



Соединения фосфора в природе

В природе встречается множество и других газообразных фосфорорганических соединений, в молекулах которых атом фосфора Р соединен с атомом углерода С. Их насчитываются тысячи. Многие из них входят в состав экосистем, в том числе в живые клетки растений и микроорганизмов. Самая большая группа соединений со связями С–Р открыта лет пятьдесят назад именно в живых объектах.

Есть в почвах и фосфонаты — производные фосфорорганических соединений с сохранившимися связями С–Р. Их, правда, немного, не более 1–2% от содержащегося в органике фосфора, поэтому на пашне их можно выявить далеко не всегда, зато в болотистых почвах и на лугах их содержание повышается до 3–4%.

В обычных (аэробных) условиях природные соединения органического и минерального фосфора — это фосфаты (ортофосфаты). Их существует великое множество. Для органических фосфатов характерна связь С–О–Р, иными словами, углерод и фосфор соединяются через атом кислорода.

Одна из удивительных загадок природы состоит в том, что органические фосфаты в живых системах (например, в водорослях и микроорганизмах) синтезируются и разлагаются не произвольно, а по правилу «золотого сечения», подчиняясь определенному закону, описываемому знаменитым рядом чисел Фибоначчи (1, 1, 2, 3, 5, 8...), в котором каждый следующий член равен сумме двух предыдущих. Гармония природы непостижимым образом проявляется здесь в накоплении и расходовании в экосистемах энергии и вещества (в частности, фосфора), описываемых соотношением, которое приближенно дается классическим коэффициентом «золотого сечения» $1,618$ ($5/3$, $8/5$, $13/8$ и т. д.), т. е. 62% упомянутых соединений должно связываться и аккумулироваться и только 38% — разрушаться или улетучиваться. Эти закономерности сказываются в дальнейшем и на накоплении гумуса, и на круговороте фосфора и азота, и на газообразных потоках, определяемых выбросами и «стоками» углекислого газа CO_2 , и на «дыхании» почвы (выделении CO_2 и усвоении кислорода O_2). На самом деле в природе наблюдаются колебания числовых значений этого соотношения в пределах 1,3–1,7. Но, как не раз отмечалось в трудах автора и других ученых, гораздо страшнее оказывается то, что главной причиной отклонений и даже нарушения этой закономерности стала антропогенная деятельность.

Некоторые специалисты уже обратили внимание на то, что нас могут подстергать новые опасности, если это отношение стремится к единице, т. е. накопление и разложение идут с одинаковой интенсивностью, как это происходит, например, в цикле углерода, где за счет «вмешательства» мировой экономики океан и биосфера поглощают ныне лишь половину выбросов углерода (а надо бы 62%).

Но вернемся к фосфину и его производным, иными словами, к тем фосфорорганическим соединениям, в которых вместе с фосфором и углеродом встречаются разные элементы (азот, сера, кремний, молибден и т. д.) и их комплексы. В благоприятных для роста микроорганизмов условиях (в частности, в условиях болот и тундры при наблюдаемом потеплении) фосфорорганические соединения разлагаются с помощью фермента (катализатора) С–Р-лиазы. Ныне он обнаружен у 9 групп бактерий, которые питаются фосфором, добывая его при расщеплении фосфорорганических соединений. А вот грибы и дрожжи, на которые в экосистемах приходится 50–70% всей микрофлоры, не расщепляют эти соединения. Наоборот, простейшие, моллюски и грибы их синтезируют. Грибы могут расти даже при довольно высоких концентрациях фосфина, только мицелий у них желтеет.

Применение, свойства, опасности

Фосфин ядовит (опасная концентрация, способная привести к летальному исходу, — 0,05 мг/л), а в концентрации 2000 мл/м³ (2 л/м³, или $2 \cdot 10^{-3}$) он вызывает мгновенную смерть. С ним приходится сталкиваться прежде всего в сельском хозяйстве при обеззараживании зернохранилищ и защите от клещей и других вредителей при транспортировке урожая, особенно зерновых культур. Раньше его активно применяли против крыс и мышей в амбарах. В Австралии к его помощи прибегают даже в борьбе с чрезмерно быстро размножающимися кроликами. Кроме того, ряд гербицидов и инсектицидов содержат фосфорорганические соединения на основе фосфина и его производных. И, наконец, в последнее время с ним все чаще приходится иметь дело в связи с широкомасштабным



уничтожением химического оружия, предусматривающим обезвреживание отравляющих фосфорорганических соединений зарина и зомана — производных фосфина.

Чистый фосфин (без примесей) воспламеняется при температуре 150°C, сгорает с образованием токсичной фосфорной кислоты, но при наличии примесей дифосфина P_2H_4 или газообразного фосфора P_4 может и самопроизвольно воспламениться на воздухе. Реакция фосфина с кислородом (как, впрочем, и окисление похожих на него метана — CH_4 и силана — SiH_4) относится к разветвленным цепным химическим реакциям, т. е. протекает все быстрее и может привести к взрыву. Окисление фосфина происходит при комнатной температуре, но при низкой температуре газ может быть устойчивым. Окисление фосфина можно ускорить, облучая его ультрафиолетом. Его самовоспламенение на воздухе возможно при концентрациях 1,7–1,9% (17–19 л/м³), или 26–27 г/м³. Так что в болотных экосистемах нередко приходится сталкиваться не только с упомянутыми «блуждающими огнями», но и с самовозгоранием (кстати, и распространенные торфяные пожары имеют такую же природу).

Для фумигации (избавления хранилищ зерна и сельскохозяйственной продукции от клещей и иных вредителей) обычно используют фосфиды, в частности, соединения фосфора с металлами. Реагируя с влагой воздуха, фосфиды выделяют фосфин. Содержащие фосфиды таблетки и ленты раскладывают в хранилищах из расчета 9 г/т зерна или другой подлежащей долгому хранению продукции, добавляют их даже в яблоки. Считается, что при проветривании фосфин улетучивается, хотя по имеющимся в научной литературе данным в фуражном зерне поглощается до 13% ядовитого газа.

Механизм действия на вредные организмы.

При применении любого пестицида, используемого в разнообразных ситуациях, желательно иметь общие знания о способе действия и в случае наличия доказательств наличия резистентности, такая информация становится особенно важной. Фосфин - один из эффективных фумигантов ограниченного диапазона, применение которого увеличивается при операциях контроля над вредителями, и хотя резистентность этому газу пока не представляла много практических проблем, некоторые разновидности насекомых, которые показали сопротивляемость к фосфину, были изолированы.

Газ фосфин или фосфид водорода производится для фумигационных целей под воздействием атмосферной влажности на фосфид металла, обычно фосфид алюминия или магния, который производится в разнообразных формуляциях. Газ токсичен для насекомых, нескольких разновидностей клещей, и всех позвоночных животных, включая людей. Его способность проникать через складские пищевые запасы без формирования вредных остатков, при условии правильного использования, привела к его широко распространенному использованию, особенно против вредителей запасов. Проблемы эффективного использования фосфина могут возникнуть через аномальное реагирование на газ при различных стадиях жизни насекомых. У многих вредителей запасов (жуки), находящихся в стадии яйца и куколки, проявляется относительная терпимость к газу, в то время как у некоторых видов моли восприимчивость может меняться даже с возрастом яйца. (Прайс и Белл, 1981). Кроме того, фосфин не показывает отношения дозировки и смертности, обычные для других фумигантов. Увеличения концентрации не в состоянии произвести соответствующие увеличения смертности (Накакита и др., 1974), и при отсутствии кислорода, фосфин является фактически неядовитым к насекомым (Бонд и др., 1967). Такие аномалии увеличивают потребность в информации о токсичном действии фосфина.

Признаки отравления фосфином у насекомых показывают характеристики дыхательного подавления. Дрожь ног и щупалец, сопровождаемая острым снижением потребления кислорода, сопровождается полным параличом. Микроскопическое наблюдение отравления тараканов фосфином указывает, что сенсоры в забральных щупальцах и других частях ротовой полости показывают первые признаки реакции на газ, после которой закрываются дыхательные отверстия, таким образом, сокращая потребление кислорода. Вскоре сердцебиение прекращается, и тело подвергается конвульсиям, которые, в конечном счете, уменьшаются, пока насекомое умирает. Близкая ассоциация между токсичностью фосфина и наличием кислорода отражена симптоматично, т.к. при применении смеси фосфина и азота, дрожание конечностей, конвульсии или другие физиологические признаки отравления фосфином не наблюдаются.

Респирометрические изучения испытуемых насекомых подтверждают, что первичной физиологической реакцией на газ является подавление потребления кислорода. Тем не менее, токсичное действие фосфина не



может быть обусловлено только проявлением кислородного голодания, так как высокие концентрации фосфина могут вызвать наркоз без наступления смерти, в то время как подвергание фосфино-азотной атмосфере уничтожает весь инсектицидный потенциал. Углекислый газ, который при небольших концентрациях стимулирует потребление кислорода у насекомых, усиливает токсическое действие фосфина, предоставляя дальнейшие доказательства значимости кислорода для токсичности фосфина. Эти взаимодействия сложны, хотя увеличения концентрации CO_2 от 0% до 4 % повышает потребление кислорода, поглощение фосфина и смертность у амбарного долгоносика (*Sitophilus granarius*), дальнейшие увеличения концентрации CO_2 без повышения потребления кислорода по-прежнему стимулируют поглощение фосфина и токсичность.

Метан и фосфин в биосфере

Не секрет, что выделяемый из болот метан считается одним из основных парниковых газов и остается предметом активных обсуждений и исследований в связи с проблемами глобального изменения климата. Увы, в России его концентрация в атмосфере определяется только на одной метеостанции (Териберка на Кольском полуострове). А ведь ее не мешало бы измерять и над сибирскими болотами!

Как известно, в земных глубинах законсервированы огромные запасы метана ($7 \cdot 10^{11}$ – $3 \cdot 10^{13}$ т), причем $4 \cdot 10^{11}$ т из них — в арктической зоне вечной мерзлоты.* На суше метан содержится в органических соединениях болот, осадках и детритах, а в Мировом океане — в газогидратах, залегающих под дном, в условиях пониженных температур. В Докладе ООН по изменению климата эксперты сообщают, что в Сибири выделение метана из болот и вечной мерзлоты в последние годы стремительно растет. Максимальная эмиссия метана из тундровых почв достигается при 8–10°C, а при 5°C преобладает его окисление на CO_2 и воду. Образуется же он во всех почвенных горизонтах. В результате недавних исследований выяснилось, что, к примеру, наша южная кустарниковая тундра (окрестности Воркуты) служила стоком углерода лишь два года из последних пяти.

Это довольно опасная тенденция, особенно если принять во внимание, что на долю нашей страны приходится 2/3 всех болот на Земле. Наши площади заболоченных земель превышают площадь всех сельскохозяйственных угодий: по данным на 2003 года, 343 млн га болот (из них не поросших лесом — 130 млн га) и 221 млн га сельскохозяйственных угодий (из них 123 млн га пашни).

А вот как оценили выделение метана сотрудники МГУ в 2007 году по результатам измерений на болотах в Томской области. По их оценкам, среднее значение величины потока метана составляло около 10 мг/м² за час. В летний период за сутки может выделяться 2,4 кг/га, за сезон (6 месяцев) 432 кг/га. А со 130 млн га болот — почти 60 млн т. На окисление такого количества метана потребуется вдвое больше кислорода — 120 млн т.

Главным же «побочным» эффектом выделения метана следует признать тот факт, что в тундровых и болотных экосистемах при низких температурах метан не только представляет собой изрядный резерв углерода, способный заметно изменить его содержание в атмосфере, но и тесно связан с фосфорорганическими соединениями, которые неизменно присутствуют в растениях, микрофлоре болот и осадков (в основном за счет упомянутой связи С–Р). И его выделение из тех мест, где он прежде синтезировался, из-за интенсификации с ростом температуры биохимических процессов брожения происходит не в последнюю очередь за счет распада соединений на основе фосфина. Иными словами, эмиссия газов CH_4 и PH_3 происходит параллельно. Между тем пока экологи и климатологи следят лишь за изменением содержания в атмосфере CO_2 и CH_4 , а содержание PH_3 никем не учитывается. А зря!

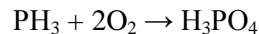
Это упущение объясняется, в частности, тем, что лишь немногие специалисты знают о методах, позволяющих измерить содержание в атмосфере фосфора в газообразном состоянии. Ведь даже в научном мире до сих пор бытует мнение, что фосфор в природе существует преимущественно в форме фосфатов и после гидролиза связей Р–О–Р, Р–О–С и даже Р–С превращается в твердое вещество. Потоки фосфора в атмосферу в виде летучих соединений типа PH_3 считаются ничтожными и ими пренебрегают. Определение содержания фосфора, поступившего в атмосферу с фосфином, лишь привычными методами, используемыми для выявления фосфора в твердых соединениях, заметно искажает реальную картину круговорота фосфора в экосистемах. При этом игнорируется появление в атмосфере



ядовитого и самовозгорающегося фосфина.

Фосфиновая угроза: простые оценки

Простейшую количественную оценку выделения фосфина в экосистемах можно получить, изучая затопленные водой территории, имитирующие заливные луга или рисовые чеки. Как было установлено в проведенной еще в 1926 году в Московской сельскохозяйственной академии им. К. А. Тимирязева серии из шести опытов, выполнявшихся в строго контролируемых условиях, в газовую форму (фосфин) переходит 9,7 мг фосфора из 1 кг почвы за час. Не слишком сложный расчет дает 2,13 кг/га за сутки. Но ведь это почти столько же, сколько выделяется метана из болот! Стало быть, за сезон получаем 383 кг/га, а со всей площади безлесных болот (130 млн га) — около 50 млн т PH_3 . На его окисление до фосфорной кислоты по формуле



потребуется, как нетрудно видеть, вдвое больше кислорода — почти 100 млн т (для метана эти значения составляли 60 и 120 млн т соответственно).

Косвенным подтверждением выделения фосфина из почв служат и исследования потоков фосфора на рисовых чеках — от посадки до уборки урожая потери фосфора в затопленных почвах в 3–8 раз превышают его содержание в зерне и соломе. Максимальный вынос P_2O_5 достигает 100 кг/га. Из почв органических соединений фосфора выводится в 4 раза больше, чем запасается в растениях. Общие потери фосфора из верхнего (20 см) слоя почв, по разным оценкам, составляют 960–2940 кг/га. Есть данные, свидетельствующие о том, что при выращивании риса на затопленных чеках в течение 32 лет из почвы теряется больше половины гумуса, а с ним, конечно же, выносятся азот и фосфор.

Это может происходить и за счет выделения их газообразных форм — аммиака (NH_3) и фосфина (PH_3). Давно известно, что по химическим свойствам они представляют собой химические структурные аналоги. Повторюсь, определение фосфора и азота только в минеральной форме, игнорирование газовых составляющих не отражает истинных процессов в экосистемах, особенно в анаэробных условиях. В частности, прямое подтверждение того, что в экосистемах болот вместе с метаном выделяется и фосфор, получено в недавних исследованиях.

Возвращаясь же к рассуждениям о возможной недооценке содержания фосфина в атмосфере, следует заметить, что вполне ощутимый вклад могут вносить не только болота Севера или тропиков, но и обширные рисовые плантации (прежде всего в Индии, Китае, Японии и странах Юго-Восточной Азии).

В научной литературе встречаются данные о том, что с осадками на землю выпадает до 3,5 кг/га фосфора. Иными словами, это примерно лишь 1% того фосфора, который, по имеющимся оценкам, выносятся из болотных систем или затопляемых почв фосфином в атмосферу (383 кг/га), остальные 99%, похоже, быстро окисляются, осаждаются или разлагаются (например, в результате гидролиза) в приземных слоях воздуха, литосфере и биосфере, обеспечивая перераспределение фосфора на поверхности земли.

Конечно же фосфин, как и метан, есть в атмосфере, но надо признать, что цикл фосфора изучен гораздо хуже, чем круговорот азота или углерода. Высокоактивные соединения фосфора в присутствии кислорода быстро превращаются в нейтральные комплексы, «безобидные» фосфаты. Кроме того, в экосистемах фосфора, как правило, немного, т. е. он присутствует в низких концентрациях. Поэтому, повторю, попытки учитывать фосфор только в форме фосфатов могут вести к заметному искажению его истинной роли в экосистемах. А к чему может привести недооценка этой роли, хорошо видно, например, по необдуманно осушенным ранее болотам, легко воспламеняющимся в засушливые годы за счет метана (CH_4), силана (SiH_4) и фосфина (PH_3).

По результатам измерений на упомянутой выше метеостанции Териберка было установлено, что в 1990 году в атмосферу с территории России было выброшено 48,8 млн т метана (напомним, наши оценки для всей площади безлесных болот составили около 60 млн т). За 1996–2003 гг. самая высокая концентрация была зафиксирована именно в 2003 году. Этот год был самым теплым для всей России, особенно же это относилось к лету и осени в



зонах болот и тундры (Якутия, Западная Сибирь) — в среднем температура здесь оказалась выше многолетней почти на 6°C. В этих условиях одновременно наблюдалось и легнее снижение содержания верхового озона O₃ над Севером России на 5–10%. А ведь летом и здесь ускоряются процессы фотосинтеза и образования кислорода. Поэтому очевидно, что для окисления возросшего количества метана и фосфина в условиях теплого 2003 года здесь интенсивно расходовался озон.

От фосфина к кислороду: немного статистики и философии

Не секрет, что из-за богатейших биоресурсов Россию уже привыкли считать всемирным донором кислорода. По оценкам специалистов, над ее территорией ежегодно формируется 8130 млн т O₂. Думается, мы не слишком погрешим против истины, предположив, что и процесс фотосинтеза, ответственный за формирование этой массы кислорода, подчиняется упомянутому «закону всемирной гармонии» — правилу «золотого сечения». Ведь на образование 1 т органики при фотосинтезе тратится 1,47 т углекислого газа, 0,6 т воды и 3,84 Гкал солнечной энергии и при этом выделяется 1,07 т кислорода. Соотношение между количеством поглощенного CO₂ и выделенного O₂ (1,47 : 1,07) не так уж отличается от «золотого».

По некоторым опубликованным оценкам, потребление кислорода в России (дыхание, сжигание топлива и другие промышленные нужды) составляет 2784 млн т. Тогда его «производство» Россией превышает ее расход на 5346 млн т. Но в других расчетах, где учтено потребление кислорода микрофлорой (прежде всего почвы) на «дыхание», российский избыток выработки кислорода над его потреблением оказывается уже на порядок ниже — 560 млн т. Между тем, как считают некоторые исследователи, «дыхание» почвы регулируется своим правилом «золотого сечения», определяющим соотношение выделяемого микрофлорой углекислого газа и потребляемого кислорода. На целине значение этой величины близко к 1,58, а на пашне колеблется в пределах 1,3–1,75 — иными словами, кислород в процессе «дыхания» почвы расходуется «экономно» (42–37%), а углекислого газа выделяется больше (58–63%). Если исходить из среднего значения «золотого сечения» 1,52 для соотношения CO₂ : O₂, то при эмиссии CO₂ из почв России 10 409 млн т кислорода на «дыхание» российских почв потребляется еще 6848 млн т (оценки 2004 года по данным сотрудников Института фундаментальных проблем биологии РАН, в частности В. Н. Кудеярова).

Своеобразная «золотая пропорция» соблюдается и между стоком CO₂ и его эмиссией в масштабе России. Соотношение между стоком, составляющим 4450 млн т за год (в пересчете на углерод), и эмиссией (2800 млн т — в тех же единицах) оказывается равным 1,59, т. е. удивительно близко к «золотому». Что ж, пока над Россией в целом нет избытка CO₂, наши экосистемы поглощают больше, чем мы выбрасываем, наши леса нас спасают и покрывают «грехи» наши. Но в последние годы (прежде всего на Севере) все чаще отмечается, что экосистемы не справляются с «планом» по поглощению и отмеченное соотношение нарушается.

Впрочем, гораздо важнее, что, как следует из ряда оценок, на территории России общий расход кислорода за год на наши нужды (2784 млн т), дыхание почвы (6848 млн т) и окисление метана и фосфина (220 млн т) приближается к 10 млрд т, а это почти на 2 млрд т больше, чем его вырабатывают все наши леса. И этот печальный баланс представляется мне гораздо более серьезной проблемой, чем ожидаемая торговля квотами. Ради сохранения окружающей среды и биосферы планеты, ресурсов которой мы сегодня расходует на 25% больше, чем они успевают восстанавливаться, нужно наконец осознать, что без ограничения потребления нам и нашим потомкам просто не выжить. И не в последнюю очередь это касается кислорода. В атмосфере его вроде бы немало (21%), но нельзя допускать, чтобы на Земле его потреблялось больше, чем вырабатывается.

Подводя итоги

Не секрет, что за последние 100 лет в результате бездумной деятельности человека и игнорирования им законов природы выбросы углекислого газа в атмосферу (и его содержание там), по разным оценкам, выросли на 25–35%. Одним из плохо просчитываемых последствий глобального потепления может стать резкая интенсификация биохимических процессов в природных зонах болот и вечной мерзлоты. При этом может резко возрасти выделение



не только метана (это уже почти очевидно), но и мало изученных по влиянию на биосферу газов: аммиака, силана и фосфина, которым для окисления и нейтрализации потребуется немало кислорода. А ведь есть еще и не вполне проанализированные эффекты обратной связи (например, более интенсивное выделение метана ускорит дальнейший рост концентрации CO_2 в атмосфере, что, в свою очередь, может привести к резкому замедлению фотосинтеза). Как следует из недавних исследований, в 90-х годах прошлого века заметно ослабла компенсирующая роль фотосинтеза в бореальных лесах. А ведь прежде было твердо установлено, что деревья на всех широтах достоверно способствовали фотосинтезу и ассимиляции CO_2 . Опасная тенденция! И примеры подобных «метаморфоз» лесов множатся год от года.

В настоящее время мы почти ничего не знаем о выделении и окислении не раз упоминавшегося в этой статье силана (SiH_4). Между тем все болотные растения, злаки и микроорганизмы богаты органическим кремнием. В торфе верховых болот — 43% SiO_2 , переходных — 28%, низинных — 21%. Пока есть лишь отрывочные данные о том, что силан в соединении с фосфином образует недостаточно исследованные комплексы — силилфосфины. Процессы выделения силана, его окисления и соединения с другими элементами нуждаются в серьезном изучении.

И в заключение — выглядящий фантастическим сюжет, который должен заставить задуматься всех, кто еще не утратил эту способность. В приземном слое атмосферы в связи со стремительным ростом содержания углекислого и некоторых других «мертвых» газов в обозримом будущем может возникнуть нехватка кислорода не только из-за замедления фотосинтеза, роста потребления на окисление, сжигание и дыхание, но и из-за «экрана» ядовитых газов, мешающего притоку O_2 из более высоких слоев атмосферы.

Э. С. Илларионова, агрохимик, кандидат сельскохозяйственных наук.