

化学战剂在环境污染中的作用、对策及监测

郑 集 声

(全军环境监测总结)

摘 要

化学战剂属于毒性最大的有毒化学品,具有大规模杀伤力和破坏性,使环境严重受污染,影响生态平衡,危害人体健康。本文对此提出了一些对策并简要介绍了现场可使用的某些主要化学战剂的简便、快速的监测方法。

化学战剂属于毒性最大的有毒化学品。在两次世界大战中及第二次世界大战后使用过的化学战剂达二十余种。据瑞典斯德哥尔摩国际和平研究所估计,美国在40年前生产和储存的化学战剂约有4万吨,苏联的储存量为4.5万吨,而近40年来生产和储存的化学战剂尚无法估计。

化学战剂按其毒性分类,可分为神经性毒剂(沙林、梭曼、VX)、糜烂性毒剂(芥子气、路易氏剂)、全身中毒性毒剂(氢氰酸、氯化氰)、精神失能性毒剂(BZ)、窒息性毒剂(CS、CR、苯氯乙酮、亚当氏剂)和刺激性毒剂(光气、双光气)等。

化学战剂对环境能造成严重污染。化学战剂施放扩散后能直接伤害人和动物、植物。因其毒性很大,极小剂量就能使人畜致死。如早期化学战中使用过的光气,其1 min的吸入半致死浓度(LC₅₀)为3 g/m³,神经性毒剂梭曼更甚,其LC₅₀为0.045 g/m³^[1]。1984年印度博帕尔事件中泄漏的异氰酸甲酯的致死浓度为3 g/m³,造成了五万多人死亡,二十多万人的健康受到不同程度的影响。第一次世界大战中因使用化学战剂,有130多万人伤亡。有人作过估计,在气温适当,风速为5 m/s,沿下风方向,只要施放CS毒剂160t,芥子气23t,神经性毒剂沙林1600kg或梭曼700kg,就能使5 km范围内的大气中毒剂浓度达致死剂量^[2]。

化学战剂中,有些属暂时性战剂,如光气、氢氰酸等,对大气、土壤、水和植物等只有短暂的污染。有些是持久性战剂,如芥子气、失能剂BZ等,则可在环境中残留数天、数周或更长时间。

持久性化学战剂会影响农作物的生长和微生物、水生生物的繁殖。长期摄取残留毒剂的食物、饲料、水和水生物等后,会在体内积累转移,发生慢性中毒。

化学战剂也严重影响和破坏生态平衡。美军在越南战争中使用的植物杀伤剂,如

2,4-D, 2,4,5-T, 卡可基酸等, 它们既可作为农药用于农业, 又可作为化学战剂杀伤植物。大量使用时, 可使植物迅速脱叶、枯萎、死亡。美军在越南大约使用了 90 万吨植物杀伤剂, 受害面积大约占越南总面积 10%, 使大片森林毁坏, 造成严重水土流失和土质退化, 要使这些被破坏的生态系统复原, 估计至少需要一个世纪。

化学战剂不仅在化学战争中直接杀伤人员, 而且对人类的健康产生深远的影响。芥子气能引起肺癌, 刺激性毒剂苯氯乙酮致癌、致畸已得到毒理学的证实。对越南战争中植物杀伤剂使用后的调查表明, 除了造成严重的水土流失和土质退化外, 植物杀伤剂中的剧毒杂质二噁英经自然迁移循环进入人体, 使接触这类化合物的人易患肝炎或使后代致畸率明显高于平均值, 造成环境长期受毒害。

随着化学工业的发展, 有毒化学品种类和数目将与日俱增, 化学战剂也会随之发展。而且有些化学战剂, 如氢氰酸、光气等, 平时就是属于化工原料。又如神经性毒剂, 就是从有机磷杀虫剂中筛选出来的。此外, 第二次世界大战后, 具有进攻性化学武器的国家在不断增加^[3]。鉴于化学战剂对环境污染的作用、对生态平衡的破坏和对人类健康的影响, 有必要予以足够的重视, 并采取适当的对策。

第一, 应积极促使国际间尽早缔结一项全面禁止生产、使用、储存并彻底销毁化学战剂的国际公约。不仅销毁化学毒剂原型, 对其关键的原料的种类、数目, 也应进行全面核查和销毁。

第二, 全面地研究针对化学战剂的防护措施。要建立一套化学战争时监测、消毒和急救等应急措施。

第三, 建立化学战剂的各种数据库, 包括各种毒剂的物理化学性质、毒性毒理、人员中毒剂量、对环境的污染行为、各种毒剂在大气、水系、土壤等中的最高允许浓度以及防护、消毒和应急措施等内容。

第四, 注意化学战剂的发展动态。组织环境化学、毒理学、生态学和医学等各方面专家开展化学战剂对环境的行为、生态平衡和人类健康的影响研究。

第五, 研究灵敏度高、专一性强、简便快速的可用于监测环境中化学战剂的技术方法。化学战剂的防护很大程度取决于对战剂检测的可靠性。检测结果可决定化学战争的开始和终止、中毒伤员的诊治、污染区域的消毒、地表水和饮用水的安全保障。因此, 要研制适合野战条件下的侦毒器材, 如检毒箱、报警器等。也要建立一些准确、灵敏的实验室分析方法和多种联用技术, 以及它们与人工智能相结合的各种分析仪器方法, 以便准确剖析敌方使用化学战剂的种类、结构, 揭露敌人施放化学战剂的行为, 指导事故应急的处理以及参加化学武器的销毁核查等需要。

下面介绍几种可用于现场的一些主要化学战剂的简便、快速的检测方法, 以供参考。

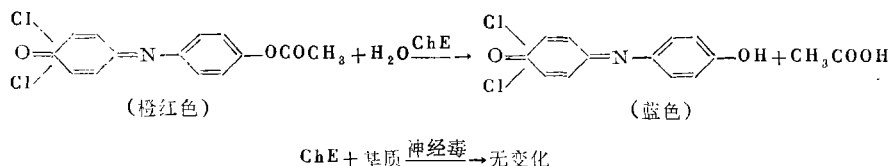
1. 神经性毒剂

1.1 酶抑制法^[4]

神经性毒剂有抑制胆碱酯酶 (ChE) 的性质, 使酶失去活性。失活后的酶使体内乙酰胆碱基质不能水解生成醋酸和胆碱。利用此原理, 将适当的 ChE 酶源, 如马血清和基质, 如氯化乙酰胆碱, 置于试管中。当加入的检样中有神经性毒剂时, 抑制了酶的活性。用显色剂如溴麝香草酚蓝进行比色, 测定醋酸含量, 可推测是否有神经性毒剂存在, 灵

敏度可达 $\mu\text{g/L}$ 。也可用有机阳离子液膜选择性电报,测定产生胆碱的量来推测神经性毒剂的含量。灵敏度达 10^{-6}mol/L ^[5]。

还可选择乙酰胆碱碘化物、硫代乙酰胆碱碘化物和硫代丁酰胆碱甲磺酸等作基质试剂^[6]。显色剂也可用二硫代双(2-硝基苯甲酸)、2,6-二氯靛酚等。把2,6-二氯靛酚乙酰化后生成2,6-二氯乙酰靛酚钠盐,可同时作为基质和显色剂^[7]。



上述反应在 pH8 的缓冲溶液中,室温 20℃ 时,15min 左右即可完成。

ChE 的酶源,除马血清外,还可用牛、羊、兔等血清,还可用来来源广泛的鸭血清。电鳗鱼的器官是具有高活性的 ChE 酶源。自然界中胆碱酯酶酶源是很丰富的,但作为质检试剂的最大问题是它的稳定性。用马血清在零下 30℃ 冷冻干燥,用玻璃瓶分装封口,在室温下可保存 10 年以上。有文献报导,用尼龙网与电鳗酶联接,在一定条件下形成化学共价键结合制成固相酶片,其稳定性也可达 10 年以上。由于固相 ChE 技术的研制成功,酶抑制法测定神经性毒剂的方法也随之发展。如有制成电化学酶传感器,有把固相酶包在透气性电极、膜电极、空气间隙电极中制成酶反应电极。美国曾研制了由固相酶构成的电化学电池报警器^[8,9]。

1.2 与肟类化合物反应法

肟类化合物与神经性毒剂反应后,根据肟类化合物的结构不同,有的可直接产生颜色反应,有的反应生成氰基,间接检测神经性毒剂。如二异亚硝基丙酮与神经性毒剂沙林迅速反应,生成深洋红色反应物,灵敏度 1mg/L ^[10]。又如 1-苯基-1,2,3-丁烷三酮-2-肟,与 G 类神经性毒剂反应时,神经性毒剂促使它裂解,产生氰基或氢氰酸等碎片,再用邻或对二硝基苯甲醛检定产生的氰基,灵敏度可达 $0.12\text{—}0.3\mu\text{g}$ (沙林)^[11]。还有用银离子选择性电极检定氰根。根据 $\text{Ag} + 2\text{CN}^- = \text{Ag}(\text{CN})_2^- + e$,电化学电池产生的微量电位变化,可作成报警器,监测大气中有无神经性毒剂污染。

1.3 匈内曼反应法^[12]

早在 1944 年,匈内曼(Shönemann)发现氰化磷酸酯和芳香胺如鲁米诺(Luminol)或邻联二茴香胺试剂混合时,在碱性过氧化物溶液中会使鲁米诺产生化学冷光,或使邻联二茴香胺试剂变色。如用邻联二茴香胺及过硼酸钠试剂测定神经性毒剂沙林,灵敏度为 $1\mu\text{g}$ 。测定有机磷农药,如对硫磷,灵敏度为 $10\mu\text{g}$ 。

美军早期曾用纤维布浸渍邻联二茴香胺盐酸盐和焦磷酸过氧化物试剂,制成了 E21 型报警器^[13],对沙林报警灵敏度为 0.02ppm (2 min),当浓度为 2ppm 时,只需 5 秒钟就能报警。

2. 芥子气

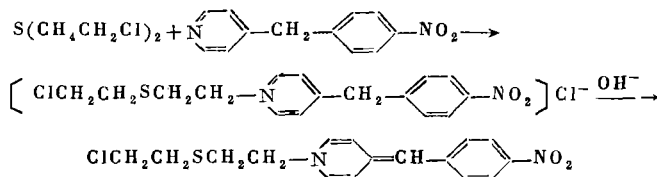
2.1 百里酚酞比色法^[14]

在碱性条件下芥子气与百里酚酞(Thymol phthalein)反应,生成蓝色的酞式百里酚酞酯,酸化后呈稳定的橙黄色化合物,而且后者能溶于有机溶剂中,如用苯提取后,

灵敏度可达 0.5mg/L。本法可作定量测定,其最大吸收光谱峰在 447nm,在 0—25 mg/L 范围内,符合比耳定律。

2.2 γ -(4-硝基苄基)吡啶法(简称 NBP 法)^[4]

芥子气与 NBP 试剂起烃化反应,生成无色的季胺盐,在碱性介质中经分子重排,形成蓝紫色化合物,在苯、二甲苯等溶剂中显红色。若在反应时加入氰化汞、过氯酸银等



催化剂,可使反应灵敏度提高几个数量级^[15]。美军曾研制成偵检管形式用于芥子气的现场检测。

3. 失能剂 BZ

失能剂 BZ 是美国在 1960 年合成的,其化学结构到 1973 年文献上才公开发表。失能剂 BZ 的分析检定,根据其分子结构可测定其叔胺基、水解生成的二苯羟乙酸或分子中苯基、乙二醇酸酯基等。

3.1 金莲橙(Tropaeolin OO)法^[4]

酸性染料金莲橙能与有机碱生成易溶于有机溶剂的络合物。失能剂 BZ 结构上的叔胺基与金莲橙试剂反应,在 420nm 处显最大吸收峰,检测灵敏度可达 0.01mg/L。

3.2 与生物碱试剂反应^[4]

曾有人研究了失能剂 BZ 与一系列生物碱试剂反应,生成颜色或沉淀物质。如与钼酸铵试剂反应生成蓝色化合物;与 30% 甲醛试剂反应生成粉红色化合物,灵敏度为 5×10^{-3} mg;与二甲氨基苯甲醛硫酸溶液反应生成紫红色化合物。另外与碘化铋钾或碘化汞钾试剂生成橙色沉淀或白色沉淀等。但这类反应的灵敏度都不高,检出量在 30mg/L 左右。

参 考 文 献

- [1] 杨济民,王衍发,1977,重要化学战剂数据资料,中国人民解放军军事医学科学院编印
- [2] 夏仕文等,1989,国防环境科学,4:7
- [3] Robinson J P, 1985. Chemical and Biological Warfare Development. Chemical and Biological Warfare Studies 6
- [4] 蒋祖芬,1982,国外化学战剂侦检的进展,中国人民解放军防化学院,pp.51,31,126,181,367
- [5] George E et al. 1977. Application of Ion Selective Membrane Electrodes in Organic Analysis,Elles Horwood,John Wiley and Sons Inc, p.178
- [6] Davenport R J et al. 1975. AD-A0018761
- [7] Charles G et al., 1962. U.S.P.3049411
- [8] Herman W L et al., 1975. AD-A009764
- [9] Goodson L H et al.,1975. AD-A009763, AD-A012111
- [10] Siegfried F et al., 1976. Lehruch der Militär-Chemie Band 2,Militärverlag der Deutschen Demokratischen Republik,Berlin,pp299—314,417,432—4
- [11] Poziomek E J et al., 1969. *Microchem. J.*, 14(1):150
- [12] Poziomek E J et al., 1973. *J. Ass. Off. Anal. Chem.*, 56(1):56—62
- [13] Young I C et al., 1958. *Anal. Chem.*, 30:1236—9
- [14] 重要化学战剂分析手册,1979,军事医学科学院药理毒理研究所,pp90—95
- [15] Sander S, 1972. *Brit. p* 1,277,193

1990年10月24日收到.

EFFECTS OF POLICIES ABOUT AND DETECTION METHODS FOR CHEMICAL WAR MATERIALS IN ENVIRONMENTAL CONTAMINATION

Zheng Jisheng

(The General Station of Environmental Surveillance, PLA)

ABSTRACT

Chemical war materials are the most toxic chemicals for massive killing and destroying, which seriously contaminate the environment, destroy the ecological distribution and affect the health of people. Several policies have been proposed and some easy and rapid detection methods of chemical war materials have been introduced briefly.