

# 磷化氢在海水中的转化及其影响因素研究

冯志华<sup>1,2</sup>, 宋秀贤<sup>1</sup>, 李小军<sup>1,3</sup>, 于海燕<sup>1,3</sup>, 袁涌铨<sup>1</sup>, 俞志明<sup>1</sup>

(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, 山东 青岛 266071; 2. 淮海工学院 海洋学院, 江苏 连云港 222005; 3. 中国科学院 研究生院, 北京 100039)

**摘要:** 通过室内模拟实验, 研究了磷化氢在海水中的转化过程, 分析了光照条件、氧化条件、通入方式等环境因子对磷化氢转化的影响。结果表明, 在日光照射条件下, 磷化氢在海水中的可部分转化为磷酸盐, 但转化率相对较低, 转化过程复杂; 环境因子在磷化氢转化过程中起重要作用, 日光照射、紫外光照射、氧化条件等均能促进海水中磷化氢向磷酸盐和总磷的转化, 在紫外光照射条件下检测到磷化氢向磷酸盐的最大转化率为 66.6%。本研究对探索磷化氢在海洋环境生物地球化学循环中的作用具有重要意义。

**关键词:** 磷化氢; 磷酸盐; 环境因子; 紫外光照射

中图分类号: X142

文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2010)04-0079-05

自从 1988 年 Dévai 等在污泥生物处理过程中发现了磷的新形态——磷化氢的存在以来, 磷化氢已被证实为海洋生态系统中普遍存在的一种磷的形态<sup>[1-5]</sup>。而关于磷化氢在自然界磷的生物地球化学循环中的参与方式、转化过程、所占比重的了解却非常有限。水环境与人类生存息息相关, 也是生源要素生物地球化学循环中至关重要的一环。随着检测技术不断提高, 目前海水中磷化氢的存在已被证实<sup>[6, 7]</sup>, 因此研究磷化氢在海水中的转化过程以及不同环境条件对其转化的影响就非常有意义。

磷化氢是一种很强的还原性气体, 在一定条件下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。但因海水中磷化氢含量的测定方法还不成熟, 已有的少量报道中利用磷化氢在气液两相间平衡, 间接测定磷化氢在液相中的含量, 该方法存在较大的误差<sup>[7, 8]</sup>, 因此关于磷化氢在海水中的迁移转化过程及其影响因素的研究极为缺乏。为了进一步认识磷化氢在海洋磷循环中的地位, 了解磷化氢向其他形态磷化合物的转化效率以及转化过程的可能控制因素, 弄清其在水体中的转化机制, 本文通过检测加入一定浓度的标准磷化氢气体后, 海水中磷酸盐、总磷和水体上方磷化氢气体浓度的变化, 间接研究磷化氢气体在海水中的转化及其影响因素, 该研究结果将为磷化氢在海洋环境生物地球化学过程中的作用提供新的认识途径。

## 1 材料和方法

### 1.1 实验方法

#### 1.1.1 磷化氢转化过程实验方法

在 500 mL 玻璃瓶中加入 200 mL 经过 0.45 μm 醋酸纤维滤膜过滤的天然海水, 橡皮塞密封后利用注射器加入  $100 \times 10^{-6}$  磷化氢标准气体 200 mL, 剧烈摇晃、并放置一段时间使水气平衡后取初始气样, 然后将实验瓶放置于光照培养箱中, 每隔一定时间后取上层气样, 测定磷化氢气体浓度。进行平行实验, 每隔一定时间倒置实验瓶用注射器取水样, 测定水体中磷酸盐和总磷的浓度。实验装置如图 1 所示, 以下的条件实验用类似的实验方法。

#### 1.1.2 不同光照条件、氧化条件实验方法

准备 125 mL 玻璃瓶 24 个, 分别加入 50 mL 过滤后的天然海水, 橡皮塞密封后利用注射器分别加入  $100 \times 10^{-6}$  磷化氢标准气体 40 mL, 振摇后 8 个一组分别置于日光照射(光照强度为  $60 \mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ), 紫外光照射(紫外线辐射强度  $90 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ )和黑暗条

收稿日期: 2009-03-09; 修回日期: 2009-12-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(40576058); 中国科学院知识创新工程项目(KZCX2-YW-208); 国家基金委“创新研究群体科学基金”项目(40821004); 淮海工学院自然科学研究项目(Z2008042)

作者简介: 冯志华(1980-), 男, 山东五莲人, 博士, 主要从事海洋环境科学研究, E-mail: fengzhihua1980@hotmail.com; 俞志明, 通信作者, 博士, 研究员, E-mail: zyu@ms.qdio.ac.cn

件下,并于实验开始后 0, 1, 2, 4, 8, 12, 24, 48 h 从每组中分别取出一瓶,取下层水样,测定水体中磷酸盐和总磷的浓度。其中,紫外灯管使用无臭氧直管石英管紫外线杀菌灯(30 W, 主波长 253.7 nm)。

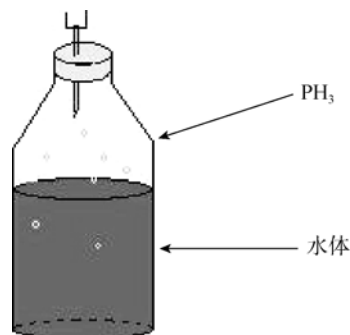


图 1 磷化氢转化实验装置示意图

Fig. 1 Experiment equipment for the transformation of phosphine

在氧化条件实验中,准备 150 mL 玻璃瓶 8 个,分别加入 50 mL 过滤后的天然海水,40 mL  $100 \times 10^{-6}$  的磷化氢气体,其中 3 个瓶分别通入 15, 30, 45 mL 氧气,4 个瓶分别加入  $\text{FeCl}_3$  0.05, 0.01, 0.004, 0.001 g, 另外 1 个瓶作为对照。取初始水样,然后置于光照培养箱中,24 h 后结束实验,取下层水样,测定水体中磷酸盐和总磷的浓度。

### 1.1.3 不同通入方式实验方法

准备 500 mL 玻璃瓶 3 个,分别加入 250 mL 天然海水。密封后,利用塞子上的硅橡胶管(延伸到瓶底海水中)和气体流量计控制,分别以 5, 20 mL/min 的速度以及针管一次加入的方式,分别通入  $100 \times 10^{-6}$  磷化氢标准气体总量均为 200 mL。然后置于光照培养箱中,分别于 0, 12, 24, 48 h 取下层水样,测定水体中磷酸盐和总磷的浓度。

## 1.2 测定方法

### 1.2.1 水体中磷酸盐和总磷的测定方法

**磷酸盐的测定:** 将 10 mL 水样加入 15 mL 比色管中,向其中添加一定量的钼酸铵、酒石酸锑钾混合溶液,然后添加抗坏血酸,混匀,显色 15 min 后用分光光度计于 815 nm 波长处测定。

**总磷的测定:** 将 10 mL 水样盛于聚四氟乙烯塑料瓶中,加入  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  溶液氧化,旋紧瓶盖,用灭菌锅在高温高压下加热 30 min,然后减压取出塑料瓶并检查瓶盖是否松动,将消解后的水体按照磷酸盐的测定方法测定其中磷酸盐的浓度即为

总磷浓度。

### 1.2.2 磷化氢气体浓度的测定方法

磷化氢气体浓度的测定于南京大学污染控制与资源化研究国家重点实验室完成,采用柱前两次低温冷阱富集-气相色谱/氮磷检测器联用技术分析磷化氢的含量<sup>[9,10]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 日光照射条件下,磷化氢的转化过程

#### 2.1.1 上方空气中磷化氢体积分数的变化

图 2 给出了实验瓶上方空气中磷化氢体积分数的变化情况。从图 2 可以看出,磷化氢体积分数在加入后 5 h 内下降较快,从  $52 \times 10^{-6}$  降低到约  $23 \times 10^{-6}$ 。之后变化趋势趋于平缓,随后的 42 h 内降低幅度还不到  $5 \times 10^{-6}$ 。实验中所用玻璃瓶气密性良好,瓶内上层空气中磷化氢体积分数随时间逐渐降低,说明有一部分磷化氢转化为其他形态的磷。经过 48 h 后,瓶内磷化氢气体仍有一定的剩余,一方面说明磷化氢气体的转化是一个相对复杂的过程,空气中的磷化氢并不会在短时间内完全降解、消失,这也为自然界环境空气中磷化氢的存在提供了一定的依据。另外,可能该实验条件的某些因素限制了磷化氢的转化效率,如实验用的玻璃瓶对日光中的紫外线有一定的隔离作用,而且瓶子上方的空气中氧气的含量和浓度有限,可能不足以将磷化氢完全氧化为其他形态的磷化合物,针对环境因素对磷化氢转化效率和转化速率的影响实验还有待于进一步的深入探索。

#### 2.1.2 下方海水中磷酸盐及总磷中磷质量浓度的变化

图 2 给出了实验瓶下方海水中磷酸盐及总磷中磷质量浓度的变化曲线。从图 2 中可以看出,磷酸盐中磷质量浓度随时间逐渐增加,前 10 h 内增加迅速,经过 24 h 后达到相对较高的质量浓度,之后的变化趋于平稳。海水中磷酸盐的增加稍滞后于上层空气中磷化氢的减少,变化趋势吻合,由此说明上层空气中有部分磷化氢转化成为磷酸盐。总磷中磷质量浓度的变化趋势与磷酸盐的一致,也是在前 24 h 内逐渐增加,之后的浓度相对平稳。在该实验的条件下,磷化氢向磷酸盐和总磷中磷的最大转化率分别为 28.7% 和 34.3%,说明上层空气中的磷化氢有部分转化,进入海水中,并且主要以磷酸盐的形式存在。

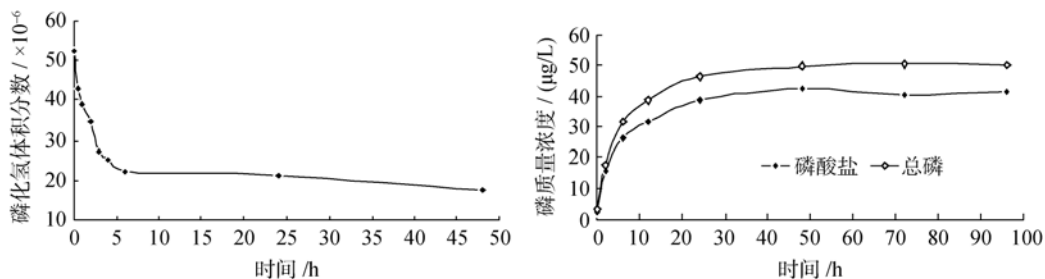


图2 上方空气中磷化氢体积分数和下方海水中磷质量浓度变化曲线  
Fig. 2 Variations of phosphine in the top air and phosphorus in the seawater

## 2.2 环境条件对海水中磷化氢向磷酸盐、总磷中磷转化的影响

磷化氢在自然环境中的迁移、转化过程受光照、氧化剂、释放方式等条件的影响。本研究采用室内模拟实验的方式，考察了不同的光照条件、氧化条件，以及不同的通入方式对磷化氢向高价态磷化合物转化过程的影响。

### 2.2.1 光照条件对磷化氢转化的影响

图3给出了紫外光照射、日光照射和避光条件下，海水中磷化氢向磷酸盐和总磷中磷的转化情况。从图3可以看出，不同的光照条件对海水中磷化氢向其他形态磷的转化影响显著。避光条件下，虽然也存在磷化氢向磷酸盐和总磷中磷的转化，但其转化相对缓慢，48 h

的最高转化率分别为22.1%和27.5%。日光照射条件下，磷化氢向磷酸盐和总磷中磷的转化速度和转化率较避光条件下均有所提高，约12 h后分别达到相对较高的浓度，其后变化趋于平稳，最大转化率分别增加为30.7%和36.3%。而采用紫外光照射，能大大提高磷化氢向磷酸盐和总磷中磷的转化，在4 h内就能达到相对较高的浓度，最大转化率分别提高到了66.6%和71.6%。实验结果初步说明，光照条件在磷化氢向高价态磷化合物的转化中起重要作用，紫外光照射能大大提高磷化氢向磷酸盐和总磷中磷的转化。有研究报道磷化氢的氧化是一个自由基反应，往往需要光照来引发<sup>[11-13]</sup>。本研究的结果证实了光照，特别是紫外光照，在磷化氢的氧化过程中起至关重要的作用，能大大提高其向其他形态磷的转化率。

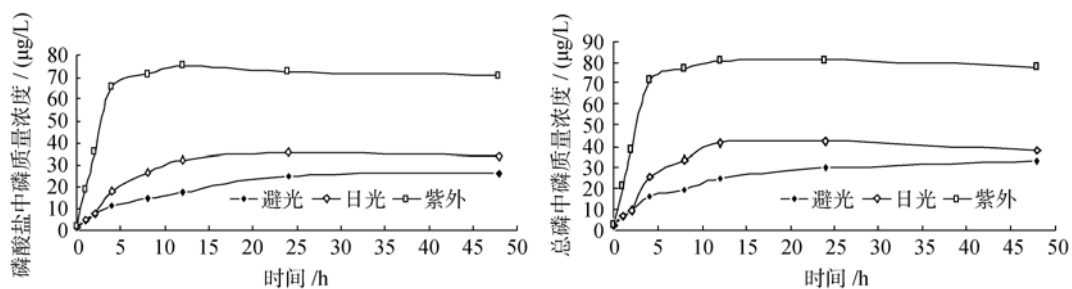


图3 光照条件对磷化氢向磷酸盐、总磷中磷转化的影响

Fig. 3 Influences of light conditions on the transformation of phosphine to phosphate and total phosphorus

### 2.2.2 氧化剂对磷化氢转化的影响

磷化氢是强还原性气体，添加氧化剂将会对其转化过程产生影响。表1给出了日光照射下，分别添加不同剂量的氧气和氯化铁条件下，磷化氢向磷酸盐和总磷中磷的转化率。研究表明，磷化氢向其他形态磷的转化主要发生在前24 h，因此选择24 h的转化率作为依据，比较不同的氧化条件对磷化氢转化的影响。从表1可以看出，通入氧气后水体中磷酸盐和总磷中磷的质量浓度均有增加，说明通入氧气能促进磷化氢向

海水中磷酸盐和其他形态磷的转化。在实验浓度范围内，加入氧气的量越多磷化氢的转化率越大。添加三价铁离子也能明显促进磷化氢向磷酸盐和总磷中磷的转化，添加0.004 g三氯化铁，磷化氢向磷酸盐和总磷的转化率分别达到了49.7%和55.4%，再添加过多的氧化剂，不但不能促进磷化氢的转化，反而可能会形成沉淀或络合物，使水体中测得的磷酸盐和总磷中磷质量浓度减小。因此，合适浓度的三价铁离子氧化剂会促进磷化氢向磷酸盐和总磷中磷的转化。

表 1 添加氧化剂对磷化氢向磷酸盐和总磷中磷转化的影响

Tab. 1 The influences of adding oxidants on the transformation of phosphine

实验组	24 h 磷酸盐中磷质量浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	24 h 总磷中磷质量浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	向磷酸盐转化率 (%)	向总磷转化率 (%)
对照	35.8	42.5	30.7	36.3
O <sub>2</sub> 15 mL	39.2	47.9	33.8	41.2
O <sub>2</sub> 30 mL	43.7	52.5	37.8	45.3
O <sub>2</sub> 45 mL	50.6	56.4	44.1	48.9
FeCl <sub>3</sub> 0.001 g	42.9	53.7	37.1	46.4
FeCl <sub>3</sub> 0.004 g	56.8	63.6	49.7	55.4
FeCl <sub>3</sub> 0.01 g	51.4	61.2	44.8	53.2
FeCl <sub>3</sub> 0.05 g	46.7	49.9	40.6	43.0

注: 实验所用的天然海水中, 磷酸盐和总磷中磷的质量浓度分别为 1.8  $\mu\text{g/L}$  和 2.3  $\mu\text{g/L}$

### 2.2.3 通入方式对磷化氢转化的影响

自然环境条件下, 海洋沉积物作为磷化氢的源, 会持续不断地向上方海水中缓慢释放磷化氢<sup>[14, 15]</sup>, 因此研究不同通入方式, 特别是连续、缓慢的通入方式对磷化氢在海水中转化过程的影响就非常有意义。表 2 给出了日光照射下, 分别采用低速通入(5 mL/min 的速度通 40 min)、中速通入(20 mL/min 的速度通 10 min)和一次加入的方式, 加入相同量的磷化氢, 考察 24 h 后磷化氢向磷酸盐和总磷中磷的转

化率。从表 2 中可以看出, 连续、缓慢的加入方式, 能够促进磷化氢向磷酸盐和总磷中磷的转化。3 种通入方式条件下, 磷酸盐和总磷中磷的转化率均为: 低速通入>中速通入>一次加入。结果表明, 自然环境条件下, 海洋沉积物缓慢而连续释放磷化氢的方式, 可能非常有利于磷化氢向上层海水中磷酸盐和总磷的转化, 从而部分以磷酸盐的形式存在于上层海水中, 这种过程可能会作为自然海水, 特别是磷限制海域水体中, 磷酸盐的补充来源之一。

表 2 通入方式对磷化氢向磷酸盐和总磷中磷转化的影响

Tab. 2 The influences of adding mode on the transformation of phosphine

实验组	24 h 磷酸盐中磷质量浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	24 h 总磷中磷质量浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	向磷酸盐转化率 (%)	向总磷转化率 (%)
一次通入	30.5	37.6	25.1	30.3
20 mL/min	37.5	46.3	31.4	38.2
5 mL/min	43.9	49.6	37.2	41.1

注: 实验所用的天然海水中, 磷酸盐和总磷中磷的质量浓度分别为 1.8  $\mu\text{g/L}$  和 2.3  $\mu\text{g/L}$

## 3 结论

(1)日光照射条件下, 磷化氢在海水中可部分转化为磷酸盐和总磷中磷, 并且主要以磷酸盐的形式存在, 但转化率相对较低, 24 h 后的最高转化率分别为 28.7%和 34.3%, 说明磷化氢的转化过程相对复杂。上层空气中, 磷化氢体积分数随时间逐渐降低, 且前 5 h 内下降较快, 之后的变化趋于平缓; 下方海水中, 磷酸盐和总磷中磷的质量浓度都逐渐增加, 并且前 10 h 内增加迅速, 到 24 h 后相对平稳。

(2)避光条件下, 磷化氢向磷酸盐和总磷中磷的转化率较低, 日光照射和紫外光照射均能促进该转化过程, 特别是紫外光照射, 促进效果显著, 此实验

结果为磷化氢的氧化反应可能为光引发反应的推断提供了依据。

(3)添加氧气和三价铁离子均能促进磷化氢向磷酸盐和总磷中磷的转化。在本研究选择的浓度范围内, 转化率随氧气加入量的增加而增加, 而三价铁离子则存在最适转化浓度。(4)连续、缓慢的通入方式有利于海水中磷化氢向磷酸盐和总磷的转化。

参考文献:

- [1] 母清林, 宋秀贤, 俞志明. 磷化氢在胶州湾沉积物中的分布特征[J]. 环境科学, 2005, 26(4): 135-138.
- [2] 俞志明, 宋秀贤. 一种海洋环境中易被忽略的磷化合物——磷化氢[J]. 海洋与湖沼, 2002, 33(5): 562-568.
- [3] Dévai I, Felföldy L, Wittner I, *et al.* Detection of

- phosphine: new aspects of the phosphorus cycle in the hydrosphere [J]. *Nature*, 1988, 333: 343–345.
- [4] Feng Zhihua, Song Xiuxian, Yu Zhiming. Distribution characteristics of matrix-bound phosphine along the coast of China and possible environmental controls [J]. *Chemosphere*, 2008, **73**(9): 519–525.
- [5] Feng Zhihua, Song Xiuxian, Yu Zhiming. Seasonal and spatial distribution of matrix-bound phosphine and its relationship with the environment in the Changjiang River Estuary, China [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2008, **56**(9): 1630–1636.
- [6] Gassmann G. Phosphine in the fluvial and marine hydrosphere [J]. *Marine Chemistry*, 1994, 45: 197–205.
- [7] Niu Xiaojun, Geng Jinju, Wang Xiaorong, *et al.* Temporal and spatial distributions of phosphine in Taihu Lake, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2004, 323: 169–178.
- [8] 牛晓君, 王晓蓉, 徐文海, 等. 富营养化水体中磷化氢的测定[J]. *分析化学*, 2003, **31**(3): 378.
- [9] Geng Jinju, Niu Xiaojun, Jin Xiangcan, *et al.* Simultaneous monitoring of phosphine and of phosphorus species in Taihu Lake sediments and phosphine emission from lake sediments [J]. *Biogeochemistry*, 2005, 76: 283–298.
- [10] Zhu Renbin, Glindemann D, Kong Deming, *et al.* Phosphine in the marine atmosphere along a hemispheric course from China to Antarctica [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, 41: 1567–1573.
- [11] Cao Haifeng, Liu Jiang, Zhuang Yahui, *et al.* Emission sources of atmospheric phosphine and simulation of phosphine formation [J]. *Science in China (Series B)*, 2000, 43: 162–168.
- [12] Glindemann D, Bergmann A, Stottmeister U, *et al.* Phosphine in the lower terrestrial troposphere [J]. *Naturwissenschaften*, 1996, 83: 131–133.
- [13] Liu Jiang, Cao Haifeng, Zhuang Yahui, *et al.* Phosphine in the urban air of Beijing and its possible sources [J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 1999, 166: 597–604.
- [14] Yu Zhiming, Song Xiuxian. Matrix-bound phosphine: A new form of phosphorus found in sediment of Jiaozhou Bay [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2003, 48: 131–135.
- [15] Zhu Renbin, Kong Deming, Sun Liguang, *et al.* Tropospheric phosphine and its sources in coastal Antarctica [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40: 7656–7661.

## Effects of environmental factors on the transformation of phosphine in seawater

FENG Zhi-hua<sup>1, 2</sup>, SONG Xiu-xian<sup>1</sup>, LI Xiao-jun<sup>1, 3</sup>, YU Hai-yan<sup>1, 3</sup>, YUAN Yong-quan<sup>1</sup>, YU Zhi-ming<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Marine Ecology and Environmental Sciences, Institute of Oceanology, the Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 2. Huaihai Institute of Technology, Lianyungang 222005, China; 3. The Graduate School, the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Received: Mar. , 9, 2009

**Key words:** phosphine; phosphate; environmental factors; ultraviolet irradiation

**Abstract:** Laboratory experiments were carried out to explore the transformation process of phosphine in seawater and the effects of environmental factors, such as illumination conditions, oxidation conditions and addition mode. The influences of ultraviolet irradiation, solar irradiation and darkness conditions on the transformation process were compared. The results indicated that phosphine concentration in the upper atmosphere decreased and  $\text{PO}_4^{3-}$ , total phosphorus concentrations in the bottom seawater increased as time went on. The transformation rates of  $\text{PO}_4^{3-}$  and total phosphorus after 24 hours were 28.7% and 34.3% respectively. The results also revealed that some environmental factors, such as solar irradiation, oxidation conditions and slow addition mode, especially ultraviolet irradiation should be responsible for the transformation of phosphine to  $\text{PO}_4^{3-}$  and total phosphorus.

(本文编辑: 刘珊珊)