

水环境中无机还原态磷的研究进展与展望*

汪宇菲^{1,2}, 张云鹏^{2,3}, 金苗², 张荣飞¹, 韩超^{2,3**}

(1: 湖州师范学院生命科学学院, 湖州 313000)

(2: 中国科学院南京地理与湖泊研究所, 湖泊与环境国家重点实验室, 南京 210008)

(3: 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 磷(P)的生物地球化学循环是整个生物圈物质能量循环的重要组成部分,在水环境质量变化和生命演替过程中起着决定性作用。传统理论普遍认为磷循环是以+V价态的磷酸盐(P^{+V})为主导的沉积型循环,忽略了磷化氢(P^{-III})、次磷酸盐(P^{+I})和亚磷酸盐(P^{+III})等价态低于+V的无机还原态磷(IRP, inorganic reduced phosphorus)形态,致使当前对水体P循环的认识存在明显的“缺失”。本综述在目前获得的新研究和新发现的背景下,对水环境中IRP的赋存形态、来源和组成、检测方法、时空分布、迁移转化、环境行为与效应等方面的研究现状进行阐述并对IRP的发展态势进行展望,以期丰富和完善湖泊磷循环理论并提供关键信息,推动对磷循环相关研究的发展,为湖泊水环境保护和治理提供参考。

关键词: 无机还原态磷;产生机制;分布特征;迁移转化;环境效应

The research progress and prospects of inorganic reduced phosphorus in aquatic environments*

Wang Yufei^{1,2}, Zhang Yunpeng^{2,3}, Jin Miao², Zhang Rongfei¹ & Han Chao^{2,3**}

(1: School of Life Science, Huzhou University, Huzhou 313000, P.R.China)

(2: State Key Laboratory of Lake Science and Environment, Nanjing Institute of Geography and Limnology, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, P.R.China)

(3: University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, P.R.China)

Abstract: The biogeochemical cycling of phosphorus(P) plays a pivotal role in the material-energy cycle of the biosphere, profoundly influencing the quality of water environments and the process of life succession. While traditional theories often consider the phosphorus cycle to be primarily sedimentary, with orthophosphate(P^{+V}) as the primary driver, this neglects the presence of inorganic reduced phosphorus(IRP) forms such as phosphine(P^{-III}), hypophosphite(P^{+I}), and phosphite(P^{+III}), which have lower valences than +V. This oversight results in a significant knowledge gap in our understanding of P cycling in water bodies. The aim of this paper is to summarize our current understanding of IRP's sources, compositions, detection methods, spatial and temporal distribution, transport and transformation processes, as well as its bioavailability. It is expected to enrich and improve the lake phosphorus cycle theory to provide key information and a scientific basis for lake water environmental protection and management.

Keywords: Inorganic reduced phosphorus; generation mechanism; distribution features; migration and transformation; ecological environment effect

1 IRP 形态与来源

1.1 IRP 的分类及性质

磷(P)是湖泊生态系统中物质循环的重要生源要素,其形态及含量对湖泊生态系统中微生物、藻类和植

* 2023-11-04 收稿;2024-04-18 收修改稿。

国家重点研发计划项目(2023YFE0100500)、鄱阳湖环境与资源利用教育部重点实验室开放课题(2022Y02)和国家自然科学基金项目(42077360,42277463)联合资助。

** 通信作者;E-mail: chan@niglas.ac.cn。

物等生物的群落结构和新陈代谢活动有显著影响,是整个湖泊生态系统中的基础和关键^[1-2]。水环境中磷主要包括无机磷和有机磷两大类,以溶解态或颗粒态形式存在。无机还原态磷(inorganic reduced phosphorus, IRP)是指氧化态低于+V的无机磷^[3],主要包括亚磷酸盐(phosphite, P^{+III})、次磷酸盐(hypophosphite, P^{+I})和磷化氢(phosphine, P^{-III})。 P^{-III} 是自然界中磷循环的重要物质形态和气相载体,通常以气体自由态磷化氢(FGP, free gaseous phosphine)和基质结合态磷化氢(MBP, matrix bound phosphine)的形式广泛存在于水体上空、水体和沉积物中^[4-6]。 P^{+III} 则是 IRP 中价态最高的磷形态,也是 P^{-III} 和 P^{+V} 相互转化过程的重要中间体^[7]。在天然水体中, P^{+III} 浓度通常在 $\mu\text{mol/L}$ 级别^[8],但其浓度仅次于正磷酸盐(phosphate, P^{+V}),最高时可占到水环境中总可溶性磷(TDP)的 33%^[9]。 P^{+I} 易溶于热水、乙醇、乙醚,可溶于冷水,性质活泼,受热易分解为 P^{-III} 和 P^{+V} ^[10]。当前,IRP 在水环境中被广泛检出,且被证实是构成磷氧化还原循环的关键环节,并在维持生态系统平衡和元素循环等方面具有重要作用。然而,长期以来受限于理论和分析方法的不足,迄今为止对 IRP 的研究十分薄弱。

1.2 IRP 参与的水环境生物地球化学循环

水生态系统中 IRP 主导的磷氧化还原循环是调控全球生态体系中磷循环以及影响气候变化的重要因素,也是全球生态系统生存和演化的重要驱动力^[11]。如图 1 所示,外源 IRP 通过大气沉降、地表径流及污染输入等途径进入水体,然后在沉积物、水体和生物体间进行迁移和转化^[12-14]。水体中的 IRP 可以通过沉积物颗粒的吸附作用向沉积物迁移^[15],也可被生物吸收存储在体内,并通过食物链传递、水生动物的排泄、水生动植物的衰亡分解等途径重新释放到水环境。沉积物中的 IRP 部分会被氧化成生物可以直接利用的 P^{+V} 形式,另外一部分则转化为 P^{-III} 的形式,释放到上层水体或者进入大气环境中^[16]。据统计,每年约有 4 万 t P^{-III} 被释放到大气中,在紫外线和氧气的条件下,大部分的 P^{-III} 会被氧化成 P^{+I} 、 P^{+III} 、 P^{+V} 的形式,沉积在云或雨水中,最终通过大气干、湿沉降重新返回湖泊或陆地^[6]。

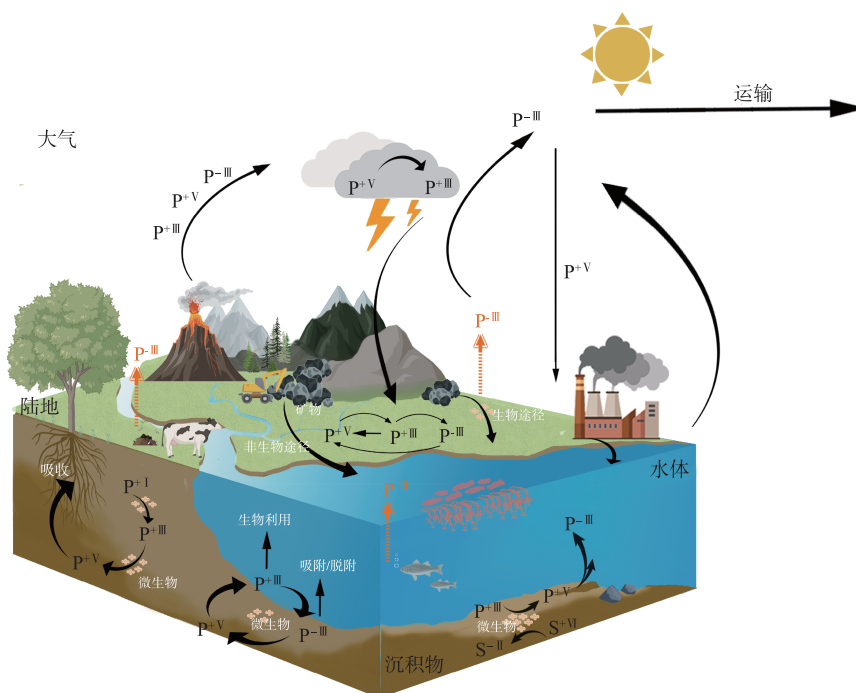


图 1 水生态系统中 IRP 参与的磷循环过程

Fig.1 The cycle of inorganic reduced phosphorus in aquatic ecosystems

1.3 水环境中 IRP 的来源与形成机制

迄今为止,国内外学者已经在厌氧还原性的水体、湖泊和海洋沉积物等环境中广泛检测到了 IRP 的存在^[17-19],这些水环境中的 IRP 主要来源于自然和人为两种途径。其中,自然来源的 IRP 主要源自沉积物中惰性含磷物质(如磷灰石、磷铁矿石和有机磷等)的转化反应^[20]。此外,光化学反应、宇宙坠落(陨星和宇宙尘埃)、金属腐蚀、闪电、火山爆发、微生物活动等也被认为是 IRP 的重要来源^[21]。而人为来源的 IRP 主要由农业生产^[22]、工业生产^[23]以及稻田耕作、堆肥过程、垃圾填埋等人类活动产生^[10],这些 IRP 通过大气沉降、径流、排放等方式进入水环境中。

关于 IRP 的产生机制,学术界早有研究,但至今仍存在诸多争议。Tsubota 等^[24]认为 IRP 是通过微生物厌氧还原作用产生的,并成功从土壤中分离出能将 P^{+V} 还原成 IRP 的磷酸盐还原菌。但该观点引起了不少质疑,Roels 和 Verstraete^[25]从热力学角度解释 P^{+V} 还原是无法自主实现的,只有在强还原剂的辅助下才能实现这一过程,并推测 IRP 主要是由有机物厌氧发酵过程释放的酸性物质与含磷化合物反应间接产生或者是含有 C-P 键的有机磷化合物厌氧分解释放直接产生。此外,一些学者研究指出 P^{+V} 还原需要特定的酶和微生物的参与,如碱性磷酸酶活性与 MBP 产量呈显著正相关^[26];脱氢酶活性与 P^{+V} 还原高度正相关^[27];在厌氧条件下,甲酸脱氢酶可能是 P^{+I} 生成 P^{-III} 的催化剂^[28]。

同样,也有学者认为 IRP 的产生主要与含磷矿物在厌氧条件下非生物化学反应密切相关,如电化学腐蚀生成机理^[25]、火花放电的化学还原过程^[16]、 P^{+III} 的歧化反应^[29]以及地球化学和宇宙化学还原机制等^[30]。尽管 IRP 产生机制尚未明确,但厌氧还原环境被普遍认为是 IRP 产生和释放最有利的环境因素,据报道,富营养化湖泊(高磷、厌氧、硫酸盐/二氧化碳缺乏)是磷还原的极佳场所^[14]。

2 水环境中 IRP 的检测方法与分布

2.1 IRP 的检测方法

除传统磷循环理论“缺失”外,环境中 IRP 具有强还原性、浓度低和难分离等特性,这使得当前普遍采用的磷检测方法难以对各形态 IRP 进行精确表征。而明确湖泊 IRP 形态组成进而对其定量分析是深化 IRP 相关研究的重要前提。目前 IRP 的分析方法主要分为 3 种(表 1)。(1)化学检测法:如碘量法^[31]、氧化法^[32]等,虽然此类方法适用于多数实验室且成本较低,但是操作过程相对复杂、耗时长、检测限高,无法满足对天然水体中 IRP 的检测要求。(2)精密仪器检测法:如离子色谱(IC)^[33]、高效液相色谱(HPLC)^[34]、核磁共振(NMR)^[35]等,此类方法普遍具有高灵敏度、高选择性的优点,但仪器成本高昂、对样品的前处理较复杂。(3)原位传感器技术:如间隙水扩散平衡技术(Peeper)、薄膜扩散平衡技术(DET)和薄膜梯度扩散技术(DGT)^[36]等,此类方法突破了传统的样品异位收集、保存和前处理等流程所造成的样品污染限制,实现了实时、高分辨率监测,是水环境中 IRP 监测领域未来发展的重点方向。

2.2 IRP 的时空分布特征

IRP 在现代地球环境中分布广泛且具有高度的代表性,如图 2 所示^[6,11,14,19,34,43-58]。在众多 IRP 形态中, P^{-III} 和 P^{+III} 尤为关注,目前已在稻田^[59-61]、湖泊^[50-51,62]、沼泽^[4,59,63]、沉积物^[49,52,56,62]和海洋^[47,53-63]等多种水环境介质中成功检测出来。

2.2.1 IRP 的空间分布规律 (1)水上空 IRP 的空间分布规律

P^{-III} 是磷循环的气相载体, P^{-III} 的空间分布随着区域环境的不同存在显著差异,主要有 3 个特点:(1)水域环境(水稻田、水库、海洋等)上空气态 P^{-III} 浓度($0\sim 900\text{ ng/m}^3$)显著高于陆地环境(城市、乡村等)上空气态 P^{-III} 浓度($0.04\sim 2.03\text{ ng/m}^3$)($P<0.01$)^[19,29,34,43,47,55-63]。(2)人工扰动环境下 P^{-III} 浓度普遍高于自然环境,即在海洋、水稻田、沼泽、湖泊、海滨湿地等不同水体上空的 P^{-III} 浓度依次呈现出降低的趋势^[21,55,59-60]。(3)近岸海洋大气上空 P^{-III} 浓度通常高于远岸区域,这可能与许多因素的联合作用有关^[29,45,56,64]:①近岸区域易受到工业污染排放影响;②人类活动的影响;③陆地上空的 P^{-III} 通过风的水平输送到海洋上空;④水体中微生物的活动以及沉积物的释放。

表 1 环境中 IRP 检测方法
Tab.1 Detection method of inorganic reduced phosphorus in environment

方法	检测物质	检测限	优点	缺点	文献
化学显色法	批量处理或流动注射碘量法	超纯水和模拟河水	0.7 μmol/L (批量处理法) 0.36 μmol/L (流动注射碘量法)	批处理法可供实时检测;流动注射法,消耗样品少、耗时短	两种方法都存在砷酸盐的干扰 [31]
	钼蓝比色法	水中单质磷	0.003 mg/L	操作相对简单	精确度不高,干扰因素多,只适用于浓度较高的样品 [32]
	磷钼酸喹啉重量法	适用于测定含磷量较高且含有以非正磷酸形式存在的磷样品	30~130 mg/L	间接测定,成本低,易于多数实验室测定	准确性差,检测限高 [37]
色谱分析	二维离子色谱系统(2D-CIC)	天然水中亚磷酸盐、磷酸盐、草甘膦和氨甲基磷酸	0.1 ng/L	前处理较简单,实现了杂质的在线去除,大幅度提高了检测的灵敏性、选择性、稳定性,同时具有无污染、回收率高的特点	检测费昂贵 [12]
	气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)	磷灰石、挥发性有机化合物	0.1 mg/m ³	操作简便、准确、灵敏、重现性强、回收率高和基质干扰少	需要对样品进行前处理,能够汽化或者酯化的样品才能通过该方法分析 [38]
	高效液相色谱-等离子发射光谱联用技术(HPLC-ICP-AES)	含磷工业生产过程用水、废水、饮用水	0.03~0.1 mmol/L	通过多级梯度和高速淋洗,进一步优化样品的分离度并提高方法的检出限	需要复杂预处理,灵敏性差,不适合多数环境样品 [34]
	离子色谱-电感耦合等离子体发射光谱联用技术(IC-ICP-ES)	热电厂的工艺水、与铸铁接触的饮用水以及用于水处理和污水处理的磷缓蚀剂	0.32 μmol/L	适合低离子强度的各种环境样品,提高废水中目标物和干扰物的快速分离和检测的灵敏度	需要前处理,检测费昂贵 [39]
其他高精密度仪器分析	核磁共振技术(³¹ P NMR)	土壤、闪电岩	10 μmol/mg	可以对土壤中磷化合物进行定性定量分析	样品前处理繁琐,需通过长时间的 Na ₄ EDTA 化学提取过程 [40]
	拉曼光谱法	肥料(P ⁺ ^V 、P ⁺ ^Ⅲ)	P ⁺ ^Ⅲ 0.05 g/mL P ⁺ ^V 0.10 g/mL	可同时和选择性地测定肥料中的 P ⁺ ^V 和 P ⁺ ^Ⅲ 。该方法简单、环保,可用于肥料的快速、常规、大规模质量控制	若样品产生荧光,会干扰拉曼光谱的读取;对于低浓度的样品,灵敏度可能较低 [41]
原位技术	薄膜扩散梯度技术与二维离子色谱系统联用技术(DGT-2D-CIC)	室外水环境	7.44 ng/L	快速获取原位目标物,还可以进行毫米-亚毫米尺度的高分辨表征,高灵敏度与低检测限	技术复杂度高、仪器成本高 [36]
	电化学传感器法	自然水体	0.33 μmol/L (S/N=3)	快速检测、操作简单、仪器便携可进行现场检测	前期材料合成较复杂,成本较高 [42]

(2) 水中 IRP 的空间分布规律

天然水中可被检测到的 IRP 浓度通常在 $\mu\text{mol/L}$ 级别,但最高可占水中总可溶性磷(TDP)的 50%,甚至超过水中 P^{+V} 浓度^[12,65]。 P^{-III} 主要以基质结合态的形式吸附于水体颗粒物中,存在于水域中的溶解自由态 P^{-III} 浓度较低且在水中分布均匀^[62];而 P^{+III} 表现出随着深度的增加,氧化还原电位不断降低,其浓度在水中有明显的垂直上升特征,即底层水<上覆水<表层底泥间隙水<深层底泥间隙水,这一特征表明上层水中 P^{+III} 浓度可由下层水通过浓度梯度扩散作用控制^[12]。

(3) 沉积物中 IRP 的空间分布规律

沉积物中磷的释放是湖泊水体中磷的重要来源之一,而厌氧环境的沉积物被认为是 IRP 的重要来源^[6,14,66],海洋沉积物中 P^{-III} 含量通常高于淡水沉积物(图 2)。其中,海洋沉积物中的 P^{-III} 含量表现出以下特征:海洋底层沉积物中 P^{-III} 含量通常高于表层沉积物,这可能与海洋中的生物活动丰富、沉积物组成复杂、营养盐输入途径多样有关^[29,47];近岸沉积物中的 P^{-III} 含量较高,在近海养殖区沉积物中 P^{-III} 含量高达 685 ng/kg ^[56,66];入海口上游沉积物的 P^{-III} 含量要高于下游^[29,67]。而淡水沉积物中的 IRP 含量往往与样品的污染程度呈正比,如富营养化严重的北太湖地区 P^{+III} 含量($2.60 \pm 6.86 \mu\text{g/kg}$)是水质良好的中部($0.28 \pm 0.26 \mu\text{g/kg}$)和南部($0.38 \pm 0.63 \mu\text{g/kg}$)区域的 10 倍^[11]。因此,IRP 浓度与沉积环境和与沉积物的受污染程度有关。

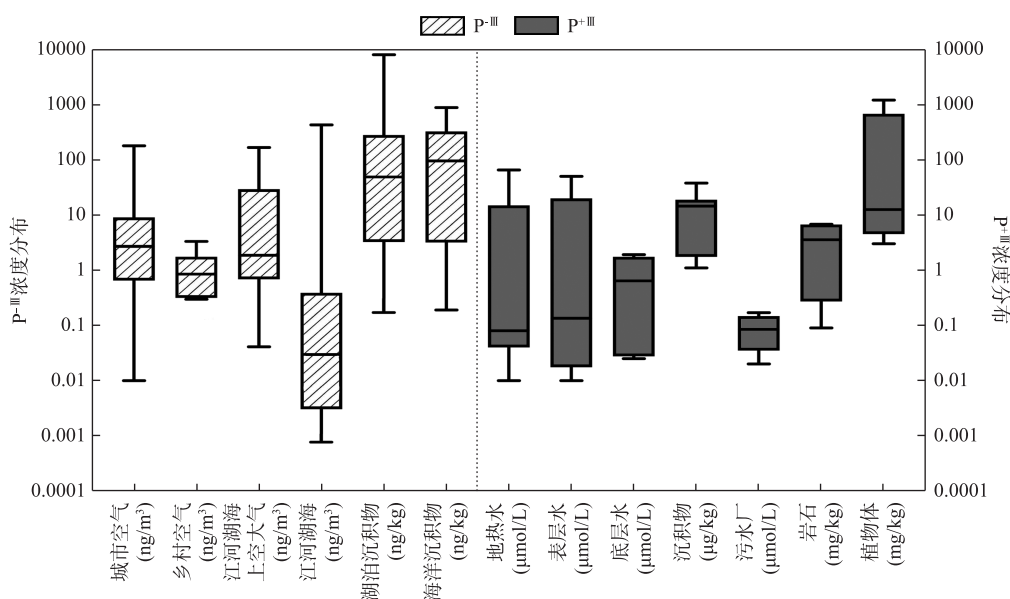


图 2 典型 IRP 在自然界中的分布情况

Fig.2 Distribution of inorganic reduced phosphorus in the natural environment

事实上,IRP 含量与沉积物中的总磷、有机磷、无机磷有正相关性^[49,64,66];有机质含量高的沉积物能促进微生物对 IRP 的转化和释放^[68];粒径较细的沉积物能吸附更多的 IRP;而较低的氧化还原电位有利于 P^{-III} 的产生^[69];水体剧烈的扰动会导致沉积物中 IRP 的释放和被氧化,从而使沉积物中 IRP 含量较低^[70]。

因此,沉积物中 IRP 含量受沉积物内在性质和外部环境条件共同控制,其中,沉积物内在性质包括磷含量、有机质含量、粒径、氧化还原电位、pH 等,而外部环境条件包括沉积环境、污染程度、水动力学特征等因素^[71-73]。

2.2.2 IRP 的时间分布规律 (1) 水上空 IRP 的时间分布规律

水上空 IRP 浓度随温度表现出明显的季节变化特征;夏季水环境上空中 P^{-III} 浓度普遍高于冬、春季^[21],是因为高温环境促进了微生物的生长、活动,使得水体和沉积物中的 IRP 大量转化为气态的 P^{-III} ^[74]。在光

照的影响下,IRP 浓度表现出明显的日变化特征:白天水体上空 P^{-III} 浓度显著低于夜晚^[19,75],并在中午前后达到最低,这是由于白天太阳光中的紫外线诱导产生的羟基自由基能够引发 P^{-III} 分子中 P-H 键的断裂($PH_3 \rightarrow PH_2 \cdot + H \cdot$),从而使大气中的 P^{-III} 被氧化去除^[76]。以太湖梅梁湾湖区为例,夜间大气中 P^{-III} 浓度($(37.05 \pm 22.74) \text{ ng/m}^3$)显著高于白天($(7.39 \pm 7.00) \text{ ng/m}^3$),其中最大值出现在凌晨 5:00($(67.48 \pm 9.78) \text{ ng/m}^3$),最小值出现在中午 11:00($(0.15 \pm 0.23) \text{ ng/m}^3$)^[70]。

(2) 水中 IRP 的时间分布规律

水中 IRP 浓度随光氧化作用表现出明显的季节变化特征:春季>冬季>秋季>夏季^[12,69],这与冬春季节水温较低、微生物活动被抑制,导致水体中的 P^{+III} 浓度较高有关。

(3) 沉积物中 IRP 的时间分布规律

沉积物中 IRP 含量随沉积环境表现出不同季节分布规律:在太湖沉积物中,垂直方向上不同深度的 IRP 表现出相似的分布特征,春季>秋季>夏季>冬季^[55];而在长江入海口沉积物中,秋季 P^{-III} 含量则高于春季和冬季,这与之前在丰水期携带的较多污染物的沉淀有关^[66-67]。

3 IRP 环境行为与效应

3.1 IRP 迁移性

P^{+III} 具有较高的溶解性,其溶解度是 P^{+V} 的 1000 倍^[77-79]; P^{+III} 还具有很强的移动性,在进入水体 7 天后,90% 以上的 P^{+V} 被沉积物吸附固定,而仅约有 35% 的 P^{+III} 会被吸附^[80]。因此, P^{+III} 被认为是加速水生态系统磷循环的最有效形式^[54, 81]。不同于环境中的 P^{+V} 和 P^{-III} 从底泥释放到水中, P^{+III} 多从水体迁移到沉积物,因此,沉积物被视作 P^{+III} 的“汇”^[12]。在这一过程中,底泥颗粒的吸附、微生物的吸收转化和底泥中其他物质的氧化还原作用都可能促进水中 P^{+III} 向底泥的迁移^[6, 65, 82]。

P^{-III} 在沉积物和水体中表现出不同的迁移转化特性。沉积物中的 P^{-III} 以吸附态的形式存在,可在适宜的水环境因子作用下大量迁移至氧化还原电位高的表层水面,并在阳光照射下极易被氧化成 P^{+I} 、 P^{+III} 、 P^{+V} ^[21];水体中的 P^{-III} 以吸附在悬浮颗粒上或以溶解态的形式存在,从而随水体进行迁移,其迁移性与水温、溶解氧、pH、无机磷含量呈正相关^[83-84]。

3.2 IRP 的氧化还原反应

IRP 是磷发生氧化和还原反应的重要参与者,同时也是 P^{+V} 的还原产物。在自然环境中,IRP 可以通过还原硫酸盐使自身氧化(图 3 方程⑩)^[85],也可以通过一系列复杂的歧化连锁反应氧化为 P^{+V} (图 3 方程④⑤⑥⑦)^[86-88]。

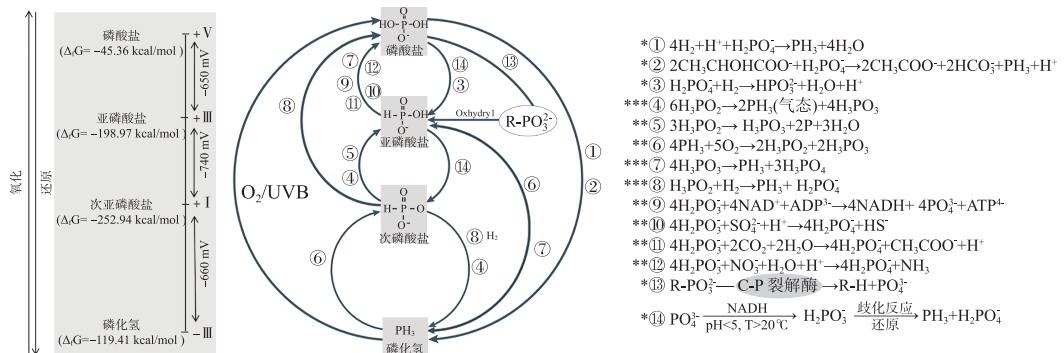


图 3 IRP 的化学氧化还原路径

(* 表示还原反应, ** 表示氧化反应, *** 表示歧化反应和归中反应)

Fig.3 The oxidation-reduction path of inorganic reduced phosphorus

(The reactions involve reduction (*), oxidation (**), and disproportionation and comproportionation (***))

3.2.1 IRP 化学氧化还原反应 对于 P^{+III} , 即使很弱的氧化剂也会将其彻底氧化为 P^{+V} 。 P^{+III} 在水溶液中的热力学很不稳定, 但在海洋中 P^{+III} 的半衰期长达 $10^8 \sim 10^{10}$ 年^[3]。因 P^{+III} 氧化反应速率主要受到 P-H 键 (≈ 370 kJ) 断裂速度的限制, P^{+III} 仅在强氧化剂或催化剂存在时, 才易被氧化为 P^{+V} 或有机磷化合物。其中, 光催化氧化是影响水环境中 IRP 转化的重要因素之一^[13]: 在光照条件下, 水体中具有光化学活性的硝酸根离子光解后产生大量强氧化性的羟基自由基 ($\cdot OH$), 该物质攻击 P^{+III} 中的 P-H 键, 使其断裂并进一步反应生成 P^{+V} ^[61]。 P^{+III} 的光催化氧化过程除受光照条件和光敏物质的影响外, 还受环境参数的影响^[89]。如酸性条件更有利于 P^{+III} 的光催化氧化, 而碱性或中性条件抑制 P^{+III} 的光催化氧化。一些无机阴离子 (如 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 HCO_3^-) 和金属阳离子 (如 Mn^{2+}) 会抑制 P^{+III} 光催化氧化速率, 而有的金属阳离子 (如 Fe^{3+}) 会加快 P^{+III} 的光催化氧化速率^[65]。 P^{+III} 除发生光催化氧化外, 磷铁镍陨石 ((Fe, Ni)₃P) 腐蚀过程也可将 P^{+III} 氧化为 P^{+V} 或有机磷化合物^[90]。

通过计算 IRP 还原过程中可能达到的氧化还原电位, 发现还原过程中没有一个典型的氧化剂, P^{+III} 还原为 P^{+I} 比 P^{+III} 还原为 P^{+III} 更为困难^[91]。从热力学的角度上, P^{+V} 还原为 IRP 是吸能反应, 估算 P^{+V} 还原为 P^{+III} 所需的能量约为 1100 kcal/mol, 虽然这一反应几乎无法自然发生^[92], 但可以通过加热等途径将 P^{+III} 分解成 P^{+I} 和 P^{+III} (图 3 方程④⑦⑧)。

3.2.2 IRP 生物氧化还原反应 自然界中约 1% 的微生物具有利用 IRP (作为其单一的磷源) 并氧化成 P^{+V} 的能力, 因在磷饥饿条件下会诱发相应的基因表达^[93]。目前, 已知 P^{+III} 的生物氧化途径包括合成代谢亚磷酸盐氧化 (anabolic phosphite oxidation, APO) 途径和异化亚磷酸盐氧化 (dissimilatory phosphite oxidation, DPO) 途径^[94]。APO 途径的微生物可通过体内的酶^[95] (如 C-P 裂解酶、碱性磷酸酶、*ptxD* 基因编码的亚磷酸盐脱氢酶等) 将 P^{+III} 氧化为 P^{+V} , 并将 P^{+V} 作为细胞摄取的磷源; DPO 途径的微生物 (如硫酸盐还原菌株 FiPS-3、异化亚磷酸酯氧化型细菌) 可利用 P^{+III} 作为其生长和碳固定时的电子供体和能源。 P^{+I} 在氧化过程中受到 14 个基因序列编码 (*htx* ABCDEFGHIJKLMN) 调控^[96], *htxA* 基因编码的磷酸双加氧酶将 P^{+I} 氧化成 P^{+III} 。

IRP 的还原反应是一个复杂且涉及多个步骤的生物化学反应。Bains 等^[7] 提出, P^{+V} 还原为 P^{+III} 的过程可以分为两步, 第一步是在厌氧环境下, 由特定的微生物 (如磷酸盐还原菌) 将 P^{+V} 还原为 P^{+III} , 第二步是在温度较高、pH 较低的环境中通过另一种特定的微生物群体将 P^{+III} 还原为 P^{+III} 。尽管目前普遍认为 IRP 的还原过程中微生物起着关键作用, 但对 IRP 生物还原的机理还不清楚, 尚未见有关 IRP 还原的生物化学酶和代谢途径的报道。

3.3 IRP 的生物有效性

传统观点认为生物只利用稳定的 P^{+V} 满足其细胞的新陈代谢活动^[81,97], 而事实上, IRP 也可作为生物提供能量或电子供体参与其新陈代谢^[98]。在极端缺氧的早期地球环境中, IRP 作为主导磷形态被生物优先利用, 因此 IRP 也被认为是古代地球生命的助推器^[9,99], 即使在现代地球环境中仍活跃着大量异养细菌、蓝细菌、古生菌甚至某些浮游植物可以吸收利用 IRP^[100]。此外, IRP 可以对生物的细胞膜、膜活性和基因表达等产生抑制作用, 对部分生物具有较强的毒性效应^[101]。

3.3.1 IRP 对植物的影响 P^{+III} 可以作为一种缓释 P 肥为植物提供营养, 这主要归因于 P^{+III} 强移动性, 不易被土壤吸附固定, 并且可以缓慢氧化成 P^{+V} (大约需要 4 个月) 被植物吸收^[78]。此外, 与 P^{+V} 只能在植物木质部运输不同, P^{+III} 可在植株体内的木质部和韧皮部进行双渠道运输, 这加快了植物吸收速度, 也具有很好的促根、促花、促果作用^[102]。当前部分研究证实, P^{+III} 在提高陆生植物如草莓、黄瓜、马铃薯^[103] 等作物开花、产量、果实大小及可溶性物质含量等方面表现出显著的肥效。尽管 P^{+III} 在陆地植物上表现出色, 但关于 IRP 对水生植物影响的研究却鲜有报道, 王莹莹研究发现 P^{+III} 会对水生植物的生长产生胁迫作用^[104], 抑制其叶片与根系的伸长。实质上水生和陆生植物本身不能代谢 P^{+III} , 在 P^{+III} 胁迫下会表现出初生根生长受阻, 幼叶叶片变黄, 老叶花青素的斑片状积累等现象。这可能是由于 IRP 胁迫下导致水生植物受到磷代谢干扰、光合作用抑制、酶活性抑制以及氧化应激等多方面共同影响, 未来仍需要进一步的研究和探索。

3.3.2 IRP 对藻类的影响 IRP 对藻类的影响与藻种和环境条件有关。Van Mooy^[53] 发现寡营养水体优势藻种固氮蓝藻束毛藻可利用 P^{+III} 作为磷源并参与其固氮活动。国内学者^[6,29,83] 研究表明, IRP 能够刺激部分微囊藻、海藻 (如赤潮异弯藻 (*Heterosigma akashiwo*)、中肋骨条藻 (*Skeletonema costatum*) 和伪矮海链藻 (*Thalas-*

siosira pseudonana)等)细胞转运蛋白基因表达并促进对 P^{+V} 的吸收,进而加速藻类的生长,因而可以维持甚至加剧水体富营养化进程。然而,也有部分研究发现 IRP 不能作为藻类的磷源,且表现出强毒性效应。例如, Han 等前期研究证实较高浓度的 P^{+III} (0.01~0.7 mg/L)会诱导富营养优势藻种如铜绿微囊藻 (*Microcystis aeruginosa*)、蛋白核小球藻 (*Chlorella pyrenoidesa*) 和小环藻 (*Cyclotella* sp.) 在形态结构和光合生理方面发生显著变化,对其生长产生明显胁迫并加速其衰亡过程^[105]。目前 IRP 毒性机理研究多认为, IRP 可以通过干扰藻细胞对 P^{+V} 的转运吸收、调控生物体内细胞色素氧化酶和过氧化氢酶等酶的活性,进而对藻类生长繁殖产生胁迫。

3.3.3 IRP 对动物的影响 大部分 IRP 在适量的情况下不会对动物产生直接的毒害作用,然而有研究表明 P^{+III} 和 P^{+III} 等 IRP 具有较强的毒性,会通过抑制细胞色素 C 氧化酶、干扰线粒体形态、诱导体内活性氧 (ROS) 含量升高等途径使生物机体中毒^[21,69]。尽管目前关于 IRP 对水生动物的具体影响尚未有报道,但考虑到 IRP 在水环境中广泛存在,未来研究可以重点关注 IRP 对底栖动物和浮游动物的影响,这将有助于揭示 IRP 在水生生态系统中的潜在风险,并为保障水生生物的安全提供重要的科学依据。

3.3.4 IRP 对微生物的影响 据微生物学领域和生命起源的最新研究表明, IRP 是益生元合成含磷化合物 (第一生物的前体) 的来源^[54]。国内外学者从水体沉积物中发现并分离出多种能够利用 IRP 的微生物。Schink 和 Friedrich 从水体沉积物中分离出来一株硫酸盐还原菌 (*Desulfotignum phosphitoxidans*), 该菌能够以 P^{+III} 为唯一电子供体^[106]。曹瑞香从太湖沉积物中筛选出能以 P^{+III} 为唯一磷源的微生物,间接证明 P^{+III} 在太湖底泥中的存在^[107]。本课题组也在抚仙湖、星云湖等湖泊沉积物中分离并鉴定得到几株以 P^{+III} 为磷源的微生物,如绿脓杆菌 (*Pseudomonas* sp.)、德维希肠杆菌 (*Enterobacter ludwigi*)、芽孢杆菌 (*Bacillus* sp.)。

4 总结与展望

磷循环是整个生物圈物质能量循环的重要基础。尽管水体中 IRP 浓度较低,但越来越多的研究表明 IRP 主导的磷氧化还原循环过程可加快沉积物埋藏磷的再生进而驱动磷在固-液-气多相介质间的迁移转化过程,并且直接参与水环境中的微生物或藻类的生物利用和合成等过程,在维持水生态系统磷素的生物地球化学循环方面具有不可替代的作用,因此具有重要的生态学意义。除此之外,水环境中 IRP 主导的磷循环与气候变化存在复杂相互作用,尤其是 P^{+III} 作为一种潜在的温室气体,与甲烷以及一氧化氮等温室气体竞争消耗自由基,直接影响温室气体在大气中的化学清除速率,引发间接温室效应 (即耦合效应)。这表明 IRP 参与的磷氧化还原循环不仅调控全球生态系统中的磷循环,而且会对全球气候变化产生深远影响。目前国内外已针对水环境中 IRP 赋存形态、组成和分布特征、迁移转化过程以及生物可利用性和产生机制等方面进行初步探索,然而针对水环境中 IRP 的具体来源和源汇通量变化规律、多介质以及跨界面输移过程与影响因素,潜在的生态环境效应以及管控策略等方面仍然不甚清楚,亟需深入研究。综合现有的相关研究进展和发展态势,未来水环境 IRP 研究领域应聚焦于以下几个方面:

1) 加强对新型 IRP 检测方法的开发与应用:首先要重点突破传统分析的局限性,发展新型原位、高灵敏度、高分辨率和稳定的 IRP 形态分离和检测方法。实现对 IRP 各形态浓度的精确表征,从而深化对水环境中 IRP 分布、迁移转化和生态环境效应的研究深度。其次,可基于稳定同位素示踪法原理,通过给特定的 IRP 形态标记的同位素,量化分析 IRP 来源和转化途径,从而更深入地理解磷的生物地球化学循环以及生态系统之间的复杂关系。

2) 重点关注全球变化大背景下的磷循环模式和效应:当前人类活动加剧和全球气候变暖双重作用叠加正导致富营养化和水体持续厌氧等水生态环境问题,这也势必会促进湖泊中的 IRP 大量产生和蓄积,进而将显著影响水环境中磷形态转化和循环模式,因此 IRP 在湖泊磷循环中的作用及其对生态系统的影响将愈发显著。未来研究需要重点关注全球变化背景下水环境磷循环模式的响应特征,尤其是 IRP 主导的磷的氧化还原循环过程及其在全球环境中磷循环中的贡献。还需进一步深入探讨不同形态的磷对藻类生长的影响,以明确 IRP 在水体富营养化中的作用。此外, IRP 也会对碳、氮元素的生物地球化学循环过程有重要影响,但相关研究比较匮乏,未来同样需要加强全球变化下 IRP 与碳、氮循环之间的相互作用、反馈机制及生态系统影响等研究。

3)完善水生态环境风险评价体系并制定 IRP 管控策略:水环境中 IRP 广泛存在并表现出高活性,但传统的水质生态评价体系并未将 IRP 形态纳入考虑范围,IRP 对生态系统的潜在风险不容忽视。未来需要重点关注 IRP 以及其与其他环境污染物的单一/复合污染效应对水生生态系统的长期影响,包括其对水生生物种群结构、生物多样性和生态系统服务功能的潜在影响。因此需要加强对热点水环境,如工农业废水、污水处理厂以及黑臭厌氧水体中 IRP 产生和排放过程的监管并研发不同修复措施降低 IRP 的生态风险。

5 参考文献

- [1] Kuang B, Xiao R, Hu YP *et al.* Metagenomics reveals biogeochemical processes carried out by sediment microbial communities in a shallow eutrophic freshwater lake. *Frontiers in Microbiology*, 2023, **13**: 1112669. DOI: 10.3389/fmicb.2022.1112669.
- [2] Zheng L, Ren ML, Xie E *et al.* Roles of phosphorus sources in microbial community assembly for the removal of organic matters and ammonia in activated sludge. *Frontiers in Microbiology*, 2019, **10**: 1023. DOI: 10.3389/fmicb.2019.01023.
- [3] Hanrahan G, Salmassi TM, Khachikian CS *et al.* Reduced inorganic phosphorus in the natural environment: Significance, speciation and determination. *Talanta*, 2005, **66**(2): 435-444. DOI: 10.1016/j.talanta.2004.10.004.
- [4] Wang HJ. The non-negligible phosphorus form—reduced phosphorus in water. *Sustainable Development*, 2011, **1**(2): 59-64. DOI: 10.12677/sd.2011.12010.
- [5] Gassmann G, Glindemann D. Phosphane (PH₃) in the biosphere. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1993, **32**(5): 761-763. DOI: 10.1002/anie.199307611.
- [6] Fu WY, Zhang XH. Global phosphorus dynamics in terms of phosphine. *NPJ Climate and Atmospheric Science*, 2020, **3**: 51. DOI: 10.1038/s41612-020-00154-7.
- [7] Bains W, Petkowski JJ, Sousa-Silva C *et al.* New environmental model for thermodynamic ecology of biological phosphine production. *Science of the Total Environment*, 2019, **658**: 521-536. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.12.086.
- [8] Han C, Geng JJ, Zhang J *et al.* Phosphine migration at the water-air interface in Lake Taihu, China. *Chemosphere*, 2011, **82**(6): 935-939. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2010.09.067.
- [9] Pasek MA, Sampson JM, Atlas Z. Redox chemistry in the phosphorus biogeochemical cycle. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2014, **111**(43): 15468-15473. DOI: 10.1073/pnas.1408134111.
- [10] Rhodehamel EJ, Pierson MD, Leifer AM. Hypophosphite: A review. *Journal of Food Protection*, 1990, **53**(6): 513-518. DOI: 10.4315/0362-028x-53.6.513.
- [11] Kehler A, Haygarth P, Tamburini F *et al.* Cycling of reduced phosphorus compounds in soil and potential impacts of climate change. *European Journal of Soil Science*, 2021, **72**(6): 2517-2537. DOI: 10.1111/ejss.13121.
- [12] 韩超. 太湖代表性低价磷的分布特征及光氧化过程研究[学位论文]. 南京: 南京大学, 2013.
- [13] Qiu HM, Geng JJ, Ren HQ *et al.* Phosphite flux at the sediment-water interface in northern Lake Taihu. *Science of the Total Environment*, 2016, **543**(Pt A): 67-74. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2015.10.136.
- [14] Liu W, Zhang YL, Yu MQ *et al.* Role of phosphite in the environmental phosphorus cycle. *Science of the Total Environment*, 2023, **881**: 163463. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2023.163463.
- [15] Fang HW, Chen MH, Chen ZH *et al.* Effects of sediment particle morphology on adsorption of phosphorus elements. *International Journal of Sediment Research*, 2013, **28**(2): 246-253. DOI: 10.1016/s1001-6279(13)60035-9.
- [16] Glindemann D, Edwards M, Schrems O. Phosphine and methylphosphine production by simulated lightning—A study for the volatile phosphorus cycle and cloud formation in the earth atmosphere. *Atmospheric Environment*, 2004, **38**(39): 6867-6874. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2004.09.002.
- [17] Liang S, Zheng WX, Zhu LY *et al.* One-step treatment of phosphite-laden wastewater: A single electrochemical reactor integrating superoxide radical-induced oxidation and electrocoagulation. *Environmental Science & Technology*, 2019, **53**(9): 5328-5336. DOI: 10.1021/acs.est.9b00841.
- [18] Gassmann G. Phosphine in the fluvial and marine hydrosphere. *Marine Chemistry*, 1994, **45**(3): 197-205. DOI: 10.1016/0304-4203(94)90003-5.
- [19] Zhu RB, Kong DM, Sun LG *et al.* The first determination of atmospheric phosphine in Antarctica. *Chinese Science Bulletin*, 2007, **52**(1): 131-135. DOI: 10.1007/s11434-007-0010-x.
- [20] Pech H, Vazquez MG, Van Buren J *et al.* Elucidating the redox cycle of environmental phosphorus using ion chromatography. *Journal of Chromatographic Science*, 2011, **49**(8): 573-581. DOI: 10.1093/chrscl/49.8.573.
- [21] Liu SG, Li T, Ning P *et al.* Research progress of the release, distribution and transformation of phosphine in environment. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2019, **38**(2): 1085-1096. DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2018-2042. [刘树根, 李婷, 宁平等. 环境中磷化氢的产生、分布及转化研究进展. 化工进展, 2019, **38**(2): 1085-1096.]

- [22] Nader W, Zahm A, Jaschik J. Phosphonic acid in plant-based food and feed products—Where does it come from? *Food Control*, 2023, **150**: 109701. DOI: 10.1016/j.foodcont.2023.109701.
- [23] Rott E, Steinmetz H, Metzger JW. Organophosphonates: A review on environmental relevance, biodegradability and removal in wastewater treatment plants. *Science of the Total Environment*, 2018, **615**: 1176-1191. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.09.223.
- [24] Tsubota G. Phosphate reduction in the paddy field I. *Soil Science and Plant Nutrition*, 1959, **5**(1): 10-15. DOI: 10.1080/00380768.1959.10430888.
- [25] Roels J, Verstraete W. Occurrence and origin of phosphine in landfill gas. *Science of the Total Environment*, 2004, **327**(1/2/3): 185-196. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2003.11.016.
- [26] Cao JP, Zhang CS, Zhao LM *et al.* Relationships of inorganic phosphorus sources and enzymes activities to phosphine production from anaerobic activated sludge. *China Water & Wastewater*, 2017, **33**(1): 110-113. DOI: 10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2017.01.025. [曹建平, 张朝升, 赵丽敏等. 无机磷源及酶活性与厌氧污泥产磷化氢的关系. 中国给水排水, 2017, **33**(1): 110-113.]
- [27] 郑虹雨. 铁碳微电解强化厌氧生物除磷的过程及机理[学位论文]. 昆明: 昆明理工大学, 2022.
- [28] Jenkins RO, Morris TA, Craig PJ *et al.* Phosphine generation by mixed- and monoseptic-cultures of anaerobic bacteria. *Science of the Total Environment*, 2000, **250**(1/2/3): 73-81. DOI: 10.1016/S0048-9697(00)00368-5.
- [29] 冯志华. 海洋沉积物中磷化氢的分布、释放与转化研究[学位论文]. 青岛: 中国科学院海洋研究所, 2008.
- [30] Nishida N, Kimata M, Arakawa Y. Native zinc, copper, and brass in the red-clouded anorthite megacryst as probes of the arc-magmatic process. *Naturwissenschaften*, 1994, **81**(11): 498-502. DOI: 10.1007/BF01132681.
- [31] Barco RA, Patil DG, Xu WH *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. DOI: 10.1016/j.talanta.2006.02.060.
- [32] Zhang R, Geng JJ, Qian H *et al.* Novel determination methods of phosphine with trace content. *Chemical Industry Times*, 2008, **22**(6): 58-61. [张蕤, 耿金菊, 钱卉等. 痕量磷化氢检测方法进展. 化工时刊, 2008, **22**(6): 58-61.]
- [33] Qiu HM, Geng JJ, Han C *et al.* Determination of phosphite, phosphate, glyphosate and aminomethylphosphonic acid by two-dimensional ion chromatography system coupled with capillary ion chromatography. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2013, **41**(12): 1910-1914. DOI: 10.1016/S1872-2040(13)60700-8.
- [34] Roos GHP, Loane C, Dell B *et al.* Facile high performance ion chromatographic analysis of phosphite and phosphate in plant samples. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 1999, **30**(17/18): 2323-2329. DOI: 10.1080/00103629909370376.
- [35] Pasek M, Block K. Lightning-induced reduction of phosphorus oxidation state. *Nature Geoscience*, 2009, **2**: 553-556. DOI: 10.1038/ngeo580.
- [36] Han C, Williams PN, Ren JH *et al.* In situ sampling and speciation method for measuring dissolved phosphite at ultratrace concentrations in the natural environment. *Water Research*, 2018, **137**: 281-289. DOI: 10.1016/j.watres.2018.03.031.
- [37] Zheng N, Zhou JH, Chen HX *et al.* Study on a new method for determination of hypophosphorous acid. *Inorganic Chemicals Industry*, 2021, **53**(10): 114-118. DOI: 10.19964/j.issn.1006-4990.2021-0007. [郑娜, 周骏宏, 陈杭馨等. 次亚磷酸含量测定新方法的研究. 无机盐工业, 2021, **53**(10): 114-118.]
- [38] Smillie RH, Grant B, Cribbes RL. Determination of phosphate and phosphite in plant material by gas chromatography-mass spectrometry and ion chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1988, **455**: 253-261. DOI: 10.1016/S0021-9673(01)82123-3.
- [39] Morton SC, Glindemann D, Wang XR *et al.* Analysis of reduced phosphorus in samples of environmental interest. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**(12): 4369-4376. DOI: 10.1021/es0401038.
- [40] Wang H, Song SH, Zhang JY *et al.* Research advance in soil phosphorus fractionations and their characterization by chemical sequential methods and ^{31}P -NMR techniques. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizer*, 2017, **23**(2): 512-523. DOI: 10.11674/zwyl.16066. [汪洪, 宋书会, 张金尧等. 土壤磷形态组分分级及 ^{31}P -NMR 技术应用研究进展. 植物营养与肥料学报, 2017, **23**(2): 512-523.]
- [41] Oliveira EM, Rogero M, Ferreira EC *et al.* Simultaneous determination of phosphite and phosphate in fertilizers by Raman spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2021, **246**: 119025. DOI: 10.1016/j.saa.2020.119025.
- [42] 王紫艳. UiO 系列 MOFs 构建无机酸根离子电化学传感器的研究[学位论文]. 福州: 福建师范大学, 2019.
- [43] Liu JA, Cao HF, Zhuang YH *et al.* Phosphine in the urban air of Beijing and its possible sources. *Water Air and Soil Pollution*, 1999, **116**(3): 597-604. DOI: 10.1023/A: 1005120814668.
- [44] 李建兵. 中国沿海部分区域磷化氢的生物地球化学研究[学位论文]. 青岛: 中国海洋大学, 2009.
- [45] 母清林. 磷化氢在胶州湾沉积物中的分布特征及其转化与释放[学位论文]. 青岛: 中国科学院海洋研究所, 2005.
- [46] Glindemann D, Stottmeister U, Bergmann A. Free phosphine from the anaerobic biosphere. *Environmental Science and Pollution Research*, 1996, **3**(1): 17-19. DOI: 10.1007/BF02986806.
- [47] Hong YN, Geng JJ, Qiao S *et al.* Distribution of phosphine in the offshore area of the Southwest Yellow Sea, East Asia. *Marine Chemistry*, 2010, **118**(1/2): 67-74. DOI: 10.1016/j.marchem.2009.10.005.
- [48] Glindemann D, Edwards M, Kusch P. Phosphine gas in the upper troposphere. *Atmospheric Environment*, 2003, **37**(18): 2429-2433. DOI: 10.1016/S1352-2310(03)00202-4.

- [49] Song XX, Morrison RJ, Feng ZH *et al.* Matrix-bound phosphine in sediments from Lake Illawarra, New South Wales, Australia. *Marine Pollution Bulletin*, 2011, **62**(8): 1744-1750. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2011.05.025.
- [50] Han C, Geng JJ, Ren HQ *et al.* Phosphite in sedimentary interstitial water of Lake Taihu, a large eutrophic shallow lake in China. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(11): 5679-5685. DOI: 10.1021/es305297y.
- [51] Han C, Geng JJ, Xie XC *et al.* Determination of phosphite in a eutrophic freshwater lake by suppressed conductivity ion chromatography. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46**(19): 10667-10674. DOI: 10.1021/es300771a.
- [52] Tapia-Torres Y, Rodríguez-Torres MD, Elser JJ *et al.* How to live with phosphorus scarcity in soil and sediment: Lessons from bacteria. *Applied and Environmental Microbiology*, 2016, **82**(15): 4652-4662. DOI: 10.1128/AEM.00160-16.
- [53] Van Mooy BAS, Krupke A, Dyhrman ST *et al.* Phosphorus cycling. Major role of planktonic phosphate reduction in the marine phosphorus redox cycle. *Science*, 2015, **348**(6236): 783-785. DOI: 10.1126/science.aaa8181.
- [54] Karl DM. Microbially mediated transformations of phosphorus in the sea: New views of an old cycle. *Annual Review of Marine Science*, 2014, **6**: 279-337. DOI: 10.1146/annurev-marine-010213-135046.
- [55] Zhu RB, Glindemann D, Kong DM *et al.* Phosphine in the marine atmosphere along a hemispheric course from China to Antarctica. *Atmospheric Environment*, 2007, **41**(7): 1567-1573. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2006.10.035.
- [56] Yu ZM, Song XX. Matrix-bound phosphine: A new form of phosphorus found in sediment of Jiaozhou Bay. *Chinese Science Bulletin*, 2003, **48**(1): 31-35. DOI: 10.1007/BF03183329.
- [57] Feng ZH, Song XX, Yu ZM. Distribution characteristics of matrix-bound phosphine along the coast of China and possible environmental controls. *Chemosphere*, 2008, **73**(4): 519-525. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2008.06.018.
- [58] Li JB, Zhang GL, Zhang J *et al.* Matrix bound phosphine in sediments of the Yellow Sea and its coastal areas. *Continental Shelf Research*, 2010, **30**(7): 743-751. DOI: 10.1016/j.csr.2010.01.008.
- [59] Han C, Geng JJ, Hong YN *et al.* Free atmospheric phosphine concentrations and fluxes in different wetland ecosystems, China. *Environmental Pollution*, 2011, **159**(2): 630-635. DOI: 10.1016/j.envpol.2010.09.030.
- [60] Niu XJ, Wei AS, Li YD *et al.* Phosphine in paddy fields and the effects of environmental factors. *Chemosphere*, 2013, **93**(9): 1942-1947. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2013.06.078.
- [61] Niu XJ, Wang JF, Wu H *et al.* Matrix-bound phosphine in the paddy soils of South China and its relationship to environmental factors and bacterial composition. *Journal of Soils and Sediments*, 2016, **16**(2): 592-604. DOI: 10.1007/s11368-015-1258-4.
- [62] Niu XJ, Geng JJ, Wang XR. Temporal and spatial distributions of phosphine in Taihu Lake. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2004, **24**(2): 255-259. DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2004.02.014. [牛晓君, 耿金菊, 王晓蓉. 太湖水域 PH_3 的时空变化特征. 环境科学学报, 2004, **24**(2): 255-259.]
- [63] Devai I, Delaune RD. Evidence for phosphine production and emission from Louisiana and Florida marsh soils. *Organic Geochemistry*, 1995, **23**(3): 277-279. DOI: 10.1016/0146-6380(95)00021-6.
- [64] 樊仪旻. 厌氧消化微生物产磷化氢的机理研究[学位论文]. 广州: 华南理工大学, 2023.
- [65] 邱慧敏. 亚磷酸盐在北太湖沉积物-水界面的迁移及其光转化特征研究[学位论文]. 南京: 南京大学, 2016.
- [66] Feng ZH, Song XX, Yu ZM. 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. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2008.05.017.
- [67] He K, Huang KH, Ye LM *et al.* Enhanced oxidation and recovery of phosphorous from hypophosphite wastewater: Key role of heterogeneous E-Fenton system with MOFs derived hierarchical Mn-Fe@PC modified cathode. *Surfaces and Interfaces*, 2023, **39**: 102957. DOI: 10.1016/j.surfin.2023.102957.
- [68] Liu ZP, Jia SF, Wang BJ *et al.* Differences in phosphine contents of various environment samples and the effecting factors. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2004, **24**(5): 852-857. [刘志培, 贾省芬, 王保军等. 环境中磷化氢的含量差异及其影响因素. 环境科学学报, 2004, **24**(5): 852-857.]
- [69] 李婷. 气相除磷系统微生物群落结构及作用机理[学位论文]. 沈阳: 沈阳建筑大学, 2020.
- [70] Han C, Geng JJ, Zhang J *et al.* Diurnal variation of phosphine concentration and flux in Meiliang Bay, Lake Taihu. *Environmental Chemistry*, 2010, **29**(3): 347-351. [韩超, 耿金菊, 张娟等. 太湖梅梁湾磷化氢气体浓度和通量日变化. 环境化学, 2010, **29**(3): 347-351.]
- [71] Geng JJ, Jin XC, Wang Q *et al.* Matrix bound phosphine formation and depletion in eutrophic lake sediment fermentation-simulation of different environmental factors. *Anaerobe*, 2005, **11**(5): 273-279. DOI: 10.1016/j.anaerobe.2005.04.003.
- [72] Zhu RB, Ma DW, Ding W *et al.* Occurrence of matrix-bound phosphine in polar omithogenic tundra ecosystems: Effects of alkaline phosphatase activity and environmental variables. *Science of the Total Environment*, 2011, **409**(19): 3789-3800. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2011.06.034.
- [73] Feng ZH, Fang T, Li Y *et al.* Emission of phosphine in intertidal zone for aquaculture along the northern Jiangsu coast and its influencing factors. *Acta Ecologica Sinica*, 2014, **34**(15): 4167-4174. DOI: 10.5846/stxb201301060039. [冯志华, 方涛, 李玉等. 苏北沿海滩涂养殖湿地磷化氢的释放及其影响因素. 生态学报, 2014, **34**(15): 4167-4174.]

- [74] Wang Q, Geng JJ, Jin HM *et al.* Temporal and spatial distributions of microbes and phosphine in Lake Taihu sediments. *China Environmental Science*, 2006, **26**(3): 350-354. DOI: 10.1016/S0379-4172(06)60102-9. [王强, 耿金菊, 金红梅等. 太湖沉积物中微生物和磷化氢的时空分布及关系. 中国环境科学, 2006, **26**(3): 350-354.]
- [75] Glindemann D, Bergmann A, Stottmeister U *et al.* Phosphine in the lower terrestrial troposphere. *Naturwissenschaften*, 1996, **83**(3): 131-133. DOI: 10.1007/BF01142179.
- [76] 秦媛媛. 主要环境因子对海水中磷化氢转化的影响研究[学位论文]. 青岛: 中国科学院海洋研究所, 2010.
- [77] Guan W, Sun GG, Yin L *et al.* $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{g-C}_3\text{N}_4$ visible light photocatalytic performance on hypophosphite oxidation: Effect of annealing temperature. *Frontiers in Chemistry*, 2018, **6**: 37. DOI: 10.3389/fchem.2018.00037.
- [78] McDonald AE, Grant BR, Plaxton WC. Phosphite(phosphorous acid): Its relevance in the environment and agriculture and influence on plant phosphate starvation response. *Journal of Plant Nutrition*, 2001, **24**(10): 1505-1519. DOI: 10.1081/pln-100106017.
- [79] Glindemann D, de Graaf RM, Schwartz AW. Chemical reduction of phosphate on the primitive earth. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, 1999, **29**(6): 555-561. DOI: 10.1023/A: 1006622900660.
- [80] de Boer JLM, Kohlmeier U, Breugem PM *et al.* Determination of total dissolved phosphorus in water samples by axial inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 1998, **360**(1): 132-136. DOI: 10.1007/s002160050660.
- [81] Benitez-Nelson C. Ocean chemistry. The missing link in oceanic phosphorus cycling? *Science*, 2015, **348**(6236): 759-760. DOI: 10.1126/science.aab2801.
- [82] 李毓佳. 深水水库内源磷化氢释放迁移及环境效应研究[学位论文]. 北京: 中国地质大学(北京), 2017.
- [83] 盛鸿. 大气 CO_2 浓度升高下蓝藻对湖泊中磷化氢的生理生化响应研究[学位论文]. 广州: 华南理工大学, 2020.
- [84] Wang XR, Ding LL, Niu XJ *et al.* Roles of phosphine in the biogeochemical cycling of phosphorus in lake. *Environmental Chemistry*, 2003, **22**(5): 485-489. DOI: 10.3321/j.issn:0254-6108.2003.05.014. [王晓蓉, 丁丽丽, 牛晓君等. 磷化氢在湖泊磷生物地球化学循环中的作用. 环境化学, 2003, **22**(5): 485-489.]
- [85] Morton SC, Glindemann D, Edwards MA. Phosphates, phosphites, and phosphides in environmental samples. *Environmental Science & Technology*, 2003, **37**(6): 1169-1174. DOI: 10.1021/es020738b.
- [86] Liu DP, Wang AJ, Liu CG *et al.* $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Al}_2\text{O}_3$ hydrodesulfurization catalysts prepared by separating the nickel compound and hypophosphite. *Catalysis Today*, 2017, **292**: 133-142. DOI: 10.1016/j.cattod.2016.09.019.
- [87] Jiang N, Shi SJ, Cui YY *et al.* Effect of phosphorization temperature on the structure and hydrogen evolution reaction performance of nickel cobalt phosphide electrocatalysts. *Catalysis Communications*, 2022, **171**: 106507. DOI: 10.1016/j.catcom.2022.106507.
- [88] Sheng Q, Li X, Prins R *et al.* Understanding the reduction of transition-metal phosphates to transition-metal phosphides by combining temperature-programmed reduction and infrared spectroscopy. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, **60**(20): 11180-11183. DOI: 10.1002/anie.202100767.
- [89] Qiu HM, Geng JJ, Han C *et al.* Photooxidation process and its influencing factors of phosphite in nitrate solution. *China Environmental Science*, 2016, **36**(5): 1442-1448. DOI: 0.3969/j.issn. 1000-6923. [邱慧敏, 耿金菊, 韩超等. 亚磷酸盐在硝酸根溶液中的光氧化过程及影响因素. 中国环境科学, 2016, **36**(5): 1442-1448.]
- [90] Pasek MA, Dworkin JP, Lauretta DS. A radical pathway for organic phosphorylation during schreibersite corrosion with implications for the origin of life. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, **71**(7): 1721-1736. DOI: 10.1016/j.gca.2006.12.018.
- [91] Roels J, Verstraete W. Biological formation of volatile phosphorus compounds. *Bioresource Technology*, 2001, **79**(3): 243-250. DOI: 10.1016/S0960-8524(01)00032-3.
- [92] 刘云龙. 零价铁耦合生物磷酸盐还原除磷及微生物种群结构研究[学位论文]. 沈阳: 沈阳建筑大学, 2023.
- [93] Wojciechowski K, Malecki A. Mechanism and kinetics of hypophosphite oxidation by permanganate ion. *International Journal of Chemical Kinetics*, 1999, **31**(10): 737-743. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4601(1999)31: 10737: AID-JCK7>3.0.CO;2-I.
- [94] Figueroa IA, Coates JD. Microbial phosphite oxidation and its potential role in the global phosphorus and carbon cycles. *Advances in Applied Microbiology*, 2017, **98**: 93-117. DOI: 10.1016/bs.aambs.2016.09.004.
- [95] Costas AM, White AK, Metcalf WW. Purification and characterization of a novel phosphorus-oxidizing enzyme from *Pseudomonas stutzeri* WM88. *Journal of Biological Chemistry*, 2001, **276**(20): 17429-17436. DOI: 10.1074/jbc.M011764200.
- [96] White AK, Metcalf WW. Two C-P lyase operons in *Pseudomonas stutzeri* and their roles in the oxidation of phosphonates, phosphite, and hypophosphite. *Journal of Bacteriology*, 2004, **186**(14): 4730-4739. DOI: 10.1128/JB.186.14.4730-4739.2004.
- [97] Wang SL, Li JS, Zhang B *et al.* Trophic state assessment of global inland waters using a MODIS-derived Forel-Ule index. *Remote Sensing of Environment*, 2018, **217**: 444-460. DOI: 10.1016/j.rse.2018.08.026.
- [98] Pasek M. A role for phosphorus redox in emerging and modern biochemistry. *Current Opinion in Chemical Biology*, 2019, **49**: 53-58. DOI: 10.1016/j.cbpa.2018.09.018.
- [99] Poehlein A, Daniel R, Schink B *et al.* Life based on phosphite: A genome-guided analysis of *Desulfotignum phosphitoxidans*. *BMC Genomics*, 2013, **14**(1): 753. DOI: 10.1186/1471-2164-14-753.
- [100] White AK, Metcalf WW. Microbial metabolism of reduced phosphorus compounds. *Annual Review of Microbiology*, 2007, **61**: 379-400.

DOI: 10.1146/annurev.micro.61.080706.093357.

- [101] Cao Y, Song Y, Suan GY *et al.* Review of toxicology on phosphine. *Journal of Zhengzhou Institute of Technology*, 2002, (2): 84-89. [曹阳, 宋翼, 孙冠英等. 磷化氢毒理学研究综述. 郑州工程学院学报, 2002, (2): 84-89.]
- [102] Li BY, Gao MJ, Gao CY *et al.* Research advances in application and mechanism of phosphites in agriculture. *Journal of Nanjing Agricultural University*, 2017, 40(6): 949-956. DOI: 10.7685/jnau.201704002. [李宝玉, 高明杰, 高春雨等. 亚磷酸盐在农业上的应用及机制研究进展. 南京农业大学学报, 2017, 40(6): 949-956.]
- [103] Constán-Aguilar C, Sánchez-Rodríguez E, Rubio-Wilhelmi MM *et al.* Physiological and nutritional evaluation of the application of phosphite as a phosphorus source in cucumber plants. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2014, 45(2): 204-222. DOI: 10.1080/00103624.2013.854374.
- [104] 王宝莹. 典型水生生物对低价磷的适应特征研究[学位论文]. 西安: 西安工业大学, 2021.
- [105] Han C, Ren JH, Wang BY *et al.* Ignored effects of phosphite(P^{+III}) on the growth responses of three typical algae species. *Environmental Pollution*, 2022, 294: 118672. DOI: 10.1016/j.envpol.2021.118672.
- [106] Schink B, Friedrich M. Phosphite oxidation by sulphate reduction. *Nature*, 2000, 406: 37. DOI: 10.1038/35017644.
- [107] 曹瑞香. 太湖底泥中利用低价磷酸盐的微生物筛选和鉴定[学位论文]. 南京: 南京大学, 2011.

《中亚国家大湖流域水土环境与风险评估》出版

地处欧亚内陆腹地的中亚,气候极度干燥,荒漠广袤,蒸发量远远大于降水量,地表严重缺水。而面积巨大、能够积水的湖泊和湖盆成为该区人类生存和发展的生命源。从地缘政治来看,中亚五个斯坦国——

乌兹别克斯坦、吉尔吉斯斯坦、土库曼斯坦、塔吉克斯坦及哈萨克斯坦没有一个出海口,但分享着咸海、伊塞克湖、巴尔喀什湖三大湖泊水域的入湖口和出湖口。然而,三大湖泊流域荒漠和裸地遍布,湖泊水位变化迅捷、生态环境脆弱和敏感。从与我国的战略地位来看,中亚国家和我国西北新疆地区相邻,在气候和生态资源环境等方面有很大的相关度,无论是古代的陆上丝绸之路还是现代的“一带一路”倡议,该区都是社会经济带的核心区。三大流域的湖泊衰变、水量水质的增减和优劣、流域水土环境的变化,已成为区域和国际上重要的关注点。

前人对咸海、伊塞克湖、巴尔喀什湖的湖泊和环境有大量的研究和论著。然而,纵观英文、俄文、德文和中文等语种文献,三大湖泊流域作为一个系统的研究,尚未见到有统一、综合的研究或报道。2024年由科学出版社出版的《中亚国家大湖流域水土环境与风险评估》(全书67.6万字,定价299元)一书弥补了这一缺憾。该书系中国科学院南京地理与湖泊研究所

吴敬禄率研究团队在中亚湖泊流域的多年研究成果,它集成了中亚三大湖泊流域的地貌、气候、植被、土壤、水文、地质、沉积、地球物理、地球化学等自然地理基础内容,宏观而又精致地对三大湖泊水体、底泥、钻孔以及流域的植被、土壤、元素、污染、年代等做出了科学测量和定量分析。在详尽的第一手数据基础上,对三大流域水土环境与风险作出了科学评估。该书的结构呈现树枝式布局,从宏观的中亚流域入手,让读者开卷即领略到三大湖泊的自然属性、历史发展以及现代发展面临的核心问题。再逐章进入到树枝树叶,引导读者明白三大湖泊流域的从自然本底到变化趋势、从元素到污染、从水文土质到生态风险的内涵,提供了精致而巧妙的实证。最后从中亚地域大空间视角,对咸海、伊塞克湖、巴尔喀什湖湖泊和流域的环境变化做出了时空差异和变化成因分析,获得大区域的认识和评估。这是一本具有领先同类世界水平科研价值的专著,又是具有引导读者旅游的科普佳作。

三大湖泊流域面积逾越百万平方公里。它覆盖着千里草原、万里湖泊,山峦纵横连绵起伏、雪域高原茫茫苍苍,风景绝佳、山河壮美。该书唯一不足的是缺少足够的实地景观照片,希望作者在接下来的三大湖泊流域分论问世时予以完善。

