

ISSN 0130-5972

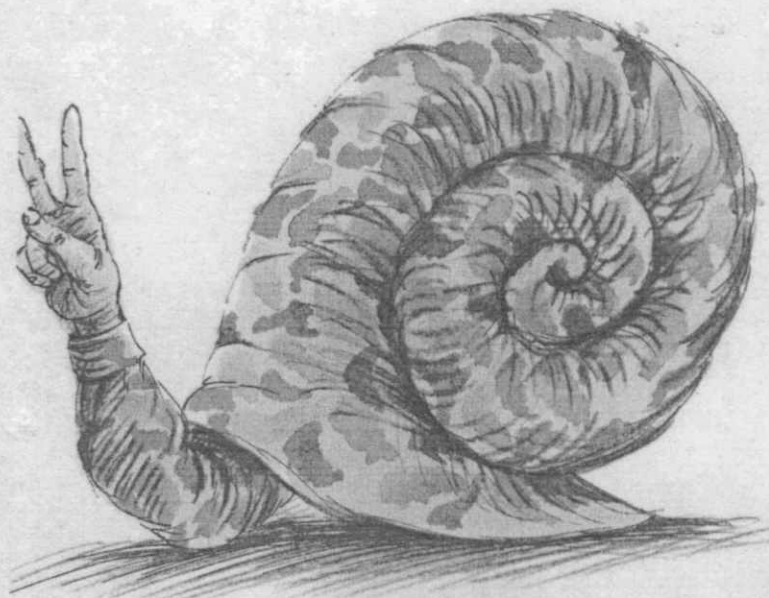
ХИМИЯ И ЖИЗНЬ

НАУЧНО-ПОПУЛЯРНЫЙ ЖУРНАЛ
АКАДЕМИИ НАУК СССР



5

1991



Несамостоятельный мышьяк

«ПОВИВАЛЬНАЯ БАБКА» ТОКСИКОЛОГИИ

Мышьяк... Даже имя у него какое-то нехорошее. И встречаемся мы с ним в основном в кабинете у стоматолога. В общем, ни кабинет, ни элемент положительных эмоций не вызывают.

Получен мышьяк давно, еще в 1250 году, Альбертом Великим и с тех пор нередко служил по «прямому назначению» — для отравлений.

В 1840 году во Франции некая Мари Лафарж отравила мышьяком своего мужа. В этом уголовном деле не было бы ровно ничего примечательного, если бы не связанный с ним дебют токсикологии: именно тогда состоялась первая в истории криминалистики судебно-медицинская токсикологическая экспертиза.

Наиболее совершенным методом обнаружения мышьяка в то время считали метод Джеймса Марша, английского врача. Аппарат Марша представлял собой подковообразную стеклянную трубку, один конец которой был открыт, а другой заканчивался остроконечным соплом с укрепленным в нем кусочком цинка. В открытый конец трубки заливали проверяемую жидкость (подозрительный раствор или содержимое желудка жертвы), обогащенную соляной или серной кислотой. При нагревании цинк взаимодействовал с кислотой, и выделялся водород. Он, в свою очередь, реагировал с мышьяком или с любым его соединением, образуя газообразный мышьяковистый водород, улетающий через сопло. Газ поджигали, а над пламенем держали холодное фарфоровое блюдце. На нем и оседал мышьяк в виде металлических бляшек — разумеется, если он был в газе. Способ позволял определить дозу в одну тысячную долю миллиграмма мышьяка.

Тогда же столкнулись с парадоксом: пробы иногда давали положительный ответ, когда мышьяка в растворе заведомо не было. Ничего странного — в цинке и серной кислоте,

использовавшихся в реакциях, уже изначально содержалась некоторая примесь мышьяка. Его-то в природе куда больше, чем думали в те времена.

Примеси мышьяка встречаются во многих горных породах и материалах и даже в обычной почве. Как считают сегодня ученые, его содержание в земной коре составляет $5 \cdot 10^{-4}$ % по массе. Мышьяка на Земле в несколько раз больше, чем, скажем, вольфрама и молибдена. Казалось бы, раз так — значит, не должно быть слишком больших проблем с его добычей и получением. Однако, у нас в стране известно лишь одно месторождение мышьяка, да и в его рудах содержание элемента составляет всего от двух до девяти процентов, так что обогащение обходится недешево. Кстати, находится это единственное месторождение в Грузии, а, как известно, Грузия с нами даже в футбол уже не играет...

Но вопрос не только в этом. Хотя мышьяка у нас и не горы, за последние годы загрязнение окружающей среды соединениями мышьяка умудрилось превратиться в проблему почти глобальную. В отходящих газах мышьяковых заводов содержится от 0,02 до 0,25 г/м³ мышьяковистого ангидрида As₂O₃, то есть в течение часа из трубы в воздух попадает от 0,4 до 1,5 кг яда. Много это или мало? Судите сами: смертельно опасны всего лишь 0,2 г оксида мышьяка, попавшие в организм, а средне-суточной предельно допустимой концентрацией мышьяка в воздухе считают величину 0,003 мг/м³.

Как ни странно, заводы по производству мышьяка вовсе не самые опасные и не главные источники загрязнения природы соединениями этого элемента. Гораздо опаснее предприятия цветной металлургии (в донных осадках вблизи медеплавильных заводов огромные количества мышьяка — до 10000 мг/кг), и электростанции, сжигающие каменный уголь (до 1500 мг/кг), и торф (до 340 мг/кг). Многовато мышьяковистого ангидрида и в воздушной зоне у коксовых печей (0,025—0,152 мг/м³). Природный мышьяковый фон в десятки, а то и в сотни раз ниже: в обычном, незагрязненном воздухе содержится как правило до 3—4 нг/м³ элемента № 33.

Дело в том, что мышьяк — один из самых несамостоятельных элементов. Его попутно добывают вместе с сырьем для производства меди, свинца, золота, цинка, олова и других цветных металлов, но используют весьма ограниченно. Сколько ни ратуют у нас за комплексное использование сырья — а его нет как нет. Вот и уходит мышьяк (да и не только он) с промышленными выбросами и

отходами в атмосферу, в поверхностные и грунтовые воды. По некоторым оценкам, этот совокупный сброс составляет около 68 тысяч тонн ежегодно. Нынешние технологии переработки сырья, содержащего мышьяк, не удовлетворяют требованиям экологической безопасности, так как выводят мышьяк опять же в виде водорастворимых и пылящих высокотоксичных веществ — что называется, «снова здорово». Так что в результате захоронения отходов с мышьяком образуются экологические мины замедленного действия.

При всем изобилии лишнего мышьяка вещество это, как мы уже сказали, отнюдь не бросовое. Да что там, чистого мышьяка очень даже не хватает.

Металлический мышьяк применяют также для получения сплавов цветных металлов со специфическими свойствами, такими как повышенная коррозионная стойкость, прочность.

Синтезировано уже более 6000 органических и неорганических соединений мышьяка. Их используют в производстве полупроводниковых материалов и микросхем, специальных стекол и волоконной оптики, выращивании монокристаллов для лазеров, в пленочной электронике. В перспективе тридцать третий элемент может пригодиться и для солнечных батарей.

Однако яд — он и есть яд. Все соединения мышьяка чрезвычайно токсичны и обладают высокой биологической активностью. Поэтому и применяют некоторые из них в сельском хозяйстве для борьбы с вредителями — мышьяковистый ангидрид, мышьяковистый кальций, мышьяковистый натрий, парижскую зелень...

Наверное, все помнят печальный конец госпожи Бовари из романа Флобера — зато мало кто знает, что в медицине мышьяк необходим для лечения спирохетозов, к коим, между прочим, относится отдавший пальму первенства СПИДу сифилис (речь идет о препаратах новарсенал, миарсенал, осарсол). Добавляют мышьяк к краскам, чтобы не так быстро обрастали днища кораблей. Пытались эти краски заменить чем-то менее токсичным — да, видно, менее токсичное и менее эффективно.

Интересно, что благодаря своей нерастворимости мышьяк в чистом виде отравления вызвать не может. Зато, окисляясь потом, слюной или иной телесной субстанцией, он превращается в отраву. Так что почти любая живая ткань помогает мышьяку истребить самое себя, восстановив его до трехвалентного соединения — в первую очередь мышьяковистого ангидрида As_2O_3 . На коже и слизистых оболочках порошкообразный мышьяк,

даже свободный от своей трехокиси, вызывает экземы, язвы и нагноения. Обще-токсическое действие соединений мышьяка связано с изменениями в капиллярах, нервной системе, а также с нарушениями обмена веществ.

Все эти разговоры — не совсем риторические. Любой из нас может случайно отравиться токсичными соединениями мышьяка. Это не так уж маловероятно. Нет, разумеется, нарочно мышьяка в еду пока еще никто не добавляет — во всяком случае, нам о таких случаях не сообщали. Дело в другом. Во все не исключено, что продукты окажутся упакованными в загрязненную тару; что по ошибке будет использована мука, смолотая из протравленных семян; что плодовые деревья, кустарники и овощи будут опрысканы ядохимикатами слишком поздно, перед самой уборкой урожая; что пищевые продукты вдруг окрасят синтетическими красителями, содержащими мышьяк... Известны отравления людей в помещениях, стены которых были выкрашены краской, содержащей мышьяк...

Но то — отравления по ошибке, случайности или безалаберности. Ну, максимум — по преступной халатности. А ведь некоторые соединения трехвалентного мышьяка уже изначально синтезировали и применяли только в качестве отравляющих веществ (ОВ): такие, как этилдихлорарсин, метилдихлорарсин, дифенилхлорарсин, адамсит, люизит... Вот о нем, о люизите, кстати, и поговорим.

ОН ЖЕ ВЕЩЕСТВО «L», ОН ЖЕ СУПЕРГАЗ, ОН ЖЕ «РОСА СМЕРТИ»

Жить под разными именами — свойство порочных личностей. Так что с люизитом все сходится. Вообще-то по химическому паспорту он — бета-хлорвинилдихлорарсин. Это отравляющее вещество, все названия которого мы не будем перечислять (места жалко), до сих пор состоит на вооружении армий многих стран, в том числе СССР и США. В мире его накоплено десятки тысяч тонн. Люизит относится к классу ОВ, как принято говорить — «кожно-нарывного действия». Почему кавычки — а потому, что термин этот возник в первую мировую войну и сегодня уже по меньшей мере недостаточно полно отражает токсикологические свойства подобных веществ — иными словами, все то, что люизит, иприт и азотистый иприт способны сотворить с нашим организмом. Но ограничимся люизитом, раз уж его так много, в особенности у нас.

Благодаря способности растворяться в жирах, он хорошо проникает в ткани, поэтому относится к ОВ быстрого действия,

у которых скрытый период практически отсутствует. Люизит вмешивается во внутриклеточный углеводный обмен — в итоге разом нарушается работа всех органов и тканей организма. Как и другие соединения трехвалентного мышьяка, — это сосудистый яд. Он вызывает паралич сосудодвигательного центра и парез (иными словами, почти паралич) мелких сосудов — артериол и капилляров. Поэтому, как говорят медики, на фоне тяжелой интоксикации прогрессирующе снижается артериальное давление. Происходит коллапс: кровь скапливается во внутренних органах. Но и это еще не все. Под влиянием люизита сосудистые стенки становятся более проницаемыми. Это значит, что сосудистая жидкость, вместо того чтобы течь, где ей положено, просачивается в грудную клетку и окружающие ткани. В результате сердце сдавливается в околосердечной сумке вышедшей жидкостью, а это уже совсем плохо. Развивается отек легких, головного мозга. При этом плохо снабжаются кровью все жизненно важные органы, особенно центральная нервная система и, конечно, само сердце.

Но это — если вы надышались люизитом, что называется, от души. А если он всего лишь попал на кожу? И тогда, прямо скажем, не больно хорошо. Люизит ацилирует белки кожных и слизистых покровов, что внешне проявляется как раздражение (в наилучшем случае), в появлении язв и нагноении кожи, конъюнктивы глаз, а затем и слизистой оболочки верхних дыхательных путей и кишечника.

Никому такое вещество нравиться не может, и с недавних пор это стало ясно всем. Точнее, почти всем. Президенты СССР и США 1 июня 1990 года подписали в Вашингтоне двустороннее Соглашение об уничтожении и производстве химического оружия и о мерах по содействию Женевской многосторонней конвенции по его запрещению. Каждая из сторон обязалась начать уничтожать свое химическое оружие (ХО) не позднее 31 декабря 1992 года — таким образом, чтобы не позднее 31 декабря 2002 года и в дальнейшем суммарное количество химического оружия у каждой договаривающейся стороны не превышало 5000 тонн ОВ. У нас, как было объявлено, сейчас имеется его 40000 тонн. В общем, объемы и темпы уничтожения говорят сами за себя — работа эта не только дорогостоящая (речь идет о миллиардных затратах!), но и крайне сложная научно-технически*.

* См. интервью с начальником химических войск МО СССР генерал-полковником С. В. Петровым «Перекуем ли мечи на орала?» («Химия и жизнь», 1990, № 6).

Возможны ли варианты, сколько-нибудь прибавляющие надежд? Да, они возможны. Во-первых, в соответствии с проектом соглашения Конференции по разоружению в Женеве каждое государство-участник, имеющее ХО, само определяет, каким способом оно будет его уничтожать. Нельзя лишь использовать затопление в водоемах, захоронение в земле и сжигание на открытом воздухе. Почему — объяснять не надо.

Во-вторых, люизит все-таки не единственное ОВ. Типов их много, и относятся они к разным классам химических соединений. Соответственно для каждого из них нужна своя технология уничтожения.

Так, наиболее распространенная клиническая классификация разделяет основные ОВ в зависимости от особенностей их токсического действия на вещества нервно-паралитического действия (нервные газы); кожно-нарывного действия (везиканты — к ним как раз относятся люизит и его собратья); общеядовитого и удушающего действия. И везде — разные препараты для лечения и профилактики поражений, разные дегазирующие рецептуры. И у каждого соединения свои неповторимые особенности. В отличие, скажем, от фосфора, мышьяка, как уже сказано, в чистом виде не ядовит, тогда как все его соединения токсичны.

Добавляет хлопот и чрезмерное разнообразие технических характеристик того или иного ХО — к примеру, тип носителя. Это могут быть снаряды ствольной артиллерии, авиационные бомбы или емкости разных размеров, а соответственно и разной массы снаряженного в них ОВ (от килограмма до десятков тонн). На каждый тип и размер — свои технологические линии, свое оборудование...

Ну и в-третьих, подходы к самому процессу уничтожения весьма различны. Можно, конечно, все уничтожить «до основания, а затем» столкнуться с новой, еще более страшной проблемой — захоронения отходов, количество которых будет в несколько раз превышать количество уничтоженного ОВ, а поведение может оказаться тоже не вполне предсказуемым. Но есть и другой путь, более разумный: разработать такие технологии уничтожения ОВ, чтобы от них была прямая дорога к другой продукции — мирной.

ОВ — НА «БИС»!

Мало что дается так трудно, как уничтожение этого самого распрюклятого люизита.

Первая трудность состоит в том, что технический люизит — не одно вещество, а смесь трех мышьяксодержащих соединений: $ClCH=CHAsCl_2$ — бета-хлорвинилди-

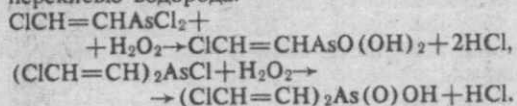
хлорарсина (альфа-люизита), $(\text{ClCH}=\text{CH})_2\text{AsCl}$ — бис(хлорвинил)хлорарсина (бета-люизита) и AsCl_3 — треххлористого мышьяка. Специалисты еще могут вспомнить, что бывает гамма-люизит, но мы ведь говорим только о нашем люизите, родном, советском.

Самый реакционноспособный участок в молекуле люизита — атом хлора, связанный с атомом мышьяка. Поэтому при создании технологий детоксикации люизита детальнее всего были проработаны реакции, основанные на воздействии нуклеофильных реагентов на этот галоид. Технология чрезвычайно многоступенчатая. Обо всех ступенях ее говорить не будем, пожалуемся лишь на то, что беспокоит более всего остального.

Реакция минерализации люизита — обработка раствором NaOH — сопровождается образованием смолистых веществ. Ясно, что это по меньшей мере затрудняет выгрузку реакционной смеси из аппарата и дальнейшую ее переработку. Чтобы этого избежать, можно использовать вместо щелочи насыщенный раствор сульфида натрия, однако тогда новая напасть: процесс становится чересчур длительным — читай непроизводительным.

На первый взгляд, выход из положения — использовать гидроксид кальция. Но вновь загвоздка. Отходы, содержащие мышьяк, можно захоранивать только в бетонных блоках. А в случае с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ мышьяк будет легко вымываться из бетона.

Тогда вспомним: люизит легко окисляется перекисью водорода:



Образующиеся при этих реакциях хлорвинил- и бис-(хлорвинил)мышьяковые кислоты — соединения малотоксичные. Но радоваться преждевременно. Концентрированная перекись водорода способна разлагаться со взрывом, что, понятное дело, не упрощает технологический процесс. Попробуем разбавить растворы перекиси водорода и двухосновной соли гипохлорита кальция — опять не легче. Увеличивается необходимый объем нейтрализатора и, соответственно, сточных вод. Вдобавок образующиеся производные мышьяковых кислот придется нейтрализовать...

ЕСЛИ НЕ ВЫХОД, ТО ПРОСВЕТ

Имя этому просвету — хлорирование. Оно состоит из двух стадий. Вначале люизит взаимодействует с газообразным хлором,

а затем из образовавшейся жидкой реакционной смеси выделяют треххлористый мышьяк. В конце технологической цепи фракция, содержащая треххлористый мышьяк, обезвреживается раствором щелочи, а затем то, что получилось, сжигают.

Чем привлекает такой путь? А тем, про что мы говорили выше: возможностью получить продукт, годный не на выброс, а для дела. Люизит становится исходным сырьем для производства соединений мышьяка особой чистоты, а также металлического мышьяка. То и другое — вещи дефицитные и вполне мирные.

Если эта отработанная технология будет реализована, потребности страны в металлическом мышьяке особой чистоты удастся обеспечить на несколько десятков лет вперед. Мы даже сможем предложить мышьяк на экспорт.

КОНВЕНЦИЯ, КОТОРОЙ НЕТ (вместо заключения)

...Но выясняется, что все эти наши технологические пассажи — пока еще шкура убитого медведя. И вот почему. Переработка люизита в треххлористый мышьяк (полуфабрикат ОВ) не вполне соответствует требованиям проекта многосторонней конвенции, которая предполагает преобразование любого ОВ непременно в продукт, непригодный для производства ХО.

Подчеркиваем: конвенции пока нет, а есть только ее проект и двустороннее советско-американское соглашение. Что греха таить, американцев оно волнует куда меньше, чем нас, ровно во столько раз, во сколько у нас люизита больше, чем у них. Так что и вертеться нам, хочешь не хочешь, нужно больше. В сроки, установленные соглашением, можно успеть перевести люизит в треххлористый мышьяк, а затем перерабатывать его в течение более длительного времени, исходя из потребности страны.

Еще раз подчеркнем: отходы хлорирования люизита наименее токсичны и при захоронении окажутся менее других обременительны для природы. Очень не хотелось бы этим жертвовать.

Ученые и военные свое слово сказали. Дело за политиками.



И. Б. ЕВСТАФЬЕВ,
С. В. АРЕФЬЕВ,
М. А. ПРОНИН