

УДК 623.459.44

Оценка персистентности люизита и продуктов его природных трансформаций

Е. Н. Глухан, М. П. Чернышова, П. В. Казаков, Р. В. Хохлов, Т. С. Абрамова

ФГУП «Государственный научно-исследовательский институт органической химии и технологии»

НТЦ Федерального управления по безопасному хранению и уничтожению химического оружия

Для осуществления мониторинга состояния окружающей среды в районах расположения производств по уничтожению химического оружия, а также для прогнозирования возможного развития опасных ситуаций необходима информация о путях и механизмах природных трансформаций отравляющих веществ в природных средах, об основных продуктах трансформаций, о длительности их сохранения в объектах окружающей среды.

В большинстве методов оценки длительности существования экотоксикантов в природных средах (их персистентности) не учитывается образование в ходе природных трансформаций новых опасных соединений. В последние годы разработаны подходы к оценке персистентности веществ [1–4], предусматривающие введение в модель распространения токсикантов продуктов их природных трансформаций, что позволяет рассчитывать длительность сохранения в природных средах не только исходных отравляющих веществ, но и образующихся при их разложении новых токсичных соединений.

Модель процессов трансформаций экотоксикантов в природных средах

Для количественного описания длительности присутствия веществ в природных средах используются такие характеристики, как время полуразложения вещества в конкретной природной среде и эквивалентное время полуразложения.

Время полуразложения вещества характеризует его стабильность в отсутствие массообмена между средами. Эту величину определяют экспериментальным путем. Эквивалентное время полуразложения [1] — аналог времени полуразложения — рассчитывается с использованием многосредних камерных моделей, учитывающих не только деградацию веществ в каждой среде, но и процессы массопереноса между ними [1–3]. В этих моделях процессы распространения веществ рассматриваются совместно со схемами их природных трансформаций.

Прежде чем перейти к описанию расчетов персистентности, введем некоторые определения. Исходным (родительским) соединением (A) называется вещество, которое выбрасывается в результате аварий или эмитируется в окружающую среду. В ходе природных абиотических и биотических трансформаций исходного соединения образуются продукты его трансформаций (B, C, \dots). В схемы природных трансформаций включают только специфические продукты трансформаций. К ним относят продукты природных

превращений, имеющие структуру, подобную структуре исходных веществ и для биодеградаций которых отсутствуют природные ферменты. Исходное вещество и все специфические продукты его трансформации образуют «семейство». Кроме того, выделяют генерации продуктов трансформаций, которые получают при минимальном количестве шагов преобразований между исходным веществом и продуктом трансформации. Продукты, образующиеся при минимальном количестве промежуточных реакций, принадлежат к одной генерации.

Длительность нахождения семейства веществ характеризуют объединенной персистентностью (JP — joint persistence), первичной персистентностью (PP — primary persistence) оценивают длительность воздействия исходного вещества, а вторичной персистентностью (SP — secondary persistence) — время воздействия образующихся продуктов природных трансформаций.

Как указано выше, для описания процессов превращения веществ в природных средах используются схемы трансформаций, включающие различные генерации продуктов. В эти схемы записываются только продукты трансформации, специфичные для рассматриваемого исходного вещества и однозначно идентифицированные.

Расчеты персистентности сводятся к оценке концентраций веществ, которую можно получить с использованием многосредней трехкамерной модели с усредненными свойствами природных сред, включающей атмосферу (a), почву (s) и природные воды (w). Усредненные характеристики природных сред, характерные для региональных масштабов, можно найти в работах [1, 3].

Проведенные исследования по оценке поведения в природных средах кожно-нарывных отравляющих веществ и продуктов их природных трансформаций показали, что трехкамерные модели общего вида пригодны для описания процессов природных превращений этих соединений только в случае их выбросов/эмиссии в атмосферу. Если же происходит выброс или пролив вещества на поверхность почвы или в природные воды, то требуется уточнение общей модели, при этом особое внимание следует обратить на взаимную растворимость и диффузию соединений.

В модели общего вида рассматриваются

— абиотические и биотические процессы разложения, которые описываются реакциями первого порядка с константами скорости k_i (день⁻¹) в каждой фазе i ;

— диффузионные и массообменные процессы между фазами с константами скорости u_{ik} (день⁻¹), где

индексы i и k указывают на перенос от фазы i к фазе k ; это процессы испарения, сухого и мокрого осаждения, выщелачивания и т.д. Общие уравнения для расчета параметров u_{ik} представлены в работах [1, 4].

В соответствии с принятой моделью для каждого из M веществ, входящих в семейство, записываются уравнения материального баланса, которые математически показывают, что это множество:

$$\frac{dc_i^y(t)}{dt} = -k_i^y c_i^y(t) - \sum_k u_{ik}^y c_i^y(t) + \sum_k u_{ki}^y \frac{V_k}{V_i} c_i^y(t) + \sum_k k_i^{xy} c_i^x(t), \quad i, k = s, w, a, y = A, B, C, \dots M \quad (1)$$

где $c_i^y(t)$ — концентрация компонента y в среде i в момент времени t , моль/м³; V_i — объем природной среды i , м³.

Первый член в правой части уравнения (1) описывает разложение вещества, второй — перенос из одной природной среды i в две другие, третий — перенос из этих двух сред в природную среду i , последний член характеризует образование вещества y ($y = B, C, M$) из прекурсора x ($x = B, C, M, x \neq y$), для исходного вещества эта составляющая равна нулю.

Линейное дифференциальное уравнение (1) может быть представлено в матричной форме:

$$\dot{c}(t) = -\underline{B} \cdot c(t), \text{ при начальном условии } c|_{t=0} = c^0 \quad (2)$$

Матрица \underline{B} имеет размеры $3M \times 3M$ и составлена из параметров k_i^y и u_{ik}^y в соответствии с уравнением (1); векторное пространство концентраций:

$$c(t) = [c_a^A(t), c_w^A(t), c_s^A(t), c_a^B(t), \dots, c_a^M(t), c_w^M(t), c_s^M(t)]^T$$

Полученная для семейства веществ в соответствии с моделью (1) система уравнений имеет размерность $3M$, она описывает изменение концентраций в природных средах веществ, входящих в рассматриваемое семейство. Решение этой системы уравнений может быть получено численными методами.

Уравнения для расчета первичной (PP) и объединенной персистентности (JP) записываются следующим образом [1, 2, 4]:

$$PP = \frac{\int_0^{\infty} \sum_i c_i^A(t) V_i dt}{\sum_i c_{0,i}^A V_i} = \frac{\int_0^{\infty} M^A(t) dt}{M_0^A} = \frac{\sum_i e_i^A V_i}{\sum_i c_{0,i}^A V_i} = \frac{\overline{M}^A}{M_0^A} \quad (3)$$

$$JP = \frac{\int_0^{\infty} \left(\sum_i c_i^A(t) V_i + \sum_y \sum_i c_i^y(t) V_i \right) dt}{\sum_i c_{0,i}^A V_i} =$$

$$= \frac{\int_0^{\infty} \left(M^A(t) + \sum_y M^y(t) \right) dt}{M_0^A} = \frac{\sum_i e_i^A V_i + \sum_y \sum_i e_i^y V_i}{\sum_i c_{0,i}^A V_i} = \frac{\overline{M}^A}{M_0^A} + \frac{\sum_y \overline{M}^y}{M_0^A} = PP + \frac{\sum_y \overline{M}^y}{M_0^A} \quad (4)$$

$$\text{Откуда } JP = PP + \sum_{y=B,C,\dots,M} SP^y \quad (5)$$

где PP — персистентность исходного вещества, дни; JP — объединенная персистентность веществ семейства,

дни; M_0^A — общее количество выброшенного компонента A , моль; $M^i(t)$ — общее количество i -го компонента в природных средах в момент времени t ,

моль; $\overline{M}^i = \int_0^{\infty} M^i(t) dt$ — суммарное количество компо-

нента i во всех природных средах за период с момента выброса до полного исчезновения исходного вещества и всех продуктов его природных трансформаций,

моль; $SP^y = \frac{\int_0^{\infty} M^y(t) dt}{M_0^A}$ — вторичная персистентность

веществ семейства, дни.

Интегралы по времени от $c_i(t)$ в уравнениях (3) и (4) называются общей дозой нагрузки по компоненту y в среде i (e_i^y , моль · день/м³).

Элементы вектора $\underline{e} = [e_a^A, e_w^A, e_s^A, e_a^B, \dots, e_a^M, e_w^M, e_s^M]^T$ рассчитываются по формуле [1]:

$$\underline{e} = \underline{B}^{-1} \cdot c^0 \quad (6)$$

На основе представленной модели разработана программа Joint PC [5], предназначенная для расчета индивидуальной и объединенной персистентности веществ и скрининговой оценки концентраций соединений в природных средах после аварийных выбросов.

Люизит и его трансформация в природных средах

Литературные данные о поведении в природных средах люизита и продуктов его природных трансформаций весьма ограничены [6–12].

Фактически отсутствуют экспериментальные данные о поведении люизита в атмосфере. Однако известно, что он лучше, чем другие отравляющие вещества, поглощает УФ-излучение в диапазоне 200–350 нм, что свидетельствует о возможности его фотоллиза. Кроме того, в атмосфере люизит может подвергаться гидролизу, а также разлагаться в результате фотохимических реакций с гидроксильными радикалами [9].

Несмотря на плохую растворимость в воде (0,5 г/л), гидролиз люизита в природных водах протекает быстро и приводит к образованию растворимой β-хлорвинилмышьяковистой кислоты и не растворимого в воде β-хлорвиниларсиноксида [6–9]. Количественные данные о кинетике гидролиза люизита практически отсутствуют. Согласно [11], при 5 °С 90% люизита гидролизуется за 2 мин, для полного его разложения необходимо несколько часов. Эти данные позволяют предположить, что при температуре 20 °С константа скорости гидролиза люизита имеет порядок 1 мин⁻¹, что соответствует времени его полуразложения (-0,01 ч).

Для оценки поведения в природных водах β-хлорвиниларсиноксида в работе [8] была исследована зависимость скорости разложения этого вещества в водных растворах от pH. Реакцию проводили в буферных растворах, а также в деионизированной воде. Рассчитывали константу скорости реакции и время полуразложения вещества t_{50} . Полученные данные показывают, что β-хлорвиниларсиноксид в водных растворах достаточно стабилен, причем его стойкость выше в кислых средах. В нейтральной и слабощелочной средах, какими является большинство поверхно-

стных вод, скорость разложения этого вещества примерно в два раза выше ($t_{50} \sim 20-25$ сут), чем в кислой среде.

Предполагается, что разложение β -хлорвиниларсиноксида в природных водах происходит не только за счет гидролиза, но и за счет окисления до β -хлорвинилмышьяковой кислоты [9].

При попадании люизита в водоемы тотчас же, вслед за процессами гидролиза, начинаются обменные реакции β -хлорвинилмышьяковистой кислоты с карбонатами и гидрокарбонатами. Малорастворимые соли многовалентных металлов выпадают в осадок. Натриевые и калиевые соли в растворах переносятся водой на большие расстояния, вступая при этом в сложные обменные процессы [12].

В воде в присутствии окислителей трехвалентный мышьяк в β -хлорвиниларсиноксиде окисляется до менее токсичного пентавалентного мышьяка. Таким образом, при деградации люизита в природных средах в конечном счете будут образовываться неорганические соединения мышьяка.

В случае попадания люизита на почву он может быстро испаряться и/или превращаться в β -хлорвиниларсиноксид под действием почвенной влаги. Согласно проведенным в США исследованиям [9], люизит быстро гидролизуется в почве, при этом присутствующие минералы ускоряют гидролиз. Более того, в щелочных почвах люизит и β -хлорвиниларсиноксид могут медленно окисляться с образованием нерастворимой β -хлорвинилмышьяковой кислоты. Возможна также микробиологическая дегидратация люизита с эпоксидированием С=С связи и дегидрогалогенирование. Эти пути разложения могут приводить к образованию токсичных метаболитов, содержащих эпокси-связи и арсиновые группы [9].

Относительно токсичности продуктов разложения люизита имеются следующие данные. Токсичность β -хлорвинилмышьяковистой кислоты, как предполагают специалисты США, близка к токсичности люизита [9]. β -Хлорвиниларсиноксид обладает кожно-нарывным действием [6], но количественные оценки отсутствуют. Установлена его острая токсичность (при воздействии на мышей), однако опубликовано только единственное значение $LD_{50} = 5$ мг/кг (подкожное введение) [9]. Для β -хлорвинилмышьяковой кислоты представлена единственная характеристика токсичности — пороговая смертельная токсодоза $LD_{LO} = 50$ мг/кг при пероральном воздействии [9].

Таким образом, имеющиеся, хотя и немногочисленные, данные свидетельствуют о том, что продукты трансформации люизита первой генерации обладают токсичностью, близкой к токсичности исходного вещества. Это делает необходимым расчет объединенной персистентности для оценки длительности токсического воздействия люизита и продуктов его трансформации при аварийных выбросах.

В таблице приведены экспериментальные и полученные расчетным путем данные, характеризующие поведение в природных средах люизита и продуктов его природных трансформаций. Скорости разложения в атмосфере отдельных компонентов в результате реакций с гидроксильными радикалами рассчитаны по методу Аткинсона [13] на основании структуры молекулы с использованием программы Eriwin 3.11 [14]. Данные о скорости разложения люизита в природных водах и почве получены исходя из экспертных оценок. Скорости разложения β -хлорвинилмышьяковистой кислоты приняты в соответствии с рекомендациями экспертной системы [14]. Коэффициенты распределения люизита в системе октанол—вода K_{OW} рассчитаны по групповым составляющим с использованием программы Eriwin 3.11.

Ввиду неопределенности знаний о гидролизе люизита в природных средах для оценки объединенной персистентности были рассмотрены наиболее полная схема трансформаций люизита и соответствующая ей кинетическая схема (рис. 1). Отметим, что наибольшая неопределенность присуща следующим характеристикам. Неизвестен качественный и количественный состав продуктов реакций разложения люизита, протекающих в атмосфере. Эти продукты могут быть как высокотоксичными веществами, так и менее токсичными мышьяксодержащими соединениями. Доля образующихся в атмосфере токсичных веществ неизвестна. Неопределенным является соотношение образующихся при гидролизе в природных водах люизита мышьяковистой кислоты и β -хлорвиниларсиноксида. Кроме того, нет надежных данных о скорости разложения люизита и β -хлорвинилмышьяковистой кислоты в почве.

В качестве базового варианта для расчета персистентности семейства «люизит + продукты его трансформаций» был выбран сценарий, согласно которому происходит выброс люизита в атмосферу как соответствующий возможному развитию аварий на объектах по уничтожению химического оружия.

Таблица

Физико-химические и кинетические характеристики люизита и продуктов его природных трансформаций

Вещество	Константа Генри при 25 °С, атм · м ³ /моль	log K_{OW} *	Время полуразложения в природных средах при 25 °С		
			в атмосфере	в воде	в почве
α -Люизит	$3,2 \cdot 10^{-4}$ [9]	2,56**	21,5** ч	0,01—0,02*** ч	0,01—0,02*** ч
β -Хлорвинилмышьяковистая кислота	$4,37 \cdot 10^{-10}$ **	-0,07 [9]	21** ч	15—25*** дней	15—25*** дней
β -Хлорвинилмышьяковая кислота	$7,53 \cdot 10^{-11}$ **	-0,47**	21** ч	15—25*** дней	15—25*** дней
β -Хлорвиниларсиноксид		1,94**	21,5** ч	20—25 дней [8]	20—25 дней [8]

* Коэффициент распределения вещества в системе октанол—вода. ** Результаты расчета. *** Экспертные оценки.

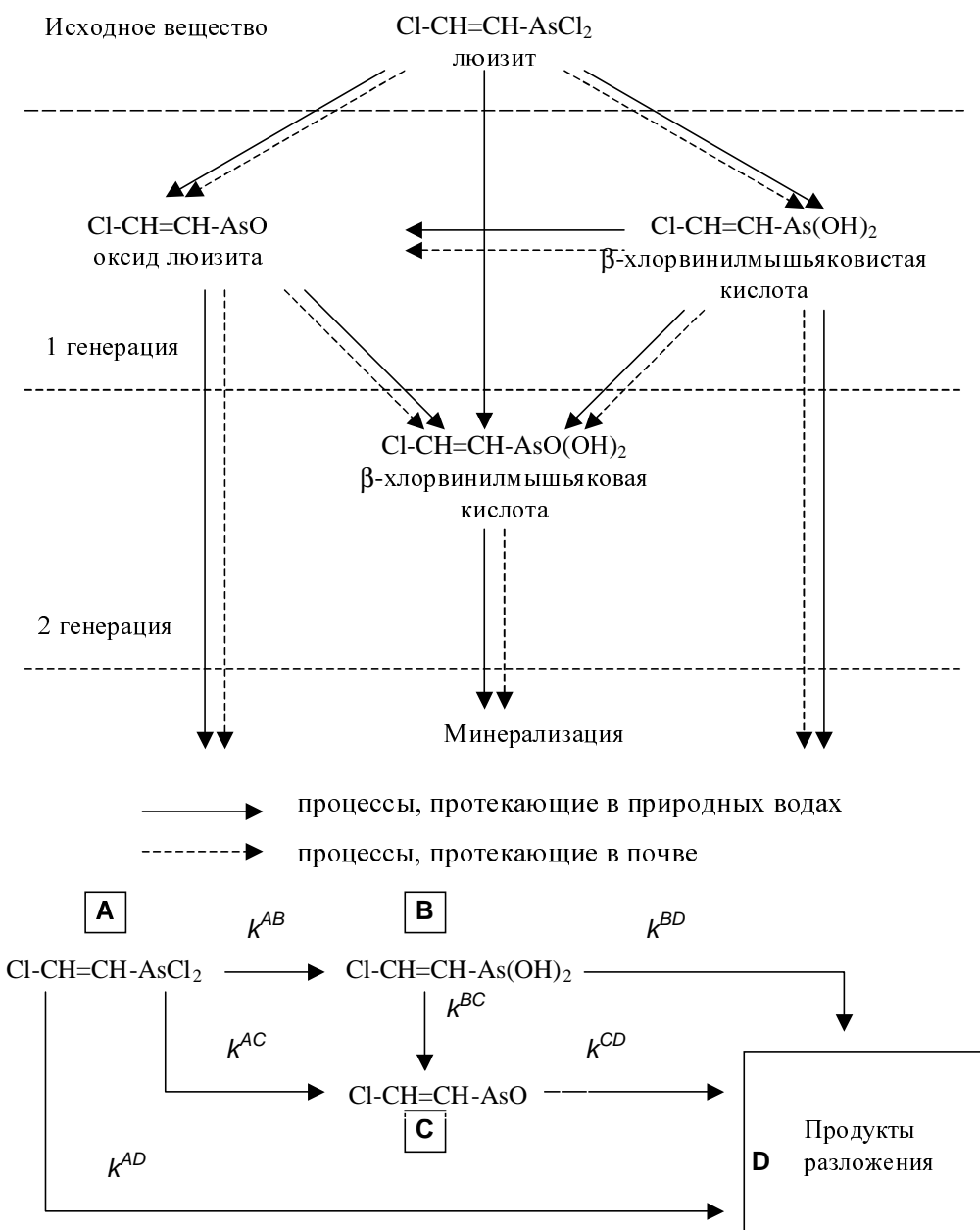


Рис. 1. Схема трансформаций люизита в природных средах и соответствующая кинетическая схема

В основу базового варианта расчета персистентности были положены следующие допущения: 1) время полураспада люизита при гидролизе в природных водах составляет 0,01 ч, 2) время полураспада β -хлорвиниларсиноксида и β -хлорвинилмышьяковистой кислоты в воде и почве составляет 20 дней, 3) мольное соотношение образующихся при гидролизе люизита β -хлорвинилмышьяковистой кислоты и β -хлорвиниларсиноксида = 1:1, 4) доля высокотоксичных веществ, образующихся при разложении люизита в атмосфере, составляет 50%, в ходе их дальнейших трансформаций образуются менее токсичные мышьяксодержащие соединения. Расчеты проводились

с использованием трехкамерной модели природных сред (атмосфера, почва, вода) с характеристиками, отвечающими природным условиям Сыртового Заволжья Саратовской области.

Согласно расчетам, первичная персистентность люизита равна 31 ч, а объединенная персистентность семейства веществ составляет около 25 дней, что близко к экспериментально определенному времени полураспада β -хлорвиниларсиноксида в природных водах (20–25 дней) [8].

Проведенные расчеты изменения относительного количества люизита, β -хлорвинилмышьяковистой кислоты и β -хлорвиниларсиноксида во времени пока-

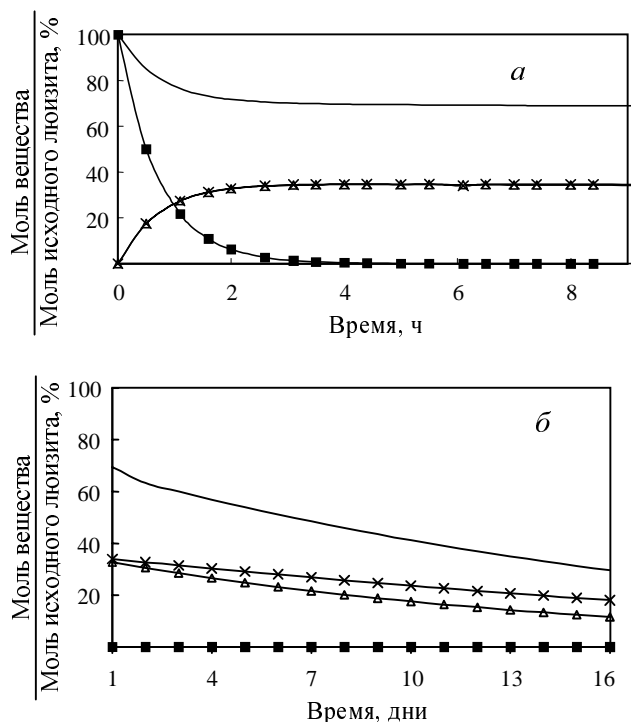


Рис. 2. Изменение содержания люизита и продуктов его природных трансформаций во времени после выброса/эмиссии в атмосферу:

а — в первые часы после выброса; б — на протяжении 16 дней после выброса; — — ряд токсичных соединений; ■ — люизит; ▲ — β-хлорвинилмышьяковистая кислота; × — β-хлорвиниларсиноксид

зывают (рис. 2), что при выбросе в атмосферу количество исходного вещества быстро уменьшается за первые 2 ч и становится фактически равным нулю уже через 4 ч, что согласуется с данными о тактической стойкости люизита в летнее время [10]. Однако уже через 1 ч после выброса количество продуктов разложения будет превышать количество люизита и достигнет максимума через 3 ч, а затем станет медленно уменьшаться. Из-за низкой летучести продукты трансформаций люизита будут находиться преимущественно в почве и природных водах.

Таким образом, в случае аварийных выбросов люизита в атмосферу значительные количества люизита в

воздухе на территории объекта по уничтожению химического оружия могут фиксироваться только в первые часы после выброса. Ввиду достаточно высокой персистентности люизита и продуктов его трансформации при аварийных ситуациях необходимо осуществлять контроль их содержания в природных средах (почве и природных водах).

Выводы

В рамках многосредной модели распространения и трансформации экотоксикантов получены количественные характеристики персистентности и распределения в природных средах люизита и продуктов его природных трансформаций в случае выброса/эмиссии в атмосферу. Эти данные необходимы для организации и проведения экологического мониторинга в районах расположения объектов по уничтожению химического оружия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fenner K., Scheringer M., Hungerbluhler K. Environ. Sci. Technol., 2000, v. 34, p. 3809—3817.
2. Fenner K., Scheringer M., Hungerbluhler K. Risk Analysis, 2003, v. 23, p. 35—53.
3. Fenner K., Kooyman K., Scheringer M. Environ. Sci. Technol., 2002, v. 36, p. 1147—1154.
4. Глухан Е.Н., Чернышова М.П., Горский В.Г. и др. Хим. пром., 2006, т. 83, № 4, с. 196—205.
5. Глухан Е.Н. Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ № 200612803. РФ, 2006 г.
6. Александров В.Н., Емельянов В.И. Отравляющие вещества. М.: Воениздат, 1991, 271 с.
7. Franke S. Lehrbuch der Militarchemie. Band 1. Berlin: Militarverlag der Deutschen Demokratischen Republik, 1977, 512 S.
8. Савин Ю.И., Вишенкова Е.М., Пасынкова Е.М. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 1995, т. 39, № 4, с. 121—125.
9. Munro N.B., Talmage S.S., Griffin G.D. Environ. Health Perspect., 1999, v. 107, № 12, p. 933—974.
10. Бадаев Г.М. Боевые отравляющие вещества и основы защиты от них. М.: Оборонгиз, 1939, 215 с.
11. Rovidia G. Sperimentale, 1926, v. 80, p. 5—24.
12. Atkinson R. Chem. Rev., 1985, v. 85, p. 69—201.
13. Оценка риска, связанного с объектами хранения химического оружия на территории Удмуртской Республики. Ижевск: ИжГУ, 1996, 218 с.
14. Epiwin 3.11. EPA's Office of Pollution Prevention Toxics, Syracuse Research Corporation, USA, 2003, 1 CD.