

## 综 述

一种海洋环境中易被忽略的磷  
化合物——磷化氢<sup>\*</sup>

俞志明 宋秀贤

(中国科学院海洋研究所海洋生态与环境科学重点实验室 青岛 266071)

**提要** 根据国内外最新研究进展,对以往海洋环境研究中往往忽略的一种磷化物——磷化氢(Phosphine)的存在形式、分布特征、与其他形态之间的相互转化以及在磷的生物地球化学循环中的作用和地位等进行了综合评述。认为磷化氢是磷在海洋环境中普遍存在的一种形式,与磷的其他氧化形态之间存在着相互转化的关系,尽管目前对其转化机制、在磷循环中的地位和作用等方面尚不清楚,但磷化氢对海洋生物可利用性磷的贡献应是一个不可忽视的因子,在磷循环过程中应是重要的一环,在将来进一步深入讨论磷的生物地球化学过程、揭示其循环机制中应予以重视。

**关键词** 磷化氢,综述,磷循环,海洋环境

**中图分类号** X142

磷化氢在常温下是一种无色无味的气体,极不稳定,在空气、光照等作用下即可衍变成磷的其他形态。尽管早在 20 世纪 30 年代就有研究者从理论上推测过磷化氢的存在(Rudakov, 1929; Archangel'skij *et al.*, 1930), 60 年代在某些特殊沉积物中也曾检测出磷化氢(Archangel'skij *et al.*, 1965), 但由于环境中的磷化氢浓度一般很低( $\text{ng} - \text{pg}$ ), 受样品的采集、保存、富集和检测等条件和技术的影响较大,当时的分析方法和技术手段尚难做出肯定的结论,所以 80 年代以前对于磷化氢是否是磷在水环境中的一种普遍存在形式一直存在争议。随着人们对磷化氢分析方法和检测技术不断的研究改进,1988 年 Devai 等人在污泥处理过程中计算磷收支平衡时发现,磷的损失高达 30%—45%,并进一步证实其中的 25%—50% 是由于磷以气态形式进入大气而造成的(Devai *et al.*, 1988)。特别是 Gassmann 等人(1992)采用了 GG-FPD(气相色谱—火焰光度检测器)检测技术,通过毛细管色谱柱和低温冷阱富集技术相结合,大大提高了磷化氢检测的灵敏度,并在德国 Hamburg 港表层沉积物中发现伴随甲烷( $\text{CH}_4$ )而存在的磷化氢气体(Gassmann *et al.*, 1993)。近年来,人们在此基础上进一步改进了这一方法,采用柱前二次冷阱富集、GG-NPD(Thermionic Nitrogen-Phosphorus-Detector, 即热离子氮磷检测器)技术,使沉积物中磷化氢的

<sup>\*</sup> 国家杰出青年基金资助项目,40025614 号、国家自然科学基金资助项目,20177024 号和中国科学院知识创新工程资助项目,KZCX2-206 号。俞志明,男,出生于 1959 年 5 月,研究员,博士生导师, E-mail: zy@ms.qdio.ac.cn

收稿日期:2001-12-18,收修改稿日期:2002-05-30

检测限达到 0.1 pg, 证明了磷化氢是水环境中普遍存在的一种磷化合物形式。由于磷是水圈和生物圈中的重要元素, 磷化氢( $\text{PH}_3$ ) 又是一种有毒并可致癌的活泼气体, 人体吸入少量  $\text{PH}_3$  便会致恶心呕吐、胸闷、腹泻等症状, 严重时会导致肺部水肿甚至昏迷死亡 (WHO, 1988), 所以这一化合物在环境中的发现立刻引起人们的普遍关注, 对其在各种环境中的分布、转化和生成机制等做了一系列研究。尽管这些研究目前尚属起步阶段, 甚至在某些方面(如海洋环境) 尤为薄弱, 但其研究结果无疑将对传统的磷循环研究提出了新的认识和思考。

## 1 不同环境条件下磷化氢的存在形式和分布特征

### 1.1 海洋环境中的磷化氢

从理论上讲, 磷化氢可以部分溶解于水而存在于水环境中。但迄今为止, 尚没有有关水体中磷化氢的检测报道。Gassmann(1994) 曾经利用 GG-FPD 分析检测德国 Hamburg 海湾和靠近北海东北部沿岸沉积物表层悬浮颗粒物中磷化氢含量在微微摩尔级 (picomole), 但海水中未有磷化氢检出。这可能有以下两方面的原因: 一方面由于磷化氢的不稳定性使它不能存在于水体中或存在时间极短; 另一方面可能是目前所使用的样品处理方法存在问题, 导致磷化氢在分析过程中被氧化成磷的其他形态, 或检测技术的灵敏度还不够高, 无法检测到水体中痕量的磷化氢。最近, 国内科研工作者利用改进的 GG-NPD 方法检测了湖泊淡水中的磷化氢, 取得了一些结果, 但这种磷化氢是来自水体中的悬浮颗粒物还是存在于水体中, 仍有待于进一步的研究考证。所以, 目前有关海洋中磷化氢的研究大都是针对于沉积物而进行的。

最早在海洋沉积物中检测出磷化氢的是匈牙利科学家 Archangel' skij, 1965 年他首次在黑海沉积物中检测到磷化氢的存在 (Archangel' skij *et al.*, 1965)。但当时人们对磷化氢是否是海洋沉积物中普遍存在的一种磷的新形态存在争议。直到 20 世纪 80 年代 Devai 等 (1988) 在污泥处理的生物过程中再次证实磷化氢的存在, 后来又有研究者相继在海洋表层沉积物、陆地土壤和沼泽湿地等环境中检测出痕量磷化氢, 从而证明了磷化氢是磷在陆地和海洋沉积环境中普遍存在的一种形态。如: 1993 年 Gassmann 等人利用氢氧化钠消解 GC/MS 法检测到德国 Hamburg 港表层沉积物中 (0—10 cm) 磷化氢浓度在 0.2—56.6 ng/kg (沉积物为湿重), 其中渗透性好的多孔沉积物中磷化氢含量明显高于沙质和渗透性差的污泥, 但对所检测到的磷化氢在沉积物中以何种形式存在还不明确 (Gassmann *et al.*, 1993)。随后, Gassmann (1994) 又对德国的 Hamburg 海港和 Bight 海域底层水和沉积物表层 (surficial)、次表层 (subsurficial) 中磷化氢进行检测, 发现两个区域底层悬浮颗粒物中磷化氢含量在  $0—12.5 \times 10^{-3} \text{ nmol/dm}^3$ 。在淡水区域沉积物表层 (0—2 cm) 和次表层 (2—5 cm) 中磷化氢的含量在 1.4—24.3 nmol/dm<sup>3</sup>, 而海水沉积物的表层和次表层中为  $0.4 \times 10^{-3}—71.6 \times 10^{-3} \text{ nmol/dm}^3$ 。

到目前为止, 我国尚没有有关海洋沉积物磷化氢的研究报道。最近, 作者利用硫酸消化、柱前两次冷阱富集和 GC/NPD 法, 首次在我国胶州湾海域沉积物中检测到基质结合态磷化氢<sup>1)</sup>, 冬季某些站位的最高浓度可达 860 ng/kg (沉积物为干重), 明显高于陆地农田土

1) 俞志明, 宋秀贤, 2002. 基质结合态磷化氢——胶州湾沉积物中新发现的一种磷化物存在形式. 科学通报, 待发表

壤和水库区等淡水沉积物中的含量,与垃圾填埋场、沼泽地等的含量相当。这些结果进一步证实了该化合物是海洋环境中普遍存在的磷的一种形态,而且也说明海洋沉积物既可能是磷化氢的“储存库”,也可能是海洋环境中磷的“输出源”。所以该化合物在海洋磷循环过程中的作用和地位应该引起人们重视。

### 1.2 大气中的磷化氢

除了磷元素外,其他几乎所有跟生物生命活动有关的主要元素都存在气态形式(如  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , 挥发性的有机硫化物等),这些气体以各种形式参与元素的生物地球化学循环过程,并发挥着重要的作用。长期以来,由于分析方法和检测手段等诸多因素的限制,对自然界中是否存在磷的气态形式一直有争议,制约了对磷元素气态形式(如磷化氢)在磷生物地球化学循环中所起作用的深入研究。1985年 Lewis 等人发现 Colorado 地区雨水中的磷酸盐浓度在夏季出现峰值,推测可能是空气中磷化氢被氧化所致(Lewis *et al.*, 1985)。直到 20 世纪 90 年代才有有关大气中定量检测到磷化氢的研究报道(Glindemann *et al.*, 1996a; Liu *et al.*, 1999)。目前这类研究报道大都集中在一些城市或市郊的大气,根据已有的研究结果推断,垃圾填埋场、动物粪便处理的生物过程中所产生的磷化氢以及湿地排放的磷化氢是陆地大气中磷化氢的重要来源(Glindemann *et al.*, 1995; 1996b; Devai *et al.*, 1995)。我国也开展了这方面的研究工作,如 Liu Ji-ang 等人研究了北京地区空气中磷化氢的分布和变化(Liu *et al.*, 1999),结果表明北京市区大气中磷化氢的最高值出现在夏季的凌晨,约为  $65\text{ng}/\text{m}^3$ ;随后逐渐降低,到中午降为  $11\text{ng}/\text{m}^3$ ;春冬季节磷化氢含量相对较低,但仍表现出早晨高于中午的变化趋势,充分反映了光照对磷化氢的影响。另外,针对不同陆地环境(水库、垃圾场、稻田等)的大气进行了磷化氢的分布研究,发现不同的陆地环境可导致大气中的磷化氢浓度有较大的不同,往往是靠近湿地、垃圾处理场的城乡结合区域大气中磷化氢的含量较高(Liu *et al.*, 1999)。这些研究结果表明,磷化氢已经成为大气中不可忽视的污染成分,同时也反映了磷的又一迁移转化重要途径。但迄今尚无磷化氢在海洋大气中的研究报道。

### 1.3 陆地环境中的磷化氢

磷化氢在土壤和沉积物中的存在形式可分为自由结合态(Free gaseous-phosphine)和基质结合态(Matrix-bound phosphine)。自由结合态是指存在于土壤和沉积物间隙中的气态形式的磷化氢,可以通过扰动或温度变化等物理过程释放出来;基质结合态通常定义为沉积物通过酸或碱消化处理而释放出的磷化氢,其中包括吸附态磷化氢、以某种形式与沉积物结合的磷化氢以及无机磷化物等。由于沉积物中自由结合态磷化氢含量太低,以及自由结合态磷化氢样品的采集处理过程比较难操作,以往的研究大多关注的是土壤、湿地及沉积物中基质结合态磷化氢,含量水平一般在  $\text{ng}/\text{kg}$  (沉积物为干重或湿重)数量级(Gassmann *et al.*, 1993; 1994),对自由结合态的研究报道相对较少。德国的 Eismann 等人曾试图测定土壤间隙中的磷化氢,没有成功,但他们通过室内试验证实了陆源土壤中自由态磷化氢的释放随着动物粪便、葡萄糖和甲酸酯等有机物的加入而增加,认为微生物活性在磷化氢的释放过程中起重要作用。另外,还发现在土壤中加入  $\text{Fe(III)}$  后,可以加速土壤中磷化氢的去除作用(Eismann *et al.*, 1997)。我国也开展了这方面的研究工作,为了研究大气中磷化氢的可能来源, Liu 等人检测了北京郊区稻田土壤和水库湿地中的基质结合

态磷化氢, 结果发现随着土壤深度的增加磷化氢含量有降低的趋势, 最高含量出现在表层或次表层, 分别达到 13 和 3.9 ng/kg(沉积物为干重)(Liu *et al.*, 1999)。我国 Han Shenghui 等人(2000)进一步研究了水稻田磷化氢的排放规律, 发现水稻田是大气磷化氢的来源之一, 其排放通量随昼日和水稻生长季节的变化而改变, 最大排放通量可达  $17.7 \text{ ng}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ , 稻田大气中磷化氢的最高浓度可达  $250 \text{ ng}/\text{m}^3$ 。

## 2 磷化氢的形成转化机制以及对磷循环的影响

### 2.1 由有机磷、无机磷酸盐等向磷化氢的转化

早在 1923 年 Barrenscheen 等就报道在某些厌氧细菌存在下, 有机磷化物可以还原成磷化氢(Barrenscheen *et al.*, 1923), 这一结论在以后的研究中得到了进一步的证实(Mellor, 1940; Partington, 1953; Cao *et al.*, 2000), 并认为可能是由于氨基酸在生物体内分解时产生含有 G-P 键的磷脂(Horiguchi *et al.*, 1959; Rosenberg, 1973), 厌氧微生物在利用该磷脂化合物时, 导致 G-P 键断裂、降解, 生成磷化氢<sup>1)</sup>(Cook *et al.*, 1978; Daughton *et al.*, 1978)。但无机磷酸盐是否可以在微生物作用下直接转化成磷化氢, 长期以来一直存在争议。Rudakov 等(1927)报告从土壤中分离出一种可将磷酸盐还原成磷化氢等低价磷化合物的细菌; 不久, Liebert(1927)提出了反对意见, 他认为由于热力学的原因, 此过程不能发生; 后来 Schink 从氧化还原化学反应角度进一步支持了 Liebert 的观点, 认为由氧化态的磷酸盐( $\text{HPO}_4^{2-}$ )到还原态的磷化氢( $\text{PH}_3$ ), 需经过以下几个氧化还原电位很低的反应过程:  $\text{HPO}_4^{2-} / \text{HPO}_3^{2-}$  ( $-690 \text{ mV}$ )、 $\text{HPO}_3^{2-} / \text{H}_2\text{PO}_2^-$  ( $-913 \text{ mV}$ )、 $\text{H}_2\text{PO}_2^- / \text{P}$  ( $-922 \text{ mV}$ ) 和  $\text{P} / \text{PH}_3$  ( $-525 \text{ mV}$ ), 通常情况下很难发生这些反应, 并推测磷化氢可能是来自于铁陨石中金属磷化物(Schink, *et al.*, 2000)。与之相反, Tsubota(1959)再次证实了 Rudakov 的结果, 在稻田土壤中检测到了由磷酸盐到磷化氢的生物还原过程, 并称之为“脱磷作用(dephosphorification)”, 具有这种作用的细菌包括 *Clostridium butyricum* 和 *Escherichia coli*, 他还认为这一过程不违反热力学原理。但后来一些研究者在土壤中未能发现能够将磷酸盐还原成磷化氢的细菌(Skinner, 1968)。Burford 等人(1972)试图再次证明其反应机制, 分别将无机磷酸盐和加有细菌培养物质的无机磷酸盐添加到浸水土壤中, 在一定温度下培养 6 周, 尽管未检测到磷化氢, 但试验发现土壤可以吸附一定量的磷化氢。只有磷化氢的生成速率大于土壤对其吸附速率时, 才有可能检测到从土壤中释放出的磷化氢, 所以该试验结果尚不能确认土壤中微生物是否可以将磷酸盐还原为磷化氢。Devai 等人(1995)利用美国 Louisiana 和 Florida 湿地土壤研究磷化氢时发现, 该湿地土壤可以产生磷化氢, 生成速率为  $(15.7 \pm 2.9) \text{ pg PH}_3/\text{g}(\text{湿重}) \cdot \text{h}^{-1}$ , 且该速率随磷酸盐和一些有利于细菌生长的能量物质的加入而增加, 可达  $(380 \pm 70) \text{ pg PH}_3/\text{g}(\text{湿重}) \cdot \text{h}^{-1}$ , 由此他推测在微生物作用下磷酸盐可以转化为磷化氢。

尽管目前普遍认为磷化氢的形成是一个有机磷或无机磷的生物还原过程, 微生物在其中起着关键作用(Glindemann *et al.*, 1995; Cao *et al.*, 2000), 但无机磷酸盐能否在微生物作用下直接生成磷化氢尚未得到直接的证明, 有研究者认为可能是土壤培养时间不够长等因素所致(Cao *et al.*, 2000), 所以磷化氢的生成机理仍是一个谜。

1) 韩圣惠, 2000. 土壤中磷向大气、水体迁移途径的研究. 中国科学院生态环境研究中心博士论文

## 2.2 磷化氢向生物可利用性磷酸盐的转化

磷化氢是一种较强的还原剂,在非厌氧环境中很不稳定,可以转化为氧化形态的磷、最终以生物可利用性的磷酸盐存在于环境中。所以,从理论上说磷化氢向磷酸盐的转化应是一种不可逆的化学过程。早在 1959 年 Tsubota 检测出稻田土壤中存在次磷酸盐和亚磷酸盐,并推测可能是磷化氢的氧化产物(Tsubota, 1959)。Lewis 等人(1985)发现 Colorado 地区夏季雨水中的磷酸盐浓度出现峰值,推测可能是空气中磷化氢氧化所致。

除此以外,光照也是影响磷化氢稳定性的重要因素。研究发现不同季节城市大气中磷化氢的峰值一般出现在早晨,随太阳光照强度的增加逐渐降低,到中午呈现出最低值,充分反映了光对磷化氢的影响(Liu *et al*, 1999)。Cao 等人(2000)认为光照对大气中磷化氢降解的影响大于氧气的氧化作用。

## 2.3 磷化氢在磷的海洋生物地球化学循环中的作用和贡献

由于海水本身的弱碱性、钙等金属离子浓度较高以及生物作用等因素,海水中的磷酸盐能够迅速从水相转移至沉积相中。所以通常认为,海洋环境中的磷酸盐循环是一种螺旋向下的循环过程。但人们在研究有害藻华时发现,即使在磷限制的水域,藻华照样可以出现。这种低浓度的限制因素维持着高密度藻群的矛盾现象表明,除了生物本身生理生化特性以外,磷酸盐的补充机制十分重要(Harrison, 1993; Dodds, 1993; Hudson *et al*, 2000)。

传统观点认为磷酸盐的补充主要来自于陆源(Pierrou, 1976),绝大部分沉积层的磷酸盐往往难以再回到循环过程中,只有沉积层表面的一些磷酸盐可以通过某些途径返回水中,但有关机制尚不清楚。根据前面讨论可知,由于磷化氢在沉积物中存在的普遍性,可以推测沉积后的磷酸盐通过生物过程还原成磷化氢而返回水体,应是一个不容忽略的磷的补充和循环过程。最近 Devai 等人对洛山矶某些湿地中磷化氢通量进行了研究,发现磷化氢的通量达  $0.42 \text{ ng PH}_3 / (\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,其中湿地的含盐量越高,磷化氢通量越大;并且发现搅动将大大提高磷化氢的通量,增高幅度约 15 倍,可达到  $6.52 \text{ ng PH}_3 / (\text{m}^2 \cdot \text{h})$ (Devai *et al*, 1995)。尽管有关海洋沉积物磷化氢通量方面尚没有数据报道,但根据目前一些调查结果可以预测某些海域将远远高于这一数值。由于磷化氢的不稳定、在自然条件下存在周期很短,实际存在量应高于检测所得的结果。另外,考虑到海洋沉积层这一磷酸盐含量丰富、通量面积很大的“源”,磷化氢对海洋生物可利用性磷的贡献应是一个不可忽视因子,也应是磷循环过程中的重要一环,在将来进一步深入讨论磷的生物地球化学过程、揭示其循环机制中应予以重视。

## 参 考 文 献

- Archangel'skij A D, Kopcenova E V, 1930. Note on organic substances, phosphorus and vanadium deposits in the Black Sea. *Izv Akad Nauk. SSSR*, 205—215 (in Russian)
- Archangel'skij A D, Kopcenova E V, 1965. Phosphine in Black Sea Sediments. In: Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie—Phosphor. Verlag Chemie, Weinheim, 16(A), 145 (in German)
- Barrenscheen H K, Beckl-Widmarstetter H A, 1923. Über bakterielle reduktion organisch gebundener phosphorsäure. *Biochem Z*, 140: 279—283
- Burford J R, Bremner J M, 1972. Is phosphate reduced to phosphine in waterlogged soils? *Soil Biol Biochem*, 4: 489—495

- Cao Hai-feng, Liu Ji-ang, Zhuang Ya-hui *et al.*, 2000. Emission sources of atmospheric phosphine and simulation of phosphine formation. *Science in China (Series B)*, 43(2): 162—168
- Cook A M, Daughton C G, Alexander M, 1978. Phosphonates utilization by bacteria. *J Bacteriol*, 133(1): 85—90
- Daughton C G, Cook A M, 1978. Bacterial conversion of alkylphosphonates to natural products via carbon-phosphorus bond cleavage. *J Agric Food Chem*, 27(6): 1375—1382
- Devai I, Feldolf L, Wittner I *et al.*, 1988. Detection of phosphine: new aspects of phosphorus cycle in the hydrosphere. *Nature*, 333: 343—345
- Devai I, Delaune R D, 1995. Evidence for phosphine production and emission from Louisiana and Florida marsh soils. *Org Geochem*, 23(3): 277—279
- Dodds W K, 1993. What controls levels of dissolved phosphate and ammonium in surface waters. *Aquat Sci*, 55: 132—142
- Eismann F, Glindemann D, Bergmann A *et al.*, 1997. Soils as source and sink of phosphine. *Chemosphere*, 35(3): 523—533
- Gassmann G, Dahlke S, 1992. Flame-photometric detection of nitrous oxide in addition to phosphine. *J Chromatography*, 598: 313—315
- Gassmann G, Schorn F, 1993. Phosphine from harbor surface sediments. *Naturwissenschaften*, 80: 78—80
- Gassmann G, 1994. Phosphine in the fluvial and marine hydrosphere. *Marine Chemistry*, 45: 197—205
- Glindemann D, Bergmann A, 1995. Spontaneous emission of phosphane from animal slurry treatment processing. *Zbl Hyg*, 198: 49—56
- Glindemann D, Stottmeister U, Bergmann A, 1996a. Free phosphine from the anaerobic biosphere. *Environ Sci & Pollut Res*, 3(1): 17—19
- Glindemann D, Bergmann A, Stottmeister U *et al.*, 1996b. Phosphine in the Lower Terrestrial Troposphere. *Naturwissenschaften*, 83: 131—133
- Han Shenghui, Zhuang Yahui, Liu Jing-ang *et al.*, 2000. Phosphorus cycling through phosphine in paddy field. *The Science of the Total Environment*, 258: 195—203
- Harrison W G, 1993. Nutrient recycling in production experiments. *ICES Mar Sci Symp*, 197: 149—158
- Horiguchi M, Kandata M, 1959. Isolation of 2-aminoethane phosphonic acid from rumen protozoa. *Nature*, 184: 901—902
- Hudson J J, Taylor W D, Schindler D W, 2000. Phosphate concentrations in lakes. *Nature*, 403: 54—56
- Lewis Jr W M, Grant M C, Hamilton S K, 1985. Phosphorus cycling in the Rocky Mountains of Colorado. *Oikos*, 45: 428—438
- Liebert F, 1927. Reduzieren Mikroben Phosphate? *Zentbl. bakt. ParasitKde*, Abt. II, 72: 369—374
- Liu Ji-ang, Cao Hai-feng, Zhuang Ya-hui, *et al.*, 1999. Phosphine in the urban air of Beijing and its possible sources. *Water, Air, and Soil Pollution*, 116: 597—604
- Mellor J W, 1940. A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry. Longmans London, 8: 802—822
- Partington J R, 1953. A text book of inorganic chemistry. 6<sup>th</sup> ed, MacMillan, London: 571—573
- Pienou U, 1976. Nitrogen, phosphorus and sulphur global cycles. SCOPE Report 7, Svensson B H and Sderlund R ed, Ecol. Bull (Stockholm), 22—75
- Rosenberg, 1973. Form and Function of phosphonolipids, In: Phosphonolipids. Ansell ed, Elsevier, 333—344
- Rudakov K I, 1927. Die reduktion der mineralischen Phosphate auf biologischen wege. *Zentbl bakt ParasitKde*, Abt II, 70: 202—214
- Rudakov K I, 1929. Die Teduktion der mineralischen Phosphate auf biologischen Wege, 2. Mitteilug. *Zentralbl. Bakteriöl. Parasitenkd II*, 79: 229—2458
- Schink B, Friedrich M, 2000. Phosphite oxidation by sulphate reduction. *Nature*, 406: 37
- Skinner F A, 1968. The anaerobic bacteria of soil. In: *The Ecology of Soil Bacteria*. Gray T R G, Parkinson D ed. Liverpool University Press, 573—592
- Tsubota G, 1959. Phosphate reduction in the paddy field. *Soil & Plant Food (Tokyo)*, 5: 10—15
- World Health Organization, 1988. Phosphine and selected metal phosphides. *Environ Health Criteria* 73, Geneva, 1—99

## PHOSPHINE, A PHOSPHORUS COMPOUND WHICH USED TO BE OVERLOOKED IN STUDY OF MARINE ENVIRONMENTAL SCIENCES

YU Zhi-Ming, SONG Xi-Xian

(Key Laboratory of Marine Ecology & Environmental Sciences,  
Institute of Oceanology, The Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071)

**Abstract** Based on the updated development in domestic and abroad study on phosphine, we synthetically viewed that the existence, distribution, transformation of phosphine as well as the contribution in biogeochemical cycle of phosphorus in marine environment, which used to be overlooked in the studies. It was considered that phosphine is one of phosphorus compounds ubiquitous in marine environment. There is transformation between phosphine and other phosphorus compounds with different redox states. Although it is not very clear about the transformation mechanism, function etc., the contribution of phosphine to biologically available phosphorus and the effect of phosphine on phosphorus cycle should be taken into account in the future study of phosphorus biogeochemical cycle.

**Key words** Phosphine, Review, Phosphorus cycle, Marine environment