

## ВОЗМОЖНОЕ ВЛИЯНИЕ БОЕВЫХ ОТРАВЛЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ КОЖНО-НАРЫВНОГО ДЕЙСТВИЯ НА ОПРЕСНИТЕЛЬНЫЕ УСТАНОВКИ КУВЕЙТА И КОНТРОЛЬ ЗА НИМИ

Хосни К. Хордагуи

Основным источником питьевой воды Кувейта, так же, как и других стран на западном берегу Персидского залива, является опреснение морской воды Персидского залива. При возможном загрязнении морской воды боевыми отравляющими веществами кожно-нарывного действия следы этих веществ или продуктов их разложения в опресненной воде могут представить серьезную проблему для здоровья. В задачи настоящего обзора входит исследование потенциального загрязнения, переноса, эволюции, влияния боевых отравляющих веществ кожно-нарывного действия (БОВ) на опреснительные установки Кувейта, и контроля за ними. Вообще говоря, все факторы окружающей среды (за исключением высокой солености) при разложении БОВ кожно-нарывного действия (таких, как серный горчичный газ) в водной окружающей среде Кувейта благоприятствуют быстрому разложению. При крупных выбросах БОВ вблизи берегов Кувейта турбулентность, возникающая под действием приливов и высокой температуры, влияет на процесс растворения и увеличивает токсичность слаборастворимых веществ. Предварительное и конечное хлорирование в процессе опреснения морской воды катализирует и значительно ускоряет процесс гидролиза БОВ. Тепло, воздействующее на БОВ в процессе генерации энергии и опреснения, вряд ли приведет к их термическому разложению. Однако, тепло пара будет влиять на скорость гидролиза вещества и значительно увеличит скорость его дезинтоксикации. Обычная предварительная обработка исходной морской воды для опреснения в процессе обратного осмоса теоретически позволяет уменьшить концентрацию БОВ за счет совместного осаждения и адсорбции на хлопьях при коагуляции. Предварительное хлорирование и увеличение времени выдерживания в устройствах для предварительной обработки одновременно будет способствовать реакциям гидролиза.

Х.К. Хордагуи - доктор философии, региональный советник по проблемам окружающей среды в Экономической и социальной комиссии Организации Объединенных Наций для Западной Азии, Амман, Иордания.

### ВВЕДЕНИЕ

Основным источником питьевой воды Кувейта, так же, как и других стран на западном берегу Персидского залива, является опреснение морской воды Персидского залива. Эта практически полная зависимость от опреснения морской воды как главного источника питьевой воды никогда не должна осложняться загрязнением. Неподтвержденное применение некоторых боевых отравляющих веществ (БОВ) кожно-нарывного действия в ирано-иракской войне<sup>1</sup>, за которой последовала иракская угроза применения БОВ против союзнических сил в ходе освобождения Кувейта, возбудили научный интерес к возможному влиянию этих веществ на опреснительные установки в Кувейте. Загрязнение первичной воды очевидно приведет к переносу этих опасных веществ в конечный продукт во время процесса опреснения. Такое загрязнение может представлять серьезную опасность для потребителей опресненной питьевой воды. Массивный выброс в морскую воду будет представлять наибольшую опасность для вводов опреснительных установок, расположенных вдоль побережья Персидского залива. Основными целями такой атаки будет загрязнение морской воды, делающее ее отравленной, и лишение страны ее единственного источника питьевой воды. Другими, менее вероятными задачами атаки с применением БОВ, могут быть уничтожение морской флоры и фауны, и нарушение производственной деятельности вблизи побережья.

В настоящей обзорной статье рассматриваются известные факторы, влияющие на разложение БОВ (такие, как используемые процессы опреснения воды, характеристики исходной воды, и другие местные и региональные условия окружающей среды). Основные задачи обзора таковы:

- представить себе наиболее вероятные сценарии загрязнения морской воды около вводов опреснительных установок (ОУ) в Кувейте;
- оценить вероятность заражения опресненной питьевой воды БОВ;
- обсудить общую эволюцию БОВ кожно-нарывного действия в типичной морской окружающей среде;
- предсказать влияние особых характеристик морской воды и других параметров окружающей среды в Кувейте на судьбу БОВ (в особенности, вблизи вводов ОУ);
- обсудить влияние опреснительных операций на химическую природу и целостность рассматриваемых БОВ;
- изучить влияние опреснения на извлечение, разложение и/или дезинтоксикацию рассматриваемых БОВ кожно-нарывного действия;
- предложить меры по контролю для минимизации угрозы;

- определить области исследований, необходимых для понимания, координации, управления, и контроля над опасностью, связанной с загрязнением морской воды БОВ вблизи вводов ОУ в Кувейте.

Потенциальная угроза БОВ кожно-нарывного действия для ОУ в Кувейте может возникнуть в следующих случаях:

- случайные выбросы БОВ или их предшественников во время загрузки, разгрузки, перевозки или транспортировки в районе Персидского залива;
- перемещение и выпадение веществ кожно-нарывного действия из района атакованных целей во время военных действий;
- осознанный выброс БОВ при перевозках в Персидском заливе для того, чтобы избежать обнаружения при международных инспекциях для поиска обнаружения оружия массового уничтожения;
- потенциально возможное затопление БОВ в Персидском заливе для утилизации;
- намеренные массивные выбросы БОВ участниками конфликта.

Выбор БОВ кожно-нарывного действия в качестве предмета исследования данного обзора основан на истории их применения, распространенности, возможном и подтвержденном обладании ими странами региона<sup>2,3</sup>.

В настоящее время БОВ кожно-нарывного действия, такие, как серный горчичный газ (бис-2-хлорэтилсульфид, кодовое название армии США - HD), азотный горчичный газ (три-2-хлорэтиламин, кодовое название - HN-3), N-метил-2-2'-дихлордиэтиламин (кодовое название - HN-2), 2-2'-дихлортриэтиламин (кодовое название - HN-1), рассматриваются среди наиболее важных поражающих средств, имеющихся в настоящее время в военных арсеналах стран региона, и готовых к потенциально возможному применению в этом регионе<sup>4,5</sup>. Согласно Линдестену и Шмитту<sup>6</sup>, HD (иприт) остается основным БОВ кожно-нарывного действия для этого района.

Для определения возможности употребления питьевой воды людьми важное значение имеет предельно допустимая концентрация (ПДК) БОВ кожно-нарывного действия в питьевой воде. Величина ПДК важна также для оценки процедур дезинтоксикации воды. Согласно Линдестену и Шмитту, ПДК БОВ кожно-нарывного действия в питьевой воде официально зафиксирована в соглашении SOLOG 125 (Стандартизация определенных аспектов операций и поддержки) четырех стран (США, Великобритании, Канады и Австралии) как 2,0 мг/л для серного и азотного горчичного газа<sup>7</sup>.

## ВОЗМОЖНОСТЬ ПОПАДАНИЯ БОВ КОЖНО-НАРЫВНОГО ДЕЙСТВИЯ В ОПРЕСНЯЕМЫЕ ВОДЫ

В Кувейте для опреснения воды применяется технология многоступенчатой импульсной дистилляции (МИД). В этом процессе для выполнения рекомендаций Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ) грунтовые подсолоненные воды разбавляются дистиллированной водой в среднем отношении 1 : 10.<sup>8</sup> В методе МИД каждая установка испарителя состоит из нескольких баков, в которых последовательно происходит испарение морской воды. Морская вода прокачивается через последовательность теплообменников, в которых ее температура постепенно повышается при конденсации пара из испарительных камер до температуры в 80 - 100 °С. После подогрева до 90 - 120 °С внешним источником пара морская вода прокачивается через несколько ступеней с теплообменниками, в которых давление пара постепенно понижается. Вакуумирование камер производится вспыском пара для того, чтобы поддерживать необходимое понижение давления пара в испарителе. Кроме процесса МИД, на экспериментальной установке малой производительности (1000 м<sup>3</sup>/сутки) для опреснения морской воды используется обратный осмос (ОО). В методе ОО морская вода на одной стороне полупроницаемой мембраны поддерживается при давлении, большем ее обычного осмотического давления, направление потока обращается и чистая вода диффундирует через мембрану, оставляя за собой более соленую морскую воду (рассол).

## Термическое опреснение

В зависимости от растворимости, скрытой теплоты испарения, и температуры разложения БОВ, и рабочей температуры МИД, БОВ будут участвовать в одном или нескольких одновременных процессах: (1) часть вещества разложится под действием тепла и превратится в соединения такой же или меньшей токсичности; (2) другая часть будет выброшена в атмосферу через эжекторы понижения давления, создавая потенциальную опасность для работников опреснительных установок; и (3) оставшаяся часть БОВ сможет испариться на ранних стадиях процесса МИД и дистиллироваться в конечном продукте, создав опасность для потребителей.

Линдестен и Шмитт сообщили результаты исследований, проведенных Армией США осенью 1962 г. на полигоне химического корпуса в Грейс Квоттер (Мэриленд), для оценки работы полевых опреснительных установок для обеззараживания воды с примесью БОВ. Результаты этих исследований, приведенные в табл.1, показывают, что опреснение удаляет из воды БОВ кожно-нарывного действия (HD и HN-3) с эффективностью, близкой к 100%.<sup>9</sup>

Таблица 1: обеззараживание БОВ при дистилляции<sup>10</sup>.

Параметры	HD	HN-3
Растворимость, мг/л при 25°С	610	121
Содержание в воде, мг/л	3.4	23.6
Содержание в дистилляте, мг/л	0.0	следы
Степень очистки, %	100	?
Требования к степени очистки, %	41.2	91.5
ПДК, мг/л	2.0	2.0

## Обратный осмос

Эффективность задержания БОВ кожно-нарывного действия мембранами ОО зависит от многих факторов, прежде всего от размера и формы молекул, от электрического заряда и общей совместимости с мембранами ОО. Однако, некоторые органические молекулы могут проходить через мембраны легче и быстрее самой воды. В этой ситуации конечный продукт может оказаться более богат примесью, чем исходный продукт, что называют "обогащением при проникновении".

Даже если опреснение (при дистилляции или при обработке по методу ОО) теоретически весьма эффективно при удалении БОВ кожно-нарывного действия до различной степени, остатки этих веществ могут просочиться или прорваться в конечный продукт и предвстать серьезную опасность для потребителей. Необходимо принимать дополнительные меры для удаления остаточных ядовитых веществ в опрес-

ненной воде перед ее распределением потребителям до допустимых значений ПДК.

## ОБЩАЯ ЭВОЛЮЦИЯ БОВ В МОРСКОЙ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ

Эволюция БОВ кожно-нарывного действия в воде прежде всего определяется их растворимостью. Зная растворимость, можно легко определить, перейдут ли капли вещества в раствор, или же опустятся на дно, откладываясь в шариках в расщелинах и ямах. Хотя возможно, что поверхностное натяжение задержит некоторую часть вещества на поверхности воды, возмущения и влияние волн обеспечивают перераспределение загрязняющего вещества в соответствии с его растворимостью.

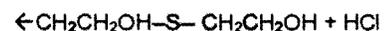
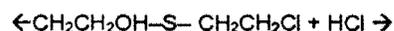
Согласно Траппу, растворимость БОВ кожно-нарывного действия HD при 20 °С равна 0,8 г/л, а растворимость HN-3 при 50 °С равна 0,16 г/л. Растворимость БОВ заметно меняется с температурой, увеличиваясь при ее повышении. Данные по гидролизу, полученные в лабораторных условиях в однородной фазе неадекватно описывают ситуацию в природных условиях. Из-за низкой растворимости скорость разложения HD будет в основном определяться контактной поверхностью между веществом и водой<sup>11</sup>.

## Гидролиз

Оценка естественного разложения растворившейся части загрязняющегося вещества в воде может быть сделана на основе имеющихся в литературе лабораторных данных по гидролизу в однородной среде. Однако, в отношении слабо-растворимых или нерастворимых веществ ситуация намного сложнее. Скорость разложения будет определяться либо скоростью гидролиза, если она мала, либо процессами переноса и площадью контактной поверхности между двумя фазами, либо обоими факторами вместе.

Гидролиз HD. Плотность серного горчичного газа больше, чем у воды. Благодаря своей поверхностной активности HD увемьшает поверхностное натяжение воды и малая его часть распределяется по поверхности воды в виде тонкой пленки. При гидролизе HD в воде происходит замена его атомов хлора на гидроксильные группы из водной среды. Реакция может быть обращена на первой стадии при избытке соляной кислоты. Вообще говоря, она происходит в соответствии с рис.1а с образованием неядовитого бис-2-гидроксиэтила-тиоэфира. Позднее было обнаружено, что благодаря способности тиоэфиров образовывать третичные сульфоновые соединения во время гидролиза образуются промежуточные циклические ионы сульфония, так что механизм реакции усложняется (см. рис. 1б)<sup>12</sup>. Реакции являются классическим примером "анхиметрической помощи", т.е., значительного ускорения при участии соседней группы (атома серы). Кинетика реакции характеризуется первым порядком из-за того, что определяющим скоростью этапом является образование циклического иона сульфония. Характерный период полуразложения примерно равен 4 - 5 минутам, что непригодно для срочного обеззараживания, но достаточно для тех случаев, когда время не является главным фактором. Однако, проблема с гидролизом горчичного газа заключается в ограниченной скорости растворения материала. Сайдс и др.<sup>13</sup> сообщили, что скорость растворения горчичного газа в воде равна  $1,2 \cdot 10^{-5}$  г·см<sup>2</sup>·мин<sup>-1</sup>.

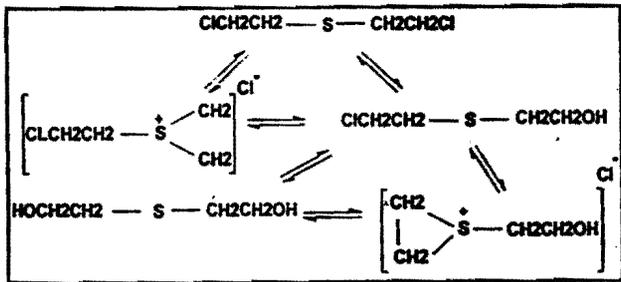
Рисунок 1а: гидролиз HD в воде.



Возможность образования третичных соединений сульфония связана с димеризацией негидролизованых бис-2-хлорэтил-тиоэфиров с их продуктами гидролиза, образующихся в соответствии с реакцией на рис.1а, и/или при димеризации продуктов гидролиза и других связанных явлениях. Эти продукты гидролизуются до конечного продукта гидролиза, бис-2-гидроксиэтила-тиоэфира. Имеющиеся данные о временных параметрах гидролиза в водных системах сильно различаются. Согласно Франке, для гидролиза насыщенного

раствора (0,08%) со степенью 99% при 20 °C требуется 110 минут<sup>14</sup>. Первоначально насыщенный раствор горчичного газа через 2 часа при 15 °C все еще содержал 15% негидролизованного тиоэфира (120 мг/л). Сообщают, что растворы такой концентрации не оказывают поражающего действия на кожу. Данные, собранные Франке, приведены в табл. 2. Дополнительные данные по гидролизу HD, представленные Министерством Армии США, показывают, что в дистиллированной воде при 25 °C время полуразложения HD равно 8,5 минут<sup>15</sup>. В морской воде при той же температуре эта величина составляет около 60 минут. Как показывает табл. 2, скорость гидролиза увеличивается с повышением температуры. Вода с небольшим количеством HD (около 1%) может быть обеззаражена при ее кипячении в течение 15 минут.

Рисунок 1б: промежуточные продукты гидролиза HD.



Гидролиз азотного горчичного газа также происходит с образованием промежуточных ионов, как показано на рис. 1с.

Рисунок 1с: гидролиз азотного горчичного газа в воде.

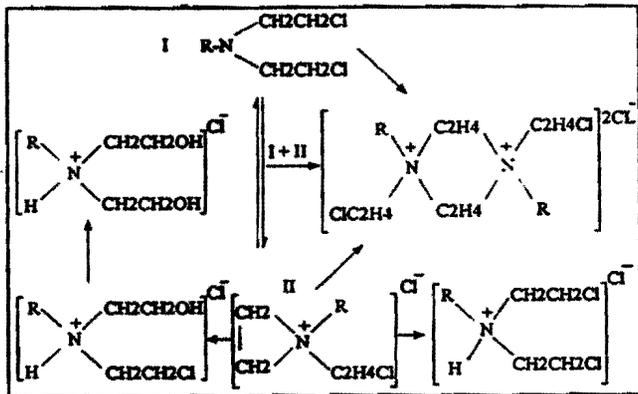


Таблица 2: гидролиз насыщенных водных растворов HD после 2 часов при различных температурах<sup>24</sup>.

Температура (°C)	Степень гидролиза (%)	Остаток HD (мг/л)
0.6	41	197 <sup>a</sup>
10.0	78	154 <sup>a</sup>
15.0	85	120 <sup>a</sup>
20.5	-	10

<sup>a</sup> Экстраполяция.

**Фоторазложение.** Этот процесс происходит с небольшой частью БОВ кожно-нарывного действия, находящейся в верхних слоях воды. Хотя его значение невелико, он в некоторой степени определяет эволюцию БОВ в водной среде. По оценке Харриса, фотохимическое гашение с переходом на основной уровень, не сопровождающееся химическим разложением, определяет около 95% общего поглощения энергии излучения<sup>16</sup>. Поэтому можно сделать вывод, что фотоллиз попавшего в окружающую среду БОВ кожно-нарывного действия несущественен.

**Биоразложение.** Почти все реакции, имеющие отношение к микробному разложению, можно отнести к восстановлению, окислению, гидролизу или соединению<sup>17</sup>. Большая часть проведенных в этой области исследований имеет описательный характер, и в основном направлена на определение микроорганизмов, производящих разложение определенных соединений (Моррилл и др., 1985; Александер, 1977; и Скотт, 1982)<sup>18-20</sup>. Поскольку кожно-нарывные горчичные газы являются низкоспецифичными клеточными ядами, можно ожидать, что большинство водных микроорганизмов не смогут перенести высокую концентрацию горчичного газа в воде. Это может означать, что разложение микроорганизмами будет лишь второстепенным механизмом биоразложения горчичного газа в воде. Согласно Траппу (1985), могут существовать беззооферменты бактерий, способные трансформировать горчичный газ окислением в менее токсичные метаболиты. Поэтому биоразложение горчичного газа водными микроорганизмами будет сравнительно медленным по сравнению с гидролизом.

**ЭВОЛЮЦИЯ БОВ В МОРСКОЙ СРЕДЕ КУВЕЙТА**

Качество воды и доминирующие условия морской окружающей среды оказывают существенное влияние на эволюцию БОВ<sup>22,27</sup>. Обычно отмечают (на основании ограниченной и неоднородной открытой литературы), что ключевыми параметрами являются:

- температура
- pH
- соленость
- двухвалентные металлы (медь, кальций, магний)
- течения и турбулентность в районе пролива БОВ

Из-за малой растворимости БОВ кожно-нарывного действия в воде она обычно оказывается загрязненной в течение длительного времени, в зависимости от количества вещества, поскольку БОВ постоянно диффундирует в воду в малых количествах взамен гидролизованного вещества. Опыт показывает, что находящиеся под водой большие объемы БОВ остаются активными в течение многих лет, если вода неподвижна, или движется очень медленно. Поскольку большинство БОВ кожно-нарывного действия практически нерастворимы в воде, гидролиз происходит только на самой границе фаз<sup>28,29</sup>. Для быстрого гидролиза необходима определенная турбулентность. Если ее нет, то происходит образование третьей фазы (в особенности для промышленного типа серного горчичного газа с присутствующими примесями и загрязнениями), в которой слегка растворен горчичный газ, и которая защищает БОВ от дальнейшего гидролиза и сохраняет его под водой. В итоге, для полного гидролиза БОВ кожно-нарывного действия необходим либо большой избыток воды, либо турбулентность, либо нагрев; еще лучше, если будут присутствовать все эти факторы.

**Влияние температуры окружающей среды**

В Кувейте температура морской воды определяется метеорологическими условиями. Она обычно отслеживает изменения температуры воздуха с определенной временной задержкой. Согласно Литераси и др. (1985), обычная разность температуры на поверхности и на дне составляет от 0,5 до 1,8 °C. Однако в глубоких и удаленных от берега районах летом наблюдается значительная стратификация температуры. Как правило, средние минимальная и максимальная температуры равны 15 °C (зимой) и 34 °C (летом).

При такой относительно высокой температуре воды скорость гидролиза HD должна заметно возрасти. Экстраполяция данных, приведенных Франке, показывает, что насыщенный раствор HD в пресной воде при 20 °C гидролизует полностью примерно за 2 часа<sup>30</sup>. В соленой воде при 25 °C время полуразложения HD составит примерно 1 час. В Кувейте следует ожидать, что при наблюдаемых средних температурах токсичность HD будет сохраняться значительно дольше, чем летом. Летом, когда температура воды может достигать 35 °C, скорость гидролиза будет значительно больше. Наиболее вероятное время полуразложения HD в насыщенном растворе будет составлять несколько часов, в то время как летом оно не будет превышать одного часа. К этой оценке следует относиться осторожно, поскольку она

основана на неполных и неподтвержденных данных. На гидролиз влияют и другие факторы, и наша оценка справедлива для воды, загрязненной HD на уровне насыщения, или ниже. При уровнях загрязнения, больших насыщения, скорость гидролиза будет определяться другими факторами.

#### Влияние pH

Значение pH в прибрежных водах Кувейта в течение всего года лежит в пределах между 8.2 и 8.3. Максимальная величина изменения равна  $\pm 0.2$ . Такое поведение указывает на хорошо сбалансированную водную систему<sup>31</sup>.

Гидролиз HD в воде происходит при замене атомов хлора группами гидроксидов из воды<sup>32</sup>. Исходя из этого, можно предположить, что гидролизу HD благоприятствует щелочная среда, а в кислой среде он будет замедляться. На основании измерений pH у берегов Кувейта можно сделать вывод, что скорость разложения будет увеличенной. Отсутствие данных в открытой литературе не позволяет подтвердить этого предположения.

#### Влияние солености

Персидский залив - это окруженное почти со всех сторон мелкое море с относительно высокой скоростью испарения и весьма ограниченным притоком пресной воды. Эти факторы приводят к сравнительно высокой солености. В зависимости от сезона и места измерений измеренные значения солености колеблются от 3,7 до 4,1‰.

Данные Министерства Армии США показывают, что при заражении морской воды HD с концентрацией, меньшей насыщения, скорость гидролиза будет существенно меньше, чем в пресной воде<sup>34</sup>. На основании этих данных, можно сделать вывод, что время полуразложения HD в прибрежных водах Кувейта при 20 °C и концентрации, меньшей насыщения, будет не менее 1 часа. Вообще говоря, к данным об эволюции HD в воде следует относиться очень осторожно. Они могут относиться к довольно быстрому разложению в сравнительно слабосоленой воде (хотя время полуразложения в 1 час морской воде также гарантирует быстрое разложение). Однако, это не гарантирует быстрого разложения во всех случаях, просто потому, что гидролиз HD в воде контролируется поверхностью.

#### Влияние содержания двухвалентных металлов

Исследования, проведенные Эпштейном, иллюстрируют каталитическое влияние металлических ионов на скорость гидролиза БОВ<sup>35</sup>. При добавлении 1,0 мг/л меди к воде, зараженной зарином, время полуразложения уменьшилось со 175 всего лишь до 2 часов. Сравнительно малые концентрации металлических ионов могут заметно ускорить декомпозицию БОВ в воде. В морской воде присутствуют ионы, которые могут повлиять на скорость гидролиза, - это металло-гидроксильные ионы и ионы гидроксидов. Однако, ожидается, что основными ионами морской воды, влияющими на скорость гидролиза, будут кальций и магний.

Концентрация меди в прибрежных водах Кувейта лежит в пределах от 0,7 до 13,8 мг/л<sup>36</sup>. Концентрации кальция и магния лежат в пределах от 510 до 650 мг/л и от 1400 до 1800 мг/л соответственно<sup>37,38</sup>. Прямое влияние этих ионов неясно из-за неполноты опубликованной информации. Однако, общее мнение таково, что присутствие этих металлических ионов в морской воде значительно ускорит процесс гидролиза.

#### Влияние течений

Гидролиз перенасыщенных растворов HD в основном контролируется переносом и поверхностью. Согласно Траппу (1985), в до сих пор встречающихся протекающих контейнерах с HD, которые были потоплены в Балтийском море после второй мировой войны, основная часть вещества так же опасна, как и в момент затопления, из-за того, что оно защищено от влияния морской воды его отвердевшим состоянием, его очень малой растворимостью, вторичными продуктами гидролиза и димеризации, образующими в отсутствие турбулентности защитную фазу, и самим контейнером. Подобные явления приводили к несчастным случаям в прибрежных районах Японии, где после второй мировой войны сбрасывались японские БОВ<sup>39</sup>. Определяющим фактором

скорости гидролиза не обязательно являются характеристики морской воды, а просто турбулентность и температура, влияющая на растворимость. По этим причинам важно изучать течения и параметры турбулентности в прибрежных водах Кувейта. Имеющиеся данные относятся в основном к Кувейтской бухте<sup>40</sup>.

Территориальные воды Кувейта характеризуются активными приливными циклами<sup>42</sup>. Из общих гидродинамических соображений следует, что в случае массового заражения морской воды малорастворимым HD турбулентность будет достаточно велика для того, чтобы поддерживать процесс гидролиза до тех пор, пока вещество не будет удалено из водной системы.

В случае загрязнения морской воды HD у берегов Кувейта с концентрацией, меньшей насыщения (например, в случае дрейфа облаков горчичного газа из районов боевых действий на берегу), описанные явления, контролируемые поверхностью, будут оказывать весьма ограниченное влияние. Однако, в случае очень больших выбросов этих веществ (таких, как массивный выброс или затопление нагруженных грузовых судов около побережья), гидродинамические течения в прибрежных водах перенесут БОВ в толщу воды, где гидролиз будет происходить по собственным законам. Этот процесс может привести к следующим последствиям:

- увеличению поражающей способности вещества из-за его доступности в растворимой форме, наносящей серьезные повреждения морской флоре и фауне, а, возможно, и вступающим в контакт с ним людям;
- негидролизованная фракция отравляющего вещества может достичь вводов энергетических и опреснительных установок;
- гидролиз будет продолжаться до тех пор, пока не истощится исходное вещество.

Важно отметить, что при наземной атаке с применением горчичного газа вероятность превышения уровня растворимости выпущенного вещества в морской воде очень мала. Однако, при массивном морском выбросе вблизи от берегов явление задержанной токсичности должно всерьез приниматься правительственными учреждениями.

#### ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССА ОПРЕСНЕНИЯ НА СУДЬБУ БОВ КОЖНО-НАРЫВНОГО ДЕЙСТВИЯ

Во время опреснения морская вода подвергается различным процессам обработки, которые могут изменить эволюцию рассматриваемого БОВ. Среди наиболее важных процессов, которые могут повлиять на судьбу БОВ в процессе термического опреснения, являются хлорирование и нагрев этих веществ. При опреснении в процессе OO исходная вода перед закачкой в мембраны OO проходит расширенную предварительную обработку, включающую хлорирование, коагуляцию, осаждение, фильтрацию и дехлорирование. Эти предварительные процессы могут оказаться важным инструментом удаления и дезинтоксикации БОВ кожно-нарывного действия.

#### Термическое опреснение

Термически опресняемая вода хлорируется дважды. Первый раз это делается на вводе морской воды для контроля биологических загрязнений, а второй раз - перед поставкой питьевой воды с завода для дезинфекции. Регулярные суточные дозы хлора на вводе от 2 до 4 частей на миллион (ppm) инжeksiруются непрерывно. Каждые 8 часов в течение 20 минут подаются ударные дозы хлора с концентрацией от 8 до 10 ppm.

**Влияние хлорирования на HD.** Взаимодействие HD с хлором или другими хлорирующими веществами (например, хлорамин), приводит к образованию различных хлорированных тиоэфиров и слабotoксичного сульфоксида, который исключительно устойчив к гидролизу, и, в конце концов, сульфона, который слабotoксичен, но обладает раздражающим действием<sup>42</sup>. В зависимости от числа атомов хлора и их положения в молекуле, эти продукты обладают либо слабым физиологическим воздействием, либо совсем никаким<sup>43</sup>. Пути реакций HD с хлором показаны на рис.2.

Согласно Линдестену и Де Роше, насыщенные растворы HD могут быть обеззаражены хлором с концентрацией 350

ppm при 20 °C. Обработанную воду, пропущенную через фильтр из активированного угля, можно пить без вреда<sup>44</sup>.

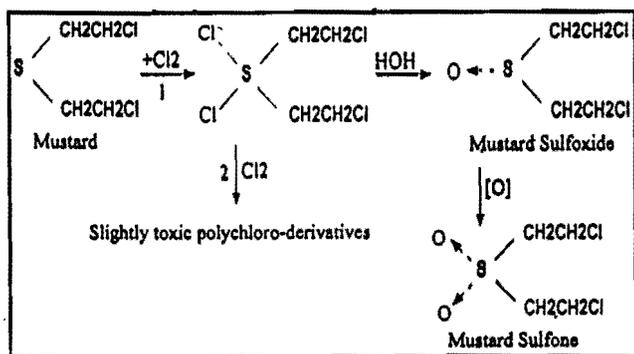
**Влияние тепла на БОВ кожно-нарывного действия при термическом опреснении**

Пар, образующийся при производстве электроэнергии, направляется на установки МИД для опреснения воды. В случае заражения воды у вводов БОВ кожно-нарывного действия эти вещества подвергнутся циклическому воздействию тепла, давления и разрежения. Воздействие тепла на судьбу рассматриваемых БОВ можно экстраполировать от данных из открытой литературы. Термическое разложение БОВ происходит в интервале температур от 149 °C до примерно 170 °C для HD<sup>45</sup> (это температура, при которой происходит разложение вещества на другие соединения). В этом отношении термическое разложение не представляет особого беспокойства, поскольку рабочая температура в опреснительных установках не превышает 120 °C. Однако, скорость гидролиза органических веществ обычно увеличивается с ростом температуры. Соотношение между константой гидролиза (k) и температурой часто выражается уравнением Аррениуса<sup>46</sup>:

$$k = s \exp(-H_a/RT)$$

где s - частотный множитель, H<sub>a</sub> - теплота активации (ккал/моль), R - газовая постоянная (1,987 кал/град моль) и T - температура (°K).

Рисунок 2: основные реакции хлора и HD (Франке 1977).



Теоретическая зависимость k от температуры более сложна, потому что s и H<sub>a</sub> сами зависят от температуры. В интервале температур от 0 °C до 50 °C оценки Харриса зависимости константы гидролиза от температуры таковы<sup>47</sup>:

- изменение температуры на 1 °C приводит к изменению константы гидролиза на 10%;
- изменение температуры на 10 °C приводит к изменению константы гидролиза в 2,5 раза;
- изменение температуры на 25 °C приводит к изменению константы гидролиза в 10 раз.

Из-за высокой чувствительности k к изменениям температуры воды изменение на 25 °C приведет к изменению скорости гидролиза БОВ в 10 раз (на 1000%).

Влияние тепла на скорость гидролиза HD лучше всего иллюстрируется таблицей 2. Было отмечено, что при длительности реакции в 2 часа доля гидролизованного HD при увеличении температуры с 0,5 °C до 20,5 °C возрастет с 41 до 85%. При обычной рабочей температуре ОУ (90 - 120 °C) ожидаемая скорость гидролиза должна быть на несколько порядков величины больше цитируемых значений.

**Влияние предварительной обработки на судьбу БОВ в процессе обратного осмоса**

Обычной практикой в процессе опреснения морской воды ОО является предварительное хлорирование с концентрацией от 2 до 4 ppm и нерегулярное применение ударных доз для контроля за биологическими загрязнениями. После этого поступающая вода смешивается с коагулянтom и коагу-

лирующими средствами для удаления суспензий и коллоидных частиц. После агломерации, флокуляции (т.е. образования тяжелых агрегатов и кластеров взвешенных частиц) и удаления частиц верхний слой очищенной воды пропускается через двойной фильтр, дехлорируется и в конце направляется на блоки ОО для опреснения.

В несекретной литературе нет данных о влиянии процессов предварительной обработки и опреснения методом ОО на эволюцию БОВ. Однако на основе теоретических предсказаний можно ожидать, что предварительная обработка, скорее всего, уменьшит токсичность БОВ по одной или нескольким из следующих причин:

- Предварительное хлорирование исходной воды, аналогичное использованию в термическом опреснении приведет к разложению, а потом и к обеззараживанию БОВ, как обсуждалось ранее.
- Коагулянты и коагулирующие средства будут образовывать хлопья (т.е. большие агрегаты взвешенных частиц, связанных с добавленным коагулянтom) с большой площадью. Это явление несомненно понизит содержание БОВ в исходной воде за счет физических процессов, таких, как адсорбция, абсорбция, и соосаждение на поверхности образующихся хлопьев (известных как выметающие хлопья).
- Время задержки, необходимое для проведения предварительной обработки исходной воды, даст возможность для гидролиза загрязнений БОВ.

**МЕРОПРИЯТИЯ ДЛЯ УПРАВЛЕНИЯ И КОНТРОЛЯ ЗА БОВ КОЖНО-НАРЫВНОГО ДЕЙСТВИЯ НА ОПРЕСНИТЕЛЬНЫХ УСТАНОВКАХ**

Для того, чтобы обеспечить подачу безопасной питьевой воды для населения, необходимо принять меры по контролю и обеззараживанию. В случае нападения выбор мер будет сильно зависеть от природы и количества использованного БОВ.

Относительно высокие значения температуры и pH морской воды в Кувейте, в особенности, если они будут дополнены сравнительно большой длительностью переноса БОВ от места выброса к вводам ОУ, практически обеспечивают полный гидролиз БОВ кожно-нарывного действия до безопасных соединений. Более того, при обработке морской воды для использования в производстве энергии и опреснении она будет подвергаться хлорированию и нагреву, которые приведут к дальнейшему разложению вещества. Поэтому можно спокойно считать, что при загрязнении морской воды умеренным количеством БОВ кожно-нарывного действия (до 1 процента) на достаточно больших расстояниях (для растворения и гидролиза) этот уровень вряд ли будет представлять опасность для качества питьевой воды.

Линдестен и Шмитт рекомендовали использовать гидролиз для обеззараживания воды, содержащей БОВ кожно-нарывного действия, такие, как HD, HN-1, HN-2, HN-3<sup>48</sup>. Они рекомендовали также использовать активированный уголь с концентрацией 660 ppm для удаления продуктов гидролиза.

Рекомендуемый набор мероприятий по управлению и контролю для минимизации опасности столкновения с БОВ в опресненной морской воде показан на блок-схеме рис.3. Эти мероприятия не гарантируют уничтожения опасности, но очевидно минимизируют ее. Рекомендуемые мероприятия учитывают рассмотренные выше научные соображения, подтвержденные сообщения, процессы опреснения, и техническую возможность и надежность.

В случае загрязнения прибрежных вод Кувейта БОВ кожно-нарывного действия, надо будет немедленно принять следующие защитные меры:

- Остановить производство опресненной питьевой воды на одни сутки летом и на двое суток зимой. Эта процедура позволит растворенному БОВ (т.е., ненасыщенному) гидролизироваться и раствориться до обработки перед опреснением.
- Локализовать район заражения и определить природу БОВ при помощи местных военных властей.
- Рассчитать время переноса БОВ до вводов опреснительных установок, исходя из приливных циклов, местных гидродинамических течений и математических моделей,

- разработанных для предсказания переноса загрязнений схожей природы в локальной водной среде.
- Определить массу выброшенного БОВ для оценки притока вещества в результате растворения. После этого следует оценить продолжительность эпизода на основе возбуждающих гидродинамических течений, условий на море, растворимости вещества и температуры.
  - При возобновлении опреснения нужно будет по крайней мере удвоить дозы предварительного хлорирования для ускорения катализа и/или окисления любого потенциально сохранившегося вещества.
  - Сбрасывайте вывод первой ступени установок МИД для понижения содержания и возможного удаления продуктов гидролиза БОВ из конечного продукта.
  - Проведите окончательное хлорирование с повышенными дозами и увеличьте время выдерживания в хранилищах готовой воды до ее распределения для того, чтобы достичь полного разложения любых остающихся остатков.
  - Проведите обработку повышенным количеством активированного угля для катализа и адсорбции остающихся веществ и их продуктов гидролиза.
  - Провести анализ следовых количеств БОВ кожно-нарывного действия перед распределением питьевой воды.
  - При заражении БОВ кожно-нарывного действия на уровнях ниже насыщения возобновите опреснение воды после однодневного перерыва без дополнительных мер по обработке.
  - При тяжелом заражении (т.е., большем насыщения) возобновите опреснение после двухдневного перерыва и используйте термически опресненную воду для питания установок ОО. Этот гибридный процесс исключит любое потенциально возможное присутствие остаточных БОВ и продлит время жизни мембран ОО, одновременно увеличив их производительность.

Следует отметить, что необходимо иметь запасы активированного угля, щелочной золы, активного гипохлорита натрия и/или других дехлорирующих веществ для возможного использования в экстренных случаях.

Следует также подготовить аналитические процедуры и протоколы для проверки наличия БОВ в воде перед ее распределением.

### НЕОБХОДИМЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Из-за отсутствия информации о характеристиках рассматриваемых БОВ кожно-нарывного действия, вероятных методах их распространения или выброса, и сложной природе морской окружающей среды Персидского залива, очень трудно количественно охарактеризовать любой специфический аспект взаимодействия между водной средой и конкретным БОВ. Влияние процессов опреснения морской воды на эволюцию и эффективность удаления БОВ кожно-нарывного действия из системы водоснабжения никогда не рассматривались в открытой литературе. Недостаток информации в этой области в основном связан со следующими причинами:

- Большая часть информации, имеющейся в военных исследовательских организациях, не была раскрыта и рассматривается как секретная.
- Заражение питьевой воды, получаемой при опреснении морской воды, БОВ рассматривается научным сообществом как особая региональная проблема, ограниченная в основном областью Персидского залива, и имеющая весьма ограниченное международное влияние.
- Океаны и другие водные резервуары, вообще говоря, не являются обычными мишенями атак с применением БОВ.
- В случае заражения контакт человеческого тела с водой (т.е. экспозиция) может контролироваться, в отличие от заражения воды или почвы. Это обстоятельство снижает интерес к точному определению эволюции и путей распространения этих веществ в водной среде.
- Недавнее распространение БОВ как оружия массового уничтожения в области Персидского залива и их потенциальное влияние на жизненно важную опреснительную промышленность являются сравнительно новыми проблемами, которые никогда не обсуждались подробно.

- В большинстве опубликованных работ основное внимание всегда уделялось исследованиям методов обеззараживания питьевой воды от БОВ. Эти усилия в основном были направлены на получение питьевой воды для армий, участвующих в боевых действиях.

Рисунок 3: блок-схема рекомендуемых мероприятий для управления и контроля за загрязнениями БОВ на вводах опреснительных установок.



В знаниях, необходимых для точного определения эволюции БОВ кожно-нарывного действия и их влияния на качество опресненной питьевой воды в Кувейте, имеются несколько серьезных пробелов. Среди этих пробелов можно выделить следующие:

- Региональные свойства морской окружающей среды в Кувейте, которые могут влиять на естественные процессы деградации БОВ, весьма необычны и уникальны. Исследования должны быть направлены на изучение таких факторов, как химический состав морской воды, значения pH и температуры, гидродинамический режим, интенсивность и длительность освещения, и популяции микробов.
- Детальное понимание взаимодействия между различными одновременными естественными процессами разложения БОВ в водных системах в целом в настоящее время весьма неполно, даже в тех похожих ситуациях, где имеются подробные сведения о всех составляющих процессах. Необходимо исследовать взаимное влияние конкурирующих процессов на скорость дезинтоксикации рассматриваемых БОВ.
- Даже в том случае, если информация, накопленная в военных исследовательских учреждениях в различных странах, не будет раскрыта, необходимо искать и компи-

лизовать в базах данных известную информацию о модификации свойств БОВ, их средствах доставки и разветвления, их токсичности, обеззараживании и развитии методов обнаружения.

- Выявить все факторы и процессы, влияющие на поведение БОВ в морской воде, для построения прогностических математических моделей, способных предсказать присутствие определенных веществ в прибрежных водах Кувейта при различных условиях в окружающей среде.
- Определить скорость естественного обеззараживания в имеющихся условиях и использовать определенное время уменьшения токсичности для человека в два раза для расчета временной задержки, необходимой для уменьшения концентрации от опасной до безопасной.
- Создать научную лабораторию для проведения исследований влияния различных единичных процессов и операций опреснения на удаление БОВ из распределяемой питьевой воды. Следует уделить внимание влиянию хлорирования, нагревания и длительности выдержки на токсичность и эволюцию БОВ. Не следует пренебрегать токсичностью продуктов разложения в полученной питьевой воде.
- Разработка чрезвычайных планов управления при заражении БОВ и изучение методов искусственного обеззараживания, локализации, и процедур оповещения и защиты мирного населения.
- Развитие или внедрение аналитических методов и техники биоиндикации для раннего определения остатков БОВ в опресненной питьевой воде.

### ВЫВОДЫ

Заражение морской воды БОВ кожно-нарывного действия естественно исчезает в результате разложения, в основном, через гидролиз. Гидролиз является относительно быстрым процессом по сравнению с другими процессами, такими, как биоразложение или фотоокисление. На основе обзора открытой литературы и условий в морской окружающей среде у берегов Кувейта можно сделать следующие предсказания:

- Гидролиз будет влиять только на растворенную фракцию БОВ кожно-нарывного действия.
- Скорость разложения нерастворенного вещества определяется явлениями переноса и доступной контактной поверхностью между двумя фазами (водой и БОВ).
- Высокие температуры помогают разложению БОВ кожно-нарывного действия, увеличивая их растворимость и скорость реакций их гидролиза.
- Высокие значения pH и содержания двухвалентных металлов (Cu, Ca и Mg) в Персидском заливе способствуют гидролизу БОВ. Однако, высокая соленость понижает скорость гидролиза HD.

Вообще говоря, все факторы окружающей среды, включенные в процесс разложения БОВ в морской среде у берегов Кувейта, за исключением высокой солености в случае HD, благоприятствуют быстрому разложению. В случае массированных выбросов БОВ вблизи берегов Кувейта турбулентность, вызванная приливными циклами и высокой температурой, может повлиять на процесс растворения и повысить токсичность нерастворимого БОВ. Однако, это же явление приведет к более быстрому удалению токсичной субстанции из водной среды. Время, необходимое для переноса растворенной фракции вещества от места выброса до вводов опреснительных установок, надо рассчитать для оценки вероятных остаточных уровней токсичных негидролизированных фракций вещества.

Предварительное и окончательное хлорирование во время опреснения морской воды катализирует и значительно ускоряет процесс гидролиза БОВ. Тепловое воздействие на БОВ во время процессов производства энергии и опреснения вряд ли сможет привести к его термическому разложению. Однако, теплота пара повысит скорость гидролиза вещества и соответственно ускорит его дезинтоксикацию.

Обычная предварительная обработка исходной морской воды для опреснения ОО теоретически способна понизить концентрацию БОВ при совместном осаждении и адсорбции на хлопьях, образующихся при коагуляции. Предварительное хлорирование и увеличенное время выдержки вместе

способствуют реакциям гидролиза. Однако, если БОВ достигнет мембран ОО, они смогут проникнуть через них с концентрацией, превышающей допустимые уровни и представляющая угрозу для населения.

Предлагаемые мероприятия по контролю включают увеличение дозы предварительного и окончательного хлорирования, сброс выхода, собранного с первого уровня в процессе МИД, обработка большим количеством активированного угля, увеличение времени выдержки и применение потребителями устройств для обработки воды и/или простое ее кипячение.

### ПРИМЕЧАНИЯ И ССЫЛКИ

1. New Scientist, "Gas victims arrive in London", Anonymous, (March 28, 1985), p. 5.
2. Norman, C., "CIA details chemical weapons spread", Science, Vol. 243, (1989), p. 888.
3. Zanders, J.P., "Chemical weapons proliferation in the Gulf region and the strategic balance after Operation Desert Storm", The International Conference on the Effects of the Iraqi aggression on the State of Kuwait, Kuwait, (2 - 6 April, 1994).
4. Norman, p. 888, (см. ссылку 2).
5. Zanders, (см. ссылку 3).
6. Lindsten, D.C. & Schmitt, R.P., "Decontamination of water containing chemical warfare agents", National Technical Information Service, Springfield, Virginia, Report No.AD-A 012 630, (1975), p. 103.
7. Там же.
8. Kuwait Ministry of Electricity and Water, Statistical Year Book, Al-Kabaz Press, Kuwait, (1989).
9. Lindsten, (см. ссылку 6).
10. Изменения взяты из Lindsten and Schmitt (1977), U.S. Department of Army, (1975).
11. Trapp, R., "The detoxication and natural degradation of chemical warfare agents", Stockholm International Peace Research Institute (SIPRI), Taylor and Francis, London, (1985), pp. 12-8.
12. Franke, S., "Lehrbuch des Militaerchemie", 2 vols. Militaerverlag GDR, Berlin, 512 + 615, (1977).
13. Sides, G.D., E.B. Dismukes, and R.B. Spafford, "Evaluation of Decontamination Formulations", final draft report, Southern Research Institute, Report on contract DAAK11-77-C-0081, Alexandria, Virginia, (1980).
14. Franke, (см. ссылку 12).
15. USA, Department of the Army, "Military Chemistry and Chemical Compounds", US Department of Army, Headquarters, Washington, Field Manual No. 3-9, AFR 355-7, (1975).
16. Harris, C.R., "Factors Influencing the Effectiveness of Soil Insecticides", Ann. Rev. Entomol., 17, (1982), pp. 177-198.
17. Morrill, L.G., L.W. Reed, and K.K. Chinn, "Toxic Chemicals in the Soil Environment", Technical Analysis and Information Office, US Army Dugway Proving Ground, Utah, 85-8:20:075, (1985).
18. Там же.
19. Alexander, M., "Introduction of Soil Microbiology", 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York, (1977).
20. Scov, K.M., "Rate of Biodegradation", in "Handbook of Chemical Property Estimation Methods", Layman, W.J., W.F. Reedl, and D.H. Rosenblatt, Eds., McGraw-Hill Book Co., New York, (1982).
21. Franke, (см. ссылку 12).
22. Larsson, L., "The Alkaline Hydrolysis of Isopropoxy-Methylphosphorylfluoride (Sarin) and Some Analogues", Acta Chemica Scandinavica, Copenhagen, 11, (1957), pp. 1131-42.
23. Franke, (см. ссылку 12).
24. Lindsten, p. 103, (см. ссылку 6).
25. Epstein, J., "Properties of Sarin in Water, Water Technology and Quality", Journal of the American Water Work Association, 66, (1974), pp. 31-37.
26. Lindsten, D.C. & Des Roches, P.R., "Decontamination of Water Containing Chemicals and Radiological Warfare Agents by Reverse Osmosis", National Technical Information Service, Springfield, Virginia, Report No.AD-A 046 203, (1977), p. 103.
27. USA, Department of the Army, (см. ссылку 15).
28. Kurata, H., "Lessons Learned from the Destruction of the Japanese Imperial Forces", In Stockholm International Peace Research Institute (SIPRI) *Chemical Weapons: Dest-*

- ruction and Conversion*, Taylor and Francis, London, (1980), p. 201.
29. Lundin, J., "Stockpiles of Chemical Weapons and Their Destruction", In Stockholm International Peace Research Institute (SIPRI) *SIPRI Yearbook of World Armaments and Disarmament 1979*, Taylor and Francis, London, (1979), p. 698, pp. 470-89.
  30. Franke, (см. ссылку 12).
  31. Literathy, P., M.A. Ali, L. Al-Harmi, J.W. Lee, and A.S. Farmer, "Monitoring of the Oceanographic Characteristics and Baseline Studies of Oil and Non-Oil Pollutants in the Territorial Waters of Kuwait", Kuwait Institute for Scientific Research (KISR) (EES-49), KISR Report No. KISR1662 (1985).
  32. Franke, (см. ссылку 12).
  33. Literathy, (1985), (см. ссылку 31).
  34. USA, Department of the Army, (см. ссылку 15).
  35. Epstein, J., pp. 31-37, (см. ссылку 25).
  36. Literathy, (1985), (см. ссылку 31).
  37. Там же.
  38. Samban, O., W. Shublag, T.G. Gopalakrishnan, and F. Ghobrial, "Study of the Coastal Zone of Kuwait for Agricultural Purposes", Kuwait Institute for Scientific Research (KISR) (EES-73), KISR Report No. KISR2053 (1986).
  39. Kurata, p. 201, (см. ссылку 28).
  40. Literathy, (1985), (см. ссылку 31).
  41. Там же.
  42. Niemann, C., "Miscellaneous Analytical Studies", in "Chemical Warfare Agents and Related Chemical Problems", Chapter 39, Summary Technical Report of Division 9, NDRC, (1946).
  43. Franke, (см. ссылку 12).
  44. Lindesten, p. 103, (см. ссылку 6).
  45. USA, Department of the Army, (см. ссылку 15).
  46. Yaron, B., "Some Aspects of Surface Interactions of Clays with Organophosphorus Pesticides", *Soil Sci.*, 125:210-216, (1978).
  47. Harris, C.R., pp. 177-198, (см. ссылку 16).
  48. Lindesten, p. 103, (см. ссылку 6).
  49. Franke, S., "Manual of Military Chemistry", vol. 1, "Chemistry of Chemical Warfare Agents", NTIS AD 849 86, (1967).
  50. Torrisi, S.P., "Operation of the Chemical Agent Munitions Disposal System (CAMDS) at Tooele Army Depot, Final Environment Impact Statement", Army, Aberdeen Proving Ground, Report DRCPM-DRD-SP-77039, NTIS, AD A 062 668, (1977).