

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 многосредней 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.

УДК 623.459.004.74

## Санация загрязненных территорий в районах хранения и уничтожения химического оружия

В. И. Скоробогатова, А. А. Щербаков, В. Г. Мандыч

Саратовский военный институт радиационной, химической и биологической защиты

Одной из актуальных задач в рамках Федеральной программы «Уничтожение запасов химического оружия в Российской Федерации» является проведение работ по санации (оздоровлению) загрязнен-

ных территорий после уничтожения химического оружия. Для обеспечения этих работ требуются эффективные и вместе с тем дешевые средства и методы [1].

Общепринятым приемом санации территорий в экстремальных случаях сильного загрязнения, имеющего очаговый характер (при авариях, проливе жидких химических веществ и т.д.), является выемка грунта с последующей обработкой его различными методами [2, 3]. Среди них преобладают физические, химические и механические приемы и методы: сжигание, нейтрализация, адсорбция, экстракция, коагуляция, озонирование, облучение ускоренными электронами и ультрафиолетовым светом, битумирование и т.д.

Общий недостаток механических и физико-химических способов связан с необходимостью, как правило, термической обработки почвы и грунта с последующим завозом новой почвы и рассредоточением ее на месте выемки старой до снижения концентрации токсичных компонентов в пределах санитарных норм. Для восстановления плодородия почвы насыпают слой плодородной земли. Все эти технологии требуют больших затрат энергии и материалов, и главное, они недостаточно эффективны. При такой очистке образуются значительные количества шламов и побочных продуктов, утилизация которых порождает серьезные экологические проблемы.

Анализ тенденций развития исследований в области защиты окружающей среды показывает, что наряду с совершенствованием существующих методов большое внимание уделяется биотехнологическим методам санации почв, за которыми признается несомненный приоритет по показателям эффективности и экономичности. Эти методы экологически безопасны и выгодно отличаются отсутствием вторичных отходов [4]. Растения, способные поглощать токсиканты, формируют на загрязненной территории обильный зеленый покров. Безусловно, это долгий процесс, однако затраты на фиторемедиацию (биологическое восстановление) обычно не превышают 20% от стоимости альтернативных, более быстрых способов очистки, предполагающих выемку почвы, ее транспортировку и переработку.

Применительно к проблеме обеспечения экологической безопасности в районах хранения и уничтожения химического оружия метод фиторемедиации почв представляет значительный интерес.

В случае аварийной ситуации отравляющие вещества, попадающие в природную среду и в частности в почву, подвергаются физическим и химическим превращениям.

Вещество типа Vx гидролизует в почве постепенно, в несколько стадий с образованием ряда продуктов различной степени токсичности. Период полуразложения Vx под действием почвенных вод при  $pH = 5,3$  составляет примерно 15 сут [5]. Конечным продуктом гидролиза является метилфосфоновая кислота. Это вещество устойчиво к гидролизу и термическому разложению. Так, метилфосфоновая кислота была обнаружена в почве спустя 10 лет после заражения ее веществом Vx [5–7].

Трансформация в почве зарина — другого фосфорорганического отравляющего вещества — обусловлена процессами гидролиза и микробиологической деструкции. По данным [6], более 90% поступившего в почву зарина разлагается в течение 5 дней с образованием ряда токсичных производных метилфосфоновой кислоты.

Зоман в почве также гидролизует, но значительно медленнее, чем зарин, до метилфосфоновой кислоты.

Иприт в почве подвергается гидролизу и окислению [8]. Скорость гидролиза растворенного в воде иприта существенным образом зависит от  $pH$  среды [9]. В почвах с нейтральной и слабощелочной средой (черноземные и каштановые почвы) гидролиз иприта несколько ускоряется. Основными продуктами разложения иприта являются 1,4-дителиан и 2-хлорэтанол. На воздухе в обычных условиях иприт не окисляется, однако в почве и ее солевых растворах может подвергаться окислению с образованием 2,2'-дихлордиэтилсульфоксида и 2,2'-дихлордиэтилсульфона [8].

Другое отравляющее вещество кожно-нарывного действия — люизит — легко гидролизует [10], образуя  $\beta$ -хлорвиниларсиноксид и  $\beta$ -хлорвинилмышьяковую кислоту. Возможна дальнейшая трансформация в неорганический мышьяк с образованием оксидов, арсенидов и арсенатов [9, 11].

Очевидно, что продукты разложения токсикантов обладают различной растворимостью, подвижностью в почве и доступностью для растений. Однако, поскольку их поступление в корневую систему растений обязательно связано с почвенным раствором и, следовательно, с усвоением воды растениями, можно ожидать, что чем больше транспирационный коэффициент, тем выше концентрация поллютанта в фитомассе. Надо сказать, что специфика аккумуляции отравляющих веществ и продуктов их деструкции сельскохозяйственными растениями еще мало исследована. Требуется установить влияние различных факторов, в частности, химических и физических, на рост биомассы в присутствии поллютантов. Но учитывая преимущества метода фиторемедиации, можно ожидать, что этот подход в сочетании с другими агротехническими мероприятиями может значительно повысить эффективность санации почв, загрязненных продуктами разложения токсикантов.

Нами разработан двухэтапный способ санации почв, загрязненных фосфорорганическими отравляющими веществами (ФОВ) и продуктами их разложения. Для очистки территорий на большой площади на первом этапе зараженную почву обрабатывают растворами гуминовых кислот и аминокислот, на втором этапе применяют метод фиторемедиации с использованием специально подобранных растений. На рис. 1 представлены периоды полуразложения вещества типа Vx в почве при обработке растворами гумата натрия и глицина при 17 °С. Гуминовые кислоты являются аккумуляторами органического вещества почвы — аминокислот, углеводов, пигментов, биологически активных веществ, лигнина. По химической природе гуминовые кислоты представляют собой рандомизованные полимеры ароматических природных кислот, в структуру которых входят также азотсодержащие и углеводные фрагменты. В силу специфики, обусловленной наличием гидрофильных ароматического каркаса и богатой функциональными группами углеводно-пептидной периферии, гуминовые кислоты проявляют макролигандные свойства. Они вступают в донорно-акцепторные и ван-дер-ваальсовы взаимодействия с различными классами органических соединений. Эти свойства определяют протекторные функции гуминовых кислот в биосфере: связывая токсиканты в

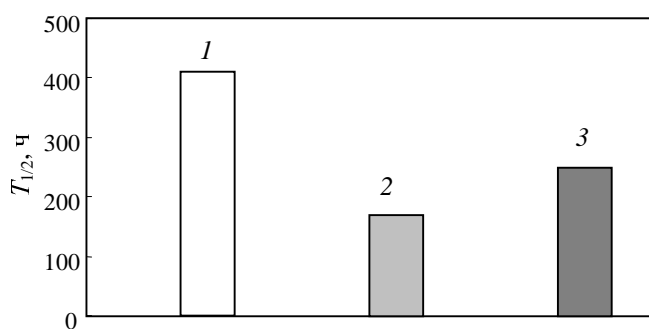


Рис. 1. Периоды полураспада  $T_{1/2}$  вещества типа Vx в почве, обработанной растворами гумата натрия и глицина:

1 — контроль, 2 — гумат натрия, 3 — глицин

комплексы, гуминовые кислоты снижают их биодоступность [12]. Хелатные комплексы меди (II), образованные аминокислотами, значительно ускоряют гидролиз фосфорорганических соединений [13].

Как показали лабораторные эксперименты, в результате обработки почв водной рецептурой, содержащей 0,01% гумата натрия и  $2 \cdot 10^{-4}$ % глицина, концентрация вещества типа Vx снижается в 2,1–2,4 раза за 16 сут при температуре 20 °С.

Поскольку гуминовые кислоты и аминокислоты являются компонентами почвы, внесение этих веществ в количествах, достаточных для ускоренного разложения фосфорорганических токсикантов, не скажется на состоянии биосферы, а напротив, приведет к улучшению характеристик почвы. Гуминовые вещества улучшают физические и физико-химические свойства почвы, ее воздушный, водный и тепловой режимы. Стоимость санации почв с применением гуминосодержащих препаратов в десятки раз ниже стоимости других способов.

Таким образом, предложенная рецептура позволяет значительно увеличить скорость деструкции ФОВ в почве и создать благоприятные условия для применения метода фиторемедиации на втором этапе санации загрязненных территорий.

Для фиторемедиации почв должны использоваться устойчивые к загрязнителям растения, соответствующие климатическим условиям района, имеющие развитую корневую систему и характеризующиеся регулярно высокой продукцией зеленой массы и эффективным извлечением загрязнителей, а также быстрой готовностью к первому скашиванию и возможностью получения двух укосов за сезон. В наибольшей степени отвечает предъявляемым требованиям подсолнечник [14, 15].

Проведена экспериментальная оценка способности подсолнечника произрастать на почве, зараженной ФОВ в концентрации 0,1–1,0 мг/кг почвы. Установлено, что 50%-ное редуцирование роста растений подсолнечника наблюдается при концентрации зарина, зомана и вещества типа Vx в почве 0,3 мг/кг. Общее содержание вещества Vx и продуктов его деструкции уменьшается в 2,5 раза, зарина и зомана — в 3 раза в течение четырех недель. На рис. 2 представлена хроматограмма образца почвы, зараженной веществом Vx, полученная до и после фиторемедиации.

Оценена способность подсолнечника произрастать на почве, загрязненной метилфосфоновой кислотой в концентрации 0,01–1,0 г/кг. На основании результатов лабораторных экспериментов установлено, что 50%-ное редуцирование роста растений подсолнечника наблюдается при концентрации кислоты в почве 0,1 г/кг. При этом степень излечения метилфосфоновой кислоты, рассчитанная как частное от начальной и конечной концентраций загрязнителя в почве, составляет 1,7. Предпосевная обработка семян подсолнечника омагниченной или электрохимически активированной водой (смесь католита и анолита), а также раствором индолил-3-уксусной кислоты ускоряет их прорастание, способствует уменьшению негативного влияния метилфосфоновой кислоты на растения, увеличивает в 2–3 раза извлечение поллютанта из почвы.

Для очистки почв, загрязненных продуктами разложения кожно-нарывных отравляющих веществ, предложен метод фиторемедиации с использованием растений подсолнечника, сорго и суданской травы [16]. Степень извлечения компонентов реакционной

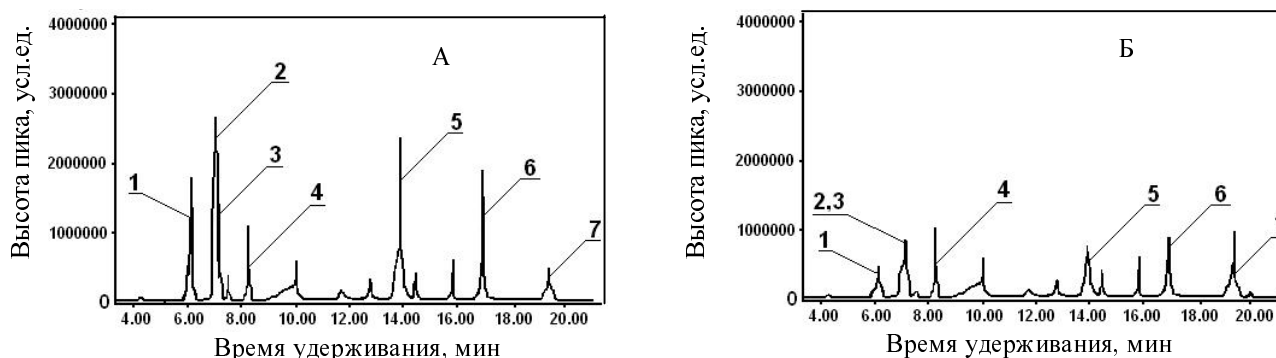


Рис. 2. Хроматограмма образца зараженной веществом Vx почвы, прошедшей двухстадийную санацию:

А — после обработки рецептурой гумата натрия и глицина; Б — спустя 4 недели после роста подсолнечника.

1 — диэтил(2-меркаптоэтил)амин; 2 — О-изобутиловый эфир метилфосфоновой кислоты; 3 — метилфосфоновая кислота; 4 — вещество типа Vx; 5 — диизобутиловый эфир диметилпирофосфоновой кислоты; 6 — бис-[2-(N,N-диэтиламино)-этил]дисульфид; 7 — S-2-(N,N-диэтиламино)этилтиоэфир метилфосфоновой кислоты

массы иприта составляет 4,0—4,2, арсенита натрия достигает 5,0—30,2 в зависимости от вида растения.

Нами проведена также экспериментальная оценка возможности применения эйхорнии (водный гиацинт, *E. crassipes* из семейства понтедериевые) для очистки водных объектов, загрязненных мышьяксодержащими соединениями. На примере метаарсенита натрия установлено, что эйхорния снижает концентрацию мышьяка с 0,1—1 мг/дм<sup>3</sup> до уровня ПДК (0,05 мг/дм<sup>3</sup>) в течение 2—3 сут. Для растворов с содержанием мышьяка 10 мг/дм<sup>3</sup> длительность очистки возрастает до 10—12 сут. Эйхорния сохраняет «работоспособность» при концентрации мышьяка 35 мг/дм<sup>3</sup>. При этом значительно (до 30—40 сут) увеличивается продолжительность фиторемедиации водоема и заметно (в 1,3—1,4 раза по сравнению с контролем) уменьшается рост биомассы. Одно растение эйхорнии способно к накоплению до 8 мг мышьяка(III) на открытой площадке в условиях искусственного водоема.

Таким образом, можно говорить о ряде преимуществ, которые дает биологический способ очистки почвы, загрязненной продуктами деструкции ФОВ, иприта и люизита. С экономической точки зрения предлагаемый способ выгоднее альтернативных технологий, он не предполагает крупных единовременных капиталовложений, связанные с ним издержки могут быть распределены на несколько лет. Возможна санация обширных территорий, при этом нет необходимости в экскавации почвы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Шевченко А.В. Проблемы уничтожения и утилизации ОМП. 2006, 1(2), с. 2.
2. Швецова-Шиловская Т.Н. Там же, с.20.
3. Гормай В.В., Шаповалов В.Н., Шантроха А.В. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 1995, т. 39, № 2, с. 39.
4. Завьялова Н.В., Кротович И.Н., Мягих В.И., Холстов В.И. Федеральные и региональные проблемы уничтожения химического оружия. Информ. вып. № 2, М.:ВИНИТИ, 2000, с. 41.
5. Ашихмина Т.Я. Научно-методологические основы системы комплексного экологического мониторинга объектов хранения и уничтожения химического оружия. Киров: Вятка, 2001, 473 с.
6. Munro A. e. a. Environ. Health Perspect., 1996, v. 107, № 12, p. 933.
7. Савельева Е.И., Зенкевич И.Г., Кузнецова Т.А. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2002, т. 46, № 6, с. 89.
8. Щербаков А.А., Любунь Е.В., Кузнецов П.Е. Трансформация иприта в объектах окружающей среды. Саратов: Научная книга, 2002, 80 с.
9. 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.
10. Щербаков А.А., Любунь Е.В., Кузнецов П.Е., Костерин П.В. Трансформация люизита в объектах окружающей среды. Саратов: Научная книга, 2002, 80 с.
11. Щербаков А.А., Шантроха А.В., Демидов О.М., Иванов К.Н. Тр. института СВИ РХБЗ, 2002, ч. II, с. 84.
12. Перминова И.В. Автореф. дисс.х.н. М., МГУ, 2000, 50 с.
13. Франке З. Химия отравляющих веществ. Т. I. М.: Химия, 1973, с.276.
14. Скоробогатова В.И., Мандыч В.Г., Щербаков А.А. Поволжский экологический журнал, 2005, спец. вып., с. 30.
15. Скоробогатова В.И., Мандыч В.Г., Щербаков А.А. Мат. Всерос. конф. «Молекулярные механизмы взаимодействия микроорганизмов и растений». Саратов, 2005, с. 44.
16. Патент РФ № 2185901, 2002, МКИ В 09 С 1/00.