

光照和盐度对海水介质中磷化氢转化的影响*

秦媛媛^{1,2} 宋秀贤¹ 曹西华¹ 袁涌铨¹ 俞志明¹

(1. 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;

2. 中国科学院研究生院 北京 100049)

摘要 通过室内模拟实验,研究了光照和盐度对海水介质中磷化氢转化的影响。结果表明,不同光照条件下磷化氢转化率有明显差异,按对磷化氢转化促进作用由大到小排列依次为: UVC>UVB>日光>UVA>避光条件,单位辐照强度的 UVC 比 UVB 更能促进磷化氢的转化。在实验体系中加入臭氧、过碳酸钠的实验进一步验证自由基反应对磷化氢转化有促进作用。另外,实验结果显示,天然海水与人工海水盐度变化对磷化氢转化影响呈相反趋势,通过考察几种过渡金属对磷化氢转化的影响,初步验证了天然海水中的过渡金属等物质对磷化氢的转化具有一定的促进作用。本文的研究结果将为进一步揭示磷化氢在海洋循环中的作用和地位提供科学依据。

关键词 磷化氢, 转化, 光照, 盐度, 模拟实验

中图分类号 P76

磷是环境中,尤其是海洋环境中,一种重要的生源要素,它参与和控制了生物圈中几乎所有生物地球化学过程,是海洋环境中生物生长必需的物质基础(叶林安等, 2009; 宋欣等, 2010; 陈建中等, 2010)。磷化氢气体这种新的磷形态的发现和使人们开始重新认识海洋磷循环。科学界已经确证磷化氢是自然界中普遍存在的一种磷形态(Tsubota, 1959; Gassmann *et al.*, 1993, Glindemann *et al.*, 1996, 2005)。迄今,对磷化氢的研究主要集中在其在不同环境中的分布和含量(Gassmann *et al.*, 1996; Glindemann *et al.*, 2003; Niu *et al.*, 2004; Zhu *et al.*, 2007),对磷化氢的产生机制(Eismann *et al.*, 1997; Glindemann *et al.*, 2005)、环境中影响磷化氢释放的因素(Han *et al.*, 2000)等也进行了初步探讨。由于磷化氢的还原性和环境中氧等氧化性组分的普遍存在,所以,以往的研究者认为自然环境中的磷化氢被氧化为磷的氧化物形式(Cao *et al.*, 2000; Roels *et al.*, 2005),最终以磷酸盐的形式为生物所利用,这一过程叫做“磷的活化”。目前对这一转化机制的验证研究较少,尚无定论。根据 Glindemann(2003)的研究发现,大气中磷化氢含量夜

间为 ng/m^3 级,中午却只有 pg/m^3 级,推测磷化氢的转化在一定程度上受光照的影响。研究磷化氢在海水介质中的转化,也会受到海水介质本身盐度性质的影响。作者进行光照、盐度对磷化氢在海水介质中转化的影响研究,力图对影响机理进行探讨和初步验证,以期明确磷化氢的转化机制提供进一步的科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

天然海水取自青岛胶州湾海域,使用前过 $0.45\ \mu\text{m}$ 滤膜,盐度为 32.5。盐度为 32.5 的人工海水采用《海洋调查规范》(1991)中的配方, 28.786 g NaCl 和 9.286 g MgSO_4 用二蒸水定容至 1 L 后混匀。过碳酸钠、氯化锰、氯化铜、氯化铁、氯化钡等所用试剂均为分析纯。

磷化氢标准气体:南京特种气体厂提供,浓度为 0.139 mg/L。

紫外辐照度计:北京师范大学光电仪器厂。

GXZ 型智能光照培养箱:宁波江南仪器厂,可

* 国家自然科学基金项目, 30970522 号; 国家重点基础研究发展计划(973)项目, 2010CB428706 号; 国家自然科学基金项目, 40576058 号; 国家基金委“创新研究群体科学基金”资助项目, 40821004 号。秦媛媛, E-mail: ankeqin@gmail.com。

通讯作者: ① 宋秀贤, 博士, 研究员, E-mail: songxx@qdio.ac.cn; ② 俞志明, 博士, 研究员, E-mail: zyu@qdio.ac.cn

收稿日期: 2010-70-04, 收修改稿日期: 2011-09-10

设温度范围 5—40℃。

光照实验装置为自行设计, 木质箱式外壳, 隔光性良好, 分别安装有 UVA、UVB、UVC 灯管和白炽灯, 每只均连有单独控制开关, 样品放置台可旋转, 保证了光照的均匀性, 箱内设有排气风扇, 保证实验装置较快散热。

1.2 实验方法

1.2.1 光照对磷化氢转化的影响

1.2.1.1 不同光源下磷化氢的转化 本实验分 5 个水平进行, 分别为避光(0.05 lx)、白炽灯(2050 lx)、UVA(254 W/m²)、UVB(340 W/m²)和 UVC(489 W/m²), 每个水平设 3 个平行样, 并设 2 个天然海水本底对照。采用 250 ml 医疗瓶作为样品容器, 每个样品瓶中加入天然海水 60 ml, 为了保证实验时样品瓶上方气体压力平衡, 塞好反口塞后用连有三通阀的针筒抽出瓶内空气 100 ml, 再打入磷化氢标准气体 100 ml, 打入时需倒置样品瓶, 一方面检验瓶的密闭性, 另一方面可以增大磷化氢气体与海水介质的接触。完成上述操作后, 迅速密封瓶口以保证瓶内外没有气体交换。对照样的处理同实验样, 但没有抽出与打入气体的步骤。

实验容器充分震荡后, 放入自行设计的光照装置中, 不开启任何光源或开启相应的某光源, 24 h 后用磷钼蓝法测定实验样和对照样中的磷酸盐浓度。

1.2.1.2 UVB、UVC 辐照强度梯度实验 UVB 设 4 个辐照梯度, 分别为 11 W/m², 90 W/m², 193 W/m², 340 W/m²。UVC 同样设置 4 个辐照梯度, 分别为 50 W/m², 184 W/m², 357 W/m², 489 W/m²。辐照强度用紫外辐照度计测定。其它具体实验操作同 1.2.1.1。

1.2.1.3 磷化氢转化率随时间的变化情况 选择 UVC 辐照强度为 489 W/m² 条件下考察磷化氢转化随时间的变化情况。在 1 h, 2 h, 3 h, 6 h, 10 h, 24 h 时分别取出一组实验样进行测定, 每组 2 个平行。2 个平行的本底对照样在 0 h 测定。具体实验步骤同 1.2.1.1。

1.2.1.4 加入臭氧、过碳酸钠后对磷化氢转化的影响实验 分 3 个实验组进行, 分别为通入空气, 含臭氧的空气和加入过碳酸钠, 每组 2 个平行样及一个本底样。空气组为抽出 60 ml 上层空气, 打入 60 ml 磷化氢。臭氧组为抽出瓶内气体 120 ml, 打入 60 ml 磷化氢和 60 ml 含臭氧的空气(由臭氧发生器制备)。过碳酸钠组为加入 0.006 g 该过氧化物到样品瓶中, 使其浓度为 0.1 g/L, 抽出 60 ml 上层空气后打入 60 ml 磷化氢。三组实验均放入光照培养箱中(1080 lx,

25℃), 24 h 后测定磷化氢转化情况。

1.2.2 盐度对磷化氢转化的影响实验

1.2.2.1 天然海水及人工海水盐度对磷化氢转化的影响 天然海水盐度实验设置 0, 5, 10, 20, 32.5 五个实验组, 每组 2 个平行样及 2 个本底样。不同盐度的海水用盐度为 32.5 的天然海水按照比例与二蒸水混合而成。实验样与本底样注入天然海水均 60 ml, 实验时同样抽出样品瓶中 100 ml 气体, 打入 100 ml 磷化氢, 本底样无需抽出或打入打气体。放入光照培养箱中(1080 lx, 25℃), 24 h 后测定磷化氢转化情况。

人工海水盐度实验的步骤和盐度梯度设置同上述天然海水盐度实验。

1.2.2.2 过渡金属对磷化氢转化的影响实验 配制氯化锰、氯化铜、氯化铁、氯化钡储备溶液, 实验时稀释成标准使用液。定量移取使用液加入到盛有 60 ml 人工海水的样品瓶中, 使锰、铜、铁、钡浓度分别等于其在海水中的近似浓度: 4×10^{-8} mol/L、 5×10^{-8} mol/L、 6×10^{-8} mol/L 和 3×10^{-9} mol/L。对照不加任何过渡金属溶液。考虑到特殊情况下(如近岸某些排污口附近)过渡金属的离子浓度较高, 还设置了铁、钡浓度为海水中近似浓度 250 倍的实验。其他步骤及实验条件同 1.2.2.1。

1.3 数据处理

转化后实验样品的磷酸盐浓度增加值(ΔC) = 实验样品磷酸盐浓度测定值($C_{\text{样}}$) - 海水本底磷酸盐浓度值($C_{\text{本底}}$), 单位为 $\mu\text{g P/L}$ 。 (式 1)

60 ml 海水介质中转化后磷酸盐物质的量的增加值(ΔN)= $\Delta C \times 0.06 \times 10^{-6}/31$, 单位为 mol。 (式 2)

根据理想气体状态方程, 近似认为 25℃、1atm 时 1 mol 磷化氢气体的体积为 24.5 L。

(1) 通入浓度为 0.139mg/L 的磷化氢 100 ml 时, 通入磷化氢的物质的量(N)为 4.08×10^{-7} mol。

磷化氢转化率 $T = \Delta N/N = (0.4742 \cdot \Delta C)\%$ (式 3)

(2) 实验 1.2.1.4 中, 当通入浓度为 0.139mg/L 的磷化氢 60ml 时, 通入磷化氢的物质的量(N)为 2.45×10^{-7} mol。

磷化氢转化率 $T = \Delta N/N = (0.7903 \cdot \Delta C)\%$ (式 4)

式(3)和式(4)中 ΔC 单位为 $\mu\text{g P/L}$ 。

2 结果

2.1 不同光照条件对磷化氢转化的影响

2.1.1 不同光源对磷化氢转化的影响 图 1A 为不同光源条件对磷化氢转化的影响。在避光(光照度为

0.05 lx)、日光(白炽灯光源,光照度为 2050 lx)、UVA(紫外辐照度分别为 254 W/m²)、UVB(340 W/m²)、UVC(489 W/m²)条件下磷化氢 24 h 后的转化率分别为 0.76%, 4.47%, 3.12%, 11.01%和 24.99%。由该实验可见,不同光照条件对磷化氢转化的促进作用由大到小排列为:UVC>UVB>日光>UVA>避光。

2.1.2 UVB、UVC 辐照度梯度对磷化氢转化的影响

图 1B 和图 1C 分别为不同 UVB、UVC 辐照强度对磷化氢转化的影响。由图 1B 可知,在 UVB 辐照度水平分别为 11 W/m², 90 W/m², 193 W/m²和 340 W/m²时,对应磷化氢的转化率分别 1.08%, 3.67%, 7.11%和 11.01%,即随着 UVB 辐照强度的增大磷化氢转化率呈逐渐增大趋势。

由图 1C 可知, UVC 辐照度水平分别为 50 W/m², 184 W/m², 357 W/m²和 489 W/m²时,磷化氢转化率为 3.46%, 9.67%, 19.40%和 24.99%,与 UVB 条件下情况类似,随着 UVC 辐照强度的增大,磷化氢的转化率也呈现增大趋势。不同之处在于当 UVC 辐照强

度为 50 W/m²时,磷化氢转化率为 3.46%,而 UVB 辐照度 90 W/m²时,转化率才能达到 3.67%,其它梯度水平也表现出单位辐照强度的 UVC 比 UVB 更能促进磷化氢转化的趋势,即在磷化氢转化过程中 UVC 比 UVB 具有更强的促进作用。

2.1.3 磷化氢转化率随时间的变化情况 根据以往的研究发现,磷化氢的转化进行到 24 h 时基本平衡¹⁾,因此,本文选择在 24 h 时间范围内研究磷化氢转化率随时间的变化情况。选取本研究中磷化氢转化率最大的光照条件(UVC 辐照度为 489 W/m²),考察实验 1 h, 2 h, 3 h, 6 h, 10 h, 24 h 后磷化氢的转化率,分别为 3.41%, 8.96%, 13.51%, 18.20%, 20.34%, 25.08%(表 1)。根据磷化氢累积转化率计算单位时间内磷化氢平均转化速率,发现磷化氢的平均转化速率在前 3 h 内呈增加趋势,随后平均转化速率逐渐减慢。

2.1.4 臭氧、过碳酸钠对磷化氢转化的影响 图 1D 为通入空气 60 ml、含臭氧的空气 60 ml 以及加入过碳酸钠时的磷化氢转化率,分别为 2.98%, 9.32%,

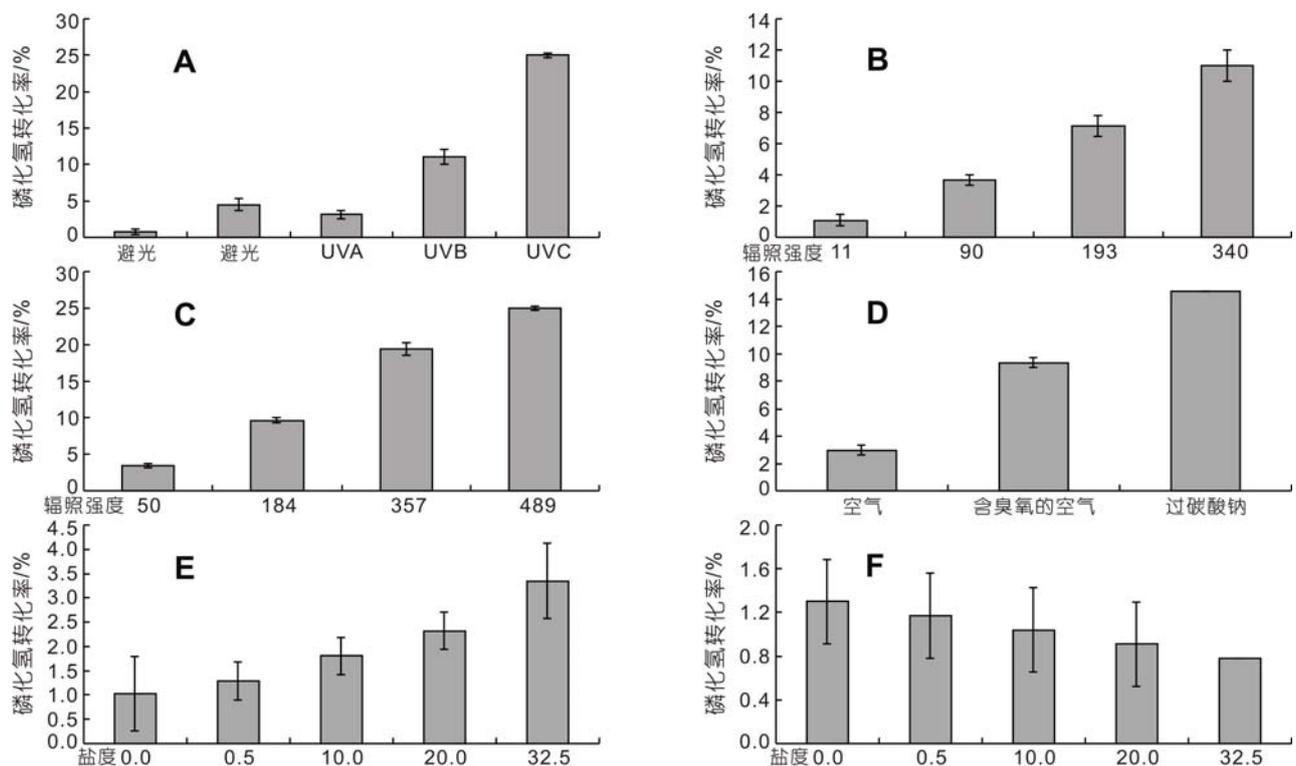


图 1 不同光照条件(A), UVB 强度(B),UVC 强度(C),臭氧或过碳酸钠的加入(D),天然海水的盐度(E)和人工海水的盐度(F)对磷化氢转化的影响

Fig.1 Influences of different light conditions (A), UVB intensity (B), UVC intensity (C), existence of ozone or sodium percarbonate (D), natural seawater salinity (E) and artificial seawater salinity (F) on phosphine transformation

1) 冯志华, 2008. 中国科学院博士论文, 82—89

表1 UVC辐照度为489 W/m²条件下, 磷化氢转化率随时间的变化

Tab.1 Temporal changes in phosphine transformation ratio at UVC irradiancy 489 W/m²

时刻	该时刻前磷化氢累积转化率(%)	单位时间磷化氢平均转化速率(%/h)
1h	3.41	3.41
2h	8.96	4.48
3h	13.51	4.50
6h	18.20	3.03
10h	20.34	2.03
24h	25.08	1.05

14.54%。由图 1 D 可见, 臭氧和过碳酸钠的加入可以明显促进磷化氢的转化, 说明自由基的存在对磷化氢的转化具有一定促进作用。

2.2 盐度对磷化氢转化的影响

2.2.1 天然海水及人工海水盐度对磷化氢转化的影响

由图 1E 可见, 在盐度分别为 0, 5, 10, 20, 32.5 的天然海水介质中磷化氢的转化率分别为 1.03%, 1.29%, 1.80%, 2.32%, 3.35%, 随着天然海水盐度的增大磷化氢转化率有逐渐增大的趋势。

磷化氢在盐度为 0, 5, 10, 20, 32.5 的人工海水中的转化率分别为 1.30%, 1.17%, 1.04%, 0.91%, 0.78%(图 1F)。虽然转化率变化幅度较小, 但仍可以看出, 随着人工海水盐度的增大, 磷化氢转化率略有下降, 与其在天然海水介质中转化呈现出相反的变化趋势。

2.2.2 过渡金属对磷化氢转化的影响

由表 2 所示, 在人工海水中添加锰、铜、铁、钡浓度与其在海水中的含量相近时(分别为 4×10^{-8} mol/L、 5×10^{-8} mol/L、 6×10^{-8} mol/L 和 3×10^{-9} mol/L), 与对照样组相比, 添加金属锰的实验组磷化氢转化率没有明显差异, 铜、铁、钡实验组磷化氢转化率有所增大, 说明

表2 加入过渡金属对磷化氢转化的影响
Tab.2 Influence of transitional metals on phosphine transformation

项目	金属离子浓度(mol/L) ¹⁾	磷化氢转化率(%)	金属离子浓度(mol/L) ²⁾	磷化氢转化率(%)
对照	0	0.78	—	—
锰	4×10^{-8}	0.78	—	—
铜	5×10^{-8}	0.90±0.36	—	—
铁	6×10^{-8}	1.03	1.5×10^{-5}	1.56±0.20
钡	3×10^{-9}	1.25±0.22	7.5×10^{-7}	13.45±0.19

1) 近似为各金属在天然海水中的浓度; 2) 近似为各金属在天然海水中浓度的 250 倍

在天然海水中过渡金属离子对磷化氢转化可能具有一定的促进作用, 特别是钡的促进作用较为明显。当过渡金属浓度较高时, 如增加铁、钡浓度相当于海水浓度的 250 倍时, 磷化氢转化率进一步提高, 富铁条件下为 1.56%, 富钡条件下增至 13.45%。

3 讨论

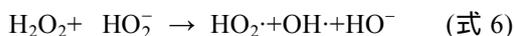
3.1 不同光照条件对磷化氢转化的影响

不同光照条件下磷化氢转化率有明显差异, 按照转化促进作用从大到小依次为 UVC>UVB>日光>UVA>避光条件。由于避光条件下仍能检测到 0.05 lx 的光强度, 所以避光条件下仍有少量磷化氢转化为氧化形态的磷酸盐。本研究中用白炽灯模拟的日光光谱为连续光谱, 波长范围连续且较宽, 经紫外辐照度计 UVB 探头测定, 发现白炽灯光源能够发射辐照度为 5 W/m² 的 UVB 光线, 此外还包含一部分 UVC 光线, 该部分能量较高的光可以提高日光条件下磷化氢的转化率, 可能是导致日光条件下比 UVA 条件下磷化氢转化率更高的原因。UVA 条件下的转化率与 UVB、UVC 条件下相比明显下降, 根据光子能量公式 $E=h\nu$, 其中 h 为普朗克常量, ν 为光频率, 等于光速与光波长的比值, 认为波长较长的 UVA 光线能量低于波长较短的 UVB 和 UVC 波段而无法达到磷化氢转化所需要的能量, 致使在该波段磷化氢的转化率低于 UVB 和 UVC 波段。

由于 UVB 和 UVC 均表现出对磷化氢转化明显的促进作用, 本文中作者进一步考察了不同辐照强度 UVB 和 UVC 对磷化氢转化的影响, 结果证明 UVC 对磷化氢转化的促进作用大于 UVB。参考前人在大气中甲烷光降解过程提出的假设, 若磷化氢的转化类似于传统的光化学降解过程, 则存在如下反应: 大气中的臭氧分子在紫外照射下形成 $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OH}$ 与磷化氢反应导致磷化氢中 P-H 键的断裂进而被氧化为磷酸盐等氧化态物质(Cao *et al*, 2000)。臭氧在紫外光谱范围内的吸收带主要在 200—290 nm, 最强吸收在 254 nm(UVC 的中心波长)(戴树桂, 1997), 即臭氧吸收最强的为 UVC 光线, 280—290 nm 范围内的 UVB 光线虽也有吸收, 但相对 UVC 而言要弱, 故 UVC 更能诱导臭氧的光解。

为了验证以上的推断, 本文以空气为对照, 考察了臭氧、过碳酸钠对磷化氢转化的影响。如前所述, 臭氧的主要特性之一是能够在紫外诱导下进行光解从而产生具有强反应活性和强氧化性的 $\cdot\text{OH}$ 。过碳酸

钠遇水则产生过氧化氢,过氧化氢易分解产生亲核试剂 HO_2^- 离子, HO_2^- 能引发过氧化氢继续分解,产生自由基。其反应如下(许志忠等,2006):



且过碳酸钠本身含有一定量的活性氧自由基(陈维等,2006),活性氧自由基也可与水反应生成 OH^\cdot 。根据 Cao 等(2000)的研究,大气中的磷化氢很可能是与 OH^\cdot 反应而被转化为其它形态的磷化物,所以,导致磷化氢在大气中的浓度白天比夜间低。本研究中加入过碳酸钠后也产生了 OH^\cdot ,使得磷化氢的转化率与对照组相比有较大的提高。臭氧和过碳酸钠的加入促进了磷化氢的转化,进一步验证了磷化氢转化过程有自由基参与这一结论。

3.2 盐度对磷化氢转化的影响

作者在研究盐度对磷化氢转化影响时发现,磷化氢转化率随着天然海水盐度增大而增大,由于天然海水中组分复杂,用二蒸水冲稀的方法实现不同盐度会冲稀天然海水中各种组分的浓度。为了明确天然海水盐度增大对磷化氢转化促进作用的原因,作者又用人工海水代替天然海水进行了验证,发现在人工海水中磷化氢转化率随盐度增大而降低,与天然海水中呈相反趋势。

人工海水盐度的增大对磷化氢转化的微弱抑制作用,分析认为与离子对水的“电缩作用”有关。“电缩作用”是指离子吸引极性水分子,使水分子在其周围形成紧密排布的水合层的现象。当温度、压力一定时,水体中含盐量增加,会使气体在水体中的溶解度降低,因为随着含盐量的增加,离子对水的电缩作用加强,使水可溶解气体的空隙减少(雷衍之,2004)。由此也可以解释气体在海水中的溶解度往往小于其在淡水中的溶解度,如氧气在大洋海水中的溶解度只有淡水中的 80%—82%。由此可推断人工海水盐度的增大减少了磷化氢在人工海水中的溶解,从而不利于水体中磷化氢的转化。由于该作用较弱且盐度的变化不会影响实验容器上方气相环境中磷化氢的转化,所以,人工海水盐度的变化只是对磷化氢转化表现出微弱的抑制作用。

天然海水与人工海水盐度对磷化氢转化影响呈相反趋势,人工海水组分单一且明确,因此更能表征盐度因素对磷化氢转化的影响,两相对比,说明天然海水中磷化氢转化率随盐度的变化受到了天然海水

中某些组分的影响。作者通过向人工海水中添加一定量的过渡金属进行了实验验证,实验结果显示,海水中的某些重金属,如铁、钼等对磷化氢的转化具有一定的促进作用,高价态的铁具有一定的氧化性,可以通过氧化还原作用促进磷化氢的转化。Eismann 等(1997)的研究发现,在向土壤中加入 Fe(III) 后,磷化氢的消失速度加快,但是向土壤中加入 Fe(II) 后却不会对磷化氢的消失产生影响,说明 Fe(III) 通过起氧化作用来影响磷化氢的转化。本文的研究结果与其推测相一致。

实验结果表明,钼对磷化氢转化的促进作用比铁更明显。钼能通过催化氧化机理影响磷化氢的转化,根据翟广飞等(2008)的研究,用钼去除工业生产尾气中的磷化氢就是应用了钼的液相催化氧化作用,他们认为该反应机理如下:



本研究中钼对磷化氢转化的促进作用与上述反应机理相同。

4 结论

(1) 不同光照条件下磷化氢转化率有明显差异,按对磷化氢转化促进作用由大到小排列依次为: $\text{UVC} > \text{UVB} > \text{日光} > \text{UVA} > \text{避光条件}$ 。

(2) 单位辐照强度的 UVC 比 UVB 更能促进磷化氢的转化。臭氧、过碳酸钠加入后磷化氢转化率的增大验证了自由基对转化的促进作用。

(3) 天然海水与人工海水盐度对磷化氢转化影响呈相反趋势,通过加入几种过渡金属(锰、铜、铁、钼)验证了天然海水中所含物质对磷化氢的促进作用,其中铁、钼分别通过氧化和催化氧化作用来促进磷化氢的转化。由于目前还不能量化天然海水中影响磷化氢转化的全部因素及各因素所产生的影响占总影响的比例,所以不能确定天然海水组分浓度的增大是天然海水介质中磷化氢转化率随盐度增大的最主要原因,只能说是其中的原因之一,该领域仍需进一步研究确定。

参 考 文 献

- 叶林超,叶均安,徐国忠等,2009. 动物蛋白酶解物与无机氮、磷源的组合对小球藻(*Chlorella vulgaris*)生长和生化指标的影响. 海洋与湖沼, 40(2): 176—180
- 许志忠,李晓春,2006. 过氧化氢分解影响因素分析. 染整技

- 术, 28(1): 33—38
- 宋 欣, 张丽岩, 高玮玮等, 2010. 鳃弧菌(*Vibrio anguillarum*) 侵染对青蛤(*Cyclina sinensis*)磷酸酶活性的影响. 海洋与湖沼, 41(2): 254—258
- 陈 维, 姚 杰, 2006. 过碳酸钠中活性氧含量与红外光谱特征相关性分析. 南京师范大学学报(工程技术版), 6(4): 38—40
- 陈建中, 刘志礼, 李晓明等, 2010. 温度、pH 和氮、磷含量对铜绿微囊藻(*Microcystis aeruginosa*)生长的影响. 海洋与湖沼, 41(5): 714—718
- 雷衍之, 2004. 养殖水环境化学. 北京: 中国农业出版社, 64
- 戴树桂, 1997. 环境化学. 北京: 高等教育出版社, 19—39
- 瞿广飞, 宁 平, 李军燕等, 2008. 钼离子液相催化氧化低浓度磷化氢. 化工环保, 28(2): 102—105
- Cao H F, Liu J A, Zhuang Y H *et al*, 2000. Emission sources of atmospheric phosphine and simulation of phosphine formation. Science in China Series B-Chemistry, 43(2): 162—168
- Eismann F, Glindemann D, Bergmann A *et al*, 1997. Soils as source and sink of phosphine. Chemosphere, 35(3): 523—533
- Gassmann G, Glindemann D, 1993. Phosphane (PH₃) in the Biosphere. Angewandte Chemie-International Edition in English, 32(5): 761—763
- Gassmann G, vanBeusekom J E E, Glindemann D, 1996. Offshore atmospheric phosphine. Naturwissenschaften, 83(3): 129—131
- Glindemann D, Bergmann A, Stottmeister U *et al*, 1996. Phosphine in the lower terrestrial troposphere. Naturwissenschaften, 83(3): 131—133
- Glindemann D, Edwards M, Kusch P, 2003. Phosphine gas in the upper troposphere. Atmospheric Environment, 37(18): 2429—2433
- Glindemann D, Edwards M, Morgenstern P, 2005. Phosphine from rocks: Mechanically driven phosphate reduction? Environmental Science & Technology, 39(21): 8295—8299
- Han S H, Zhuang Y H, Liu J A, Glindemann D, 2000. Phosphorus cycling through phosphine in paddy fields. China Sci of the Total Environ, 258(3): 195—203
- Niu X J, Geng J J, Wang X R *et al*, 2004. Temporal and spatial distributions of phosphine in Taihu Lake. China Sci Total Environ, 323: 169—178
- Roels J, Huyghe G, Verstraete W, 2005. Microbially mediated phosphine emission. Science of the Total Environment, 338(3): 253—265
- Tsubota G, 1959. Phosphate reduction in the paddy field. Soil Plant Food, 5: 10—15
- Zhu R B, Kong D M, Sun L G *et al*, 2007. The first determination of atmospheric phosphine in Antarctica. Chinese Science Bulletin, 52(1): 131—135

EFFECTS OF LIGHT AND SALINITY ON PHOSPHINE TRANSFORMATION IN SEAWATER

QIN Yuan-Yuan^{1,2}, SONG Xiu-Xian¹, CAO Xi-Hua¹, YUAN Yong-Quan¹, YU Zhi-Ming¹

(1. Key Laboratory of Marine Ecology and Environmental Science, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Science, Qingdao, 266071; 2. Graduate School, Chinese Academy of Science, Beijing, 100049)

Abstract In this study, we carried laboratory experiments to study the effects of light and salinity on phosphine (PH₃) transformation in seawater. In a series of simulation experiments, phosphate concentration monitored at changing light and the seawater salinity conditions. The results showed that different light conditions can affect the PH₃ transformation in the order of UVC>UVB>daylight>UVA>dark. Light, especially the ultraviolet light, induces O₃ production in the air, which then leads to production of free radicals, the latter can probably participate in PH₃ transformation. We verified this hypothesis using O₃ and sodium percarbonate. In addition, we also found that salinity on PH₃ transformation showed opposite effect in natural seawater versus in artificial seawater. Through studying the effects of several transitional metals on PH₃ transformation, we conclude that the salinity effect on PH₃ transformation in natural seawater probably resulted from solute concentration changes. This study provides further scientific basis to help clarify the function and status of PH₃ in oceanic phosphorus cycle.

Key words Phosphine, Transformation, Light, Salinity, Simulated experiments