

童森炜, 杨进宇, 万显会, 等. 海洋氮循环中间体羟胺的研究进展[J]. 地球科学进展, 2023, 38(7): 688-702. DOI: 10.11867/j.issn.1001-8166.2023.033. [TONG Senwei, YANG Jinyu, WAN Xianhui, et al. Research progress on hydroxylamine, an intermediate in the nitrogen cycle [J]. Advances in Earth Science, 2023, 38(7): 688-702. DOI: 10.11867/j.issn.1001-8166.2023.033.]

## 海洋氮循环中间体羟胺的研究进展\*

童森炜<sup>1</sup>, 杨进宇<sup>1</sup>, 万显会<sup>1</sup>, 牛晴晴<sup>1</sup>, 高树基<sup>1,2\*</sup>

(1. 厦门大学近海海洋环境科学国家重点实验室 海洋与地球学院, 福建 厦门 361102;

2. 海南大学南海海洋资源利用国家重点实验室 海洋学院, 海南 海口 570228)

**摘要:**羟胺( $\text{NH}_2\text{OH}$ )是海洋中极为活跃的痕量氮素之一,是氨氧化、硝酸盐异化还原成铵和厌氧氨氧化等诸多氮循环过程的关键中间产物,是构架海洋氮循环网络的重要组成。同时, $\text{NH}_2\text{OH}$ 也是温室气体氧化亚氮( $\text{N}_2\text{O}$ )的重要前体物,与海洋 $\text{N}_2\text{O}$ 的产生与释放紧密关联。因此,系统理解 $\text{NH}_2\text{OH}$ 在海洋中的源汇格局、时空变异及其调控机理,对刻画海洋氮循环以及气候效应至关重要。然而,由于 $\text{NH}_2\text{OH}$ 在海洋中纳摩尔级别浓度及其复杂、活跃的迁移转化过程,使得海洋学界对于 $\text{NH}_2\text{OH}$ 的认识仍不清晰。系统综述了当前关于海洋 $\text{NH}_2\text{OH}$ 的研究进展,重点总结了 $\text{NH}_2\text{OH}$ 潜在的源汇过程、测定方法及其对海洋 $\text{N}_2\text{O}$ 产生的可能贡献,以及海洋中 $\text{NH}_2\text{OH}$ 的分布特征及其潜在影响因素。最后,梳理了关于 $\text{NH}_2\text{OH}$ 测定和影响其分布的可能机理等方面存在的问题和难点,提出未来海洋 $\text{NH}_2\text{OH}$ 研究的建议与展望。

**关键词:**海洋氮循环;羟胺;氧化亚氮

**中图分类号:** P736.4

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1001-8166(2023)07-0688-15

氮是构成核酸和氨基酸等生命物质的基本元素,因此氮循环是生物地球化学循环的核心环节之一<sup>[1]</sup>。工业革命以来,为了满足人类粮食需求而创造出来的人为源活性氮总量已经超过天然过程(生物固氮与高能闪电氧化)的活性氮固定总量<sup>[2-3]</sup>。过剩的人为源活性氮素的排放与流动引发了诸如生物多样性下降、大气污染、水体缺氧和富营养化以及有害藻华等一系列的生态与环境灾害<sup>[1,4-7]</sup>。当前,人为源氮素过量排放引起的“氮瀑布效应”已经超过了地球系统常态运行的阈值,成为地球系统健康的重要威胁<sup>[8-10]</sup>。

对海洋生态系统而言,氮限制着全球近一半海区光合生物的碳固定,是海洋初级生产力的重要限

制因子<sup>[11-12]</sup>。因而,活性氮素的供给与周转调控着海洋食物生产、生物泵运转与大气 $\text{CO}_2$ 的封存<sup>[11-13]</sup>。海洋中的氮素具有多种价态与化学形态,主要包括硝酸盐( $\text{NO}_3^-$ )、亚硝酸盐( $\text{NO}_2^-$ )、氧化亚氮( $\text{N}_2\text{O}$ )、氮气( $\text{N}_2$ )、铵盐( $\text{NH}_4^+$ )和有机氮(颗粒与溶解态)等,其价态分别是+5价、+3价、+1价、0价和-3价。各种氮素在多种微生物作用下进行迁移转化,主要包括固氮、硝化、反硝化、厌氧氨氧化(anammox)、硝酸盐异化还原成铵(Dissimilatory Nitrate Reduction to Ammonium, DNRA)、矿化以及氮同化吸收等过程,构成复杂的海洋氮循环网络(图1)。海洋氮循环中某些过程涉及 $\text{N}_2\text{O}$ 的产生或消耗。由于 $\text{N}_2\text{O}$ 的温室潜能是 $\text{CO}_2$ 的298倍,同时 $\text{N}_2\text{O}$ 是破坏平流层中臭

收稿日期:2023-03-16;修回日期:2023-05-12.

\* 基金项目:国家自然科学基金重大研究计划“西北太平洋真光层氮循环关键过程及其对氧化亚氮海气通量的贡献”(编号:92058204);国家自然科学基金创新研究群体项目“海洋氮循环与全球变化”(编号:41721005)资助。

作者简介:童森炜(1997-),男,浙江玉环人,博士研究生,主要从事海洋生物地球化学研究. E-mail: senweitong@stu.xmu.edu.cn

\* 通信作者:高树基(1966-),男,中国台湾人,教授,主要从事海洋生物地球化学研究. E-mail: sjkao@xmu.edu.cn

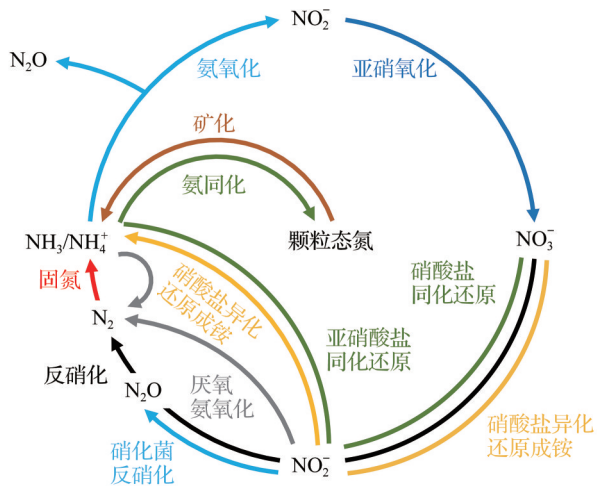


图 1 传统视角下海洋中的氮循环过程(据参考文献[14]修改)  
 Fig. 1 Nitrogen cycle process in the ocean from the traditional perspective (modified after reference [14])

氧的首要物质<sup>[15-16]</sup>,因此海洋氮动力过程对全球气候变化具有直接的影响。

羟胺(NH<sub>2</sub>OH)以中间物的形式直接参与多个微生物介导氮转化过程,如硝化、anammox 和 DNRA 等,以及一系列非生物反应过程,且 NH<sub>2</sub>OH 是 N<sub>2</sub>O 的重要前体物<sup>[17]</sup>,在海洋氮循环反应网络中扮演重要角色。准确认识 NH<sub>2</sub>OH 在海洋氮循环中扮演的角色将提升对海洋 N<sub>2</sub>O 源汇过程影响机制

的理解,进而有助于估计全球 N<sub>2</sub>O 的通量。由于 NH<sub>2</sub>OH 具有很高的生物和化学活性,在自然环境中快速被生物利用,同时能被氧气和过氧化物等非生物组分氧化<sup>[18-20]</sup>,或者与醛和酮类物质缩合形成脒<sup>[21]</sup>,其周转时间一般不超过 8 h,而在人工海水中仅停留 4 h 便被快速转化为 N<sub>2</sub>O 或其他含氮化合物<sup>[22-24]</sup>。因此,海水中 NH<sub>2</sub>OH 浓度极低(通常为纳摩尔量级),给海洋 NH<sub>2</sub>OH 分布和周转等研究带来巨大挑战。当前,关于海洋 NH<sub>2</sub>OH 的研究进展显著滞后于其他常量氮组分。有限的已有研究仅初步探讨了海洋 NH<sub>2</sub>OH 的分布特点及其与温度、盐度、溶解氧、溶解无机氮等化学参数的相关关系<sup>[17,25-28]</sup>,对于 NH<sub>2</sub>OH 的时空分布特征、源汇格局、调控机理以及与海洋 N<sub>2</sub>O 的关系尚存大量未知。

### 1 NH<sub>2</sub>OH 在海洋氮循环中迁移转化的关键过程

在复杂的氮循环网络中,目前已经明确涉及 NH<sub>2</sub>OH 的产生与消耗的氮动力过程,主要包含氨氧化<sup>[29-32]</sup>、DNRA<sup>[33-34]</sup>和 anammox<sup>[35-37]</sup>(图 2)。此外,少数研究发现,浮游植物氮代谢过程也存在 NH<sub>2</sub>OH 的产生与释放,但是对其潜在机理与重要性缺乏系统性研究,有待进一步深入探讨<sup>[38-39]</sup>。

NH<sub>2</sub>OH 以纳摩尔级别的浓度存在于海洋中,且

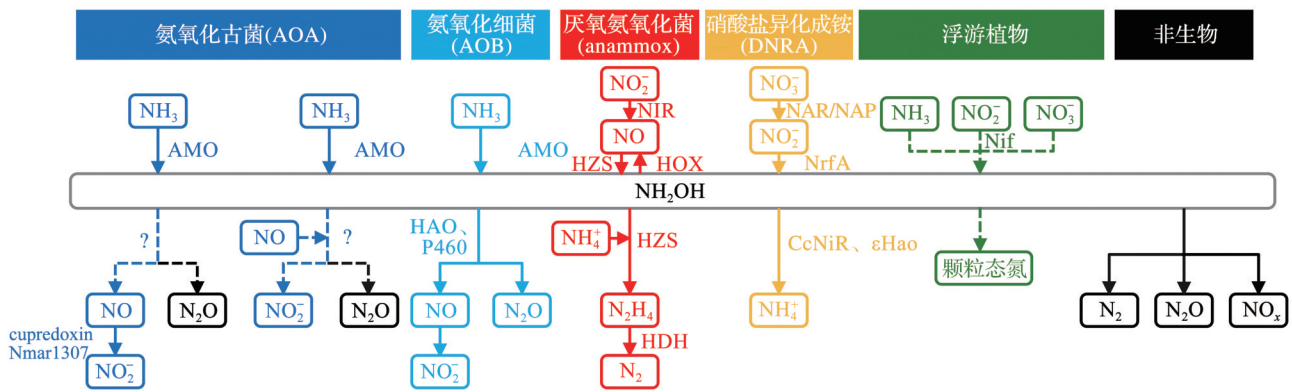


图 2 海洋中 NH<sub>2</sub>OH 产生和转化过程

Fig. 2 Production and transformation process of NH<sub>2</sub>OH in the sea

虚线为还未确定或存在争议的路径,实线为已被证实的路径,问号为该过程涉及的酶还未知。AMO:氨单加氧酶;HAO:羟胺氧化还原酶;cupredoxin Nmar1307:含有 1 个第一类型的铜中心的铜氧化还原蛋白;NIR:亚硝酸盐还原酶;HZS:肼合酶;HOX:羟胺氧化酶;HDH:肼脱氢酶;NAR/NAP:硝酸盐还原酶;NrfA:氨生成亚硝酸盐还原酶;CcNiR:细胞色素 c 亚硝酸盐还原酶;eHao:ε-羟胺氧化还原酶;Nif:固氮酶

The dashed line represents the pathway that has not yet been determined or disputed, while the solid line represents the pathway that has been confirmed, and the question mark indicates that the enzymes involved in this process are still unknown. AMO: Ammonia monooxygenase; HAO: Hydroxylamine Oxidoreductase; cupredoxin Nmar1307: a cupredoxin contains a T1Cu center; NIR: Nitrite Reductase; HZS: Hydrazine Synthase; HOX: Hydroxylamine Oxidase; HDH: Hydrazine Dehydrogenase; NAR/NAP: Nitrate Reductase; NrfA: Ammonia Forming Nitrite Reductase; CcNiR: Cytochrome c Nitrite Reductase; eHao: ε-Hydroxylamine oxidoreductase; Nif: Nitrogenase

具有周转快的特点,可以作为一种标志物指示原位水体中的生物地球化学过程,纳摩尔级别  $\text{NH}_2\text{OH}$  浓度的测定已经成为一个技术瓶颈<sup>[40]</sup>。本节分别总结了  $\text{NH}_2\text{OH}$  在氮循环中作为中间物参与的主要氮动力过程和  $\text{NH}_2\text{OH}$  作为  $\text{N}_2\text{O}$  前体物产生  $\text{N}_2\text{O}$  的研究现状。

## 1.1 $\text{NH}_2\text{OH}$ 作为中间物参与的氮过程

### 1.1.1 硝酸盐异化还原成铵

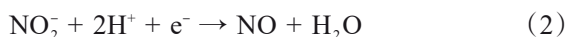
DNRA 是在无氧或缺氧条件下,异养生物(利用有机碳作为电子供体)或化能自养生物(利用  $\text{NO}_3^-$  氧化硫化物或者其他的还原性无机物)将  $\text{NO}_3^-$  还原为  $\text{NH}_4^+$  的过程。其主要转化途径如下[公式(1)]:



在  $\text{NO}_2^-$  还原成  $\text{NH}_4^+$  时,  $\text{NH}_2\text{OH}$  与细胞色素 c 亚硝酸盐还原酶(Cytochrome c Nitrite Reductase, CcNiR)结合成一种复合物。当环境条件为酸性时,  $\text{NH}_2\text{OH}$  从酶的结合位点释放出来<sup>[41-43]</sup>。随后的研究发现,在执行 DNRA 的生物中,发现存在一种羟胺氧化还原酶( $\epsilon\text{Hao}$ ),并且在生物培养过程中,检测到少量  $\text{NH}_2\text{OH}$  释放,同时在添加  $\text{NH}_2\text{OH}$  后,发现该类生物具有快速将  $\text{NH}_2\text{OH}$  还原为  $\text{NH}_4^+$  的能力(图 2)<sup>[34,44]</sup>。  $\text{NH}_2\text{OH}$  在 DNRA 微生物中被释放以后,可能会通过非生物作用,产生一定比例的  $\text{N}_2\text{O}$  气体,目前对于 DNRA 过程中间体  $\text{NH}_2\text{OH}$  对  $\text{N}_2\text{O}$  产生的贡献并不清楚。

### 1.1.2 厌氧氨氧化

anammox 是由自养细菌在缺氧或无氧条件下以  $\text{NH}_4^+$  为电子供体,  $\text{NO}_2^-$  为电子受体最终产生  $\text{N}_2$  的过程,同时存在中间体  $\text{N}_2\text{H}_4$ 、 $\text{NO}$  和  $\text{NH}_2\text{OH}$ ,具体过程如下[公式(2)~公式(5)]:



在 anammox 过程中,  $\text{NO}$  被肼合成酶(Hydrazine Synthase, HZS)还原为  $\text{NH}_2\text{OH}$ ,随后  $\text{NH}_2\text{OH}$  与  $\text{NH}_3$  在 HZS 酶的催化下产生  $\text{N}_2\text{H}_4$ 。在这个过程中,一种羟胺氧化酶(Hydroxylamine Oxidase, HOX)高度表达,目前认为该酶高度表达的原因是在  $\text{NO}$  还原为  $\text{N}_2\text{H}_4$  的过程中,存在中间体  $\text{NH}_2\text{OH}$  泄漏,HOX 酶将泄漏的  $\text{NH}_2\text{OH}$  进行回收,氧化为  $\text{NO}$  继续参与  $\text{N}_2\text{H}_4$  的生成(图 2)<sup>[45-46]</sup>。同理,  $\text{N}_2\text{O}$  也有可能是在 anammox 过程中由  $\text{NH}_2\text{OH}$  的非生物氧化而产生。

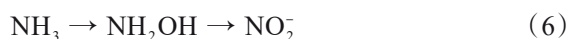
### 1.1.3 浮游植物固氮与氮同化过程潜在的 $\text{NH}_2\text{OH}$ 代谢

生物固氮是海洋表层新氮的重要来源,固氮生物将大气中的  $\text{N}_2$  转化为生物可利用的  $\text{NH}_4^+$ ,固氮生物中的固氮酶催化了这一反应。然而除  $\text{N}_2$  外,固氮酶还能还原一系列其他含氮底物,如  $\text{N}_2\text{H}_4$ 、 $\text{NH}_2\text{OH}$ 、 $\text{N}_2\text{O}$  和  $\text{NO}_2^-$ <sup>[47]</sup>。在 20 世纪,广大学者对固氮生物代谢  $\text{NO}_2^-$  和  $\text{NH}_2\text{OH}$  的能力进行了研究,显示固氮生物固定  $\text{N}_2$  时,  $\text{NH}_2\text{OH}$  并不是该过程的中间体<sup>[48-50]</sup>,其甚至会对固定  $\text{N}_2$  的过程产生抑制效应<sup>[51]</sup>。随后的研究发现,在固氮生物吸收与同化  $\text{NO}_3^-$  的过程中,  $\text{NO}_2^-$  还原和  $\text{NH}_2\text{OH}$  还原的能力都会有一定的上调,但是在固氮过程中,却没有观测到这种现象,同时也没有在培养基中检测到  $\text{NH}_2\text{OH}$  的生成,因而推断固氮生物可能会在吸收与同化还原  $\text{NO}_3^-$  过程中产生  $\text{NH}_2\text{OH}$ <sup>[52-53]</sup>。然而, Hattori<sup>[54]</sup> 在实验中发现,除了  $\text{NO}_3^-$  吸收过程之外,在  $\text{NO}_2^-$  吸收和固氮过程中,固氮生物的  $\text{NO}_2^-$  还原能力和  $\text{NH}_2\text{OH}$  还原能力也会增强。近期, Shaw 等<sup>[39]</sup> 使用纯化的固氮酶进行试验,证实固氮酶可以将  $\text{NO}_2^-$  还原为  $\text{NH}_2\text{OH}$ (图 2),再将  $\text{NH}_2\text{OH}$  还原为  $\text{NH}_4^+$ ,为固氮生物细胞内存在  $\text{NH}_2\text{OH}$  代谢提供了直接证据。

除了固氮生物,部分非固氮浮游植物,也可能以  $\text{NH}_2\text{OH}$  作为氮代谢的中间体。例如,一些绿藻在吸收营养盐时,存在向细胞外释放  $\text{NH}_2\text{OH}$  的现象,同时  $\text{NH}_2\text{OH}$  的浓度与藻类的细胞数量成正比(图 2)<sup>[38]</sup>。类似的,使用  $\text{NH}_4^+$  进行东海原甲藻培养时发现,细胞外  $\text{NH}_2\text{OH}$  浓度较低,而细胞内存在高浓度的  $\text{NH}_2\text{OH}$ ,暗示了其在氮同化过程中,可能存在  $\text{NH}_2\text{OH}$  产生与泄漏的现象<sup>[55]</sup>。

### 1.1.4 硝化过程产 $\text{NH}_2\text{OH}$

硝化过程是海洋氮循环的关键步骤,连接还原性最高和氧化性最高的活性氮组分,由氨氧化和亚硝氧化两步组成。其中氨氧化的主要过程是将  $\text{NH}_3$  氧化为  $\text{NH}_2\text{OH}$ ,最后氧化为  $\text{NO}_2^-$ [图 2;公式(6)]<sup>[56]</sup>。目前认为氨氧化过程中产生的  $\text{NH}_2\text{OH}$  是海洋中  $\text{NH}_2\text{OH}$  储库的重要来源<sup>[17,25]</sup>。在海洋环境中,执行该过程的微生物类群主要有广泛分布的氨氧化细菌(Ammonia Oxidizing Bacteria, AOB)和氨氧化古菌(Ammonia Oxidizing Archaea, AOA)<sup>[56]</sup>,在少数沉积物环境中存在的完全硝化菌(comammox)<sup>[57]</sup>和一些甲烷氧化菌<sup>[58]</sup>。



在 AOB 中,  $\text{NH}_3$  先被氨单加氧酶(Ammonia



Monooxygenase, AMO)氧化为 $\text{NH}_2\text{OH}$ ,再被 $\text{NH}_2\text{OH}$ 氧化还原酶(Hydroxylamine Oxidoreductase, HAO)和细胞色素P460(cyt P460)氧化为NO。目前学术界猜测NO可能被氧气氧化为 $\text{NO}_2^-$ ,这是一个非生物过程,这一猜测尚待验证<sup>[59-60]</sup>。comammox产生 $\text{NH}_2\text{OH}$ 的过程则与AOB类似<sup>[32]</sup>。

AOA的代谢路径则存在争议,一种观点认为 $\text{NH}_3$ 先被AMO氧化为 $\text{NH}_2\text{OH}$ ,然后 $\text{NH}_2\text{OH}$ 与NO结合被一种未知的酶氧化为 $\text{NO}_2^-$ <sup>[61]</sup>;另一种观点认为AOA氨氧化过程与AOB类似, $\text{NH}_3$ 被AMO氧化为 $\text{NH}_2\text{OH}$ 后,由NirK或者一种含有铜的酶将 $\text{NH}_2\text{OH}$ 继续氧化为NO,随后将NO氧化为 $\text{NO}_2^-$ ,但具体参与的酶目前还没有直接证据(图2)<sup>[62]</sup>。有学者从AOA模式种SCM1中分离出一种铜氧化蛋白酶Nmar1307,并认为这种酶可以将NO氧化为 $\text{NO}_2^-$ <sup>[63]</sup>。

需氧亚硝酸盐依赖型甲烷氧化菌以将 $\text{CH}_4$ 氧化为 $\text{CO}_2$ 为生, $\text{CH}_3\text{OH}$ 是这个过程的中间体。由于 $\text{NH}_4^+$ 与 $\text{CH}_4$ 结构相似,因此它们也可以通过甲烷单加氧酶(Methane Monooxygenase, MMO)将 $\text{NH}_4^+$ 氧化为 $\text{NH}_2\text{OH}$ ,再通过甲烷氧化菌羟胺氧化还原酶(methanotrophs Hydroxylamine Oxidoreductase, mHAO)将 $\text{NH}_2\text{OH}$ 氧化为NO。由于 $\text{NH}_2\text{OH}$ 的存在会影响 $\text{CH}_3\text{OH}$ 向 $\text{CO}_2$ 进一步氧化,因此mHAO酶对 $\text{NH}_2\text{OH}$ 的氧化被认为是一种解毒作用,使得这类甲烷氧化菌能够在高 $\text{NH}_4^+$ 和高 $\text{CH}_4$ 的环境中生存<sup>[58,64-65]</sup>。

在AOA、AOB和comammox纯培养的实验中,当产生 $\text{NO}_2^-$ 量相同时,comammox能够积累最多的 $\text{NH}_2\text{OH}$ ,其次是AOB,而AOA积累的 $\text{NH}_2\text{OH}$ 最少<sup>[66]</sup>。

## 1.2 $\text{NH}_2\text{OH}$ 代谢的 $\text{N}_2\text{O}$ 产生途径

### 1.2.1 不同硝化微生物代谢路径

由于 $\text{NH}_2\text{OH}$ 不仅是氨氧化过程的中间体,同时也是 $\text{N}_2\text{O}$ 的前体物质,因此氨氧化过程也是全球海洋 $\text{N}_2\text{O}$ 的重要来源<sup>[67-69]</sup>。在AOB中, $\text{NH}_2\text{OH}$ 会被cyt P460氧化为 $\text{N}_2\text{O}$ ,这种机制可以减少有毒性的 $\text{NH}_2\text{OH}$ 在AOB细胞中的积累,而在AOA中目前没有发现相关的酶<sup>[70]</sup>。AOA产生 $\text{N}_2\text{O}$ 的方式被称为杂交 $\text{N}_2\text{O}$ 生产方式,即产生的 $\text{N}_2\text{O}$ 中一个N来自于 $\text{NH}_2\text{OH}$ ,另一个N来自于 $\text{NO}_2^-$ ,该过程目前被认为是生物介导的非生物过程<sup>[61,71-72]</sup>。需氧亚硝酸盐依赖型甲烷氧化菌通过 $\text{NH}_2\text{OH}$ 产生 $\text{N}_2\text{O}$ 的方式与AOB类似<sup>[73]</sup>。

通过生物培养与 $\text{NH}_2\text{OH}$ 非生物降解实验发现,

氨氧化微生物活动转化 $\text{NH}_2\text{OH}$ 至 $\text{N}_2\text{O}$ 的比例与 $\text{NH}_2\text{OH}$ 通过非生物过程转化至 $\text{N}_2\text{O}$ 的比例接近,因此认为在氨氧化生物产 $\text{N}_2\text{O}$ 的过程中,非生物反应占据了很大的比例<sup>[66]</sup>,但是具体的转化机制还有待研究。在氨氧化过程中,释放到环境中的 $\text{NH}_2\text{OH}$ 可以在非生物的作用下,被 $\text{NO}_2^-$ 、NO和 $\text{O}_2$ 等氧化剂氧化为 $\text{N}_2\text{O}$ 。近期,通过 $^{15}\text{N}$ 同位素标记,发现海洋氨氧化古菌过程中, $\text{NH}_2\text{OH}$ 可能参与了至少2条 $\text{N}_2\text{O}$ 产生路径,即 $\text{NH}_2\text{OH}$ 非生物氧化,以及 $\text{NH}_2\text{OH}$ 和NO反应产生 $\text{N}_2\text{O}$ ,通过上述路径, $\text{NH}_2\text{OH}$ 可能贡献了超过70%的 $\text{N}_2\text{O}$ <sup>[74]</sup>。

### 1.2.2 非生物过程:氧化剂与pH的重要性

由于 $\text{NH}_2\text{OH}$ 的化学性质活泼,在水体环境中, $\text{NH}_2\text{OH}$ 极易发生一系列非生物氧化还原反应,形成其他价态的氮素,沉积物培养实验表明 $\text{NH}_2\text{OH}$ 非生物降解产 $\text{N}_2\text{O}$ 的速率与生物过程相当<sup>[75]</sup>,但是这些非生物过程在环境水体研究时通常被忽略。在弱碱性水溶液中,当 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^+$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Ag}^+$ 和 $\text{Hg}^{2+}$ 等过渡金属存在时,会催化 $\text{NH}_2\text{OH}$ 与 $\text{O}_2$ 反应的过程<sup>[76-77]</sup>,其中 $\text{Cu}^{2+}$ 对该反应的催化效率最高<sup>[19]</sup>。此外,室内实验发现当 $\text{O}_2$ 被完全去除后,即使有金属离子存在也不会催化 $\text{NH}_2\text{OH}$ 分解反应<sup>[76]</sup>。除了 $\text{O}_2$ ,海水环境中的 $\text{NO}_2^-$ 和NO也可以与 $\text{NH}_2\text{OH}$ 进行反应,在无生物存在的情况下,产生 $\text{N}_2\text{O}$ <sup>[71,78-79]</sup>。在土壤非生物产生 $\text{N}_2\text{O}$ 的研究中,也有报道发现 $\text{MnO}_2$ 可以氧化 $\text{NH}_2\text{OH}$ 产生 $\text{N}_2\text{O}$ ,这对海洋中 $\text{NH}_2\text{OH}$ 的非生物转化也有一定启示<sup>[80]</sup>。

pH同样是影响 $\text{NH}_2\text{OH}$ 非生物反应的关键因子。 $\text{NH}_2\text{OH}$ 在海水介质中(pH=8左右),在 $\text{Cu}^{2+}$ 的催化下,会被 $\text{O}_2$ 氧化产生 $\text{N}_2\text{O}$ ,以及少量的 $\text{NO}_2^-$ ,且不会产生NO<sup>[77]</sup>。此外,在pH=12~13的溶液中进行 $\text{NH}_2\text{OH}$ 降解实验发现,当不存在金属离子时, $\text{NH}_2\text{OH}$ 能产生少量 $\text{NO}_2^-$ 和大量的 $\text{NO}_3^-$ ;但是当金属离子存在时,主要产物为 $\text{NO}_2^-$ ,同时我们认为NO<sup>-</sup>是 $\text{NH}_2\text{OH}$ 被 $\text{O}_2$ 氧化时产生的中间产物,该离子结合1个 $\text{H}^+$ ,产生的HNO会通过二聚作用产生 $\text{N}_2\text{O}$ <sup>[81]</sup>。因此可以推断在pH较低时,更有利于 $\text{NH}_2\text{OH}$ 向 $\text{N}_2\text{O}$ 转化(图2)。对 $\text{NH}_2\text{OH}$ 与NO反应的产物进行分析时发现,在海水环境pH>13时,主要产物为 $\text{N}_2$ ,而在pH=8的条件下反应时,主要产物为 $\text{N}_2\text{O}$ <sup>[71]</sup>,这一发现对后续研究AOA代谢时,非生物过程产生 $\text{N}_2\text{O}$ 的机理会有一定启发<sup>[61]</sup>。

$\text{NH}_2\text{OH}$ 和环境中的氧化剂的非生物反应与 $\text{N}_2\text{O}$ 的产生存在紧密且复杂的联系,且在不同金属、不

同氧化剂和不同 pH 的条件下,反应速度与产物均有较大差异,因此生物通过酶介导产生活性中间体  $\text{NH}_2\text{OH}$  及后续的非生物过程消耗  $\text{NH}_2\text{OH}$  过程还存在大量的未知,这种生物—非生物耦合的  $\text{N}_2\text{O}$  产生过程是未来海洋氮循环与  $\text{N}_2\text{O}$  过程机理研究亟需加强的方向。

## 2 水体 $\text{NH}_2\text{OH}$ 的测定方法

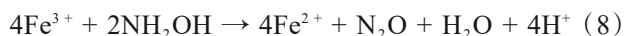
$\text{NH}_2\text{OH}$  在环境中浓度极低,化学性质活泼且调控机理复杂,因此环境中痕量  $\text{NH}_2\text{OH}$  的测定存在巨大的技术挑战<sup>[82]</sup>。迄今为止,环境中  $\text{NH}_2\text{OH}$  的浓度测定方法主要包括滴定法<sup>[83]</sup>、分光光度法<sup>[55,84-87]</sup>、气相色谱法<sup>[23,88-90]</sup>、液相色谱法<sup>[91-92]</sup>、气质联用法<sup>[93]</sup>、电位滴定法<sup>[94]</sup>、电极法<sup>[95-99]</sup>和荧光探针法<sup>[100-101]</sup>。

滴定法的研究与使用主要集中在 20 世纪 70 年代以前,滴定法的检出限较高,一般为  $\mu\text{mol/L}$  至  $\text{mmol/L}$  级别,且精度较差,无法用于大多数天然水体中低浓度  $\text{NH}_2\text{OH}$  的检测。分光光度法的原理有 2 种:一是利用  $\text{NH}_2\text{OH}$  与显色剂反应产生有色物质,然后测定该有色物质在最大吸收波长下的吸光度来定量测定  $\text{NH}_2\text{OH}$  浓度,该方法常见的显色剂有 8-羟基喹啉<sup>[84]</sup>等;二是利用  $\text{NH}_2\text{OH}$  的还原性,使用氧化剂将  $\text{NH}_2\text{OH}$  氧化,让显色剂与生成物结合来定量测定  $\text{NH}_2\text{OH}$  浓度,常见的方法是磷钼酸铵分光光度法<sup>[86]</sup>、硫酸铁铵—邻菲罗啉分光光度法<sup>[55]</sup>、紫尿酸—氯化铁法<sup>[87]</sup>以及碘或碘酸盐氧化法<sup>[85]</sup>等,分光光度法将  $\text{NH}_2\text{OH}$  的检出限降低到几百  $\text{nmol/L}$  至  $\mu\text{mol/L}$  级别,可以在  $\text{NH}_2\text{OH}$  浓度较高的水体中运用,但是还无法检测海洋中痕量  $\text{NH}_2\text{OH}$  的浓度。而且分光光度法受不同水体中  $\text{NO}_2^-$  和金属离子等物质的干扰较大,同时也会受温度和 pH 的影响,因此其测定准确性存在问题<sup>[102]</sup>。液相色谱法、气质联用法、电位滴定法、电极法和荧光探针法的检出限相对较低,为几十至几百  $\text{nmol/L}$ ,但依然无法对海水中几或十几  $\text{nmol/L}$  的  $\text{NH}_2\text{OH}$  常规浓度进行准确测定。

Breymann 等<sup>[23]</sup>在 1982 年提出用气相色谱法检测  $\text{NH}_2\text{OH}$  的方法,将  $\text{NH}_2\text{OH}$  的检出限降低到 1.2  $\text{nmol/L}$ ,同时经过测试发现,该方法不受海水中盐度、 $\text{NH}_4^+$  浓度和硫化物浓度的影响,首次满足海水中痕量  $\text{NH}_2\text{OH}$  测定的要求。但是在  $\text{NH}_2\text{OH}$  浓度较低的环境中,该方法的回收率也较低,因此需要用标准添加法测出  $\text{NH}_2\text{OH}$  在原位海水中的回收率。该方法的原理是在酸性条件下用  $\text{Fe}^{3+}$  将  $\text{NH}_2\text{OH}$  氧

化为  $\text{N}_2\text{O}$ ,再与该环境背景中的  $\text{N}_2\text{O}$  浓度相减,得出  $\text{N}_2\text{O}$  浓度的差值,将  $\text{N}_2\text{O}$  浓度的差值乘以 2 除以回收率即为环境中  $\text{NH}_2\text{OH}$  的浓度[公式(7)],化学反应原理如下[公式(8)]:

$$[\text{NH}_2\text{OH}] = \frac{2 \times ([\text{N}_2\text{O}_{\text{总}}] - [\text{N}_2\text{O}_{\text{背景}}])}{R_{\text{回收率}}} \quad (7)$$



1986 年 Butler 等<sup>[24]</sup>对该方法进行了进一步研究,发现  $\text{NH}_2\text{OH}$  在不同地区的海水中的回收率并不稳定(20%~80%),并指出海水中  $\text{Cl}^-$ 、溶解氧、盐度、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  和溶解有机物都会影响  $\text{NH}_2\text{OH}$  的回收率,  $\text{N}_2\text{O}$  不是唯一的产物,而是伴随着其他氮化合物产生,同时  $\text{NH}_2\text{OH}$  与  $\text{Fe}^{3+}$  反应时溶液的 pH 也会影响回收率,因此建议用醋酸将溶液 pH 调节至 2.9~3.0 后,加入  $\text{Fe}^{3+}$  氧化  $\text{NH}_2\text{OH}$  至  $\text{N}_2\text{O}$ ,反应 3 h 后,再加入氯化汞终止生物活动。

Kock 等<sup>[89]</sup>在后续的研究中发现,当水体中存在  $\mu\text{mol}$  数量级的  $\text{NO}_2^-$  时,就会对  $\text{NH}_2\text{OH}$  测定造成偏差,导致海水中的  $\text{NH}_2\text{OH}$  浓度被高估,原因是  $\text{NH}_2\text{OH}$  在酸性条件下会与  $\text{HNO}_2$  反应,产生额外的  $\text{N}_2\text{O}$  ( $\text{NH}_2\text{OH} + \text{HNO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ ),因此, Kock 等<sup>[89]</sup>在 Butler 等<sup>[24]</sup>研究的基础上通过添加磺胺酸性溶液(sulfanilamide, SA)去除  $\text{NO}_2^-$ ,以此减少  $\text{NO}_2^-$  对  $\text{NH}_2\text{OH}$  测定的干扰,从而更加准确地定量海水中  $\text{NH}_2\text{OH}$  的含量。Hikino 等<sup>[90]</sup>进一步改进了  $\text{Fe}^{3+}$  氧化法,其利用氯乙酸作为缓冲溶液,使  $\text{NH}_2\text{OH}$  在  $\text{pH}=2.35\sim 2.50$  的条件下与  $\text{Fe}^{3+}$  反应达到检测  $\text{NH}_2\text{OH}$  的目的,这种改进后的  $\text{Fe}^{3+}$  氧化法能够在高有机物的环境中检测  $\text{nmol}$  级别的  $\text{NH}_2\text{OH}$  浓度,并且达到接近 100% 的  $\text{NH}_2\text{OH}$  的回收率。然而,该方法是否适用于天然海水需要进一步验证。

除了  $\text{Fe}^{3+}$  氧化法,也有学者提出了利用  $\text{NaClO}$  氧化法测定  $\text{NH}_2\text{OH}$  的浓度,该方法的基本原理是:利用  $\text{NaClO}$  的强氧化性将  $\text{NH}_2\text{OH}$  氧化为  $\text{N}_2\text{O}$ ,用气相色谱仪测定  $\text{N}_2\text{O}$  的浓度,后续计算步骤与  $\text{Fe}^{3+}$  氧化法相同,然而该方法受到盐度的影响较大,所以仅适用于淡水环境中  $\text{NH}_2\text{OH}$  浓度的测定<sup>[88]</sup>。Kato 等<sup>[103]</sup>于 2017 年发现  $\text{NaClO}$  氧化法不适用于咸水湖和海水中的  $\text{NH}_2\text{OH}$  的测定,原因是这些水体中存在  $\text{Br}^-$ :一方面  $\text{Br}^-$  会被  $\text{HClO}$  氧化,形成  $\text{Br}_2$ ,  $\text{Br}_2$  进一步将  $\text{NH}_2\text{OH}$  氧化为  $\text{HNO}_3$ ,这会低估  $\text{NH}_2\text{OH}$  的浓度;另一方面,海水中的  $\text{NH}_3$  会与  $\text{Br}_2$  反应,形成  $\text{NH}_2\text{Br}$ ,随后  $\text{NH}_2\text{Br}$  继续被  $\text{Br}_2$  氧化形成  $\text{N}_2\text{O}$ ,这会高估

NH<sub>2</sub>OH的浓度。为了解决这个问题,Kato等<sup>[103]</sup>向咸水湖及海水样品中加入苯酚来去除Br<sub>2</sub>,以消除其对NH<sub>2</sub>OH浓度测定的干扰,但是目前该方法还未应用于大洋中痕量NH<sub>2</sub>OH的测定,其可靠性有待检验。Cavazos等<sup>[104]</sup>利用MnO<sub>2</sub>氧化NH<sub>2</sub>OH生成N<sub>2</sub>O来测定NH<sub>2</sub>OH浓度,发现用MnO<sub>2</sub>做氧化剂与用Fe<sup>3+</sup>做氧化剂相比,前者能得到更高的回收率,但是目前也没有将该方法应用于海洋NH<sub>2</sub>OH浓度测定的报道。

综合上述比较分析,经优化的硫酸铁铵或氯化

铁氧化—气相色谱联用法(Fe<sup>3+</sup>-GC)由于其检出限低,因此被认为是最灵敏、有效的NH<sub>2</sub>OH测定方法,适用于海水中nmol等级的NH<sub>2</sub>OH浓度测定,是当前运用最为广泛的可靠方法,自20世纪80年代以来,大多研究用该方式对河口<sup>[25]</sup>、近岸<sup>[23,105]</sup>和大洋<sup>[17]</sup>中的NH<sub>2</sub>OH进行了测定。

### 3 不同水环境NH<sub>2</sub>OH的分布特征

目前,仅有少量报道对环境水体中NH<sub>2</sub>OH的分布进行了探索(表1),主要聚焦于湖泊、水库、河流

表1 不同天然水体中NH<sub>2</sub>OH的浓度及回收率  
Table 1 NH<sub>2</sub>OH concentration and recovery rate in different natural water

研究区域	时间	NH <sub>2</sub> OH浓度 (nmol/L)	检测方法	回收率/%	参与分析的环境因子	
Kizaki-ko <sup>[106]</sup> (日本山脉湖泊)	1952年9月	检出限约1 500	碘氧化法	—	溶解氧、NH <sub>3</sub> 、NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 、NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
Kizaki-ko <sup>[107]</sup> (日本山脉湖泊)	1963年7~8月	检出限约721	碘氧化法	—	溶解氧、NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 、NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
埃塞俄比亚河流湖泊 与河流 <sup>[108]</sup>	—	检出限约152 000	碘氧化法	—	—	
河流及 湖泊	Iu河 <sup>[88]</sup> (日本河流)	2003年2月 2003年6月	36~150	Fe <sup>3+</sup> -GC	97.0~99.2	—
	Hii河 <sup>[88]</sup> (日本河流)	2003年2月 2003年6月	21~3 614	Fe <sup>3+</sup> -GC	97.0~99.2	—
	俄罗斯水库、湖泊 <sup>[109]</sup>	2004年	检出限约5 000	碘氧化法、Fe <sup>3+</sup> -GC	—	溶解氧、温度、NH <sub>3</sub> 、NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 、NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
	Nakaumi <sup>[110]</sup> (日本层化咸水湖)	2004年7月 2004年10月2005年9月	检出限约450	Fe <sup>3+</sup> -GC	—	溶解氧、N <sub>2</sub> O、NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 、NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Nakaumi <sup>[103]</sup> (日本层化咸水湖)	2014年8月	114	NaClO-GC	101~105	NH <sub>3</sub> 、N <sub>2</sub> O、NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 、NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
Sanbe-dam水库 <sup>[90]</sup> (日本)	2019年9月	102~450	Fe <sup>3+</sup> -GC	99~103	N <sub>2</sub> O、叶绿素	
秘鲁沿岸缺氧区 <sup>[22]</sup>	—	<14.3	碘酸盐氧化法	—	溶解氧	
俄勒冈州近岸 <sup>[23]</sup>	1981年7月	检出限约7.8	Fe <sup>3+</sup> -GC	50	溶解氧、N <sub>2</sub> O	
Yaquina河口 <sup>[25]</sup> (俄勒冈州)	1983年10月至1984年8月	检出限约362	Fe <sup>3+</sup> -GC	—	氨氧化速率、N <sub>2</sub> O	
滨海潟湖 <sup>[111]</sup> (加利福尼亚州)	1985年5~8月	检出限约175	Fe <sup>3+</sup> -GC	—	氨氧化速率、N <sub>2</sub> O	
近岸及 河口	波罗的海 <sup>[26]</sup>	2004年2月	2~179	Fe <sup>3+</sup> -GC	30~32	溶解氧、N <sub>2</sub> O、NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 、NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
	波罗的海 <sup>[105]</sup>	2005年7月至2006年5月	检出限约18.5	Fe <sup>3+</sup> -GC	44~64	溶解氧、密度
秘鲁沿岸缺氧区 <sup>[17]</sup>	2012年11~12月	1.5~20	Fe <sup>3+</sup> -GC	46~84	溶解氧、N <sub>2</sub> O、NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 、NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 温度、盐度、溶解氧、叶绿素、 NH <sub>3</sub> 、N <sub>2</sub> O、N <sub>2</sub> O饱和度、 NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 、NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
中国东海、黄海 <sup>[28]</sup>	2017年3~4月	检出限约16.4	Fe <sup>3+</sup> -GC	63~69	NH <sub>3</sub> 、N <sub>2</sub> O、N <sub>2</sub> O饱和度、 NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 、NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
中国闽江河口 <sup>[75]</sup>	2021年	0.22~140	Fe <sup>3+</sup> -GC	—	pH、溶解氧、温度、NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	
开阔 大洋	赤道大西洋 <sup>[17]</sup>	2011年5月	2~9.5	Fe <sup>3+</sup> -GC	46~84	溶解氧、N <sub>2</sub> O、NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 、NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
	东赤道南太平洋 <sup>[17]</sup>	2012年11~12月	0.6~23.8	Fe <sup>3+</sup> -GC	46~84	溶解氧、N <sub>2</sub> O、NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 、NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
	西南印度洋 <sup>[27]</sup>	2014年7~8月	检出限约6.76	Fe <sup>3+</sup> -GC	68~80	溶解氧、N <sub>2</sub> O、NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 、NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>

注:时间列“—”表明文中未提及具体的采样时间;回收率列“—”表明该方法不涉及回收率或文中未提及回收率具体数值;参与分析的环境因子列“—”表明文中未分析NH<sub>2</sub>OH与各环境因子的关系。



以及近岸海区;仅有 2 篇文献对赤道大西洋、东赤道南太平洋和西南印度洋等开阔大洋的  $\text{NH}_2\text{OH}$  分布进行了初步报道。因此,本节将湖泊、水库、河流的结果与海水环境的结果相结合进行分析讨论。

在淡水湖泊和河流中, $\text{NH}_2\text{OH}$  浓度在空间和时间分布上存在巨大差异,浓度范围为低于检出限至几千  $\text{nmol/L}$ 。所报道的最大  $\text{NH}_2\text{OH}$  浓度出现在埃塞俄比亚的一系列河流和湖泊中,达到  $152 \mu\text{mol/L}$ <sup>[108]</sup>;在俄罗斯一条受人类活动影响较大的河流中, $\text{NH}_2\text{OH}$  浓度也达到了  $5 \mu\text{mol/L}$ <sup>[109]</sup>,这暗示着人为排放的污染物可能导致了河流中  $\text{NH}_2\text{OH}$  浓度的累积。而在不受人类活动影响的季节性层化的湖泊和水库中,在深层缺氧区检测到相对高浓度的  $\text{NH}_2\text{OH}$ <sup>[103,106-107]</sup>。除缺氧区外,也有报道称在湖泊的氧跃层附近出现了  $\text{NH}_2\text{OH}$  极大值<sup>[107,109]</sup>。影响这类系统中  $\text{NH}_2\text{OH}$  分布的环境因子除了溶解氧以外,还与水体的生产力水平紧密相关,在生产力较大的水体中,发现  $\text{NH}_2\text{OH}$  的浓度一般也较高<sup>[110]</sup>。在一些湖泊的表层也出现过  $\text{NH}_2\text{OH}$  的极大值,但是其来源尚待解析<sup>[90]</sup>。相较于空间变异, $\text{NH}_2\text{OH}$  的季节性变异研究更少,仅在对俄罗斯的一条河流和水库进行调查时发现,秋季  $\text{NH}_2\text{OH}$  的浓度一般高于其他季节,而冬季  $\text{NH}_2\text{OH}$  浓度为全年最低水平<sup>[110]</sup>。

与陆域水体的  $\text{NH}_2\text{OH}$  浓度相比,近岸和河口的  $\text{NH}_2\text{OH}$  浓度较低,为低于检出限至几百  $\text{nmol/L}$ 。在河口,上游  $\text{NH}_2\text{OH}$  浓度远大于下游<sup>[75]</sup>,在近岸,随着离岸距离的增加而逐渐减少,其中几百  $\text{nmol/L}$  的  $\text{NH}_2\text{OH}$  浓度出现在富营养化的河口和潟湖中<sup>[25,111]</sup>,而在近海的陆架区域,  $\text{NH}_2\text{OH}$  浓度一般低于  $20 \text{ nmol/L}$ <sup>[28]</sup>。在近岸和河口区域,从垂直剖面看,  $\text{NH}_2\text{OH}$  浓度的高值一般出现在表层,随着深度的增加浓度逐渐降低<sup>[23,28,111]</sup>。但是  $\text{NH}_2\text{OH}$  的高值也在某些沉积物水界面附近被观测到,并伴随强烈的浓度梯度,因此推测  $\text{NH}_2\text{OH}$  可能来源于沉积物扩散<sup>[105]</sup>。在中国近岸、陆架和陆坡海域,  $\text{NH}_2\text{OH}$  浓度大体上也遵循随着离岸距离的增加而逐渐减少的规律,但是在陆架区域能观察到某一些层位出现了  $\text{NH}_2\text{OH}$  浓度的高值,甚至接近近岸的最高值;此外,在水深较深的陆坡区域,  $\text{NH}_2\text{OH}$  出现了独特的双峰结构,第一个峰出现在表层或者次表层,第二个峰出现在  $500 \text{ m}$  及以下的深度<sup>[28]</sup>。虽然  $\text{NH}_2\text{OH}$  具有很强的还原性,容易被水体中溶解的氧气氧化,但是即使在东赤道太平洋近岸的缺氧区,  $\text{NH}_2\text{OH}$  依然无法大量积累,近岸缺氧区  $\text{NH}_2\text{OH}$  浓

度小于  $20 \text{ nmol/L}$ <sup>[17,22]</sup>。从季节性分布上看,有报道称河口  $\text{NH}_2\text{OH}$  浓度在秋季时最高,这一点与河流中的结果类似<sup>[109]</sup>,如波罗的海的海湾秋季水体垂直混合加强以后,经历了从缺氧到有氧的转变,  $\text{NH}_2\text{OH}$  浓度急剧上升,达到一年中的最高值  $18.5 \text{ nmol/L}$ <sup>[105]</sup>。然而,在对中国闽江河口的调查中发现,在夏季由于水体的层化加剧,导致  $\text{NH}_2\text{OH}$  出现积累,平均浓度达到一年中的最大值,约为  $48 \text{ nmol/L}$ <sup>[75]</sup>。

在开阔大洋中,  $\text{NH}_2\text{OH}$  的浓度较低,范围为  $0.6 \sim 23.8 \text{ nmol/L}$ 。在富氧的开阔大洋水体中,如赤道大西洋和赤道印度洋,  $\text{NH}_2\text{OH}$  浓度小于  $10 \text{ nmol/L}$ ,  $\text{NH}_2\text{OH}$  分布大致呈现随着深度的增加而升高的趋势<sup>[17,27]</sup>。在东赤道南太平洋海域的缺氧区,  $\text{NH}_2\text{OH}$  浓度比开阔大洋的有氧区高,最高可达  $23.8 \text{ nmol/L}$ <sup>[17]</sup>。  $\text{NH}_2\text{OH}$  的分布与溶解氧存在镜像关系,说明溶解氧的降低有利于  $\text{NH}_2\text{OH}$  累积,这与部分陆域水体中观察到的现象一致<sup>[103,107]</sup>。

## 4 不同水环境 $\text{NH}_2\text{OH}$ 分布的影响因素

由于对海洋  $\text{NH}_2\text{OH}$  的源汇过程认识不足,且受限于  $\text{NH}_2\text{OH}$  低浓度的特点,目前关于  $\text{NH}_2\text{OH}$  分布影响因素的研究方法较为单一,主要是将其与各环境因子进行相关性分析(表 1)。  $\text{NH}_2\text{OH}$  的研究主要集中在陆域湖泊水库和近岸河口,而对大洋的研究较少,但是这些水体环境有类似的生物地球化学过程,因此本文将不同水体中  $\text{NH}_2\text{OH}$  的分布及其影响因素进行合并讨论。

### 4.1 溶解氧

溶解氧是影响氮循环路径与速率最为重要的环境因子之一<sup>[112-113]</sup>,因此其可能对  $\text{NH}_2\text{OH}$  的分布与源汇格局有着重要影响。在陆域湖泊水库、河口和近岸经常会出现水体的季节性层化,导致底层水体季节性缺氧<sup>[114-116]</sup>。在出现缺氧的大多数河流、湖泊和水库中,从表层到缺氧层位的一定深度内,随着深度的增加经常出现  $\text{NH}_2\text{OH}$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{NO}_2^-$  和  $\text{NH}_4^+$  浓度的同步上升,伴随着  $\text{NO}_3^-$ 、溶解氧浓度的下降—— $\text{NH}_2\text{OH}$ 、 $\text{NO}_2^-$  和  $\text{NH}_4^+$  同时存在正相关关系(图 3),与溶解氧和  $\text{NO}_3^-$  存在负相关关系<sup>[103,106,110,117]</sup>,暗示在有氧的层位氨氧化作用引起了  $\text{NH}_2\text{OH}$  的累积,在缺氧的层位  $\text{NO}_3^-$  还原过程导致了  $\text{NH}_2\text{OH}$  的产生与积累。但是随着缺氧深度的增加,脱氮过程逐渐耗尽  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_2\text{OH}$  浓度逐渐下降。此外,有报道称  $\text{NH}_2\text{OH}$  在高氧或者极度缺氧区都无法积累,而在湖

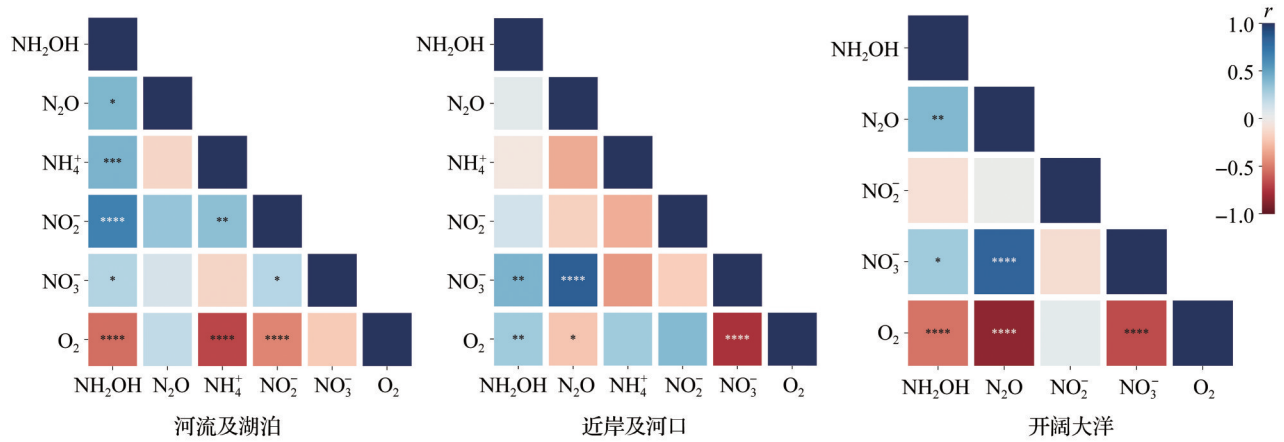


图3 各研究区域NH<sub>2</sub>OH与各环境因子之间的Spearman相关系数热图

Fig. 3 Spearman correlation coefficient heat map between NH<sub>2</sub>OH and various environmental factors in each study area

河流及湖泊区域数据来自于参考文献[103,106-107,109-110], $n=132$ ;近岸及河口区域数据来自于参考文献[17,24,26,28,111], $n=129$ ;

开阔大洋数据来自于参考文献[17,27], $n=63$ 。其中,\*表示 $p<0.05$ ;\*\*表示 $p<0.01$ ;\*\*\*表示 $p<0.001$ ;\*\*\*\*表示 $p<0.0001$

The data of rivers and lakes come from references [103,106-107,109-110],  $n=132$ ; The data of the nearshore and estuarine areas come from references [17,24,26,28,111],  $n=129$ ;The data of open ocean come from references [17,27],  $n=63$ . “\*” indicates  $p<0.05$ ;

“\*\*” indicates  $p<0.01$ ;“\*\*\*” indicates  $p<0.001$ ;“\*\*\*\*” indicates  $p<0.0001$

泊的有氧—缺氧界面出现NH<sub>2</sub>OH极大值<sup>[107,109]</sup>,说明这些环境中的NH<sub>2</sub>OH可能来自于氨氧化,因为在氧跃层附近通常发生剧烈的有机物矿化耗氧,产生大量NH<sub>4</sub><sup>+</sup>,刺激了氨氧化过程和NH<sub>2</sub>OH的泄漏。总体来说,在河流及湖泊水体中,氨氧化和NO<sub>3</sub><sup>-</sup>或者NO<sub>2</sub><sup>-</sup>的还原过程主导了NH<sub>2</sub>OH的产生,同时溶解氧的下降有利于NH<sub>2</sub>OH的积累(图3)。

在水文物理状况与环境因子变化更加复杂与动态的河口及其毗邻近岸水域,生物地球化学过程存在强烈的时空变异特点,因此在上述区域溶解氧与NH<sub>2</sub>OH呈现出更复杂的关系。例如,在冬季调查波罗的海NH<sub>2</sub>OH浓度时发现,NH<sub>2</sub>OH浓度在不同的站位与溶解氧有着不同的关系,没有特别一致的规律,总体来说当水体溶解氧梯度较小时,NH<sub>2</sub>OH与溶解氧呈现负相关;而在水体溶解氧梯度较大时,NH<sub>2</sub>OH往往在有氧—缺氧的界面上方出现极大值,此外在缺氧区几十 $\mu\text{mol/L}$ 溶解氧浓度下,NH<sub>2</sub>OH也有相对较高的浓度,直到溶解氧低至检出限,NH<sub>2</sub>OH浓度才达到较低的水平,这说明溶解氧变化并不是主导NH<sub>2</sub>OH浓度变化的因素<sup>[26]</sup>。此外,波罗的海冬季NH<sub>2</sub>OH浓度与NO<sub>2</sub><sup>-</sup>和NO<sub>3</sub><sup>-</sup>呈正相关,暗示NH<sub>2</sub>OH主要由氨氧化产生,但是NH<sub>2</sub>OH与N<sub>2</sub>O却没有相关性<sup>[26]</sup>。随后在对波罗的海NH<sub>2</sub>OH浓度的观测发现,当垂直混合加强,水体溶解氧上升后,NH<sub>2</sub>OH的浓度也同步上升,进一步佐证了氨氧化可能是波罗的海中NH<sub>2</sub>OH的重要来源<sup>[105]</sup>。然

而,在俄勒冈州近岸和秘鲁沿岸缺氧区的情况与波罗的海却有所不同。在俄勒冈州近岸,虽然该海区的溶解氧梯度较小,但是NH<sub>2</sub>OH浓度与溶解氧呈正相关,均随着深度的增加而降低,并且与N<sub>2</sub>O浓度呈现负相关<sup>[23]</sup>。在溶解氧梯度较大的秘鲁沿岸缺氧区,NH<sub>2</sub>OH浓度高值大多出现在氧气浓度极低的核心缺氧区,而不是在有氧—缺氧的界面上方<sup>[17]</sup>,可能原因是在近岸缺氧区发生的生物地球化学过程过多,NH<sub>2</sub>OH同步存在多个源汇过程<sup>[118-119]</sup>。在溶解氧充足的河口及其毗邻近岸水域进行的NH<sub>2</sub>OH调查发现,在Yaquina河口NH<sub>2</sub>OH与N<sub>2</sub>O浓度呈正相关,同时首次报道了NH<sub>2</sub>OH与氨氧化速率呈正相关,为河口区域氨氧化过程是NH<sub>2</sub>OH的重要来源提供了直接证据<sup>[25]</sup>。在中国黄海和东海的调查中,发现NH<sub>2</sub>OH与N<sub>2</sub>O没有相关性,而与NH<sub>4</sub><sup>+</sup>和NO<sub>2</sub><sup>-</sup>呈正相关,与NO<sub>3</sub><sup>-</sup>呈负相关,在一定程度上说明氨氧化可能是近海NH<sub>2</sub>OH的来源之一,此外在陆坡区域营养盐跃层较浅的站位,营养盐跃层之下NH<sub>2</sub>OH极大值与NO<sub>2</sub><sup>-</sup>极大值层对应得很好,由于亚硝极大值层经常意味着氨氧化速率的高值,因此也支持氨氧化是海洋中NH<sub>2</sub>OH的重要来源的猜测<sup>[28,120]</sup>。与河流和湖泊水体不同,在近岸和河口水体中,NH<sub>2</sub>OH与溶解氧的关系并不一致,但总体来说是与溶解氧呈现正相关,也意味着氨氧化主导了近岸及河口水体中NH<sub>2</sub>OH的累积(图3)。

在赤道大西洋有氧区和东赤道南太平洋缺氧



区,  $\text{NH}_2\text{OH}$  与溶解氧总体呈现镜像关系, 即随着深度的增大, 溶解氧逐渐降低,  $\text{NH}_2\text{OH}$  浓度逐渐上升, 此外  $\text{NH}_2\text{OH}$  浓度与  $\text{N}_2\text{O}$  浓度呈现正相关(图 3), 同时在极度缺氧的层位, 相对于有氧区域, 整体能观测到更高浓度的  $\text{NH}_2\text{OH}$ <sup>[17]</sup>, 这类似于波罗的海  $\text{NH}_2\text{OH}$  与溶解氧的分布状况<sup>[26]</sup>。然而, 在西南印度洋的研究中发现  $\text{NH}_2\text{OH}$  与溶解氧、 $\text{N}_2\text{O}$  并没有显著的相关性, 而且西南印度洋  $\text{NH}_2\text{OH}$  浓度整体较低 (<6.76 nmol/L), 推测原因为该海域氨氧化速率低且具有较高的  $\text{NH}_2\text{OH}$  消耗速率<sup>[27]</sup>。开阔大洋区域  $\text{NH}_2\text{OH}$  与溶解氧的关系与河流及湖泊区域一致, 均为极显著的负相关(图 3)。

#### 4.2 季节性变化特征

仅有一小部分的研究报道了  $\text{NH}_2\text{OH}$  在季节尺度上的分布。在俄罗斯的水库和湖泊研究中, 观察到秋季  $\text{NH}_2\text{OH}$  浓度的上升, 并且将该现象归因于温度降低后浮游植物大量死亡, 有机氮被矿化形成  $\text{NH}_4^+$ , 刺激了氨氧化, 导致氨氧化中间体  $\text{NH}_2\text{OH}$  浓度的上升<sup>[109]</sup>。除了淡水系统, 当夏季转变为秋季时, 波罗的海和 Yaquina 河口的缺氧水体重新充氧后, 也能观测到  $\text{NH}_2\text{OH}$  浓度的上升, 这一现象被认为是氨氧化的出现或者增强导致的<sup>[25, 105]</sup>。在对富营养化的中国闽江河口进行四季的调查后发现,  $\text{NH}_2\text{OH}$  浓度的最低值出现在春季, 而高值出现在夏季, 其原因可能是夏季的低溶解氧和低 pH 条件能够提高  $\text{NH}_2\text{OH}$  的化学稳定性<sup>[75]</sup>。因此, 季节性变化是一种综合的多因素变化, 是一个极为复杂的系统问题, 需要进行系统研究。鉴于目前对于  $\text{NH}_2\text{OH}$  的连续观测还极为匮乏,  $\text{NH}_2\text{OH}$  分布的季节性变化规律及其调控因素, 还有待进一步探索和揭示。

#### 4.3 其他潜在因素

$\text{NH}_2\text{OH}$  与浮游植物的光响应之间的关系近年来也开始受到关注。由于氨氧化过程中将  $\text{NH}_3$  氧化为  $\text{NH}_2\text{OH}$  的关键蛋白, 即 AMO 具有光敏感性<sup>[121]</sup>。因此一般认为在光照强度较大的表层或者近表层水体, 氨氧化作用较弱, 表层出现的  $\text{NH}_2\text{OH}$  可能来自于浮游植物代谢过程中产生与释放。例如, 在日本层化的咸水湖表层, Kato 等<sup>[103]</sup>观测到了  $\text{NH}_2\text{OH}$  的存在。除此之外, 由于观测到叶绿素与  $\text{NH}_2\text{OH}$  呈现出正相关关系, 在表层叶绿素的高值区对应了  $\text{NH}_2\text{OH}$  的极大值, Hikino 等<sup>[90]</sup>认为真光层内的  $\text{NH}_2\text{OH}$  来自于浮游植物。在河口与近海区域, Breymann 等<sup>[23]</sup>在俄勒冈州近岸的观测发现了在表层的高溶解氧区存在  $\text{NH}_2\text{OH}$  的极大值, Butler 等<sup>[111]</sup>

在滨海潟湖中也观测到表层  $\text{NH}_2\text{OH}$  的高值, 但上述研究认为  $\text{NH}_2\text{OH}$  在表层的积累是由于微生物对光的响应或者溶解有机物的光降解。类似的, 在对中国东海和黄海  $\text{NH}_2\text{OH}$  浓度的调查中发现, 在表层高  $\text{NH}_2\text{OH}$  与高叶绿素和高溶解氧相对应, 因此得出了浮游植物会直接或者间接控制  $\text{NH}_2\text{OH}$  的产生与消耗<sup>[17, 27]</sup>的结论。在陆架区营养盐较高的站位, 观测到  $\text{NH}_2\text{OH}$  的峰值出现在表层, 暗示了浮游植物在利用光能进行氮代谢时,  $\text{NH}_2\text{OH}$  可能参与其中<sup>[28]</sup>。此外, 在开阔大洋的真光层内, 氨氧化作用非常弱或不存在, 但依然可以检测到低浓度  $\text{NH}_2\text{OH}$  的存在, 同样暗示了浮游植物对于海洋表层痕量  $\text{NH}_2\text{OH}$  的贡献<sup>[17, 27]</sup>。

## 5 总结和展望

$\text{NH}_2\text{OH}$  是海洋氮循环中极为活跃的中间产物, 其重要性主要体现在  $\text{NH}_2\text{OH}$  参与多个海洋关键氮动力过程, 链接了海洋氮循环反应网络。因此, 深入研究  $\text{NH}_2\text{OH}$  有利于提升对氮循环的深入理解。此外, 在海洋中,  $\text{NH}_2\text{OH}$  通过多个途径参与温室气体  $\text{N}_2\text{O}$  的产生, 是  $\text{N}_2\text{O}$  的重要前体物质, 因此研究  $\text{NH}_2\text{OH}$  的分布及源汇过程, 对深入理解海洋  $\text{N}_2\text{O}$  来源和速率有着重要意义。然而, 受限于测试技术的挑战, 目前对  $\text{NH}_2\text{OH}$  的研究尚处于起步阶段, 许多与  $\text{NH}_2\text{OH}$  相关的重大问题有待进一步深入研究:

(1)  $\text{NH}_2\text{OH}$  浓度与同位素测定方法的改进与创新。目前自然水体中  $\text{NH}_2\text{OH}$  浓度的测定方法回收率较低, 需要使用标准添加法进行测定, 该方法工作量较大, 难以进行  $\text{NH}_2\text{OH}$  高密度大面积的测定工作, 因此需要探索新的适合于 nmol 量级  $\text{NH}_2\text{OH}$  测定的方法, 寻找新的氧化剂可能是一个合适的方向, 如进一步测试  $\text{MnO}_2$  和  $\text{NaClO}$  氧化法测定  $\text{NH}_2\text{OH}$  在不同环境介质中的可行性。除了浓度以外,  $\text{NH}_2\text{OH}$  同位素的测定方法也亟待开发, 通过同位素技术, 可以测量环境中  $\text{NH}_2\text{OH}$  的天然同位素及相关过程的分馏系数, 同时可以结合  $^{15}\text{N}$  和  $^{18}\text{O}$  标记技术, 对涉及  $\text{NH}_2\text{OH}$  的生物地球化学过程进行速率的定量测量。

(2)  $\text{NH}_2\text{OH}$  生物与非生物转化机理的探究。从目前的野外调查结果来看, 不同区域溶解  $\text{NH}_2\text{OH}$  与环境因子的关系存在显著的变异性, 尚缺乏有效的解释。未来应强化运用海洋中典型的功能微生物类群例如氨氧化微生物、comammox、anammox、DNRA 和浮游植物, 从室内培养实验寻求  $\text{NH}_2\text{OH}$  产

生与消耗的过程速率与调控机理,包括运用分子生物学的手段寻找相关的潜在基因和酶,厘清 $\text{NH}_2\text{OH}$ 在不同的氮循环相关微生物中扮演的角色。同时,探索 $\text{NH}_2\text{OH}$ 的累积与 $\text{N}_2\text{O}$ 的产生之间的潜在关系也是一个亟待加强的研究方向。除此之外, $\text{NH}_2\text{OH}$ 是一种化学性质非常活泼的物质,因此 $\text{NH}_2\text{OH}$ 在海洋中除生物转化外,非生物转化的产物、速率和在总反应中的占比也非常重要,这一方面的研究还处于空白。

(3)全球变化框架下 $\text{NH}_2\text{OH}$ 浓度及其相关过程的响应。随着人类活动对自然界影响的加剧,海洋酸化、暖化、缺氧、层化和富营养化日益严重,作为氨氧化的中间产物、 $\text{N}_2\text{O}$ 的直接前体物质 $\text{NH}_2\text{OH}$ ,其浓度以及形态变化(质子化与非质子化)、相关的源汇路径以及其对全球变化的正负反馈机制都需要进行更深入的研究。

$\text{NH}_2\text{OH}$ 等痕量氮素的反应复杂性以及极痕量特征,导致其成为颇为棘手的课题。然而,对 $\text{NH}_2\text{OH}$ 等痕量氮素的研究,能够提供一种全新的视角来阐释氮循环过程,且精细化该过程,能够在机理层面解释氮循环的核心运作过程。因此,在未来的氮循环研究中,应该更加关注这一类活跃的化合物。

### 参考文献(References):

- [1] GRUBER N, GALLOWAY J N. An Earth-system perspective of the global nitrogen cycle[J]. *Nature*, 2008, 451(7 176): 293-296.
- [2] GALLOWAY J N, DENTENER F J, CAPONE D G, et al. Nitrogen cycles: past, present, and future[J]. *Biogeochemistry*, 2004, 70(2): 153-226.
- [3] FOWLER D, COYLE M, SKIBA U, et al. The global nitrogen cycle in the twenty-first century[J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series B: Biological Sciences*, 2013, 368(1 621). DOI:10.1098/rstb.2013.0164.
- [4] GALLOWAY J N, ABER J D, ERISMAN J W, et al. The nitrogen cascade[J]. *BioScience*, 2003, 53(4): 341-356.
- [5] TOWNSEND A R, HOWARTH R W, BAZZAZ F A, et al. Human health effects of a changing global nitrogen cycle[J]. *Frontiers in Ecology and the Environment*, 2003, 1(5): 240-246.
- [6] TOWNSEND A R, HOWARTH R W. Fixing the global nitrogen problem[J]. *Scientific American*, 2010, 302(2): 64-71.
- [7] ERISMAN J W, GALLOWAY J N, SEITZINGER S, et al. Consequences of human modification of the global nitrogen cycle[J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 2013, 368(1 621). DOI:10.1098/rstb.2013.0116.
- [8] ROCKSTRÖM J, STEFFEN W, NOONE K, et al. A safe operating space for humanity[J]. *Nature*, 2009, 461(7 263): 472-475.
- [9] STEFFEN W, RICHARDSON K, ROCKSTRÖM J, et al. Planetary boundaries: guiding human development on a changing planet[J]. *Science*, 2015, 347(6 223). DOI:10.1126/science.1259855.
- [10] LADE S J, STEFFEN W, de VRIES W, et al. Human impacts on planetary boundaries amplified by Earth system interactions[J]. *Nature Sustainability*, 2019, 3(2): 119-128.
- [11] MOORE C M, MILLS M M, ARRIGO K R, et al. Processes and patterns of oceanic nutrient limitation[J]. *Nature Geoscience*, 2013, 6(9): 701-710.
- [12] USTICK L J, LARKIN A A, GARCIA C A, et al. Metagenomic analysis reveals global-scale patterns of ocean nutrient limitation[J]. *Science*, 2021, 372(6 539): 287-291.
- [13] FALKOWSKI P G. Evolution of the nitrogen cycle and its influence on the biological sequestration of  $\text{CO}_2$  in the ocean[J]. *Nature*, 1997, 387(6 630): 272-275.
- [14] DAIMS H, LÜCKER S, WAGNER M. A new perspective on microbes formerly known as nitrite-oxidizing bacteria[J]. *Trends in Microbiology*, 2016, 24(9): 699-712.
- [15] CRUTZEN P J. The influence of nitrogen oxides on the atmospheric ozone content[J]. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 1970, 96(408): 320-325.
- [16] RAVISHANKARA A R, DANIEL J S, PORTMANN R W. Nitrous oxide ( $\text{N}_2\text{O}$ ): the dominant ozone-depleting substance emitted in the 21st century[J]. *Science*, 2009, 326(5 949): 123-125.
- [17] KORTH F, KOCK A, ARÉVALO-MARTÍNEZ D L, et al. Hydroxylamine as a potential indicator of nitrification in the open ocean[J]. *Geophysical Research Letters*, 2019, 46(4): 2 158-2 166.
- [18] HUGHES E D, INGOLD C K, RIDD J H. 13. Nitrosation, diazotisation, and deamination. part I. principles, background, and method for the kinetic study of diazotisation[J]. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 1958(0): 58-65. DOI:10.1039/JR9580000058.
- [19] SZILÁRD I, JACOBSEN E, SYVÄÖJA E L, et al. Stability constants of metal ion-hydroxylamine complexes in aqueous solution[J]. *Acta Chemica Scandinavica*, 1963, 17: 2 674-2 680.
- [20] ERLÉNMEYER H, FLIERL C, SIGEL H. Metal ions and hydrogen peroxide. XXI. On the kinetics and mechanism of the reactions of hydrogen peroxide with hydrazine or hydroxylamine, catalyzed by  $\text{Cu}^{2+}$  and by the  $\text{Cu}^{2+}$ -2,2'-bipyridyl complex[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1969, 91(5): 1 065-1 071.
- [21] SHARON N, KATCHALSKY A. Equilibrium constants in interaction of carbonyl compounds with hydroxylamine[J]. *Analytical Chemistry*, 1952, 24(9): 1 509-1 510.
- [22] FIADEIRO M, SOLÓRZANO L, STRICKLAND J D H. Hydroxylamine in seawater[J]. *Limnology and Oceanography*,

- 1967, 12(3): 555-556.
- [23] von BREYMANN M T, de ANGELIS M A, GORDON L I. Gas chromatography with electron capture detection for determination of hydroxylamine in seawater[J]. *Analytical Chemistry*, 1982, 54(7): 1 209-1 210.
- [24] BUTLER J H, GORDON L I. An improved gas chromatographic method for the measurement of hydroxylamine in marine and fresh waters[J]. *Marine Chemistry*, 1986, 19(3): 229-243.
- [25] BUTLER J H, JONES R D, GARBER J H, *et al.* Seasonal distributions and turnover of reduced trace gases and hydroxylamine in Yaquina Bay, Oregon[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1987, 51(3): 697-706.
- [26] GEBHARDT S, WALTER S, NAUSCH G, *et al.* Hydroxylamine (NH<sub>2</sub>OH) in the Baltic Sea[J]. *Biogeosciences Discussions*, 2004, 1: 709-724.
- [27] MA X, BANGE H W, EIRUND G K, *et al.* Nitrous oxide and hydroxylamine measurements in the Southwest Indian Ocean [J]. *Journal of Marine Systems*, 2020, 209. DOI: 10.1016/j.jmarsys.2018.03.003.
- [28] GU X J, CHENG F, CHEN X L, *et al.* Dissolved nitrous oxide and hydroxylamine in the South Yellow Sea and the East China Sea during early spring: distribution, production, and emissions[J]. *Frontiers in Marine Science*, 2021, 8. DOI: 10.3389/fmars.2021.725713.
- [29] LEES H. Hydroxylamine as an intermediate in nitrification[J]. *Nature*, 1952, 169(4 291): 156-157.
- [30] BÖTTCHER B, KOOPS H P. Growth of lithotrophic ammonia-oxidizing bacteria on hydroxylamine [J]. *FEMS Microbiology Letters*, 1994, 122(3): 263-266.
- [31] VAJRALA N, MARTENS-HABBENA W, SAYAVEDRA-SOTO L A, *et al.* Hydroxylamine as an intermediate in ammonia oxidation by globally abundant marine Archaea [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2013, 110(3): 1 006-1 011.
- [32] KITS K D, JUNG M Y, VIERHEILIG J, *et al.* Low yield and abiotic origin of N<sub>2</sub>O formed by the complete nitrifier *Nitrospira inopinata* [J]. *Nature Communications*, 2019, 10. DOI: 10.1038/s41467-019-09790-x.
- [33] GIBLIN A, TOBIAS C, SONG B, *et al.* The importance of Dissimilatory Nitrate Reduction to Ammonium (DNRA) in the nitrogen cycle of coastal ecosystems[J]. *Oceanography*, 2013, 26(3): 124-131.
- [34] HANSON T E, CAMPBELL B J, KALIS K M, *et al.* Nitrate ammonification by *Nautilia profundicola* AmH: experimental evidence consistent with a free hydroxylamine intermediate[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2013, 4. DOI: 10.3389/fmicb.2013.00180.
- [35] van der STAR W R L, van de GRAAF M J, KARTAL B, *et al.* Response of anaerobic ammonium-oxidizing bacteria to hydroxylamine [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2008, 74(14): 4 417-4 426.
- [36] KARTAL B, MAALCKE W J, de ALMEIDA N M, *et al.* Molecular mechanism of anaerobic ammonium oxidation [J]. *Nature*, 2011, 479(7 371): 127-130.
- [37] HU Z Y, WESSELS H J C T, van ALLEN T, *et al.* Nitric oxide-dependent anaerobic ammonium oxidation [J]. *Nature Communications*, 2019, 10. DOI: 10.1038/s41467-019-09268-w.
- [38] HANUŠOVÁ J, HAVLÍK B. The production of hydroxylamine by aquatic organisms [J]. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, 1979, 7(1): 35-41.
- [39] SHAW S, LUKOYANOV D, DANYAL K, *et al.* Nitrite and hydroxylamine as nitrogenase substrates: mechanistic implications for the pathway of N<sub>2</sub> reduction [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(36): 12 776-12 783.
- [40] SOLER-JOFRA A, PÉREZ J, van LOOSDRECHT M C M. Hydroxylamine and the nitrogen cycle: a review [J]. *Water Research*, 2021, 190. DOI: 10.1016/j.watres.2020.116723.
- [41] EINSLE O, MESSERSCHMIDT A, HUBER R, *et al.* Mechanism of the six-electron reduction of nitrite to ammonia by cytochrome *c* nitrite reductase [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124(39): 11 737-11 745.
- [42] TIKHONOVA T V, SLUTSKY A, ANTIPOV A N, *et al.* Molecular and catalytic properties of a novel cytochrome *c* nitrite reductase from nitrate-reducing haloalkaliphilic sulfur-oxidizing bacterium *Thioalkalivibrio nitratireducens* [J]. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Proteins and Proteomics*, 2006, 1 764(4): 715-723.
- [43] SIMON J, KLOTZ M G. Diversity and evolution of bioenergetic systems involved in microbial nitrogen compound transformations [J]. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Bioenergetics*, 2013, 1 827(2): 114-135.
- [44] HAASE D, HERMANN B, EINSLE O, *et al.* Epsilonproteobacterial hydroxylamine oxidoreductase ( $\epsilon$ Hao): characterization of a ‘missing link’ in the multihaem cytochrome *c* family [J]. *Molecular Microbiology*, 2017, 105(1): 127-138.
- [45] DIETL A, FEROUSI C, MAALCKE W J, *et al.* The inner workings of the hydrazine synthase multiprotein complex [J]. *Nature*, 2015, 527(7 578): 394-397.
- [46] KARTAL B, KELTJENS J T. Anammox biochemistry: a tale of heme *c* proteins [J]. *Trends in Biochemical Sciences*, 2016, 41(12): 998-1 011.
- [47] SEEFELDT L C, YANG Z Y, LUKOYANOV D A, *et al.* Reduction of substrates by nitrogenases [J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(12): 5 082-5 106.
- [48] NOVAK R, WILSON P W. The utilization of nitrogen in hydroxylamine and oximes by *Azotobacter vinelandii* [J]. *Journal of Bacteriology*, 1948, 55(4): 517-524.
- [49] PETHICA B A, ROBERTS E R, WINTER E R S. Role of hydroxylamine in biological fixation of nitrogen [J]. *Nature*, 1949, 163(4141). DOI: 10.1038/163408a0.
- [50] SEGAL W, WILSON P W. Hydroxylamine as a source of nitrogen for *Azotobacter vinelandii* [J]. *Journal of Bacteriology*, 1949, 57(1): 55-60.
- [51] CHAUDHARY M T, WILSON T G G, ROBERTS E R. Stud-



- ies in the biological fixation of nitrogen II. inhibition in *Azotobacter vinelandii* by hyponitrous acid [J]. *Biochimica et Biophysica Acta*, 1954, 14: 507-513.
- [52] SPENCER D, TAKAHASHI H, NASON A. Relationship of nitrite and hydroxylamine reductases to nitrate assimilation and nitrogen fixation in *azotobacter agilis* [J]. *Journal of Bacteriology*, 1957, 73(4): 553-562.
- [53] GARCIA-RIVERA J, BURRIS R H. Hydrazine and hydroxylamine as possible intermediates in the biological fixation of nitrogen [J]. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 1967, 119: 167-172.
- [54] HATTORI A. Adaptive formation of nitrate reducing system in *Anabaena cylindrica* [J]. *Plant and Cell Physiology*, 1962, 3(4): 371-377.
- [55] LU Guangyuan, SONG Xiuxian, YU Zhiming. Indirect determination of hydroxylamine in seawater in spectrophotometry [J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 2014, 45(5): 954-958. [卢光远, 宋秀贤, 俞志明. 利用分光光度法间接测定海水中的羟胺[J]. 海洋与湖沼, 2014, 45(5): 954-958.]
- [56] WARD B B, ARP D J, KLOTZ M G. Nitrification [M]. Washington, D.C.: ASM Press, 2011.
- [57] van KESSEL M A H J, SPETH D R, ALBERTSEN M, et al. Complete nitrification by a single microorganism [J]. *Nature*, 2015, 528(7583): 555-559.
- [58] VERSANTVOORT W, POL A, JETTEN M S M, et al. Multi-heme hydroxylamine oxidoreductases produce NO during ammonia oxidation in methanotrophs [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2020, 117(39): 24459-24463.
- [59] CARANTO J D, LANCASTER K M. Nitric oxide is an obligate bacterial nitrification intermediate produced by hydroxylamine oxidoreductase [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2017, 114(31): 8217-8222.
- [60] COLEMAN R E, LANCASTER K M. Heme P460: a (cross) link to nitric oxide [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2020, 53(12): 2925-2935.
- [61] KOZLOWSKI J A, STIEGLMEIER M, SCHLEPER C, et al. Pathways and key intermediates required for obligate aerobic ammonia-dependent chemolithotrophy in bacteria and Thaumarchaeota [J]. *The ISME Journal*, 2016, 10(8): 1836-1845.
- [62] CARINI P, DUPONT C L, SANTORO A E. Patterns of thaumarchaeal gene expression in culture and diverse marine environments [J]. *Environmental Microbiology*, 2018, 20(6): 2112-2124.
- [63] HOSSEINZADEH P, TIAN S L, MARSHALL N M, et al. A purple cupredoxin from *Nitrosopumilus maritimus* containing a mononuclear type 1 copper center with an open binding site [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(20): 6324-6327.
- [64] CAMPBELL M A, NYERGES G, KOZLOWSKI J A, et al. Model of the molecular basis for hydroxylamine oxidation and nitrous oxide production in methanotrophic bacteria [J]. *FEMS Microbiology Letters*, 2011, 322(1): 82-89.
- [65] SUTKA R L, OSTROM N E, OSTROM P H, et al. Nitrogen isotopomer site preference of N<sub>2</sub>O produced by *Nitrosomonas europaea* and *Methylococcus capsulatus* Bath [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2003, 17(7): 738-745.
- [66] LIU S R, HAN P, HINK L, et al. Abiotic conversion of extracellular NH<sub>2</sub>OH contributes to N<sub>2</sub>O emission during ammonia oxidation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(22): 13122-13132.
- [67] WALTER S, BANGE H W, BREITENBACH U, et al. Nitrous oxide in the North Atlantic Ocean [J]. *Biogeosciences*, 2006, 3(4): 607-619.
- [68] CHARPENTIER J, FARIAS L, YOSHIDA N, et al. Nitrous oxide distribution and its origin in the central and eastern South Pacific Subtropical Gyre [J]. *Biogeosciences*, 2007, 4(5): 729-741.
- [69] de la PAZ M, GARCÍA-IBÁÑEZ M I, STEINFELDT R, et al. Ventilation versus biology: what is the controlling mechanism of nitrous oxide distribution in the North Atlantic? [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2017, 31(4): 745-760.
- [70] CARANTO J D, VILBERT A C, LANCASTER K M. *Nitrosomonas europaea* cytochrome P460 is a direct link between nitrification and nitrous oxide emission [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2016, 113(51): 14704-14709.
- [71] BONNER F T, DZELZKALNS L S, BONUCCI J A. Properties of nitroxyl as intermediate in the nitric oxide-hydroxylamine reaction and in trioxodinitrate decomposition [J]. *Inorganic Chemistry*, 1978, 17(9): 2487-2494.
- [72] STIEGLMEIER M, MOOSHAMMER M, KITZLER B, et al. Aerobic nitrous oxide production through N-nitrosating hybrid formation in ammonia-oxidizing Archaea [J]. *The ISME Journal*, 2014, 8(5): 1135-1146.
- [73] STEIN L Y, KLOTZ M G. Nitrifying and denitrifying pathways of methanotrophic bacteria [J]. *Biochemical Society Transactions*, 2011, 39(6): 1826-1831.
- [74] WAN X S, HOU L, KAO S J, et al. Pathways of N<sub>2</sub>O production by marine ammonia-oxidizing Archaea determined from dual-isotope labeling [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2023, 120(11). DOI: 10.1073/pnas.222069712.
- [75] QI M T, QIAN W, SARDANS J, et al. Spatial and seasonal variability of hydroxylamine concentrations in a human-impacted estuary off southeast China [J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2023, 128(3). DOI: 10.1029/2022JG007208.
- [76] MOEWS P C, AUDRIETH L F. The autoxidation of hydroxylamine [J]. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1959, 11(3): 242-246.
- [77] ANDERSON J H. The copper-catalysed oxidation of hydroxylamine [J]. *Analyst*, 1964, 89(1058): 357-362.

- [78] TERADA A, SUGAWARA S, HOJO K, *et al.* Hybrid nitrous oxide production from a partial nitrifying bioreactor: hydroxylamine interactions with nitrite [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(5): 2 748-2 756.
- [79] SOLER-JOFRA A, PICIOREANU C, YU R, *et al.* Importance of hydroxylamine in abiotic N<sub>2</sub>O production during transient anoxia in planktonic axenic *Nitrosomonas* cultures [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 335: 756-762.
- [80] HEIL J, LIU S R, VERECKEN H, *et al.* Abiotic nitrous oxide production from hydroxylamine in soils and their dependence on soil properties [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2015, 84: 107-115.
- [81] HUGHES M N, NICKLIN H G. Autoxidation of hydroxylamine in alkaline solutions [J]. *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*, 1971: 164. DOI: 10.1039/J19710000164.
- [82] TIAN Xiaolei. Study on the determination method of hydroxylamine in short-cut nitrification process [D]. Xi'an: Chang'an University, 2017. [田晓雷. 短程硝化过程羟胺的测定方法研究 [D]. 西安: 长安大学, 2017.]
- [83] BRAY W C, SIMPSON M E, MACKENZIE A A. The volumetric determination of hydroxylamine [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1919, 41(9): 1 363-1 378.
- [84] FREAR D S, BURRELL R C. Spectrophotometric method for determining hydroxylamine reductase activity in higher plants [J]. *Analytical Chemistry*, 1955, 27(10): 1 664-1 665.
- [85] AFKHAMI A, MADRAKIAN T, MALEKI A. Indirect kinetic spectrophotometric determination of hydroxylamine based on its reaction with iodate [J]. *Analytical Sciences*, 2006, 22(2): 329-331.
- [86] LI Jingxiong, WEN Xinrong, WU Xiuping. Spectrophotometric determination of hydroxylamine hydrochloride with ammonium phosphomolybdate [J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2013, 32(3): 86-88. [李京雄, 温欣荣, 吴秀萍. 磷钼酸铵分光光度法测定盐酸羟胺 [J]. 分析试验室, 2013, 32(3): 86-88.]
- [87] YUAN Junjun. Determination of hydroxylamine hydrochloride by violuric acid-Fe(III) spectrophotometry [J]. *Chemical Analysis and Meterage*, 2014, 23(6): 49-51. [袁君君. 紫尿酸—Fe(III)分光光度法测定盐酸羟胺 [J]. 化学分析计量, 2014, 23(6): 49-51.]
- [88] SEIKE Y, FUKUMORI R, SENGA Y, *et al.* A simple and sensitive method for the determination of hydroxylamine in fresh-water samples using hypochlorite followed by gas chromatography [J]. *Analytical Sciences*, 2004, 20(1): 139-142.
- [89] KOCK A, BANGE H W. Nitrite removal improves hydroxylamine analysis in aqueous solution by conversion with iron(III) [J]. *Environmental Chemistry*, 2013, 10(1): 64-76.
- [90] HIKINO A, SUGAHARA S, KATO T, *et al.* Sensitive gas chromatography detection of nanomolar hydroxylamine in environmental water by Fe(III) oxidation [J]. *Analytical Sciences*, 2021, 37(2): 347-351.
- [91] KORTE W D. Determination of hydroxylamine in aqueous solutions of pyridinium aldoximes by high-performance liquid chromatography with UV and fluorometric detection [J]. *Journal of Chromatography A*, 1992, 603(1/2): 145-150.
- [92] SONG M, WU S, LU P B, *et al.* A selective and sensitive pre-column derivatization HPLC method for the trace analysis of genotoxic impurity hydroxylamine in active pharmaceutical ingredients [J]. *Analytical Methods*, 2016, 8(47): 8 352-8 361.
- [93] PENG S X, STROJNOWSKI M J, HU J K, *et al.* Gas chromatographic-mass spectrometric analysis of hydroxylamine for monitoring the metabolic hydrolysis of metalloprotease inhibitors in rat and human liver microsomes [J]. *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*, 1999, 724(1): 181-187.
- [94] YANG M, ZHU J J. Indirect voltammetric determination of trace hydroxylamine using magnetic microspheres [J]. *The Analyst*, 2003, 128(2): 178-181.
- [95] KANNAN P, JOHN S A. Highly sensitive determination of hydroxylamine using fused gold nanoparticles immobilized on Sol-gel film modified gold electrode [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2010, 663(2): 158-164.
- [96] KRISHNAN R G, SARASWATHYAMMA B. Electro-generated poly (cysteine) film as a sensor platform towards the simultaneous electroanalysis of hydrazine and hydroxylamine [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2021, 271. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2021.124880.
- [97] MALAKOOTIAN M, GHOLAMI Z, MAHMOUDI-MOGHAD-DAM H. Electrochemical determination of hydroxylamine in water samples using modified screen-printed electrode with TiO<sub>2</sub>/GO [J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2021, 101(1): 35-47.
- [98] TAJIK S, BEITOLLAHI H, AHMADI S A, *et al.* Screen-printed electrode surface modification with NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/RGO nanocomposite for hydroxylamine detection [J]. *Nanomaterials*, 2021, 11(12). DOI: 10.3390/nano11123208.
- [99] XI W Y, ZHAI J L, TIAN L, *et al.* Curcumin-Cu<sup>2+</sup> complex generated on carbon nanotubes for electrocatalytic application toward electrooxidation of hydroxylamine [J]. *Microchemical Journal*, 2021, 161. DOI: 10.1016/j.microc.2020.105792.
- [100] SEDGWICK A C, CHAPMAN R S L, GARDINER J E, *et al.* A bodipy based hydroxylamine sensor [J]. *Chemical Communications*, 2017, 53(75): 10 441-10 443.
- [101] RANA P, PANDA L, MURMU N, *et al.* Fluorometric sensing of hydroxylamine in an aqueous medium utilizing a diphenyl imidazole-based probe [J]. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2020, 18(30): 5 963-5 971.
- [102] KOLASA T, WARDENCKI W. Quantitative determination of hydroxylamine [J]. *Talanta*, 1974, 21(8): 845-857.
- [103] KATO T, SUGAHARA S, MURAKAMI M, *et al.* Sensitive method for the oxidation-determination of trace hydroxylamine in environmental water using hypochlorite followed by gas chromatography [J]. *Analytical Sciences*, 2017, 33(6): 691-695.

- [104] CAVAZOS A R, TAILLEFERT M, TANG Y Z, *et al.* Kinetics of nitrous oxide production from hydroxylamine oxidation by birnessite in seawater [J]. *Marine Chemistry*, 2018, 202: 49-57.
- [105] SCHWEIGER B, HANSEN H P, BANGE H W. A time series of hydroxylamine (NH<sub>2</sub>OH) in the southwestern Baltic Sea[J]. *Geophysical Research Letters*, 2007, 34 (24). DOI: 10.1029/2007GL031086.
- [106] TANAKA M. Occurrence of hydroxylamine in lake waters as an intermediate in bacterial reduction of nitrate [J]. *Nature*, 1953, 171(4 365): 1 160-1 161.
- [107] KOYAMA T, TOMINO T. Decomposition process of organic carbon and nitrogen in lake water [J]. *Geochemical Journal*, 1967, 1(3): 109-124.
- [108] PITTWELL L R. The determination of hydroxylamine in Ethiopian Rivers and lakes [J]. *Microchimica Acta*, 1975, 64 (4): 425-429.
- [109] BIKBULATOVA E M, STEPANOVA I E, BIKBULATOV E S. Concentration and localization of hydroxylamine in the reservoirs and lakes in the territory of European Russia[J]. *Water Resources*, 2007, 34(5): 554-562.
- [110] SEIKE Y, MURAKAMI M, FUKUMORI R, *et al.* Behavior of hydroxylamine and nitrous oxide in the stratified brackish Lake Nakaumi, Japan[J]. *SIL Proceedings*, 1922-2010, 2009, 30(7): 1 073-1 076.
- [111] BUTLER J H, PEQUEGNAT J E, GORDON L I, *et al.* Cycling of methane, carbon monoxide, nitrous oxide, and hydroxylamine in a meromictic, coastal lagoon [J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 1988, 27(2): 181-203.
- [112] LAM P, KUYPERS M M M. Microbial nitrogen cycling processes in oxygen minimum zones[J]. *Annual Review of Marine Science*, 2011, 3: 317-345.
- [113] YANG N, ZHANG C, WANG L Q, *et al.* Nitrogen cycling processes and the role of multi-trophic microbiota in dam-induced river-reservoir systems [J]. *Water Research*, 2021, 206. DOI: 10.1016/j.watres.2021.117730.
- [114] TISCHER J, ZOPFI J, FREY C, *et al.* Isotopic signatures of biotic and abiotic N<sub>2</sub>O production and consumption in the water column of meromictic, ferruginous Lake La Cruz (Spain) [J]. *Limnology and Oceanography*, 2022, 67(8): 1 760-1 775.
- [115] BIANCHI T S, DiMARCO S F, COWAN J H, *et al.* The science of hypoxia in the Northern Gulf of Mexico: a review [J]. *Science of the Total Environment*, 2010, 408(7): 1 471-1 484.
- [116] BHALLA S, MELNEKOFF D T, ALEMAN A, *et al.* Patient similarity network of newly diagnosed multiple myeloma identifies patient subgroups with distinct genetic features and clinical implications [J]. *Science Advances*, 2021, 7 (47). DOI: 10.1126/sciadv.abg9551.
- [117] SAKAI S, NAKAYA M, TAKAYASU K. Hydrogen sulfide distribution in bottom and pore waters during an anoxic period in Lake Nakaumi, Japan [J]. *Laguna*, 2004, 11: 65-68.
- [118] KALVELAGE T, LAVIK G, LAM P, *et al.* Nitrogen cycling driven by organic matter export in the South Pacific oxygen minimum zone [J]. *Nature Geoscience*, 2013, 6(3): 228-234.
- [119] JI Q X, BABBIN A R, JAYAKUMAR A, *et al.* Nitrous oxide production by nitrification and denitrification in the Eastern Tropical South Pacific oxygen minimum zone [J]. *Geophysical Research Letters*, 2015, 42(24): 10 755-10 764.
- [120] WAN X S, SHENG H X, DAI M H, *et al.* Phytoplankton-nitrifier interactions control the geographic distribution of nitrite in the upper ocean [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2021, 35 (11). DOI: 10.1029/2021GB007072.
- [121] LU S M, LIU X G, LIU C, *et al.* Influence of photoinhibition on nitrification by ammonia-oxidizing microorganisms in aquatic ecosystems [J]. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 2020, 19(3): 531-542.



## Research Progress on Hydroxylamine, An Intermediate in the Nitrogen Cycle\*

TONG Senwei<sup>1</sup>, YANG Jinyu<sup>1</sup>, WAN Xianhui<sup>1</sup>, NIU Qingqing<sup>1</sup>, KAO Shuh-Ji<sup>1,2\*</sup>

(1. State Key Laboratory of Marine Environmental Sciences, College of Ocean and Earth Science, Xiamen University, Xiamen Fujian 361102, China; 2. College of Ocean, State Key Laboratory of Marine Resource Utilization in South China Sea, Hainan University, Haikou 570228, China)

**Abstract:** Hydroxylamine ( $\text{NH}_2\text{OH}$ ) is one of the most active trace forms of nitrogen in oceans, and it is the key intermediate product of many nitrogen cycle processes, such as ammonia oxidation, dissimilatory nitrate reduction to ammonium and anaerobic ammonia oxidation. Therefore, it is an important component of the marine nitrogen cycle network framework. Concurrently,  $\text{NH}_2\text{OH}$  is an important precursor of the greenhouse gas nitrous oxide ( $\text{N}_2\text{O}$ ), closely related to the production and release of marine  $\text{N}_2\text{O}$ . Accordingly, a systematic understanding of the source and sink, spatiotemporal variations, and regulatory mechanisms of  $\text{NH}_2\text{OH}$  in the ocean is essential to understand the oceanic nitrogen cycle and climate effects. However, the nanomolar concentration of  $\text{NH}_2\text{OH}$  in the ocean and its complex and active migration and transformation processes render the oceanographic community's understanding of  $\text{NH}_2\text{OH}$  unclear. Current research on marine  $\text{NH}_2\text{OH}$  is systematically reviewed, focusing on the potential source and sink processes of  $\text{NH}_2\text{OH}$ , the determination methods of  $\text{NH}_2\text{OH}$ , the possible contribution of  $\text{NH}_2\text{OH}$  to marine  $\text{N}_2\text{O}$ , and the distribution characteristics and potential impact factors of  $\text{NH}_2\text{OH}$  in the ocean. Finally, the problems and difficulties in determining  $\text{NH}_2\text{OH}$  and the possible mechanisms affecting its distribution are summarized, and suggestions and prospects for future research on marine  $\text{NH}_2\text{OH}$  are discussed.

**Key words:** Marine nitrogen cycle; Hydroxylamine; Nitrous oxide.

\* **Foundation item:** Project supported by the National Natural Science Foundation of China "Source and flux of  $\text{N}_2\text{O}$  in the euphotic zone of the Northwestern Pacific" (Grant No. 92058204); Creative Research Groups of the National Natural Science Foundation of China "Nitrogen cycle under global change" (Grant No. 41721005).

**First author:** TONG Senwei (1997-), male, Yuhuan City, Zhejiang Province, Ph. D student. Research area includes marine biogeochemical research. **E-mail:** senweitong@stu.xmu.edu.cn

\* **Corresponding author:** KAO Shuh-Ji (1966-), male, Taiwan Province (China), Professor. Research area includes marine biogeochemical research. **E-mail:** sjkao@xmu.edu.cn