

The Non-negligible Phosphorus Form—Reduced Phosphorus in Water[#]

Hongjun Wang, Ruixiang Cao, Juan Zhang, Chao Han, Xueyuan Gu, Jinju Geng*, Xiaorong Wang, Xin Qian

State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, School of Environment, Nanjing University, Nanjing

Email: wanghongjun2258@126.com; jjgeng@nju.edu.cn

Received: May 6th, 2011; revised: Jun. 17th, 2011; accepted: Jun. 28th, 2011.

Abstract: Reduced phosphorus compounds, such as phosphite (H_2PO_3^- and HPO_3^{2-} , +3), hypophosphite (H_2PO_2^- , +1), and phosphine (PH_3 , -3), have long been neglected in the phosphorus geochemical cycle. Recently reduced phosphorus compounds have been detected in many environmental sites. Their role in the phosphorus cycle is becoming a hot study spot. However, their complex environmental behavior makes a headache for many researchers due to such characteristics as the specific chemical characteristics, such as the thermo dynamical instability, kinetic stability and vast water-solubility, of the reduced phosphorus compounds induce their complicated environmental behavior and fate. This paper reviewed the sources and distribution, migration and transformation, and bioavailability of reduced phosphorus compounds in aquatic water environment. Also, analytical methods of reduced phosphorus compounds in aquatic environment were systematically expatiated. The work is helpful to further study the biogeochemical mechanisms of phosphorus in eutrophic lakes, reveal the environmental behavior of reduced phosphorus, and provide scientific information for policymakers to make a better decision on eutrophication control.

Keywords: Aquatic Environment; Phosphorus Cycle; Reduced Phosphorus Compounds; Environmental Behavior

水环境中不容忽视的磷形态——低价磷酸盐[#]

王红军, 曹瑞香, 张娟, 韩超, 顾雪元, 耿金菊*, 王晓蓉, 钱新

污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京大学环境学院, 南京

Email: wanghongjun2258@126.com; jjgeng@nju.edu.cn

收稿日期: 2011年5月6日; 修回日期: 2011年6月17日; 录用日期: 2011年6月28日

摘要: 长期以来一直认为磷生物地球化学循环中不存在低价(低于+5价)形式, 最新研究发现环境中普遍存在低价磷(如亚磷酸盐(H_2PO_3^- 和 HPO_3^{2-} , +3价)、次磷酸盐(H_2PO_2^- , +1价)、气态磷化氢(PH_3 , -3价)), 自然界低价磷的环境行为及其在磷循环中的作用和意义成为研究热点。低价磷酸盐以其热力学不稳定、动力学稳定和溶解性强等性质, 使得其在水环境中的迁移转化等环境行为较为复杂。本文综述了水环境中低价磷酸盐的来源和分布、迁移转化特征及生物可利用性研究进展, 并系统阐述了环境中低价磷酸盐的分析方法, 旨在为深入研究富营养化湖泊中磷的循环机制、揭示低价磷的环境行为、提出科学合理的控制决策提供参考。

关键词: 水环境; 磷循环; 低价磷酸盐; 环境行为

1. 引言

水是人类社会赖以生存和发展的基础, 然而世界各国的湖泊和封闭性水体都面临着富营养化问题。我

国是世界上蓝藻水华暴发最严重、分布最广泛且水华蓝藻种类最多的国家之一, 近年来, 频繁暴发的蓝藻水华导致局部水域水质严重恶化, 生态灾害事件频发, 危及供水安全。三湖(太湖、滇池和巢湖)更是时有大面积蓝藻水华发生, 已发展成为一种“生态灾害”^[1-6]。大量研究证实: 磷是产生水体富营养化的限

[#]基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973)(2008CB418003); 国家自然科学基金项目(21077051); 国际科学基金项目(IFS, A/4425-1); 水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07316)。

制性营养之一^[7-10]。长期以来一直认为磷的生物地球化学循环中不存在低价(低于+5价)形式,最近研究证实还原态磷化氢(PH_3)普遍存在于各种环境中,是磷循环的气相载体^[11-16]。除了 PH_3 外^[17-22],许多证据证明环境中存在着次磷酸盐(H_2PO_2^- , +1价)和亚磷酸盐(H_2PO_3^- 和 HPO_3^{2-} , +3价)等低价磷酸盐^[23-25]。由于低价磷酸盐不直接与钼酸盐反应,常规的钼蓝比色法测不出,目前所有的磷形态分类方法均未涉及低价磷酸盐;但经过硫酸钾高温消解后,低价磷酸盐可氧化成正磷酸盐测定,环境中低价磷酸盐常被误归入有机磷或聚磷而被研究者忽视^[23]。近年来,现代分析技术的发展和生命进化中磷的生物可利用性研究为环境中低价磷酸盐的研究提供了基础和条件。随着磷化氢和低价磷酸盐在各种环境中陆续被检出,低价磷在磷循环中的作用及其环境行为开始受到研究者的关注。本文重点综述了水环境中新被关注的磷形态——低价磷酸盐如何参与磷的生物地球化学循环、其在水体中环境行为及其分析方法研究进展,旨在为深入揭示水体磷的循环机制、阐述湖泊中低价磷的生物可利用性、提出科学合理的控制决策提供参考。

2. 水环境中低价磷酸盐研究方法进展

2.1. 传统的水环境中磷分类方法

水环境中存在的磷分为溶解态磷和颗粒态磷两大类。其中溶解态磷包括不同解离形式的正磷酸盐、无机聚合磷酸盐、有机聚合磷酸盐、低价磷酸盐和部分有机磷;颗粒态磷包括大部分有机磷、矿物磷和混相磷^[26-28]。目前为止,各类研究都采用总磷(total phosphorus)、溶解性总磷(total soluble phosphorus)、溶解性有机磷(dissolved organic phosphorus)、溶解性活性磷(soluble reactive phosphorus)、颗粒态总磷(particulate phosphorus)来反映磷的形态、分布、迁移等特性及存在的现状^[29-31],这些磷的分类方法均未考虑低价磷酸盐的存在。

2.2. 低价磷酸盐分析方法进展

运用传统检测磷的方法不能鉴定出环境中是否存在低价磷酸盐。因此,需积极发展各种测定低价磷酸盐的新方法。近些年,国内外研究者建立了多种技术

和方法来分析水体、生物体和岩石中的低价磷酸盐及其环境行为。这些技术包括 ICP、IC、IC-ICP/AES、IC-ESI/MS、GC-MS、NMR 和化学氧化等。

2.2.1. 电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)技术

早在二十世纪 80 年代初就有国外学者利用 ICP 技术测定水中的磷^[32-36],而没有用其鉴定和分析水环境中的低价磷酸盐报道。国外学者用其鉴定和分析了环境中的低价磷酸盐,而国内学者只运用该技术测定水中的总磷^[37-39],还没有测定低价磷酸盐的报道。Morton 等比较了用钼蓝比色法和 ICP-ES 测得的水样中溶解态磷的量,发现结果差异很大,经证实差值为低价磷酸盐^[23]。ICP 可有效测定溶液中的低价磷酸盐,但由于 ICP 只对元素磷响应,无法区分不同的磷形态,因此其只能用于测定单一磷溶液。本实验组采取水样经过不同前处理手段,已实现水环境中溶解有机磷 DOP 的测定、正磷酸盐、无机低价磷酸盐和无机聚合磷酸盐的初步形态分类及定量。

2.2.2. 离子色谱(IC)及其联用技术

IC 是一种常用的离子分离和鉴定技术,离子色谱电导检测器已经用来分离次磷酸盐、亚磷酸盐和正磷酸盐,但是其低的灵敏度和抗干扰能力是其分析环境样品的瓶颈。鉴于离子色谱的存在的优点与不足,一些学者研究开发了 IC 联用技术来分析环境样品^[24,40-43]。

Morton 等^[42]用 IC 和 ICP-AES 联用技术研究了热黄磷厂、用铸铁输送的饮用水和含磷缓蚀剂的废水等环境样品,测定出这些样品中含次磷酸盐、亚磷酸盐、甲基磷酸和磷酸盐。同时用该技术证实了所研究的环境体系其中一些存在低价磷酸盐。建立的这种方法灵敏度高、特异性强,可用来有效地分析环境中存在的低价磷酸盐。Ivey 等^[40]用 IC-MS 技术成功测定了模拟地热水中的次磷酸盐、亚磷酸盐和磷酸盐。其中,样品进过银柱和磺酸柱前处理,运用 800 μL 进样环增加了仪器的灵敏度,测试条件得到进一步的优化。该方法测得的目标化合物能完全分离,次磷酸盐、亚磷酸盐和磷酸盐的检出限分别是 0.011, 0.002 和 0.029 μM 。该方法要比报道的抑制电导检测器的检出限低 200 倍,具有很高的灵敏度。Ratjen 等^[43]运用 IC 方法测定亚磷酸盐肥料,探究其是否能作为植物适合的磷源。

Pech 等^[41]用抑制电导离子色谱法定性和定量测定了具有早期地球代表性的地热池中的亚磷酸盐,并对正磷酸盐进行了相应分析。结果证实在地热池中含有 $0.06 \pm 0.02 \mu\text{M}$ 的亚磷酸盐和 $0.05 \pm 0.01 \mu\text{M}$ 的磷酸盐,其中亚磷酸盐的检出限是 $0.04 \mu\text{M}$ 。并用化学氧化和离子色谱/质谱结合的方法证实了亚磷酸盐的存在,其亚磷酸盐的质荷比 $m/z = 81$ 。本课题组用 IC 技术配合梯度淋洗程序检测到湖水体中存在亚磷酸盐。

2.2.3. 气相色谱质谱联用(GC-MS)技术

GC-MS 技术已经广泛的用于有机磷的定性和定量,而用于低价磷酸盐的测定研究鲜有报道。Glindemann 等^[44]用 GC-MS 测定了磷灰石(包含于普遍存在的火成岩矿物内)中的低价磷酸盐,同时用定性薄层色谱法来鉴定次磷酸盐存在情况,还证实了与火山喷发相关的放电过程可以为低价磷酸盐的形成提供相当合适的环境。

De Graaf 等^[45]研究证实了含饱和 N_2 和 1%~10% CH_4 的水经火花放电能将正磷酸盐还原为亚磷酸盐,这机理说明在前生命地球强水溶性磷化合物是火山环境的可能磷源。水样在火花放电反应后用气相色谱分析其中的亚磷酸盐,再用 GC-MS 进行定性分析。经发现,在多数还原环境中超过 20% 的低价可利用磷以亚磷酸盐存在磷灰石中。并运用薄层色谱法证实了焦磷酸盐的存在,还用 $^{31}\text{P-NMR}$ 技术证实了三聚磷酸盐存在于很多微量的样品中,这些样品主要为磷灰石,还有具有代表性的火成岩。

2.2.4. 核磁共振($^{31}\text{P-NMR}$)法

核磁共振法进行材料成分和结构分析有精度高、对样品限制少、不破坏样品等优点,近年来逐步应用到环境领域。Pasek^[46]证实用芬顿式反应器能将亚磷酸盐氧化,其后用 NMR 分析,结果发现近 95% 的亚磷酸盐被氧化为正磷酸盐和聚磷酸盐。还将岩石粉末样品溶解于 EDTA 溶液中,用 $^{31}\text{P-NMR}$ 测定其中亚磷酸盐的含量。

Pasek^[47]用微探针和 $^{31}\text{P-NMR}$ 分析了取自北美、非洲和澳大利亚十种闪电岩的磷化学组成,发现五种闪电岩含有低价磷酸盐,其主要形式是亚磷酸盐。Metcalf 等^[48]运用 *Pseudomonas stutzeri* WM88 的分子遗传学来

分析亚磷酸盐和次磷酸盐的氧化,研究过程中采用 $^{31}\text{P-NMR}$ 测定溶液中反应前后亚磷酸盐和次磷酸盐的含量,同时测定了亚磷酸盐和次磷酸盐的稳定性。

2.2.5. 其他技术

随着近年来生命起源的研究步伐逐渐加快,一些技术也被用于低价磷酸盐的研究。例如,同位素追踪技术^[46,49-50]、纸层析色谱法、定性色谱法、定量滴定法和碘量法。环境中低价磷可以通过稳定氧同位素追踪技术确定其是否存在,也可以通过定量滴定法检测其含量。Lucas 等^[51]用定性色谱法和定量滴定法鉴定了亚磷酸盐的存在并对其进行定量,Pasek^[46]用稳定氧同位素追踪技术鉴定了低价磷酸盐的存在,Zohar 等^[50]使用含氧同位素的磷酸盐研究了灌溉再生水或淡水的土壤中磷的动力学特征,揭示了生物和化学变化对多种磷源的影响。Barco 等^[52]建立了新的批注和流动注射测定溶液中三价磷(+III)的方法,该方法基于三价磷与含 I_3^- 和 I_5^- 的碘溶液发生反应产生稳定的蓝色复合物,其最大吸收波为 580 nm。该方法的线性范围和检出限良好,其线性范围值都是 $1.0 \text{ rM} \sim 50 \text{ rM}$,检测限分别为 0.70 rM 和 0.36 rM 。

3. 水环境中低价磷酸盐的环境行为

3.1. 环境中低价磷酸盐的来源和分布

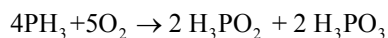
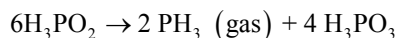
低价磷主要有磷化物(phosphides, (-3))、二磷化物(diphosphide, (-2))、三磷化物(tetraphosphide, (-0.5))、元素磷(phosphorus, (0))、次磷酸盐(hypophosphite, (+1))和亚磷酸盐(phosphite, (+3))等形态。进入水环境中的低价磷酸盐有很多不同的来源。例如铁矿的金属腐蚀,还有钢铁、铁管和铁渣在水中的腐蚀是水环境低价磷化合物的重要来源,另外,磷矿石的热力学过程中能产生低价磷酸盐,海底沉积物也能检测到低价磷酸盐^[40]。如今有很多工业广泛生产和使用低价磷酸盐,尤其是亚磷酸盐和次磷酸盐。如用作肥料、杀真菌剂、杀虫剂、杀草剂、灭鼠剂、熏剂、阻燃剂、化工中间体或许多工业产品的添加剂^[53]。还有,一些高科技产业产生的含亚磷酸盐的工业废水已经成为一个环境问题。例如,金属电镀产生的废水含有很高的亚磷酸盐和有机酸。

已在一些天然环境中检测到低价磷酸盐的存在, Morton 等^[23]检测到铸铁管输送的饮用水中存在亚磷酸盐 ($0.17\sim 0.92 \text{ mg P}\cdot\text{L}^{-1}$), 并在铸铁自然腐蚀液中检测到低价磷酸盐, 而在磷工厂废水中次磷酸盐和亚磷酸盐含量分别高达 $4900 \pm 480 \text{ mg P}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1550 \pm 100 \text{ mg P}\cdot\text{L}^{-1}$ 。Pech^[41]检测到天然地热水中含有 $0.06 \pm 0.02 \mu\text{M}$ 亚磷酸盐, 超过了磷酸盐含量 ($0.05 \pm 0.01 \mu\text{M}$)。本课题组也在太湖水环境中检测到 μM 级亚磷酸盐, 环境中低价磷酸盐的迁移转化过程值得关注。

3.2. 低价磷酸盐在水环境中的迁移转化

磷元素具有多种重要的理化性质, 包括热力学不稳定、动力学稳定、电荷和配体特异、在典型氧化还原环境中氧化态较恒定。因此, 环境中含磷化合物种类繁多, 不同形态磷相互转化也更为复杂^[54]。低价磷酸盐进入环境后较难被吸附, 1 周后超过 90% 的正磷酸盐被土壤固定, 而亚磷酸盐的吸附率仅有 35%^[42]。且在相似的 pH 和温度下, 亚磷酸盐的溶解能力约是正磷酸盐的 1000 倍^[46], 因此低价磷酸盐更易进入水体。亚磷酸盐也比正磷酸盐的活性强, 能与很多化合物发生反应, 其与有机物的反应比正磷酸盐的反应有更多的变化, 这些反应在有机磷化学中已得到广泛使用, 反应能形成缩合磷酸盐, 有机 C-P 化合物, 甚至是 C-O-P 化合物。例如, 亚磷酸与乙醛易发生磷酸缩合反应生成磷酸酯^[46]。

水环境中一些生物可以吸收利用低价磷, 无论是磷脂(含 C-P 键)还是无机低价磷化合物, 在其代谢反应过程纳入体内。这些生物化学反应路径表明了其在生命过程中存在一种磷的氧化还原循环。在环境中, 低价磷酸盐可以还原硫酸盐使自身氧化^[55], 也可以通过复杂歧化连锁反应氧化为正磷酸盐^[56], 歧化反应方程如下:



尽管亚磷酸盐在水溶液中热力学很不稳定, 即活性较强, 但实际上在没有催化剂或氧化剂(如氯或过氧化物)存在的情况下, 亚磷酸盐氧化的非常慢。在 0.1 bar H_2 条件下, 海洋中亚磷酸盐紫外光解半衰期为

$10^8\sim 10^{10}$ 年^[46]。研究证实低价磷酸盐标准液在实验室高 Eh 和好氧条件下^[24,57]、微生物培养基^[48]、以及模拟水样中^[26]均可稳定存在。野外实验也发现低价磷酸盐在样品采集、运输和贮存过程中相对稳定, Pech 等^[41]将天然水样经 $0.2 \mu\text{m}$ GTTP 滤膜过滤后在 4°C 贮存 6 天后分析其形态没有发生变化, Morton 等^[56]发现不同环境中采集的水样经 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤后可在 4°C 冰箱中稳定保存数周而不发生变化。低价磷酸盐氧化的限速步骤是 P-H 键 ($\approx 370 \text{ KJ}$) 的断裂, 在强氧化剂(如 OH、 KMnO_4 等)存在下易发生氧化^[58]。

4. 低价磷酸盐参与磷的生物地球化学循环

磷是一种重要的生物元素, 其生命起源(导致包含在生物分子中)的途径一直是研究热点。生命进化的研究发现, 早期地球上的磷绝大部分以难溶的羟基磷灰石存在, 在生命起源的还原性环境下, 磷最早是以亚磷酸盐形式进入水体并被生物利用^[44,46,47], 这是由于亚磷酸盐 HPO_3^{2-} , 其比正磷酸盐易溶, 活性强, 生物体内许多 C-P 键存在的化合物也是以 +3 价存在^[59]。Pasek^[46]研究还发现一种形成缩合磷酸盐的简易反应路径与现今生物生化利用低价态磷过程一致。

磷酸盐是目前已知的生物最可利用磷形态, 但微生物学证据显示低价无机磷在生物代谢过程中同样起重要作用^[57]。自然界约有 1% 的微生物具有利用低价磷酸盐(作为其单一的磷源)并将其氧化成正磷酸盐的能力^[58,60], 并在磷饥饿条件下诱发相应的基因表达^[59]。早在 1953 年, Adams 和 Conrad 就发现了能够利用亚磷酸盐的细菌^[61], Casida^[62]筛选出 13 株能直接利用亚磷酸盐的细菌, 并发现 *Pseudomonas fluorescens* 先把亚磷酸盐氧化成磷酸盐, 然后再在磷酸盐上生长。本课题组也从太湖沉积物中筛选出多株以亚磷酸盐为唯一磷源的微生物。大量微生物 (*A. faecalis*, *B. caldolyticus*, *E. coli*, *P. fluorescens*, *P. stutzeri*, *K. aerogenes* 等)能利用次磷酸盐或亚磷酸盐作为唯一磷源^[48,59], 但不同微生物对低价磷的代谢机制不同。*A. faecalis* 和 *P. stutzeri* 代谢低价磷酸盐的关键酶和基因表达已被分离出^[59], *E. Coli* 能利用碱性磷酸酶将亚磷酸盐氧化成正磷酸盐^[63], 硫酸盐还原菌(*Desulfotignum phosphitoxidans*)则通过氧化低价磷获取能量^[55], 但尚有众多微生物代谢低价磷的机制还不清楚。

农业上,亚磷酸盐是国内外广泛使用的肥料,可提高作物产量和品质,同时具有杀虫和植物生长调节剂功效^[46,64],虽然其能否用作磷肥尚有争议,但其使用量却逐年上升。部分植物能吸收亚磷酸盐但不利用,吸收进体内的亚磷酸盐会稳定存在并随食物链传递^[43]。藻类作为一种古老而原始的生物,是否也与部分细菌一样保留了利用低价磷酸盐的能力,参与磷的生物地球化学循环。王晓蓉课题组长期以来一直从事环境中还原态磷化氢的环境行为及生物可利用性研究^[4,21],发现水环境中的磷化氢、次磷酸盐和亚磷酸盐均能促进藻类生长^[65],冯志华等研究表明低价磷酸盐亦能刺激海洋微藻的生长^[3]。课题组最新研究表明单独亚磷酸盐不能作为铜绿微囊藻的有效磷源,但亚磷酸盐与正磷酸盐共同作用时可促进铜绿微囊藻的光合作用,并增加 *chl-a* 含量,因此,藻类对低价磷酸盐的吸收利用机制还需开展深入研究。

5. 结论及展望

由于在环境中低价磷酸盐的含量很低,环境条件差异很大,因此需要较高的技术手段,近年来国外已经展开了普遍的研究。每种方法都有其优缺点及各种适用的范围,应用时需要根据样品来源,进行合适的前处理,再选择合适的仪器和技术手段来证实其存在和估测其含量,并尽量将多种方法相结合以保证低价磷酸盐评价结果的准确与客观。

低价磷酸盐在水环境的迁移转化行为影响其形态和分布,导致磷循环过程和生物可利用性改变。而我国的水环境磷形态研究基本上还是采取常规磷指标,缺乏对低价磷酸盐测定和研究。因此,急需探索相应检测手段,研究其存在行为、迁移转化特征和生物可利用性,这对深入研究国内富营养化湖泊中磷的循环机制、阐明湖泊中低价磷的环境行为、提出科学合理的控制决策均具有重要的指导意义。

参考文献 (References)

- [1] 吴庆龙, 谢平, 杨柳燕等. 湖泊蓝藻水华生态灾害形成机理及防治的基础研究[J]. 地球科学进展, 2008, 23(11): 1115-1123.
- [2] 吴丰昌, 金相灿, 张润宇等. 论有机氮磷在湖泊水环境中的作用和重要性[J]. 湖泊科学, 2010, 22(1): 1-7.
- [3] 冯志华. 海洋沉积物中磷化氢的释放、分布与转化研究[D]. 中国科学院海洋研究所, 2008, 89-99.
- [4] C. Han, J. J. Geng, Y. N. Hong, et al. Free atmospheric phosphine concentrations and fluxes in different wetland ecosystems, China. *Environmental Pollution*, 2011, 159(2): 630-635.
- [5] Y. N. Hong, J. J. Geng, S. Qiao, et al. Phosphorus fractions and matrix-bound phosphine in coastal surface sediments of the Southwest Yellow Sea. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 181(1-3): 556-564.
- [6] Y. N. Hong, J. J. Geng, S. Qiao, et al. Distribution of phosphine in the offshore Southwest Yellow Sea, East Asia. *Marine Chemistry*, 2010, 118(1-2): 67-74.
- [7] C. Han, X. Y. Gu, J. J. Geng, et al. Production and emission of phosphine gas from wetland ecosystems. *Journal of Environmental Sciences-China*, 2010, 22(9): 1309-1311.
- [8] J. J. Geng, X. J. Niu, and X. R. Wang. The presence of trace phosphine in Lake Taihu water. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2010, 90(9): 737-746.
- [9] Z. H. Feng, X. X. Song, and Z. M. Yu. Distribution characteristics of matrix-bound phosphine along the coast of China and possible environmental controls. *Chemosphere*, 2008, 73(4): 519-525.
- [10] Z. H. Feng, X. X. Song, and Z. M. Yu. Seasonal and spatial distribution of matrix-bound phosphine and its relationship with the environment in the Changjiang River Estuary, China. *Marine Pollution Bulletin*, 2008, 56(9): 1630-1636.
- [11] R. B. Zhu, D. Glindemann, D. M. Kong, et al. Phosphine in the marine atmosphere along a hemispheric course from China to Antarctica. *Atmospheric Environment*, 2007, 41(7): 1567-1573.
- [12] R. B. Zhu, D. M. Kong, L. G. Sun, et al. The first determination of atmospheric phosphine in Antarctica. *Chinese Science Bulletin*, 2007, 52(1): 131-135.
- [13] R. B. Zhu, L. G. Sun, D. M. Kong, et al. Matrix-bound phosphine in Antarctic biosphere. *Chemosphere*, 2006, 64(8): 1425-1439.
- [14] J. J. Geng, X. J. Niu, X. C. Jin, et al. Glindemann. Simultaneous monitoring of phosphine and of phosphorus species in Taihu Lake sediments and phosphine emission from lake sediments. *Biogeochemistry*, 2005, 76(2): 283-298.
- [15] J. J. Geng, X. C. Jin, Q. Wang, et al. Glindemann. Matrix bound phosphine formation and depletion in eutrophic lake sediment fermentation-simulation of different environmental factors. *Aerobe*, 2005, 11(5): 273-279.
- [16] X. J. Niu, J. J. Geng, X. R. Wang, et al. Temporal and spatial distributions of phosphine in Taihu Lake, China. *Glindemann. Science of Total Environment*, 2004, 323(1-3): 169-178.
- [17] R. B. Zhu, D. M. Kong, L. G. Sun, et al. Tropospheric phosphine and its sources in coastal Antarctica. *Glindemann. Environmental Science & Technology*, 2006, 40(24): 7656-7661.
- [18] 耿金菊, 王强, 金相灿等. 太湖沉积物中磷化氢和微生物的分布[J]. 环境科学, 2006, 27(1): 114-118.
- [19] 耿金菊, 王强, 牛晓君等. 环境因子对湖泊沉积物磷化氢生成和释放的影响[J]. 环境科学学报, 2005, 25(5): 681-685.
- [20] 牛晓君, 耿金菊, 马宏瑞等. 富营养浅水湖泊中新发现的磷化氢[J]. 中国环境科学, 2004, 24(1): 85-88.
- [21] 牛晓君, 耿金菊, 王晓蓉. 太湖水域 PH_3 的时空变化特征[J]. 环境科学学报, 2004, 24(2): 255-259.
- [22] Z. M. Yu, X. X. Song. Matrix-bound phosphine: A new form of phosphorus found in sediment of Jiaozhou Bay. *Chinese Science Bulletin*, 2003, 48(1): 31-35.
- [23] S. C. Morton, D. Glindeman, and M. A. Edwards. Phosphates, phosphites, and phosphides in environmental samples. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(6): 1169-1174.
- [24] M. M. McDowell, M. M. Ivey, M. E. Lee, et al. Detection of hypophosphite, phosphite, and orthophosphate in natural geothermal water by ion chromatography. *Journal of Chromatograph A*, 2004, 1039(1-2): 105-111.
- [25] A. E. McDonald, B. R. Grant, and W. C. Plaxton. Phosphite (phosphorous acid): Its relevance in the environment and agri-

- culture, and influence on the plant phosphate starvation response. *Journal of Plant Nutrition*, 2001, 24(10): 1505-1519.
- [26] M. A. Nanny, R. A. Minear. Characterization of soluble unreactive phosphorus using ^{31}P nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Marine Geology*, 1997, 139(1-4): 77-94.
- [27] P. J. Worsfold, P. Monbet, A. D. Tappin, et al. Characterisation and quantification of organic phosphorus and organic nitrogen components in aquatic systems: A review. *Analytica Chimica Acta*, 2008, 624(1): 37-58.
- [28] W. Maher, L. Woo. Procedures for the storage and digestion of natural waters for the determination of filterable reactive phosphorus, total filterable phosphorus and total phosphorus: A review. *Analytica Chimica Acta*, 1998, 375: 5-47.
- [29] 陈秋敏, 王国祥, 葛绪广等. 沉水植物苦草对上覆水各形态磷浓度的影响[J]. *水资源保护*, 2010, 26(4): 49-56.
- [30] 王超, 冯士龙, 王沛芳等. 污泥中磷的形态与生物可利用磷的分布及相互关系[J]. *环境科学*, 2008, 29(6): 1593-1595.
- [31] 朱广伟. 太湖水质的时空分异特征及其与水华的关系[J]. *长江流域资源与环境*, 2009, 18(5): 439-445.
- [32] A. Miyazakia, A. Kimuraa, and Y. Umezaki. Determination of ng ml^{-1} levels of phosphorus in waters by diisobutyl ketone extraction and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 1981, 127(1): 93-101.
- [33] A. Miyazakia, A. Kimuraa, and Y. Umezaki. Indirect determination of sub- ng mL^{-1} levels of phosphorus in waters by di-isobutyl ketone [DIBK] extraction of reduced molybdo-antimony-l-phosphoric acid and inductively-coupled plasma emission spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 1981, 138(1): 121-127.
- [34] T. Ishizuka, K. Nakajima, and H. Sunahara. Determination of phosphorus in waste-waters by inductively-coupled plasma atomic emission spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 1980, 121(1): 197-203.
- [35] J. L. M. De Boer, U. Kohlmeier, and M. Peter. Determination of total dissolved phosphorus in water samples by axial inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Journal of Analytical Chemistry*, 1998, 360(1): 132-136.
- [36] A. P. Rowland, P. M. Haygarth. Determination of total dissolved phosphorus in soil solutions. *Journal of Environmental Quality*, 1997, 26(2): 410-415.
- [37] 贺惠, 张萍. ICP-AES 法测定水中微量磷[J]. *光谱实验室*, 2002, 19(2): 244-245.
- [38] 谢华林. 电感耦合等离子体发射光谱法测定水中微量磷的研究[J]. *工业水处理*, 2002, 22(2): 37-40.
- [39] 杨元, 高玲, 譙斌宗. 电感耦合等离子体发射光谱法测定水中有机碳和总磷[J]. *中国卫生检验*, 2009, 19(5): 968-969.
- [40] M. M. Ivey, K. L. Foster. Detection of phosphorus oxyanions in synthetic geothermal water using ion chromatography—Mass spectrometry techniques. *Journal of Chromatography A*, 2005, 1098(1-2): 95-103.
- [41] H. Pech, A. Henry, C. S. Khachikian, et al. Detection of geothermal phosphite using high-Performance liquid chromatography. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(20): 7671-7675.
- [42] S. C. Morton, D. Glindemann, X. R. Wang, et al. Analysis of reduced phosphorus in samples of environmental interest. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(12): 4369-4376.
- [43] A. M. Ratjen, J. Gerendas. A critical assessment of the suitability of phosphite as a source of phosphorus. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 2009, 172(6): 821-828.
- [44] D. Glindemann, R. M. De Graaf, and A. W. Schwartz. Chemical Reduction of Phosphate on the Primitive Earth. *Origins of Life Evolution of Biospheres*, 1999, 29(6): 555-561.
- [45] R. M. De Graaf, A. W. Schwartz. Reduction and activation of phosphate on the primitive earth. *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, 2000, 30(5): 405-410.
- [46] M. A. Pasek. Rethinking early earth phosphorus geochemistry. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2008, 105(3): 853-858.
- [47] M. A. Pasek, K. Block. Lighting-induced reduction of phosphorus oxidation state. *Nature Geoscience*, 2009, 8(2): 553-556.
- [48] W. W. Metcalf, R. S. Wolfe. Molecular genetic analysis of phosphite and hypophosphite oxidation by *Pseudomonas stutzeri* WM88. *Journal of Bacteriology*, 1998, 180(21): 5547-5558.
- [49] H. P. Makkar. A review of the use of isotopic and nuclear techniques in animal production. *Animal feed science and technology*. *Animal Feed Science and Technology*, 2008, 140(3-4): 418-443.
- [50] I. Zohar, A. Shaviv, M. Young, et al. Phosphorus dynamics in soils irrigated with reclaimed waste water or fresh water—A study using oxygen isotopic composition of phosphate. *Geoderma*, 2010, 159(1-2): 109-121.
- [51] N. E. Lucas, D. D. Warncke, and V. A. Thorpe. Phosphite injury to corn. *Agronomy Journal*, 1979, 71(6): 1063-1065.
- [52] R. A. Barco, D. G. Patil, W. Xu, et al. The development of iodide-based methods for batch and on-line determinations of phosphite in aqueous samples. *Talanta*, 2006, 69(5): 1292-1299.
- [53] S. C. Morton, M. A. Edwards. Reduced phosphorus in the environment. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2005, 35(4): 333-364.
- [54] 赵玉芬, 赵国辉, 麻远. 磷与生命化学[M]. 北京: 清华大学出版社, 2006.
- [55] B. Schink, M. Friedrich. Phosphite oxidation by sulphate reduction. *Nature*, 2000, 406(37): 37-38.
- [56] S. C. Morton. Phosphorus in the environment and its role in anaerobic iron corrosion (Ph.D Dissertation). USA: Virginia Polytechnic Institute and State University, 2003: 15-18, 74-88.
- [57] G. Hanrahan, T. M. Salamassi, C. S. Khachikian, et al. Reduced inorganic phosphorus in the natural environment: Significance, speciation and determination. *Talanta*, 2005, 66(2): 435-444.
- [58] K. Wojciechowski, A. Malecki. Mechanism and kinetics of hypophosphite oxidation by permanganate ion. *International Journal of Chemical Kinetics*, 1999, 31(10): 737-743.
- [59] A. K. White, W. M. Metcalf. Microbial metabolism of reduced phosphorus compounds. *Annual Reviews of Microbiology*, 2007, 61: 379-400.
- [60] W. W. Metcalf, P. M. Steed, and B. L. Wanner. Identification of phosphate starvation-inducible genes in *Escherichia coli* K-12 by DNA sequence analysis of $\text{psi}::\text{lacZ}$ (Mu d1) transcriptional fusions. *Journal of Bacteriology*, 1990, 172(6): 3191-3200.
- [61] F. Adams, J. P. Conrad. Transition of phosphite to phosphate in soils. *Soil Science*, 1953, 75(5): 361-371.
- [62] L. E. J. Casida. Microbial oxidation and utilization of orthophosphite during growth. *Journal of Bacteriology*, 1960, 80(2): 237-241.
- [63] K. Yang, W. W. Metcalf. A new activity for an old enzyme: *Escherichia coli* bacterial alkaline phosphatase is a phosphite-dependent hydrogenase. *Proceedings of the National Academy Sciences of the United States of America*, 2004, 101(21): 7919-7924.
- [64] J. R. Van Wazer. *Phosphorus and Its Compounds*. New York: Interscience, 1958: 954.
- [65] 牛晓君, 张景飞, 王晓蓉等. 磷化氢及其氧化产物动态释放对铜绿微囊藻生长影响的研究[J]. *湖泊科学*, 2003, 15(3): 263-268.