$  释放的重要过程。有学者进一步利用纯培养亚硝化单胞菌(*Nitrosomonas europaea*)<sup>[67]</sup>和 *Nitrosomonas marina C-113a*<sup>[48]</sup>研究了  $N_2O$  的释放机制, 发现释放的  $N_2O$  有非常低的  $\delta^{15}\text{N}$  值, 推测  $N_2O$  产生的途径不是直接由氨氧化过程而来, 而是通过氨的氧化产物  $\text{NO}_2^-$  进一步通过反硝化过程产生, 这种代谢途径称之为硝化微生物的反硝化作用(Nitrifier-denitrification, N-DNF), 特别是低氧条件下发生不完全的硝化微生物的反硝化作用(Incomplete nitrifier-denitrification, N-iDNF), 显著增强  $N_2O$  产生和释放(占到 43%–87%), 是海洋  $N_2O$  产生和释放的重要途径。在低氧条件下, 硝化微生物的反硝化作用释放的  $N_2O$

通量显著增强<sup>[68-69]</sup>。但这个过程还基本没有在河口-近岸进行系统的研究,且 N-iDNF 过程较为复杂,关于介导海洋 N-iDNF 过程的微生物的研究较少,目前尚不明确硝化微生物在该过程中 N<sub>2</sub>O 产生的贡献以及产生机制。但基于实验室的培养结果, AOB 是能够直接介导 N-iDNF 过程产生 N<sub>2</sub>O, 并且低氧和低有机碳的条件有利于 N<sub>2</sub>O 的产生<sup>[70]</sup>。

### 3.4 硝化偶联反硝化过程释放 N<sub>2</sub>O 途径

在海洋释放 N<sub>2</sub>O 的研究中,微生物介导的硝化偶联反硝化作用 (Nitrification coupled denitrification, NCD) 是一个海洋释放 N<sub>2</sub>O 的重要来源。该过程主要由硝化微生物和反硝化微生物协同完成,反硝化微生物所需要的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>是由硝化过程产生,因此 N<sub>2</sub>O 的最初氮来源应当为 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/NH<sub>3</sub>。Kool 等通过对氮氧同位素标记实验的进一步修正,发现 NCD 过程在 N<sub>2</sub>O 的产生的贡献达到 34%<sup>[71]</sup>。在海洋的 OMZ 区域,特别是上升流的高初级生产力的区域, NCD 过程在海洋 N<sub>2</sub>O 释放中扮演着重要角色。在热带南太平洋的秘鲁上升流海岸, Arévalo-Martínez 等<sup>[14]</sup>对水体表层以及垂直剖面的 N<sub>2</sub>O 进行了高分辨率准确测量,并结合营养盐以及相关基因丰度的数据,推断在 OMZ 的上部, N<sub>2</sub>O 的释放主要由 NCD 贡献,并随着上升流将 N<sub>2</sub>O 带上表层从而释放到大气中。不难发现,正是由于 OMZ 边缘区域有氧-无氧界面的特点,好氧的硝化微生物以及兼性厌氧的反硝化微生物可能共同发挥着协同作用,上层有氧水体中生成的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>向下输送,在缺氧边界以及无氧的 OMZ 中心区域被反硝化细菌所利用。此外,海洋颗粒表面的微氧环境,也是微生物介导硝化偶联反硝化过程释放 N<sub>2</sub>O 的重要区域之一<sup>[72]</sup>。

## 4 研究展望

人类活动排放的人工活性氮 (Anthropogenic reactive nitrogen) 导致近岸和河口生态系统的富营养化,使得低氧现象 (Hypoxia) 逐渐加剧,显著促进了近海 N<sub>2</sub>O 的释放<sup>[45]</sup>。研究已经证实,在几个典型的近岸低氧海域有显著高的 N<sub>2</sub>O 饱和度和释放通量,而且 N<sub>2</sub>O 释放通量(或饱和度)与水体溶解氧 (DO) 之间呈现出典型负相关模式表明低氧条件是近海 N<sub>2</sub>O 产生与释放的一个关键调控因素。随着近岸海域低氧区的扩大,低氧引发的 N<sub>2</sub>O 释放增加是一个全球性的重要生态环境问题,在所有来源的 N<sub>2</sub>O 排放通量中占有越来越大的比重。本实验室对夏季珠江河口 N<sub>2</sub>O 的排放进行研究,发现珠江河口水体中 N<sub>2</sub>O 浓度为 4.77-125.8 nmol/L, ΔN<sub>2</sub>O 最高为 S1 站点的 112.6 nmol/L,呈上游较高中游骤减下游较低的趋势(图 3-A)。在盐度低的上游区域,溶氧值较低(约 3.5 mg/L)且 N<sub>2</sub>O 浓度处于高值(图 3-B),说明 N<sub>2</sub>O 与 DO 存在着负相关关系。此外, *nosZ I* 基因的丰度在珠江河口中存在明显空间差异,微生物介导的 N<sub>2</sub>O 消耗的作用不可忽视(图 3-C),应进一步深入弄清微生物在 N<sub>2</sub>O 的产生与消耗中的作用机制。

在河口-近海区域, N<sub>2</sub>O 释放通量与 DO 具有典型的负相关模式,这表明在低氧环境中,反硝化过程在 N<sub>2</sub>O 的产生和释放中可能发挥重要作用。然而,目前尚不明确河口近海低氧区 N<sub>2</sub>O 产生和释放的生物地球化学发生机理,相关的科学问题包括:(1) 在从河口到近海的富营养化的低氧区域, AO、DNF 和 N-DNF 过程对总 N<sub>2</sub>O 释放通量的贡献率各自有多大?(2) AO、DNF 和 N-DNF 过程产生和释放 N<sub>2</sub>O 生物地球化学机制如何?(3) 环境条件是如何调控 AO、DNF 和 N-DNF 过程产



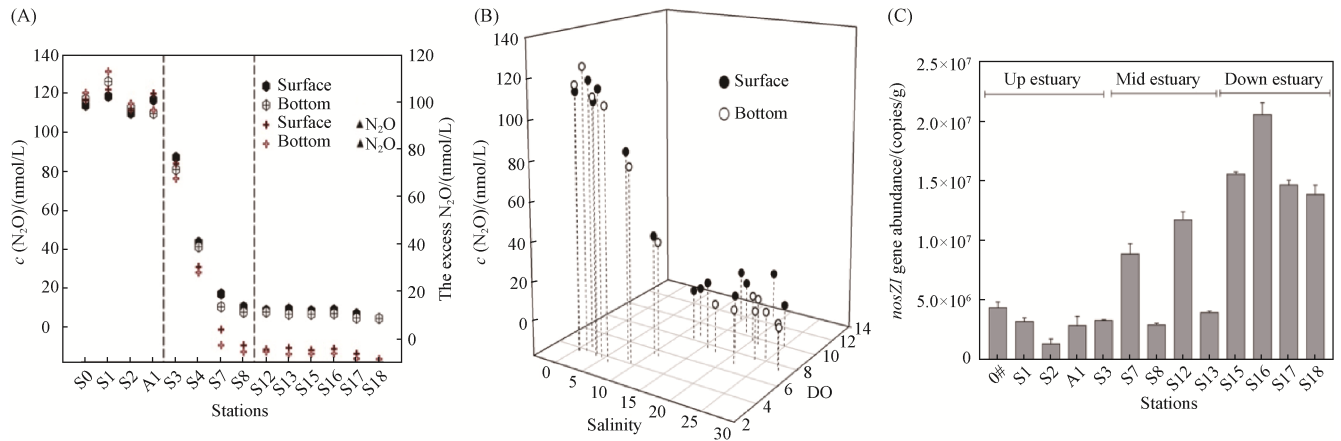


图 3. 夏季珠江河口  $N_2O$  时空分布和  $N_2O$  还原基因的丰度

Figure 3. Distribution of  $N_2O$  and the abundance of *nosZ I* gene in the Pearl River Estuary in summer. A: *in-situ*  $N_2O$ ; B: the relationship between  $N_2O$  and DO; C: *nosZ I* gene abundance.

生和释放  $N_2O$  的? (4) 不同的微生物过程产生  $N_2O$  的分子机制有什么不同?

综合来看, 高的碳氮负荷是河口-近海  $N_2O$  高释放通量的决定性因素, 因此减少碳氮的排放是减低河口-近海  $N_2O$  释放通量的重要措施。虽然有关海洋  $N_2O$  的研究取得了很多进展, 但由于河口近海生态系统的复杂性, 其  $N_2O$  的源汇过程机制还没有得到完全的阐明。通过氮氧稳定同位素与基因组学相结合的方法, 分析不同  $N_2O$  的生物化学途径, 剖析其遗传潜能、代谢过程途径及其调控机制, 为进一步控制由于人类活动导致的河口-近海  $N_2O$  释放, 具有重要的理论意义。

## 参考文献

- [1] Montzka SA, Dlugokencky EJ, Butler JH. Non- $CO_2$  greenhouse gases and climate change. *Nature*, 2011, 476(7358): 43–50.
- [2] Ryu Y, Ahn J, Yang JW. High-precision measurement of  $N_2O$  concentration in ice cores. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(2): 731–738.
- [3] Prather M, Ehrlert DH, Dentener F, Derwent R, Dlugokencky E, Holland E, Isaksen I, Katima J, Kirchhoff V, Matson P, Midgley P, Wang M. Atmospheric chemistry and greenhouse

gases//Houghton JT, Ding Y, Griggs DJ. Related Information: Climate Change 2001: Working Group I: the Scientific Basis. Cambridge: Cambridge University Press, 2001.

- [4] Crutzen PJ. The influence of nitrogen oxides on the atmospheric ozone content. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 1970, 96(408): 320–325.
- [5] Landman W. Climate change 2007: The physical science basis. *South African Geographical Journal*, 2010, 92(1): 86–87.
- [6] Zaehle S, Ciais P, Friend AD, Prieur V. Carbon benefits of anthropogenic reactive nitrogen offset by nitrous oxide emissions. *Nature Geoscience*, 2011, 4(9): 601–605.
- [7] Thompson RL, Lassaletta L, Patra PK, Wilson C, Wells KC, Gressent A, Koffi EN, Chipperfield MP, Winiwarter W, Davidson EA, Tian H, Canadell JG. Acceleration of global  $N_2O$  emissions seen from two decades of atmospheric inversion. *Nature Climate Change*, 2019, 9(12): 993–998.
- [8] Ravishankara AR, Daniel JS, Portmann RW. Nitrous oxide ( $N_2O$ ): the dominant ozone-depleting substance emitted in the 21st century. *Science*, 2009, 326(5949): 123–125.
- [9] Bange HW, Rapsomanikis S, Andreae MO. Nitrous oxide in coastal waters. *Global Biogeochemical Cycles*, 1996, 10(1): 197–207.
- [10] Nevison CD, Lueker TJ, Weiss RF. Quantifying the nitrous oxide source from coastal upwelling. *Global Biogeochemical Cycles*, 2004, 18(1): GB1018.
- [11] Seitzinger SP, Kroeze C. Global distribution of nitrous oxide

- production and n inputs in freshwater and coastal marine ecosystems. *Global Biogeochemical Cycles*, 1998, 12(1): 93–113.
- [12] Naqvi SWA, Jayakumar DA, Narvekar PV, Naik H, Sarma VVSS, D'Souza W, Joseph S, George MD. Increased marine production of N<sub>2</sub>O due to intensifying anoxia on the Indian continental shelf. *Nature*, 2000, 408(6810): 346–349.
- [13] Babbin AR, Bianchi D, Jayakumar A, Ward BB. Rapid nitrous oxide cycling in the suboxic ocean. *Science*, 2015, 348(6239): 1127–1129.
- [14] Arévalo-Martínez DL, Kock A, Löscher CR, Schmitz RA, Bange HW. Massive nitrous oxide emissions from the tropical south Pacific ocean. *Nature Geoscience*, 2015, 8(7): 530–533.
- [15] Jiao LJ, Wu JP, He X, Wen XM, Li YB, Hong YG. Significant microbial nitrogen loss from denitrification and anammox in the land-sea interface of low permeable sediments. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2018, 135: 80–89.
- [16] Hong YG, Wu JP, Wilson S, Song B. Vertical stratification of sediment microbial communities along geochemical gradients of a subterranean estuary located at the Gloucester beach of Virginia, United States. *Frontiers in Microbiology*, 2019, 9: 3343.
- [17] Hong YG, Wu JP, Guan FJ, Yue WZ, Long AM. Nitrogen removal in the sediments of the Pearl River estuary, China: evidence from the distribution and forms of nitrogen in the sediment cores. *Marine Pollution Bulletin*, 2019, 138: 115–124.
- [18] Boyer EW, Howarth RW, Galloway JN, Dentener FJ, Green PA, Vörösmarty CJ. Riverine nitrogen export from the continents to the coasts. *Global Biogeochemical Cycles*, 2006, 20(1): GB1S91.
- [19] Arrigo KR. Marine microorganisms and global nutrient cycles. *Nature*, 2005, 437(7057): 349–355.
- [20] Beman JM, Arrigo KR, Matson PA. Agricultural runoff fuels large phytoplankton blooms in vulnerable areas of the ocean. *Nature*, 2005, 434(7030): 211–214.
- [21] Nevison CD, Weiss RF, Erickson III DJ. Global oceanic emissions of nitrous oxide. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 1995, 100(C8): 15809–15820.
- [22] Cohen Y, Gordon LI. Nitrous oxide production in the ocean. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 1979, 84(C1): 347–353.
- [23] Bange HW, Rapsomanikis S, Andreae MO. Nitrous oxide cycling in the Arabian sea. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 2001, 106(C1): 1053–1065.
- [24] Oudot C, Jean-Baptiste P, Fourré E, Mormiche C, Guevel M, Ternon JF, Le Corre P. Transatlantic equatorial distribution of nitrous oxide and methane. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2002, 49(7): 1175–1193.
- [25] Oudot C, Andrieu C, Montel Y. Nitrous oxide production in the tropical Atlantic ocean. *Deep Sea Research Part A: Oceanographic Research Papers*, 1990, 37(2): 183–202.
- [26] Butler JH, Elkins JW, Thompson TM, Egan KB. Tropospheric and dissolved N<sub>2</sub>O of the west Pacific and east Indian oceans during the El Niño southern oscillation event of 1987. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1989, 94(D12): 14865–14877.
- [27] Bange HW, Andreae MO. Nitrous oxide in the deep waters of the world's oceans. *Global Biogeochemical Cycles*, 1999, 13(4): 1127–1135.
- [28] Walter S, Breitenbach U, Bange HW, Nausch G, Wallace DWR. Nitrous oxide water column distribution during the transition from anoxic to oxic conditions in the Baltic sea. *Biogeosciences Discussions*, 2006, 3(3): 729–764.
- [29] Brettar I, Rheinheimer G. Denitrification in the central Baltic: Evidence for H<sub>2</sub>S-oxidation as motor of denitrification at the oxic-anoxic interface. *Marine Ecology Progress Series*, 1991, 77(2/3): 157–169.
- [30] Hashimoto LK, Kaplan WA, Wofsy SC, McElroy MB. Transformations of fixed nitrogen and N<sub>2</sub>O in the Cariaco trench. *Deep Sea Research Part A: Oceanographic Research Papers*, 1983, 30(6): 575–590.
- [31] Rönner U. Distribution, production and consumption of nitrous oxide in the Baltic sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1983, 47(12): 2179–2188.
- [32] Cohen Y. Consumption of dissolved nitrous oxide in an anoxic basin, Saanich Inlet, British Columbia. *Nature*, 1978, 272(5650): 235–237.
- [33] Elkins JW, Wofsy SC, McElroy MB, Kolb CE, Kaplan WA. Aquatic sources and sinks for nitrous oxide. *Nature*, 1978, 275(5681): 602–606.
- [34] Xu JR, Wang YS, Zhang FQ, Sun CC, Yin JP, Wang QJ, He

- L. Studies on formation mechanism and distribution of nitrous oxide in northeastern south China sea. *Journal of Tropical Oceanography*, 2006, 25(4): 66–74. (in Chinese)  
徐继荣, 王友绍, 张凤琴, 孙翠慈, 殷建平, 王清吉, 何磊. 南海东北部海水中 N<sub>2</sub>O 分布与产生机制的初步研究. *热带海洋学报*, 2006, 25(4): 66–74.
- [35] Cohen Y, Gordon LI. Nitrous oxide in the oxygen minimum of the eastern tropical north Pacific: Evidence for its consumption during denitrification and possible mechanisms for its production. *Deep Sea Research*, 1978, 25(6): 509–524.
- [36] Yoshinari T. Nitrous oxide in the sea. *Marine Chemistry*, 1976, 4(2): 189–202.
- [37] Suntharalingam P, Sarmiento JL. Factors governing the oceanic nitrous oxide distribution: Simulations with an ocean general circulation model. *Global Biogeochemical Cycles*, 2000, 14(1): 429–454.
- [38] Jin X, Gruber N. Offsetting the radiative benefit of ocean iron fertilization by enhancing N<sub>2</sub>O emissions. *Geophysical Research Letters*, 2003, 30(24): 2249.
- [39] Goldstein B, Joos F, Stocker TF. A modeling study of oceanic nitrous oxide during the younger dryas cold period. *Geophysical Research Letters*, 2003, 30(2): 1092.
- [40] Weiss RF, Price BA. Nitrous oxide solubility in water and seawater. *Marine Chemistry*, 1980, 8(4): 347–359.
- [41] Walter S, Bange HW, Breitenbach U, Wallace DWR. Nitrous oxide in the north Atlantic ocean. *Biogeosciences*, 2006, 3(4): 607–619.
- [42] Ji QX, Frey C, Sun X, Jackson M, Lee YS, Jayakumar A, Cornwell JC, Ward BB. Nitrogen and oxygen availabilities control water column nitrous oxide production during seasonal anoxia in the Chesapeake bay. *Biogeosciences*, 2018, 15(20): 6127–6138.
- [43] Stramma L, Schmidtko S, Levin LA, Johnson GC. Ocean oxygen minima expansions and their biological impacts. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2010, 57(4): 587–595.
- [44] Kalvelage T, Lavik G, Lam P, Contreras S, Arteaga L, Löscher CR, Oschlies A, Paulmier A, Stramma L, Kuypers MMM. Nitrogen cycling driven by organic matter export in the south Pacific oxygen minimum zone. *Nature Geoscience*, 2013, 6(3): 228–234.
- [45] Codispoti LA. Interesting times for marine N<sub>2</sub>O. *Science*, 2010, 327(5971): 1339–1340.
- [46] Suntharalingam P, Sarmiento JL, Toggweiler JR. Global significance of nitrous-oxide production and transport from oceanic low-oxygen zones: a modeling study. *Global Biogeochemical Cycles*, 2000, 14(4): 1353–1370.
- [47] Frey C, Bange HW, Achterberg EP, Jayakumar A, Löscher CR, Arévalo-Martínez DL, León-Palmero E, Sun MS, Sun X, Xie RC, Oleynik S, Ward BB. Regulation of nitrous oxide production in low-oxygen waters off the coast of Peru. *Biogeosciences*, 2020, 17(8): 2263–2287.
- [48] Frame CH, Casciotti KL. Biogeochemical controls and isotopic signatures of nitrous oxide production by a marine ammonia-oxidizing bacterium. *Biogeosciences*, 2010, 7(9): 2695–2709.
- [49] Trimmer M, Chronopoulou PM, Maanoja ST, Upstill-Goddard RC, Kitidis V, Purdy KJ. Nitrous oxide as a function of oxygen and archaeal gene abundance in the North Pacific. *Nature Communications*, 2016, 7: 13451.
- [50] Santoro AE, Casciotti KL, Francis CA. Activity, abundance and diversity of nitrifying archaea and bacteria in the central California current. *Environmental Microbiology*, 2010, 12(7): 1989–2006.
- [51] Santoro AE, Buchwald C, McIlvin MR, Casciotti KL. Isotopic signature of N<sub>2</sub>O produced by marine ammonia-oxidizing archaea. *Science*, 2011, 333(6047): 1282–1285.
- [52] Kits KD, Jung MY, Vierheilig J, Pjevac P, Sedlacek CJ, Liu SR, Herbold C, Stein LY, Richter A, Wissel H, Bruggemann N, Wagner M, Daims H. Low yield and abiotic origin of N<sub>2</sub>O formed by the complete nitrifier *Nitrospira inopinata*. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 1836.
- [53] Caranto JD, Lancaster KM. Nitric oxide is an obligate bacterial nitrification intermediate produced by hydroxylamine oxidoreductase. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2017, 114(31): 8217–8222.
- [54] Kozłowski JA, Stieglmeier M, Schleper C, Klotz MG, Stein LY. Pathways and key intermediates required for obligate aerobic ammonia-dependent chemolithotrophy in bacteria and thaumarchaeota. *The ISME Journal*, 2016, 10(8): 1836–1845.

- [55] Hahn J. The North Atlantic Ocean as a source of atmospheric N<sub>2</sub>O. *Tellus*, 1974, 26(1/2): 160–168.
- [56] Lam P, Kuypers MMM. Microbial nitrogen cycling processes in oxygen minimum zones. *Annual Review of Marine Science*, 2011, 3: 317–345.
- [57] Ji QX, Babbin AR, Jayakumar A, Oleynik S, Ward BB. Nitrous oxide production by nitrification and denitrification in the eastern tropical South Pacific oxygen minimum zone. *Geophysical Research Letters*, 2015, 42(24): 10755–10764.
- [58] Körner H, Zumft WG. Expression of denitrification enzymes in response to the dissolved oxygen level and respiratory substrate in continuous culture of *Pseudomonas stutzeri*. *Applied and Environmental Microbiology*, 1989, 55(7): 1670–1676.
- [59] Betlach MR, Tiedje JM. Kinetic explanation for accumulation of nitrite, nitric oxide, and nitrous oxide during bacterial denitrification. *Applied and Environmental Microbiology*, 1981, 42(6): 1074–1084.
- [60] Wankel SD, Ziebis W, Buchwald C, Charoenpong C, De Beer D, Dentinger J, Xu ZJ, Zengler K. Evidence for fungal and chemodenitrification based N<sub>2</sub>O flux from nitrogen impacted coastal sediments. *Nature Communications*, 2017, 8: 15595.
- [61] Nilsson RH, Anslan S, Bahram M, Wurzbacher C, Baldrian P, Tedersoo L. Mycobiome diversity: high-throughput sequencing and identification of fungi. *Nature Reviews Microbiology*, 2019, 17(2): 95–109.
- [62] Hassett BT, Borrego EJ, Vonnahme TR, Rämä T, Kolomiets MV, Gradinger R. Arctic marine fungi: biomass, functional genes, and putative ecological roles. *The ISME Journal*, 2019, 13(6): 1484–1496.
- [63] Chee-Sanford JC, Connor L, Krichels A, Yang WH, Sanford RA. Hierarchical detection of diverse clade II (atypical) *nosZ* genes using new primer sets for classical- and multiplex PCR array applications. *Journal of Microbiological Methods*, 2020, 172: 105908.
- [64] Jones CM, Spor A, Brennan FP, Breuil MC, Bru D, Lemanceau P, Griffiths B, Hallin S, Philippot L. Recently identified microbial guild mediates soil N<sub>2</sub>O sink capacity. *Nature Climate Change*, 2014, 4(9): 801–805.
- [65] Jones CM, Graf DRH, Bru D, Philippot L, Hallin S. The unaccounted yet abundant nitrous oxide-reducing microbial community: a potential nitrous oxide sink. *The ISME Journal*, 2013, 7(2): 417–426.
- [66] Conthe M, Wittorf L, Kuenen JG, Kleerebezem R, Van Loosdrecht MCM, Hallin S. Life on N<sub>2</sub>O: deciphering the ecophysiology of N<sub>2</sub>O respiring bacterial communities in a continuous culture. *The ISME Journal*, 2018, 12(4): 1142–1153.
- [67] Yoshida N. <sup>15</sup>N-depleted N<sub>2</sub>O as a product of nitrification. *Nature*, 1988, 355(6190): 528–529.
- [68] Zhu X, Burger M, Doane TA, Horwath WR. Ammonia oxidation pathways and nitrifier denitrification are significant sources of N<sub>2</sub>O and NO under low oxygen availability. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2013, 110(16): 6328–6333.
- [69] Shi XZ, Hu HW, Zhu-Barker X, Hayden H, Wang JT, Suter H, Chen DL, He JZ. Nitrifier-induced denitrification is an important source of soil nitrous oxide and can be inhibited by a nitrification inhibitor 3,4-dimethylpyrazole phosphate. *Environmental Microbiology*, 2017, 19(12): 4851–4865.
- [70] Wrage N, Velthof GL, Van Beusichem ML, Oenema O. Role of nitrifier denitrification in the production of nitrous oxide. *Soil Biology and Biochemistry*, 2001, 33(12/13): 1723–1732.
- [71] Kool DM, Wrage N, Zechmeister-Boltenstern S, Pfeiffer M, Brus D, Oenema O, Van Groenigen JW. Nitrifier denitrification can be a source of N<sub>2</sub>O from soil: a revised approach to the dual-isotope labelling method. *European Journal of Soil Science*, 2010, 61(5): 759–772.
- [72] Bianchi D, Weber TS, Kiko R, Deutsch C. Global niche of marine anaerobic metabolisms expanded by particle microenvironments. *Nature Geoscience*, 2018, 11(4): 263–268.

## N<sub>2</sub>O emission and related microbial mechanism in the ocean

Yiguo Hong<sup>1\*</sup>, Yaohao Hu<sup>2</sup>, Xiaohan Liu<sup>1,3</sup>, Jiapeng Wu<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Key Laboratory for Water Quality and Conservation of the Pearl River Delta, Ministry of Education, Institute of Environmental Research at Greater Bay Area, Guangzhou University, Guangzhou 510006, Guangdong Province, China

<sup>2</sup> State Key Laboratory of Tropical Oceanography (LTO), South China Sea Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510301, Guangdong Province, China

<sup>3</sup> School of Environmental Science and Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, Guangdong Province, China

**Abstract:** Nitrous oxide (N<sub>2</sub>O) is a powerful greenhouse gas, and also the main compound causing stratospheric ozone depletion. The ocean is an important source of N<sub>2</sub>O emission to the atmosphere, and N<sub>2</sub>O in the ocean is mainly produced by the microbial-mediated nitrogen biogeochemical cycle. This paper firstly reviews the marine N<sub>2</sub>O emission flux, the distribution characteristics of seawater N<sub>2</sub>O and environmental impact factors. Then, the microbial processes regulating the N<sub>2</sub>O production and emission are discussed. At last, we address the N<sub>2</sub>O biogeochemical process based on the relationship between low oxygen and N<sub>2</sub>O production in the estuarine and coastal ecosystems.

**Keywords:** N<sub>2</sub>O emissions, nitrification, incomplete-denitrification, estuarine and coastal environment

(本文责编: 李磊)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (91851111) and by the Natural Science Foundation of Guangdong Province (2019B1515120066)

\*Corresponding author. Tel/Fax: +86-20-39158007; E-mail: yghong@gzhu.edu.cn

Received: 2 March 2020; Revised: 6 May 2020; Published online: 2 July 2020



洪义国, 广州大学特聘教授, 博导, 香港大学和美国普林斯顿大学访问学者。研究方向为微生物生态与生物地球化学。主持承担国家重点基础研究发展计划项目子课题、国家自然科学基金、中国科学院人才专项、广东省自然科学基金重点项目以及广州市科学研究重点项目。发表 SCI 论文 60 余篇, 论文总引 2300 余次, H 指数 23。曾获得广州市科技进步一等奖, 中国科学院卢嘉锡青年人才奖, 中国科学院院长奖, 中国水产科学研究院科技进步一等奖, 青岛市技术发明奖二等奖。任中国科学院青年创新促进会会员, *IBB* 和 *Regional Studies in Marine Science* 编委, 中国生态学会污染生态专业委员会和中国毒理学会环境与生态毒学专业委员会委员, 广东省本科高校海洋科学类专业教学指导委员会委员。