

## Моделирование химически опасных объектов

УДК 504.53

DOI: 10.25514/CHS.2018.1.12883

## КИНЕТИКА ДИССИПАЦИИ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ПОЧВЕ

*И. В. Кумпаненко\**, *Н. А. Иванова*, *В. В. Усин*, *И. Д. Эпинатьев*, *А. В. Роцин*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики  
им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва  
\*e-mail: [ivkumpan@chph.ras.ru](mailto:ivkumpan@chph.ras.ru)

Поступила в редакцию 15.03.2018 г.

Обсуждены различные компартментальные математические модели, описывающие кинетику диссипации загрязняющих веществ (ЗВ) в почве, учитывающие ее пространственную изменчивость и гетерогенность. Для описания кинетики диссипации в почве О-изобутилметилфосфоната и О,О'-диизобутилметилфосфоната, которые являются основными и гораздо менее токсичными фосфорорганическими продуктами деструкции химического отравляющего вещества  $V_x$ , чем само это вещество, более подходящей оказалась двухкамерная двухэкспоненциальная модель разложения первого порядка. В соответствии с этой моделью зависимость концентрации ЗВ  $C$  от времени  $t$  описывается уравнением  $C(t) = C_p + C_1 \cdot \exp(-k_1 t) + C_2 \cdot \exp(-k_2 t)$ , где  $C_p$ ,  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $k_1$ ,  $k_2$  – подгоняемые параметры. Сравнение коэффициентов детерминации  $R^2$  показывает, что аппроксимация экспериментальных данных двухэкспоненциальной формулой первого порядка несколько более точна, чем аппроксимация простым экспоненциальным уравнением  $C(t) = C_p + C_1 \cdot \exp(-k_1 t)$ . С использованием параметра  $k_1$  были оценены периоды, требуемые для рассеяния 50% и 90% ЗВ. Показано, что О-изобутилметилфосфонат более стабилен в почве с промежуточной влажностью (50 масс. %), в то время как О,О'-диизобутилметилфосфонат более стабилен в почве с высокой влажностью (70 масс. %).

*Ключевые слова:* загрязняющие вещества в почве, кинетика диссипации, О-изобутилметилфосфонат, О,О'-диизобутилметилфосфонат, двухкамерная двухэкспоненциальная модель разложения первого порядка.

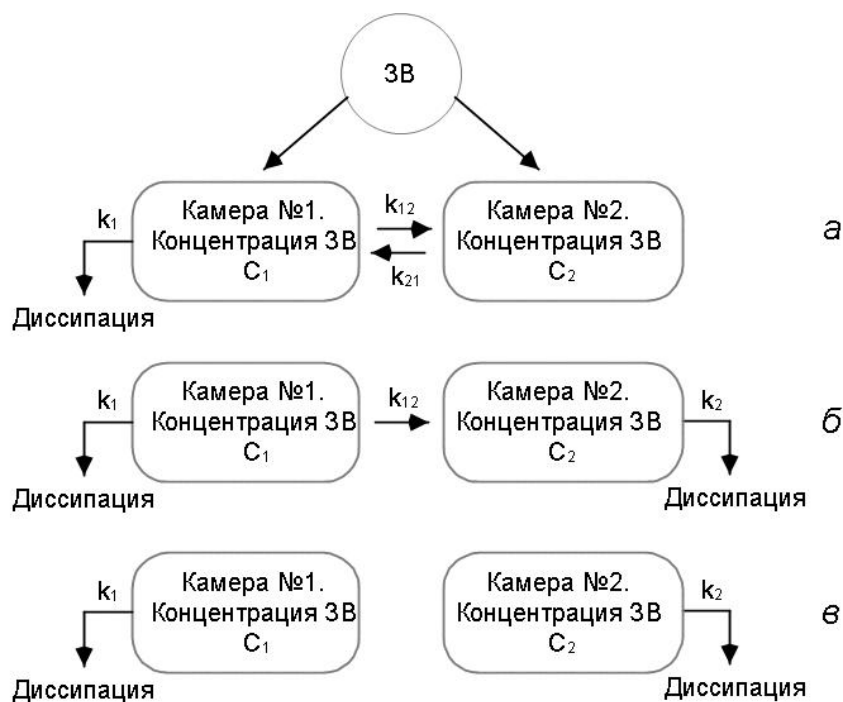
## ВВЕДЕНИЕ

Особенности химических превращений и транспорта загрязняющих веществ (ЗВ) в почве привлекают к себе в последние годы пристальное внимание исследователей, что связано с их влиянием на качество поверхностного слоя почвы и грунтовых вод. К такого рода веществам, в частности, относятся алкилфенолы [1], фталатные пластификаторы [2], пестициды [3]. Особый интерес представляют фосфорорганические соединения (ФОС), являющиеся продуктами переработки боевых отравляющих веществ (ОВ), попадающие в грунт вблизи предприятий по уничтожению запасов химического оружия, построенных и функционирующих в рамках реализации Федеральной целевой программы «Уничтожение запасов химического оружия в Российской Федерации» [4].

Статья посвящена анализу существующих математических моделей, описывающих кинетику диссипации ЗВ в почве. Правильно подобранная модель позволяет адекватно предсказывать изменение концентрации ЗВ в точке наблюдения в зависимости от времени, обусловленного разложением ЗВ на менее токсичные соединения с учетом различных возможных механизмов реакций.

### МОДЕЛИ КИНЕТИКИ ДИССИПАЦИИ ЗВ В ПОЧВЕ

Почва имеет гетерогенную структуру [5, 6]. Несмотря на это, бóльшая часть теоретических описаний кинетики диссипации ЗВ (пестицидов), представленных в течение последних нескольких десятилетий, основана на моделях, которые предполагают некоторую степень гомогенности структуры [7, 8]. Это фундаментальное расхождение может быть ответственным за общую неспособность этих моделей адекватно описать диссипационные кинетические кривые [9]. В последние годы появились работы, в которых учитывается гетерогенность структуры почвы с помощью так называемых компартментальных (compartmental) моделей. Такие модели использованы, в частности, при описании кинетики диссипации алкилфенолов [10], пестицидов [3], инсектицидов (дельтаметрин) [11]. Суть компартментальных моделей можно пояснить на примере двухкамерной модели, схематично показанной на рис. 1.



**Рис. 1.** Схемы двухкамерной модели в различных исследованиях: а – [12], б – [11], в – [13].

В научной литературе предложены различные формы этих моделей [11-13]. Так, в статье [12] описана пятипараметрическая модель, состоящая из двух камер, между которыми ЗВ перемещается свободно, но диссипация происходит

только тогда, когда ЗВ находится в первой камере. В этой модели камера № 1 представляет собой фазу раствора ЗВ в воде, а камера № 2 – фазу ЗВ, адсорбированного на частицах почвы. Диссипация ЗВ происходит только в камере № 1, то есть в растворе. В статье [11] представлена похожая система, за исключением того, что вторая камера изначально пустая, никакого перемещения ЗВ из второй камеры в первую не наблюдается и диссипация происходит одновременно в обеих камерах, но с разными скоростями. Физическая интерпретация этой формы модели состоит в том, что первая камера представляет поверхностный слой почвы, в котором диссипация протекает с большей скоростью, чем во второй камере, соответствующей более глубоким слоям почвы, в которых скорость диссипации замедленная.

В работе [13] предложена модификация двухкамерной модели, в которой диссипация происходит одновременно в двух камерах, но нет перемещений ЗВ между камерами. В этом случае камеры представляют собой два класса пространственно сегрегированных реакционных центров внутри почвенной матрицы.

Часть статьи [13] посвящена модели компоновки любого числа  $n$  независимых камер, кинетика диссипации которой описывается суммой экспонент:

$$C(t) = \sum_{i=1}^n C_i(t) = \sum_{i=1}^n C_i \cdot \exp(-k_i t). \quad (1)$$

В формуле (1) зависимость общей концентрации ЗВ в точке измерения от времени  $C(t)$  представлена как сумма концентраций ЗВ в  $n$  независимых камерах  $C_i(t)$ . При этом предполагается, что кинетика диссипации ЗВ в каждой камере описывается дифференциальным уравнением 1-го порядка:

$$\frac{dC_i}{dt} = -k_i C_i. \quad (2)$$

Учитывая, что часть ЗВ, например, ФОС  $V_x$ , адсорбированных на тех или иных компонентах почвы или образующих с ними комплексные соединения, потенциально могут иметь повышенную стойкость против разложения [14], выражение (1) можно представить в виде

$$C(t) = C_p + \sum_{i=1}^n C_i \cdot \exp(-k_i t), \quad (3)$$

где  $C_p$  – концентрация ЗВ, находящегося в химически более устойчивом состоянии. Другими словами,  $C(t) \rightarrow C_p$  при  $t \rightarrow \infty$ .

Различные формы двухкамерной модели были применены для описания диссипации пестицидов в почвах Новой Зеландии [3]. Экспериментально показано, что наиболее адекватно диссипация пестицидов описывается с помощью модели двухэкспоненциального разложения 1-го порядка (формула (3), при  $n = 2$ ) или биэкспоненциальной модели, в которой скорость реакции разложения равна сумме членов, пропорциональных концентрации в 1-й и 2-й степени. В следующем разделе будет продемонстрировано сравнительное

описание кинетики диссипации в почве ФОС  $V_x$  с использованием моделей одно- и двухэкспоненциального разложения 1-го порядка.

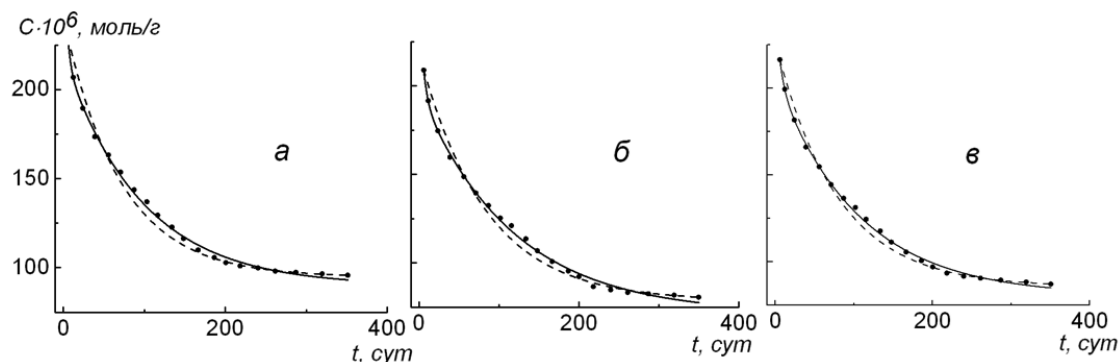
#### **КИНЕТИКА ДИССИПАЦИИ В ПОЧВЕ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ РАЗЛОЖЕНИЯ ОТРАВЛЯЮЩЕГО ВЕЩЕСТВА ТИПА $V_x$**

В рамках упомянутой выше Федеральной целевой программы «Уничтожение запасов химического оружия в Российской Федерации» [4] предусмотрено проведение мероприятий по контролю зараженности территорий, на которых находятся предприятия по уничтожению химического оружия, либо самими ОВ, либо продуктами их разложения. В начале выполнения программы наиболее распространенным ОВ являлся О-изобутил-S-2-(N,N-диэтиламино)этилтиоловый эфир метилфосфоновой кислоты, относящийся к группе ОВ  $V_x$ . ОВ  $V_x$  (одно из химических наименований [2-(диизопропиламино)этил]-О-этил метилфосфонотиоат) является одним из наиболее токсичных боевых ОВ.  $V_x$  представляет собой маслянистую, относительно нелетучую, медленно гидролизующуюся жидкость. Ее состояние в окружающей среде устойчиво на протяжении нескольких недель и более, что может приводить к долгосрочному загрязнению территории. Что касается вредного воздействия  $V_x$  на организм человека, то оно осуществляется через контакт с кожей, причем летальная доза составляет 10 мг/70 кг. Отсюда следует, что необходимо глубокое понимание механизма и скорости деструкции данного ОВ. Летучесть  $V_x$  до сих пор не рассматривалась как важный механизм его рассеяния в окружающей среде, однако последние исследования показали [15], что значительная доля  $V_x$  может подвергнуться испарению. Скорость реакции деструкции  $V_x$  в окружающей среде часто трудно измерить. В таких случаях скорость деструкции оценивается в терминах периода полуразложения  $t_{50}$ .

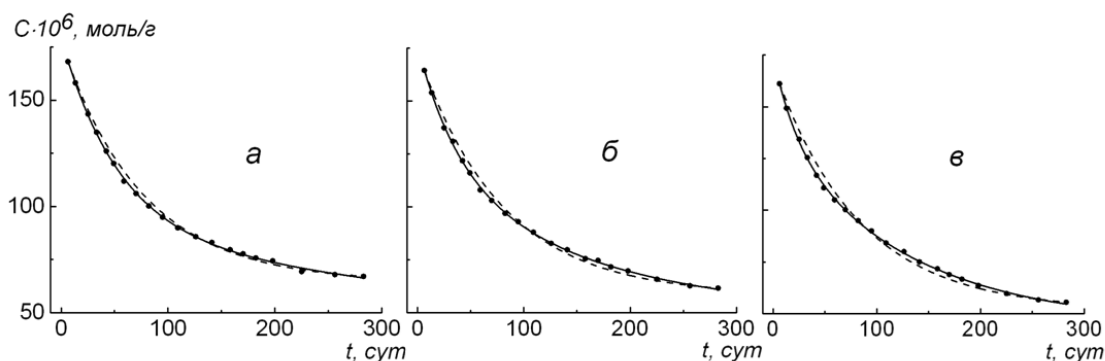
Существуют различные методики уничтожения боевых ОВ в рамках ФЦП [4]. Одна из наиболее часто используемых – это методика введения в боеприпас реагента через технологическое резьбовое отверстие, герметизированное резьбовой пробкой. Чаще всего в качестве реагента применяют раствор ортофосфорной кислоты или раствор этаноламина, содержащий различные добавки [16-18]. После введения реагента боеприпас герметизируется с помощью резьбовой пробки и кладется на хранение в течение времени, достаточного для достижения остаточного содержания  $V_x$  не более 0,1 масс.%. По истечении срока хранения в составе боеприпаса, кроме следов  $V_x$  (0,1 масс. %), остаются [16]: изобутиловый спирт (0,61 масс. %), 2-этиламинэтилтиол (41,78 масс. %), вода (1,05 масс. %), а также ФОС: эфиры метилфосфоновой кислоты О-изобутилметилфосфонат (ИБМФ) (54,43 масс. %) и О,О'-диизобутилметилфосфонат (ДИБМФ) (2,03 масс. %). Хотя эти вещества гораздо менее токсичны, чем  $V_x$ , однако они относятся к 3-му классу опасности с ОБУВ 0,02 мг/м<sup>3</sup> (гигиенический норматив ГН 2.1.6.3201-14).

Поскольку в ходе мероприятий по уничтожению химического оружия возможны непреднамеренные попадания ОВ и продуктов их разложения в окружающую среду, в частности, в грунт, желательна оценка скорости

рассеяния этих веществ в указанной среде. В работе [16] описаны результаты экспериментального определения кинетики рассеяния ИБМФ и ДИБМФ в грунтах различного типа на территориях расположения объектов по уничтожению химического оружия вблизи п. Марадыковский Кировской обл. и г. Почеп Брянской обл. Полученные экспериментальные зависимости концентрации ИБМФ и ДИБМФ от времени в местах наблюдения, обозначенные точками, приведены на рис. 2 и 3.



**Рис. 2.** Кинетические кривые разложения ИБМФ в дерново-подзолистой почве района г. Почеп при температуре 17°C. Влажность, масс. % : *а* – 0, *б* – 50, *в* – 70. Аппроксимация: сплошная линия – модель двухэкспоненциального разложения 1-го порядка (формула (3),  $n = 2$ ); штриховая линия – модель простого экспоненциального разложения 1-го порядка (формула (3),  $n = 1$ ).



**Рис. 3.** Кинетические кривые разложения ДИБМФ в дерново-подзолистой почве района п. Марадыковский при температуре 17°C. Влажность, масс. %: *а* – 0, *б* – 50, *в* – 70. Аппроксимация: сплошная линия – модель двухэкспоненциального разложения 1-го порядка (формула (3),  $n = 2$ ); штриховая линия – модель простого экспоненциального разложения 1-го порядка (формула (3),  $n = 1$ ).

На этих же рисунках сплошной и штриховой линиями показаны результаты аппроксимации экспериментальных зависимостей теоретическими согласно модели двухэкспоненциального разложения 1-го порядка (формула (3),  $n = 2$ )

$$C(t) = C_p + C_1 \cdot \exp(-k_1 t) + C_2 \cdot \exp(-k_2 t) \quad (4)$$

и модели простого экспоненциального разложения (формула (3),  $n = 1$ )

$$C(t) = C_p + C_1 \cdot \exp(-k_1 t) \quad (5)$$

Определенные в ходе аппроксимации коэффициенты детерминации и подгоняемые параметры формул (4) и (5) представлены в табл. 1 и 2.

**Таблица 1.** Параметры аппроксимации экспериментальных кинетических кривых разложения ИБМФ и ДИБМФ в грунте при различной влажности, рассчитанные с помощью формулы (4)

ФОС	Влажность, масс. %	Коэффициент детерминации $R^2$	$C_p$	$C_1$	$C_2$	$k_1$	$k_2$
ИБМФ	0	0,99714	89,813	71,822	128,859	0,2542	0,0104
	50	0,99701	71,220	56,644	125,83	0,193	0,0085
	70	0,99801	80,532	41,382	126,20	0,1555	0,0095
ДИБМФ	0	0,99944	27,742	91,403	60,157	0,0186	0,00161
	50	0,99945	49,133	56,802	70,241	0,0267	0,0063
	70	0,99943	44,366	37,356	92,973	0,0438	0,0078

Из рисунков видно, что результаты аппроксимации удовлетворительны для обеих моделей. Однако модель двухэкспоненциального разложения описывает эксперимент несколько лучше модели простого экспоненциального разложения, что также подтверждается сравнением коэффициентов детерминации для обеих моделей: величины  $R^2$  для первой модели ближе к единице, чем для второй модели. Кроме того, из сравнения коэффициентов детерминации видно, что кинетические кривые ДИБМФ лучше описываются моделью двухэкспоненциального разложения, чем кривые ИБМФ.

**Таблица 2.** Параметры аппроксимации экспериментальных кинетических кривых разложения ИБМФ и ДИБМФ в грунте при различной влажности, рассчитанные с помощью формулы (5)

ФОС	Влажность, масс. %	Коэффициент детерминации $R^2$	$C_p$	$C_1$	$k_1$	$t_{50}$ , сут	$t_{90}$ , сут
ИБМФ	0	0,98325	94,806	145,238	0,0142	48,8	162,2
	50	0,98351	78,549	140,021	0,0121	57,3	190,3
	70	0,9882	85,659	140,85	0,0127	54,6	181,3
ДИБМФ	0	0,99464	64,353	112,652	0,0131	52,9	175,8
	50	0,992	58,350	114,914	0,0126	55,0	182,7
	70	0,98916	51,791	118,125	0,0122	56,8	188,7

В двух последних столбцах табл. 2 приведены значения периодов, в течение которых рассеивается 50% и 90% исследуемых ФОС. Из приведенных данных видно, что ИБМФ наиболее устойчив в почвах с промежуточными значениями влажности (50 масс. %), тогда как устойчивость ДИБМФ возрастает с ростом влажности почвы и достигает максимума при 70 масс. % в исследуемом интервале значений этого параметра.

В заключение отметим, что анализ существующих моделей кинетики диссипации ЗВ на примере фосфорорганических продуктов разложения ОВ  $V_x$  в грунтах показал, что наиболее адекватной является двухкамерная модель двухэкспоненциального разложения 1-го порядка, хотя точность описания экспериментальных кинетических кривых с ее помощью не намного превосходит модель простого экспоненциального разложения 1-го порядка. Рассчитаны периоды, в течение которых рассеивается 50% и 90% исследуемых ФОС для почв с различной влажностью.

*Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований ИХФ РАН № 46.15. Номер темы ФАНО 0082-2014-0005. Номер государственной регистрации ЦИТИС: АААА-А17-117091220076-4.*

Список литературы:

1. *Ahel M., Schaffner C., Giger W.* // Water Res. 1996. V. 30. P. 37.
2. *Sarmah A.K., Northcott G.L.* // Environ. Toxicol. Chem. 2008. V. 27. P. 819.
3. *Sarmah A.K., Close M.E.* // J. Environ. Sci. and Health. Part B. 2009. V. 44. P. 507.
4. Постановление Правительства РФ от 21.03.1996 г. № 305 «Об утверждении Федеральной целевой программы «Уничтожение запасов химического оружия в Российской Федерации». <http://fcp.economy.gov.ru/cgi-bin/cis/fcp.cgi/Fcp/ViewFcp/View/2009/159/>
5. *Smith C.N., Carsel R.F., Parrish R.S.* // Environ. Toxicol. Chem. 1987. V. 6. P. 343.
6. *Rao P.S.C., Wagenet R.* // J. Weed Sci. 1985. V. 33. Suppl. 2. P. 18.
7. *Timme G., Frehse H., Laska V.* // Pflanzenschutz-Nachr. 1986. V. 39. P. 187.
8. *Boesten J.J.T.I., van der Pas L.J.T., Smelt J.H.* // Pestic. Sci. 1989. V. 25. P. 187.
9. *Thompson D.G., Stephenson G.R., Solomon K.R., Skepasts A.V.* // J. Agric. Food Chem. 1984. V. 32. P. 578.
10. *Sarmah A.K., Rohan M.* // J. Environ. Monit. 2011. V. 13. P. 157.
11. *Hill B.D., Schaaije G.B.* // J. Agric. Food Chem. 1985. V. 33. P. 1001.
12. *Hamaker J.W., Goring C.A.I.* In Bound and Conjugated Pesticide Residues // Kaufman D.D., Still G.G., Paulson G.D. Eds. ACS Symposium Series 29. American Chemical Society: Washington. DC. 1976. P. 219.
13. *Nose K.* // Nippon Noyaku Gakkaishi. 1987. V. 12. P. 505.
14. *Davisson M.L., Love A.H., Vance A., Reynolds J.G.* Environmental Fate of Organophosphorus Compounds Related to Chemical Weapons. // The University of California. 2005. UCRL-TR-209748. P.10. <https://e-reports-ext.llnl.gov/pdf/316349.pdf>
15. *Groenewold G.S.* Degradation kinetics of  $V_x$  // Main Group Chemistry. 2010. V. 9. No. 3-4. P. 221.
1. *Наумов П.В.* Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: Саратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина, 2014.
2. *Холстов В.И.* // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2010. Т. 54. № 4. С. 5.
3. *Уткин А.Ю., Либерман Б.М., Капашин В.П., Холстов В.И., Кондратьев В.Б.* // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2007. Т. 51. № 2. С. 12.

## DISSIPATION KINETICS OF CONTAMINANTS IN SOIL

*I. V. Kumpanenko\**, *N. A. Ivanova*, *V. V. Usin*,  
*I. D. Epinatiev*, and *A. V. Roshchin*

Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia,

\*e-mail: ivkumpan@chph.ras.ru

Received March 15, 2018

**Abstract** – A series of compartmental mathematical models describing dissipation kinetics of contaminants in soil is discussed. These models take into account a spatial variability and heterogeneity of soil. A two-compartment first-order double-exponential decay model is found to be the most suitable for description of dissipation kinetics in soil for O-isobutyl methyl phosphonate and O,O'-diisobutyl methyl phosphonate both of which are known to be the main and much less toxic degradation products of chemical warfare agent  $V_x$ , (when compared to the toxicity of  $V_x$  itself). In accordance with this model, the dependence of contaminant concentration  $C$  on time  $t$  can be described by the following equation  $C(t) = C_p + C_1 \cdot \exp(-k_1 t) + C_2 \cdot \exp(-k_2 t)$ , where  $C_p$ ,  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $k_1$ ,  $k_2$  are fitting parameters. Comparison of coefficients of determination  $R^2$  has revealed that approximation of experimental data using first-order double-exponential formula is more exact than approximation using simple exponential equation  $C(t) = C_p + C_1 \cdot \exp(-k_1 t)$ . The calculated fitting constants make it possible to estimate periods of time required for dissipation of 50% and 90% of the contaminants. O-isobutyl methyl phosphonate is found to be more stable in soil with moderate moisture levels (50 mass %) whereas O,O'-diisobutyl methyl phosphonate demonstrates higher stability in soil with an increased moisture levels (70 mass %).

**Keywords:** contaminants in soil, dissipation kinetics, O-isobutyl methyl phosphonate, O,O'-diisobutyl methyl phosphonate, two-compartment first-order double-exponential decay model.