



# Phosphorwasserstoff in der Umwelt und in Pflanzen



**Mirko Krautter und Bettina Landau**

**03. November 2010**

EXCELLENCE FOR SUSTAINABILITY

Das FiBL hat Standorte in der Schweiz, Deutschland und Österreich  
FiBL offices located in Switzerland, Germany and Austria  
FiBL est basé en Suisse, Allemagne et Autriche

**FiBL Schweiz / Suisse**  
Ackerstrasse, CH-5070 Frick  
Tel. +41 (0)62 865 72 72  
info.suisse@fibl.org, www.fibl.org

# Inhalt

1.	Einleitung / Problemstellung	3
1.1	Ziel der Literaturrecherche	3
2.	Vorgehen	3
3.	Resultate	4
3.1	Natürliches Vorkommen von PH3	4
3.2	PH3 im Boden	4
3.3	PH3 in Reisfeldern	5
3.4	PH3 im Tierdung	8
3.5	Umfragen bei Experten	9
4.	Zusammenfassung	10
5.	Literatur	10
6.	Anhänge	12
7.	Dank	14

# 1. Einleitung / Problemstellung

Es kommt immer wieder vor, dass Rückstände des Vorratsschutzmittels Phostoxin<sup>1</sup> als Phosphorwasserstoff (Phosphan oder PH<sub>3</sub>) in Bio-Lebensmitteln wie Getreide oder Linsen gefunden werden. Oft bewegen sich die gemessenen Werte aber Nahe an der Nachweisgrenze und nur selten kann die Ursache geklärt werden. Es wird generell davon ausgegangen, dass Rückstände von PH<sub>3</sub> in Bio-Lebensmitteln entweder durch unerlaubte Direktanwendungen in der Lagerhaltung begründet werden können, oder durch Kontaminationen aufgrund von Abdrift.

Es wurde aber bekannt, dass PH<sub>3</sub> auch auf natürliche Weise in der Umwelt und auch im Boden vorkommen kann. Dadurch wurden Vermutungen aufgestellt, dass Pflanzen natürlich entstandenes PH<sub>3</sub> aus dem Boden aufnehmen können und so auch solches natürlich entstandenes PH<sub>3</sub> aus der Natur als Rückstand in Lebensmitteln gefunden werden könnte. Bei im Jahr 2006 vom FiBL durchgeführten Untersuchungen wurde das natürliche Vorkommen von PH<sub>3</sub> in Reiskörnern, entsprechenden Bodenproben sowie in Weizenproben direkt ab Feld unterschiedlicher Herkünfte bei einer Nachweisgrenze von <0,1 µg/kg ausgeschlossen<sup>2</sup>

Jedoch wurden diese Ergebnisse noch unzureichend durch wissenschaftliche Kenntnisse belegt, bzw. widerlegt.

## 1.1 Ziel der Literaturrecherche

Das Ziel dieser Recherche ist es deshalb, den aktuellen Stand der Forschung zum natürlichen Vorkommen von PH<sub>3</sub> zu ermitteln. Dabei sollen folgende Punkte geklärt werden:

- Das Vorkommen und Verhalten von PH<sub>3</sub> in der Umwelt, insbesondere in Böden.
- Die Möglichkeit der Aufnahme von PH<sub>3</sub> durch Pflanzen aus der Umwelt.
- Möglichkeiten zur Quantifizierung von Rückständen durch natürlich vorkommendes PH<sub>3</sub> in Pflanzen.

## 2. Vorgehen

Gängige wissenschaftliche Datenbanken wurden nach entsprechender Literatur zu PH<sub>3</sub> in der Umwelt durchsucht und die Ergebnisse im Hinblick auf die Projektziele ausgewertet.

Ausserdem wurden Experten aus mehreren Fachgebieten via Email zu ihren Kenntnissen zu PH<sub>3</sub> in der Umwelt und ihrer Einschätzung der Möglichkeit der Aufnahme von PH<sub>3</sub> durch Pflanzen befragt.

---

<sup>1</sup> Lagerschutzmittel, als Aluminiumphosphid in Form von Pellets oder als Magnesiumphosphid in Form von Plates häufig zur Begasung von konventionellem Getreide im Lager eingesetzt wird. Durch die Feuchtigkeit wird vom Aluminiumphosphid bzw. Magnesiumphosphid Phosphan/Phosphorwasserstoff (PH<sub>3</sub>) freigesetzt.

*Im Englischen sind folgende Ausdrücke gebräuchlich: aluminium phosphine, magnesium phosphine, phosphine = PH<sub>3</sub>.*

<sup>2</sup> Wyss, G. (2006): *Qualitätssicherung bei Getreide – Rückstandsproblematik*. FiBL-Bericht.

## 3. Resultate

### 3.1 Natürliches Vorkommen von PH<sub>3</sub>

Seit Anfang des letzten Jahrhunderts wurde mehrmals von biogenem PH<sub>3</sub> in der Wissenschaft berichtet, die Ergebnisse wurden aber lange angezweifelt. Die Entwicklung neuer Analysemethoden ermöglichte jedoch den Nachweis der Entstehung und der Emission von PH<sub>3</sub> in Böden, in Sedimenten von Gewässern, in Reisfeldern, in Klärschlamm sowie in Rinder- und Schweinemist [1-3, 5-10, 14, 15, 19]. Es stellte sich heraus, dass PH<sub>3</sub> ein kleiner, aber wichtiger Teil des natürlichen Phosphorzyklus auf der Erde ist und die Atmosphäre einen wichtigen Transportweg darstellt, über den PH<sub>3</sub> als Spurengas über den ganzen Globus verteilt wird [4, 12]. Die biogene Produktion und Freisetzung von PH<sub>3</sub> wurde in Verbindung mit Aktivitäten anaerober Mikroorganismen, leicht zersetzbaren Phosphaten, organischem Material und der Korrosion von Metallen im Boden gebracht. Die zugrunde liegenden mikrobiellen und chemischen Produktionsprozesse konnten aber noch nicht vollständig geklärt werden [1-20].

Devai et al wiesen 1989 zum ersten Mal PH<sub>3</sub> in Gasen, welche von Klärschlamm und von Sedimenten flacher Gewässer freigesetzt werden, wissenschaftlich nach [1]. Eine Reihe weiterer Untersuchungen folgten. Glindemann et al fassten schliesslich 2005 in einem Rückblick alle bis dato veröffentlichten und unveröffentlichten Ergebnisse zu Messungen von PH<sub>3</sub> in der Umwelt zusammen [17]. Die Ergebnisse sind in Anhang 1 und 2 einzusehen.

### 3.2 PH<sub>3</sub> im Boden

Die ersten Nachweise über PH<sub>3</sub>-Produktion und PH<sub>3</sub>-Emissionen aus Böden konnten aus Analysen von Proben von Feuchtgebieten aus Louisiana (Salzmarsch) und aus Florida (Süßwassersumpf) erbracht werden. Beide Bodentypen produzierten PH<sub>3</sub>, wobei die Produktionsrate bei den Proben aus Florida höher war. Hier konnte die PH<sub>3</sub>-Produktion auch durch nachträgliche Zugabe von Phosphaten und leicht zersetzbarem organischen Material deutlich erhöht werden. Bei beiden Bodentypen konnten auch erstmals PH<sub>3</sub>-Emissionen in der Umgebungsatmosphäre gemessen werden [3].

Experimente zum Potential von Böden zur Freisetzung von PH<sub>3</sub> in die Atmosphäre sowie der Aufnahme von PH<sub>3</sub> aus der Atmosphäre wurden erstmals 1996 durchgeführt. Bei dieser Studie konnte in allen genommenen Bodenproben PH<sub>3</sub> gefunden werden. Die Versuche mit Bodenproben aus sieben verschiedenen Gegenden in Deutschland führten zu dem Ergebnis, dass Böden als wichtige Quelle und Senke von PH<sub>3</sub> in der Umwelt fungieren. Dabei besteht eine Verbindung zu diversen mikrobiellen Prozessen, die aber noch nicht vollständig geklärt sind: Die Entwicklung und Freisetzung von PH<sub>3</sub> in Böden konnte durch anaerobe Bedingungen und der Zugabe von Mist oder von Stoffen, welche durch Bodenorganismen während der Spaltung von Lignin, durch Absonderungen von Pflanzenwurzeln oder durch deren mikrobielle Zersetzung entstehen, stimuliert werden. (Tabellen 1 und 2) Bemerkenswert ist ausserdem, dass in Böden aus urbanen Gegenden höhere PH<sub>3</sub>-Konzentrationen gemessen wurden, als in Böden ländlicher Gegenden (Tabelle 1). Somit scheint das PH<sub>3</sub>-Vorkommen in Böden antropogen beeinflusst [8].

Soil	Matrix-bound phosphine (pg/kg)	Free phosphine evolved (pg/kg) after 5 h of incubation with various additives					
		No additive		Pyrogallol		Sodium sulphide	
		Aerobic	Anaerobic	Aerobic	Anaerobic	Aerobic	Anaerobic
Meadow (near Berlin)	840	4	0	27	129	0	0
Pine wood (near Berlin)	950	0	34	0	208	0	0
Rape field (near Zwickau)	2,480	19	3	16	0	30	20
Beech wood (near Eisenach)	1,060	0	10	0	195	0	140
Petrol station (Halle)	18,440	0	64	448	1,682	110	280
Maize field (near Leipzig)	17,050	5	20	300	723	1,088	9,536
Garden (Leipzig)	103,250	11	63	420	2,894	280	690

**Tabelle 1:** Entstehung von matrix-gebundenem und freiem PH<sub>3</sub> von verschiedenen Böden ohne und mit Zugabe verschiedener organischer Stoffe. *Quelle: Eismann 1997 [8]*

Additive	Aerobic conditions			Anaerobic conditions		
	2 h	5 h	24 h	2 h	5 h	24 h
No additive	2	9	17	0	20	6
Pyrogallol	296	300	210	507	723	200
Sodium sulphide	1,292	1,088	146	10,723	9,536	3,016
Sodium formate	7	19	34	68	61	43
Glucose	6	9	8	297	61	162
Manure	410	480	290	280	370	200

**Tabelle 2:** PH<sub>3</sub>-Entstehung (pg/kg) im Boden eines Maisfelds unter Zugabe verschiedener organischer Stoffe nach 2, 5 und 24 Stunden Inkubationszeit. *Quelle: Eismann 1997 [8]*

### 3.3 PH<sub>3</sub> in Reisfeldern

1999 führten Han et al Messungen von PH<sub>3</sub> in der Umgebungsluft und im Boden von Reisfeldern während der Vegetationszeit durch [10]. Die Messwerte unterlagen starken saisonalen und auch tageszeitlichen Schwankungen. Die netto PH<sub>3</sub>-Emissionen von den bepflanzt Reisfeldern wurden durch folgende Prozesse und Faktoren beeinflusst:

1. Der PH<sub>3</sub> Produktionsrate, welche durch folgende Faktoren beeinflusst wird:
  - a. Der anaeroben Fermentation von organischen, phosphorhaltigen Stoffen und
  - b. Der Bodentemperatur
2. Dem Einlagerungsprozess von PH<sub>3</sub> im Boden, bei dem PH<sub>3</sub> in die matrix-gebundene Form übergeht
3. Der PH<sub>3</sub>-Oxidierung durch
  - a. Mikrobielle Oxidation,

- b. Chemische Oxidation
  - c. Fotooxidation
4. Den Prozessen des Gastransports:
- a. Diffusion durch Bodenporen
  - b. Transport durch die Leitbündel der Reishalme

Über die Saison entstanden drei Spitzen der PH<sub>3</sub>-Emissionen; zum Ende der Bestockungsphase, in der Mitte der Trockenlegungsphase der Felder und zum Ende der Wachstumsphase. Das Wasser spielte dabei immer eine wichtige Rolle.

Diese saisonalen Schwankungen des PH<sub>3</sub> in der Umgebungsatmosphäre der Reisfelder korrelierten mit den wechselnden Flutungs- und Trockenlegungsphasen der Felder. So wurden in der Trockenlegungsphase im Juli die höchsten PH<sub>3</sub> Werte in der Umgebungsluft gemessen. Zu dieser Zeit war der Boden nicht von Wasser bedeckt und das PH<sub>3</sub> aus dem Boden konnte durch die reduzierte Diffusionsresistenz leicht emittiert werden. Angesammeltes PH<sub>3</sub> konnte so leicht aus dem trockenen Boden entweichen. Zum Ende der Trockenphase wurde durch die aeroben Bedingungen im Boden immer weniger PH<sub>3</sub> emittiert, das angesammelte matrixgebundene PH<sub>3</sub> wurde schliesslich aufgebraucht. Die frühmorgens gemessenen Werte stiegen in dieser Zeit von 16 auf 250 ng/m<sup>3</sup> PH<sub>3</sub> in der Umgebungsluft an. Nach erneuter Flutung sanken die Werte wieder.

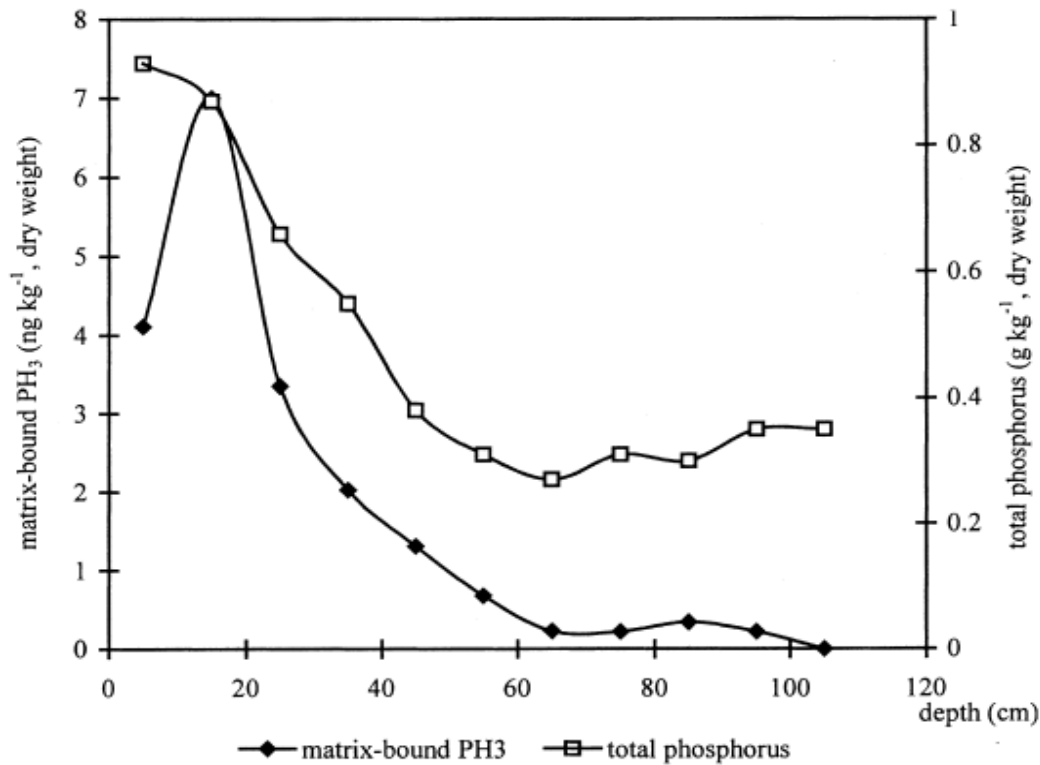
Aber auch die Bodentemperatur und die Entwicklungsphase der Reispflanzen beeinflussten die Höhe der tageszeitlichen und der saisonalen PH<sub>3</sub>-Emissionen. Während der Wachstumsphase im August waren die Temperaturen und so auch die tageszeitlichen Schwankungen höher als während der Reifephase der Pflanzen Ende September.

Die tageszeitlichen Schwankungen in der Umgebungsluft wurden zum grössten Teil durch die Sonneneinstrahlung begründet, da PH<sub>3</sub> durch Fotooxidation abgebaut wird. So war die PH<sub>3</sub>-Konzentration in der Umgebungsatmosphäre der Reisfelder frühmorgens am höchsten und nur an bewölkten Tagen auch nachmittags nachweisbar.

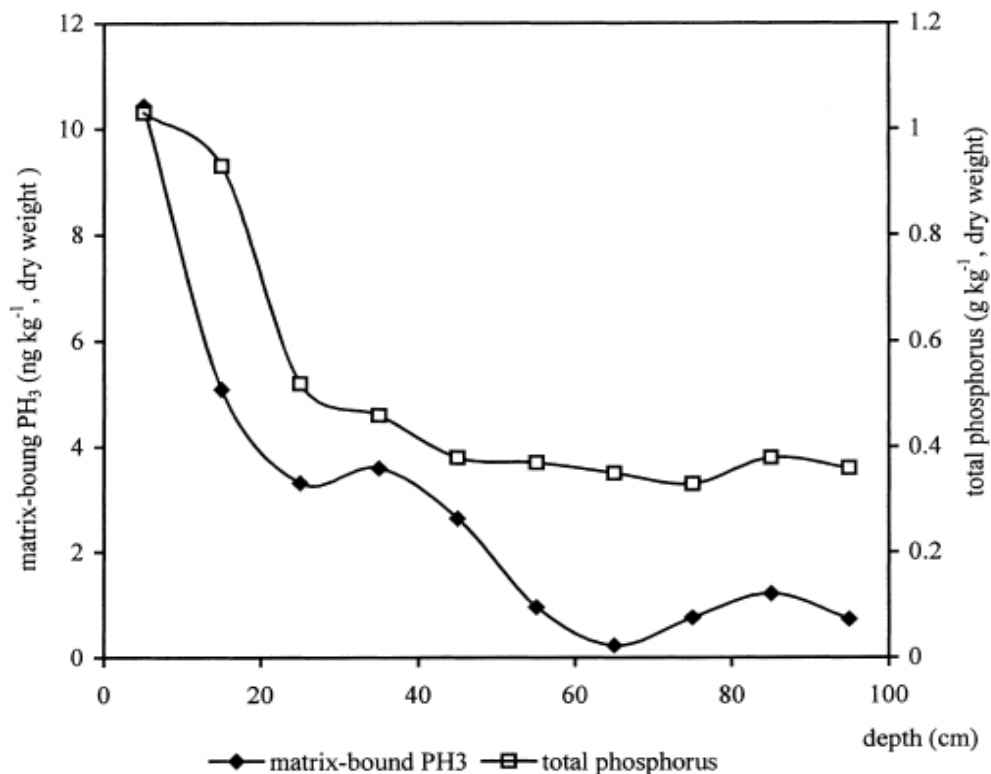
Ein Gastransport durch die Leitbündel der Reispflanzen wurde als weiterer Faktor für die starken Schwankungen der PH<sub>3</sub>-Emissionen diskutiert: Während der Flutungsphase der Felder könnte das PH<sub>3</sub> aus dem Boden entweder durch die Reishalme oder durch aufsteigende Methangase die Atmosphäre erreicht haben. Es wurde angenommen, dass durch das Schliessen der Stomata der Pflanzen während der Mittagszeit der Gastransport unterbunden wird. Dabei würden die geschlossenen Stomata auch den Sauerstofftransport zum Wurzelsystem reduzieren, wodurch anaerobe Bedingungen und so auch die Einlagerung von PH<sub>3</sub> im Boden gefördert werden würde. Nach Sonnenuntergang könnten die wieder geöffneten Stomata den Transport des tagsüber im Boden angesammelten PH<sub>3</sub> in die Atmosphäre ermöglichen. Diese Hypothesen wurden aber noch nicht durch spezifische Untersuchungen bestätigt.

Zudem wurde die PH<sub>3</sub>-Konzentration im Bodenprofil gemessen. Die Schicht der obersten 10 cm des Bodens enthielt dabei in der Trockenlegungsphase der Reisfelder weniger PH<sub>3</sub> als die Schicht in 10-20 cm Tiefe, wo zu dem Zeitpunkt die höchsten PH<sub>3</sub>-Konzentrationen gemessen wurden. In der obersten Schicht kann das PH<sub>3</sub> bei trocken gelegten Feldern leichter in die Luft diffundieren oder schneller oxidiert werden als bei gefluteten Feldern, wie in Grafiken 1 und 2 dargestellt. In tieferen Schichten nahm die PH<sub>3</sub> Konzentration im Boden ab. Dabei korrelierte der PH<sub>3</sub>-Gehalt mit dem Phosphor im Boden, der aufgrund der organisch durchgeführten Dün-

gung der Reisfelder in den obersten 30 cm am höchsten war und mit zunehmender Tiefe nach-  
 liess (Grafik 1 und 2).



**Grafik 1:** Vertikales Profil von matrix-gebundenem PH<sub>3</sub> und Phosphorgehalt im Boden eines Reisfelds am 22. Juli 1999 (Ende der Trockenlegungsphase). *Quelle: Han 2000 [10]*



**Grafik 2:** Vertikales Profil von matrix-gebundenem PH<sub>3</sub> und dem Phosphorgehalt im Boden eines Reisfelds am 21. September 1999 (Ernte- und Flutungsphase). *Quelle: Han 2000 [10]*



Die oben beschriebenen Annahmen wurden durch eine weitere in China durchgeführte Studie im Jahr 2010 unterstützt. Han et al untersuchten vier verschiedene, typische Ökosysteme von Feuchtgebieten in China auf deren PH<sub>3</sub>-Emissionen. Es wurden Reisfelder, Sumpfland, eutrophierte Seen und Küstengebiete untersucht. Die beinahe komplett mit Vegetation bewachsenen Reisfelder und Sümpfe wiesen dabei wesentlich höhere PH<sub>3</sub>-Emissionswerte auf, als die eutrophierten Seen und Küstengebiete. Ausserdem konnten bei mit Salz-Schlickgras bewachsenen Küstengebieten höhere PH<sub>3</sub> Emissionen gemessen werden, als im Watt. Diese Ergebnisse wurden mit der oben beschriebenen Vermutung in Verbindung gebracht, dass Pflanzen durch den Gastransport in den Leitbündeln die PH<sub>3</sub>-Emission aus dem Boden in die Atmosphäre beschleunigen können. Weiter wurden Pflanzen auch als kontrollierenden Faktor der PH<sub>3</sub> Entstehung im Boden gewertet. Denn die PH<sub>3</sub>-Entstehung in Böden war zudem auch hier abhängig von Produktions- und Abbauprozessen, die mit Mist und Stoffen, welche durch Bodenmikroorganismen und Wurzelabsonderungen produziert werden, stimuliert werden konnten [19].

Diese Eigenschaften wurden bei einer ebenfalls 2010 veröffentlichten Untersuchung von Reisfeldern auf matrix-gebundenem PH<sub>3</sub> bestätigt. Auch hier förderten Wurzelexsudate und die Zugabe von Phosphaten die Produktion von matrix-gebundenem PH<sub>3</sub>, während stärkeres Pflanzenwachstum und höhere Umgebungstemperaturen die Emission des matrix-gebundenem PH<sub>3</sub> in die Atmosphäre erhöhten. Wieder wurden positive Korrelationen zwischen matrix-gebundenem PH<sub>3</sub>, anorganischen Phosphaten und organischem Material festgestellt, was die Möglichkeit der Produktion von PH<sub>3</sub> durch mikrobielle Reduktion von anorganischen Phosphaten nahelegt [20].

### 3.4 PH<sub>3</sub> im Tierdung

Bereits 1993 konnte PH<sub>3</sub> in menschlichen und tierischen Fäkalien nachgewiesen werden. Dabei wurde PH<sub>3</sub> auch im Pansen, im Darm und im Dung von Rindern, ebenso im Verdauungstrakt von Schweinen gefunden. Zudem stieg die PH<sub>3</sub> Konzentration während des Verdauungsprozesses an [2].

In weiteren Studien zu PH<sub>3</sub> in der Tierhaltung wurde herausgefunden, dass PH<sub>3</sub> aus Rinder- und Schweinefutter über die Verdauung in den Dung gelangt und schliesslich in die Atmosphäre freigesetzt wird und so auch erhöhte PH<sub>3</sub>-Konzentrationen in der Luft von Stallanlagen verursachen kann. Dabei wird aber nur ein kleiner Teil des im Dung gebundenen PH<sub>3</sub> in die Gasphase freigesetzt. Der grösste Teil verbleibt matrix-gebunden im Dung, wovon grössere Teile erst durch Fermentationsprozesse weiter freigesetzt werden können. Der PH<sub>3</sub>-Gehalt im Dung korrelierte dabei mit dem PH<sub>3</sub>-Gehalt im entsprechenden Futter der Tiere (Abbildung 3). Das PH<sub>3</sub> aus dem Futter schien zwar nicht die einzige, aber die grösste Quelle für PH<sub>3</sub> im Dung zu sein [6, 7].



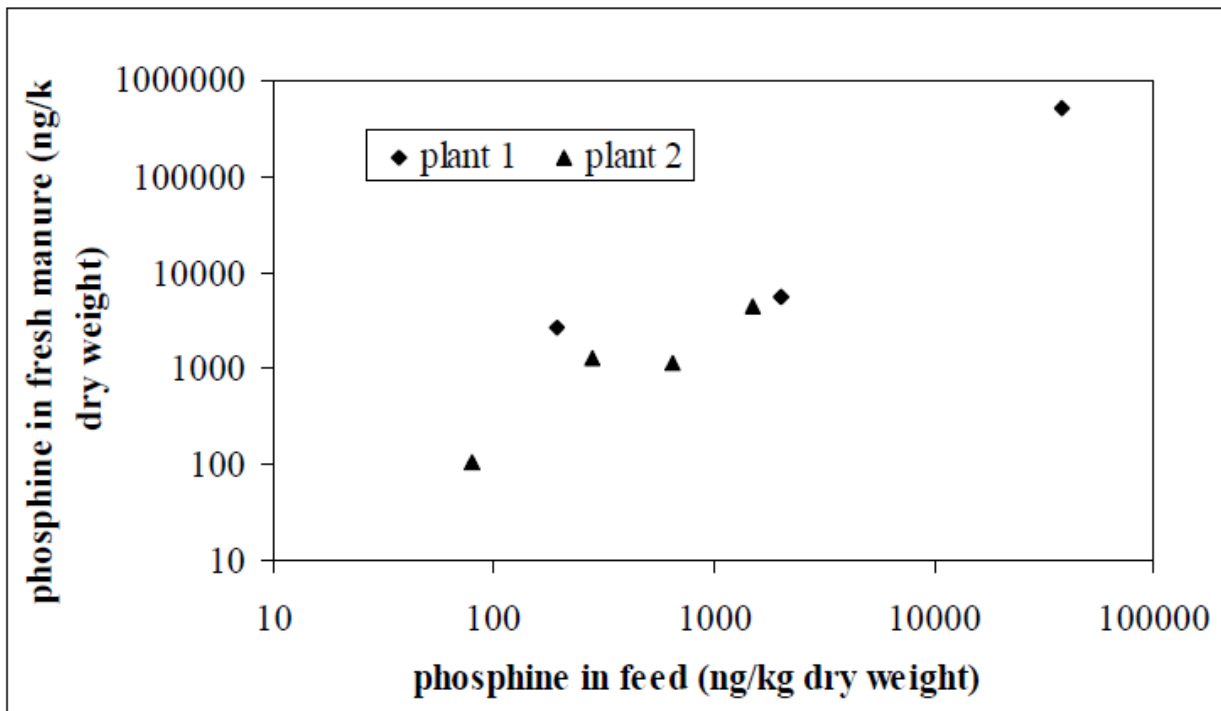


Abbildung 3: Beziehung zwischen PH3 im Futter und im Dung von Schweinen. Quelle: Eismann 1997 [7]

### 3.5 Umfragen bei Experten

Eine Reihe von Experten wurde zu der Möglichkeit der Aufnahme und Einlagerung von PH<sub>3</sub> aus der Umwelt durch Pflanzen befragt. Darunter Professoren der Fakultät Agrarwissenschaften der Universität Hohenheim; Prof. Uwe Ludewig vom Institut für Pflanzenernährung; Prof. Andreas Fangmeier vom Institut für Pflanzenökologie und Ökotoxikologie, sowie Prof. Torsten Müller vom Institut für Bodenchemie. Ausserdem wurde der Verfasser einiger oben zitierten Studien, Dr. Dietmar Glindemann, zu seiner Meinung befragt.

Da diese Fragen aber noch nicht wissenschaftlich untersucht wurden, konnte keiner der Wissenschaftler sichere Antworten geben. Jedoch schien es den Befragten durchaus denkbar, dass Pflanzen gasförmiges PH<sub>3</sub> aus dem Boden aufnehmen können.

So antwortete Prof. Müller in einer Antwortmail vom 11.10.2010: „*Spricht nicht einiges dafür, dass die Aufnahme durch Pflanzen aus der Gasphase erfolgt?*“

Und Prof. Ludewig: „*Dazu kenne ich keine Studien, aber ich könnte mir durchaus vorstellen, dass es Aufnahmesysteme in der Pflanze gibt, die Phosphane aufnehmen. Wie das dann in der Zelle weiter oxydiert wird und genutzt wird, weiß ich nicht. Vielleicht bleibt es da auch als Rückstand ungenutzt.*“ (Email vom 12.10.2010)

Dr. Glindemann in seiner Antwortmail vom 13.10.2010: „*Meine Antwort auf Ihre Frage:*

- *PH<sub>3</sub> gelangt aus der Fumigation absichtlich oder unabsichtlich irgendwie in die Lebensmittel*
- *PH<sub>3</sub> gelangt aus der Umwelt in die Lebensmittel. Adsorption von gasförmigem PH<sub>3</sub> aus der Erdatmosphäre (ich habe über gasförmiges PH<sub>3</sub> aus der Erdatmosphäre publiziert) oder Aufnahme von an Bodenpartikel gebundenem "Matrix phosphine" als Staub der an der Pflanze haftet.*

*Die möglichen Aufnahme- und Einlagerungsprozesse müssten aber noch wissenschaftlich untersucht und geklärt werden.“*

Prof. Fangmeier konnte sich dazu nicht weiter äussern.

## 4. Zusammenfassung

In den letzten Jahren wurde eine Reihe von Studien zum Vorkommen von PH<sub>3</sub> in der Umwelt veröffentlicht. Dabei konnte in allen untersuchten Medien, wie Böden, Tierdung, Klärschlamm und Sedimenten von Gewässern, PH<sub>3</sub> in Form von matrix-gebundenem als auch von freigesetztem PH<sub>3</sub> in Gasen nachgewiesen werden. Die in Böden durchgeführten Messungen bewegten sich dabei in Werten von ng/kg bis µg/kg, was sehr niedrig ist im Vergleich zum Phosphatgehalt der Böden, welcher normalerweise wesentlich höher ist.

Die natürliche Entstehung und die Freisetzung von PH<sub>3</sub> werden insbesondere in Verbindung mit der Aktivität anaerober Mikroorganismen, anorganischen Phosphaten und organischem Material gebracht. Die genauen chemischen und mikrobiellen Prozesse konnten aber noch nicht geklärt werden.

In Untersuchungen von PH<sub>3</sub> in Reisfeldern wurde die Möglichkeit des Gastransports vom Boden durch die Leitbündel der Reispflanzen in die Atmosphäre diskutiert, aber nicht wissenschaftlich bestätigt. Auch die befragten Experten hielten die Aufnahme von PH<sub>3</sub> aus dem Boden durch Pflanzen für durchaus möglich, konnten genauere zugrundeliegende Prozesse aber nicht erklären, da wissenschaftliche Studien zu dieser Frage noch fehlen.

PH<sub>3</sub> in Tierdung wird zum grössten Teil auf den Gehalt von PH<sub>3</sub> im entsprechenden Futter erklärt. Dennoch spielen auch hier weitere PH<sub>3</sub>-Entstehungsprozesse während der Verdauung eine Rolle. Ein Grossteil des PH<sub>3</sub> in Tierdung verbleibt dort matrix-gebunden und nur ein Teil wird in die Atmosphäre freigesetzt. So ist anzunehmen, dass insbesondere durch menschliche Aktivitäten wie Düngung der Felder mit Mist und Klärschlamm der PH<sub>3</sub>-Gehalt im Boden ansteigen kann. Zudem spielen Pflanzen durch Wurzelabsonderungen bei der Produktion von PH<sub>3</sub> im Boden eine Rolle.

Die Möglichkeit der Aufnahme von PH<sub>3</sub> aus dem Boden durch Pflanzen ist zwar noch nicht ausreichend bewiesen, jedoch gibt es dafür einige Hinweise, wie die Untersuchungen zu PH<sub>3</sub>-Emissionen von Reisfeldern und Feuchtgebieten gezeigt haben. Auch halten es befragte Wissenschaftlern durchaus möglich. Keine Erkenntnisse liegen jedoch über mögliche Einlagerungsprozesse in den Pflanzen vor. Somit unterliegt dieser Schritt weiter reiner Spekulation.

## 5. Literatur

[1] I. Dévai, L. Felföldy, I. Wittner, S. Plosz (1989): *Detection of phosphine: new aspects of the phosphorus cycle in the hydrosphere*. Nature 333, 343 - 345.

[2] G. Gassmann, D. Glindemann (1993): *Phosphane (PH<sub>3</sub>) in the biosphere*. Angewandte Chemie Internationale Edition 32 (5), 761-763.

[3] I. Dévai, R. D. DeLaune (1993): *Evidence for phosphine production and emission from Louisiana and Florida marsh soils*. Org. Geochem. 23 (3), 277- 279.

- [4] D. Glindemann, A. Bergmann (1996): *Phosphine in the lower terrestrial troposphere*. Naturwissenschaften 83, 131-133.
- [5] D. Glindemann, U. Stottmeister, A. Bergmann (1996): *Phosphine from the anaerobic biosphere*. Environmental Sciences and Pollution Residues 3 (1), 17-19.
- [6] F. Eismann, A. Bergmann, D. Glindemann, P. Kusch (1997): *Phosphine emissions from animal housing*. 9th International Congress in Animal Hygiene 1997.
- [7] F. Eismann, D. Glindemann, A. Bergmann, P. Kusch (1997): *Balancing phosphine in manure fermentation*. Journal of Environmental Science and Health, Part B - Pesticides food contaminants and agricultural wastes 32 (6), 955 - 968.
- [8] F. Eismann, D. Glindemann, A. Bergmann, P. Kusch (1997): *Soils as source and sink of phosphine*. Chemosphere 35 (3), 523 - 533.
- [9] I. Devai, R.D. DeLaune, G. Devai, W.H. Patrick, I. Czegeny (1999): *Phosphine production potential of various wastewater and sewage sludge sources*. Analytical letters, 32 (7), 1447-1457.
- [10] S. Han, Y. Zhuang, J. Liub, D. Glindemann (2000) : *Phosphorus cycling through phosphine in paddy fields*. The Science of the Total Environment 258, 195-203.
- [11] R.O. Jenkinsa, T.-A. Morris, P.J. Craig, A.W. Ritchie, N. Ostah (2000) : *Phosphine generation by mixed- and monoseptic-cultures of anaerobic bacteria*. The Science of the Total Environment 250, 73-81.
- [12] H. Cao, J. Liu, Y. Zhuang, D. Glindemann (2000) : *Emission sources of atmospheric phosphine and simulation of phosphine formation*. Science in China, Series B: Chemistry 43 (2), 162-168.
- [13] J. Roels, W. Verstraete (2001) : *Biological formation of volatile phosphorus compounds*. Bioresource Technology 79 (3), 243 - 250.
- [14] Y. Zhiming, S. Xiuxian (2003) : *Matrix-bound phosphine : a new form of phosphorus found in sediment of Jiaozhou Bay*. Chinese Science Bulletin 48 (1), 31-35.
- [15] X. Niua, J. Genga, X. Wanga, C. Wanga, X. Gu, M. Edwards, D. Glindemann (2003): *Temporal and spatial distributions of phosphine in Taihu Lake, China*. Science of the Total Environment 323, 169 - 178.
- [16] J. Roels, G. Huyghe, W. Verstraete (2005) : *Microbially mediated phosphine emission*. Science of the Total Environment 338 (3), 253-265.
- [17] D. Glindemann, M. Edwards, J. Liu, Pe. Kusch (2005) : *Phosphine in soils, sludges, biogases and atmospheric implications - a review*. Ecological Engineering 24, 457 - 463.
- [18] Z. Liu, S. Jia, B. Wang, T. Zhang, S. Liu (2008) : *Preliminary investigation on the role of microorganisms in the production of phosphine*. Journal of Environmental Sciences 20 (7), 885 - 890.
- [19] C. Han, X. Gu, J. Geng, Y. Hong, R. Zhang, X. Wang, S. Gao (2010): *Production and emission of phosphine gas from wetland ecosystems*. Journal of Environmental Sciences, 22 (9), 1309 - 1311.
- [20] J. Zhang, J. Geng, R. Zhang, H.Q. Ren, X. Wang (2010) : *Matrix-bound phosphine in paddy fields under a simulated increase in global atmospheric CO<sub>2</sub>*. Environmental Chemistry 7 (3), 287- 291.

## 6. Anhänge

Table 1  
Matrix-bound phosphine in aquatic sediments, soils, stone minerals, and animal/human waste which is placed on soils as fertilizer

Sample matrix	Location	Independent samples ( <i>n</i> )	Phosphine (ng kg <sup>-1</sup> )		Digesting agent	References
			Average	Range		
Water, bottom, fresh	Hamburg harbour	10 locations	60	0–387		
Sediment, surface	Hamburg harbour	10 locations	99	43–201		
Sediment, subsurface	Hamburg harbour	10 locations	216	93–753	10% NaOH	Gassmann (1994)
Water, bottom, salty	German bight	18 locations	8	0–28		
Sediment, surface	German bight	18 locations	770	158–1923		
Sediment, subsurface	German bight	18 locations	853	81–2217		
Sediment, surface	Hamburg harbour	10 locations	24	0.2–56.1	10% NaOH	Gassmann and Schorn (1993)
Soil, industrial area	Germany	2 locations	60845	18440–103250	1N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Eismann et al. (1997)
Soil, rural area	Germany	5 locations	4476	840–17050		
Sediment, fresh	Elster river, Germany	26 (4 locations, 5 seasons)	227	4–1140		Glindemann (not published)
Sediment, landfilled over 1 year	Elster river, Germany	5 (1 location, 5 depths)	137	110–165		
Sediment, landfilled, after 4 weeks of full scale acidic leaching	Elster river, Germany	5 (1 location, 5 depths)	20	10–30	1N NaOH	
Soil of virgin tropical forest	Mahé, Seychelles	3 (1 location, 3 depths)	3	1–5		
Sewage sludge, raw	Germany	3 plants	97	65–135		
Sewage sludge, digested	Germany	2 plants	118	85–150		
Dewatered sludge	Germany	3 plants	85	10–220		
Manure, cattle	Germany, 1 plant	24 (4 seasons, 6 stages)	802	9.53–9021	1N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
Manure, swine	Germany, 2 plants	36 (4 seasons, 11 stages)	1626	16–11550		
Stone minerals	Mineral collection	11 minerals	1818	11–6672	1N HCl	
Soil of paddy field, flooded	Beijing, China	4 (1 location, 4 depths)	9	2–13	1N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Liu et al. (1999)
Sediment of water reservoir	Beijing, China	4 (1 location, 4 depths)	3	2–4		
Soil of paddy field, drainage after tilling	Beijing, China	11 (1 location, 11 depths)	2	0–7	1N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Han et al. (2000)
Soil of paddy field, drainage before harvest	Beijing, China	10 (1 location, 10 depths)	3	0–11		
Manure, cattle	Germany	1	14	14	10% NaOH	Gassmann and Glindemann (1993)
Manure, swine	Germany	1	964	964		
Sewage sludge, before incubation	USA	11 locations	74	8–204	10% NaOH	Devai et al. (1999)
Sewage sludge, after 7 days of incubation	USA	11 locations	545	111–2053	10% NaOH	Devai et al. (1999)

**Anhang 1** : Messwerte zu matrix-gebundenem PH<sub>3</sub> in der Umwelt. *Quelle: Glindemann 2005 [17]*

Anmerkung: Digesting agent: Mittel zur Freisetzung aus der matrix-gebundenen Form.

Table 2  
Free phosphine in gas products of the biosphere

Sample	Location	Independent samples ( <i>n</i> )	Phosphine, range (ng m <sup>-3</sup> )	References
Biogas from sediments of sewage plants and shallow lakes	Hungary	11	11600000–382000000	Devai et al. (1988)
Landfill gas	Germany, 1994–1995	36 (1 plant, 4 seasons)	0–17731	Glindemann et al. (1996b)
Composting gas, municipal waste		14 (2 plants, 2 seasons)	22–341	
Composting gas, cattle manure biosolids		3 (seasons)	0–55	
Composting gas, swine manure biosolids		4 (seasons)	31–1015	
Interstitial gas, stored sewage sludge, limed		8 (2 plants)	833–23233	
Interstitial gas, stored sewage sludge, unlimed		3 (1 plant)	9–29	
Biogas of sewage plant		16 (4 plants, 4 seasons)	0–6167	
Marsh gas of Elster river		6 (3 locations, 2 seasons)	0–4	
Biogas of cattle manure		4 (seasons)	0–13	
Putrefaction gas of cattle manure storage		3 (seasons)	123–238	
Biogas, swine manure digestion		4 (seasons)	0–1623	
Putrefaction gas, swine manure storage		14 (2 plants, 4 seasons)	51–8995	
Biogas, putrefaction gas, 3 swine and cattle farming plants	Germany, 1996	50 (3 plants, 4 seasons)	2–47000	Glindemann (unpublished)
Landfill gas	Beijing, China	11 (wells)	32–1062	Liu et al. (1999)
Marsh gas, paddy field	Beijing, China	4	26–41	
Marsh gas, water reservoir	Beijing, China	4	44–135	
Monoseptic bacterial culture headspace	UK	12 (bacterial strains)	0–76000	Jenkins et al. (2000)
Faeces mixed bacterial culture headspace	UK	6	36000–720000	
Flatus gas of human colon, 2 males, meat rich diet	UK	4	0–40000	Chughtai et al. (1998)
Headspace in sewage sludge inoculated media	Switzerland	2	113–125	Rutishauser and Bachofen (1999)

**Anhang 2** : Messwerte zu freiem PH<sub>3</sub> in Gasen. *Quelle: Glindemann 2005 [17]*

## 7. Dank

Herzlichen Dank an die Bio Suisse für die Unterstützung des Projekts!