

هولندا

ورقة عمل بشأن التحقق من وجود العوامل العصبية أو نواتج انحلالها
أو سلائفها لدى الخروج من مصانع الانتاج الكيميائي

مقدمة

قدمت هولندا ، في عام ١٩٧٧ ، وثيقة (CCD/533) مورخة في ٢٢ نيسان / أبريل ١٩٧٧ ، وأعيد إصدارها حاليا في الوثيقة (CD/306) تصف طريقة غير اقتحامية نسبيا لتحديد وجود العوامل العصبية أو نواتج انحلالها أو سلائفها لدى مخرج مصانع الانتاج الكيميائي ، وترتكز هذه الطريقة على أن أغلب العوامل العصبية الفائقة السمية تحتوي على رابطة كيميائية بسين ذرة الفوسفور ومجموعة الميثيل (فو - ك ن ٣) (P - Me) وهي رابطة شديدة الثبات ازاء التفاعلات الكيميائية ولذا يمكن استخدامها كنوع من " البصمات " .

وفي الفقرة الأخيرة من الوثيقة المذكورة آنفا أعلن عن موضوعين ليكونا محل دراسات أخرى هما : استقصاء لعدى قابلية الطريقة للتطبيق فيما يتعلق بسلائف العوامل العصبية الثنائية ، ودراسة في التركيز الأساسي للمركبات المحتوية على رابطة P-Me والموجودة في عدة أنواع من المياه . وتناول هذه الوثيقة كلتا المشكلتين .

وقد أورد جزء من هذا العمل في المراجع ١ - ٤ .

الطريقة .

منذ صدور الوثيقة CCD/533 لم تعدل طريقة التحقق الا قليلا . وترد تفاصيل هذا التعديل في المرفق ١ .

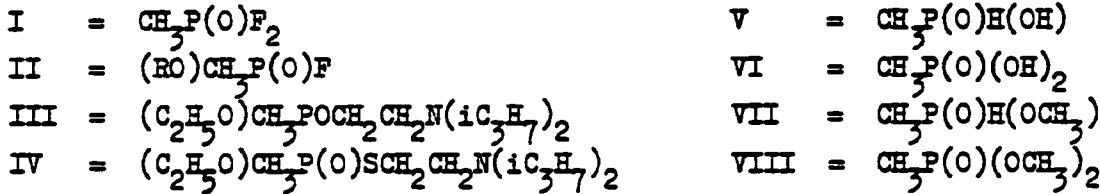
العوامل العصبية الثنائية

كما سبقت الاشارة اليه ، فان رابطة P-Me الموجودة في تركيب جزئيات العوامل العصبية الفائقة السمية شديدة الثبات من الناحية الكيميائية ، بل ان من العسير نسبيا انتاجها ، ولهذا فمن غير المحتمل أن تتكون هذه الرابطة الكيميائية ابان الفترة القصيرة التي تتلاصق فيها السلائف الكيميائية بعضها مع بعض في أي سلاح ثنائي (متعدد المكونات لهذا الغرض) . ومن ثم يتعسبن

افتراض أن احدى السلائف تحتوي بالفعل على رابطة P-Me وبالتالي ستصلح لها طريقة الكشف هذه • ويمكن تمييز نوعين من السلائف المحتوية على رابطة P-Me • يتمثل النوع الأول في ثاني فلوريد ميثيل الفوسفونيك (١) الذي ذكر من قبل على أنه سليفة لانتاج ما يسمى عوامل G (٢) وهذا المركب عالي النشاط الكيميائي ويتحلل مائيا بسرعة كبيرة مكونا حامض ميثيل الفوسفونيك • ولذلك يمكن استخدام طريقة التحقق دون أى تغيير •

وفي حالة ما يسمى بعوامل - ٧ ، يمكن استخدام أملاح ميثيل الفوسفونيات كسلائف • ومن أمثلة هذه المركبات ايثيل ثاني أيسوبروبيل أمينوايثيل ميثيل فوسفونيت ويعرف على نحو أفضل باسمه الرمزي " Q " (٣) وهو سليفة للعامل العصبي VX (٤) [المرجع ٥] • ويتحلل Q تماما في الماء وبسرعة كبيرة الى حامض ميثيل الفوسفونيك (٥) وباستخدام طريقة التحقق لا يتكون الا كمية ضئيلة من حامض ميثيل الفوسفونيك (٦) وأثناء عملية الميثلة أى ادخال مجموعة الميثيل CH₃ باستخدام الديازوميثان يتحول كل من المركبات المذكورة الى ميثيل هيدروجين ميثيل فوسفينات (٧) وميثيل الفوسفونات ثنائية الميثيل (٨) على التوالي • ولم يسفر اجراء عملية الغسيل والتقية - وهي ضرورة لتحليل الفوسفونات كما ينبغي - عن نتيجة مرضية تماما نظرا لعدم زوال الفوسفينات بالاذابة الجزئية • غير أنه بالاستعانة بالتحليل الكروماتوغرافي الغازي الذى أجرى قبل عملية الغسيل أمكن التعرف على الفوسفينات على أساس معامل احتجازها •

والخلاصة أنه يمكن القول بأن السلائف الثنائية مثل Q يتم الكشف عنها باستخدام طريقة التحقق بل ويمكن تمييزها عن المركبات الأخرى الناشئة عن العوامل العصبية والسلائف •



مستويات التركيز البيئية للمركبات المحتوية على رابطة P-Me

أجرى بحث كان الهدف منه التعرف على وجود المركبات الحاوية لرابطة P-Me في المياه الطبيعية أو الصناعية المنشأ لأن تلك المركبات ستج أيضا ميثيل الفوسفونات ثنائية الميثيل عند اجراء طريقة التحقق • وقد عينت درجات تركيز المركبات الحاوية لرابطة P-Me في عدة عينات من المياه السطحية أخذت من بعض البلدان في أوروبا وأمريكا الشمالية (الرجعان ٢ و ٣) • وقد قسمت عينات المياه طبقا لدرجات التلوث ، حسبما بينت السلطات التي قامت بأخذ العينات ، الى أربع مجموعات متميزة • ولخصت نتائج البحث في الجدول ١ • ووجد أن متوسط قيم درجة تركيز ميثيل الفوسفونات ثنائية الميثيل في المجموعات المختلفة يزيد تبعا لدرجة تلوثها • وهذا يوحي بأن التركيز الأساسي للمركبات الحاوية لرابطة P-Me يعود الى مصادر صناعية •

الجدول ١ - درجات تركيز المركبات الحاوية لرابطة $P=Me$ (معيّنة على أساس كمية ميثيل الفوسفونات ثنائية الميثيل في عينات المياه السطحية مرتبة حسب درجات التلوث المختلفة)

التصنيف	درجة تركيز ميثيل الفوسفونات ثنائية الميثيل (بالميكروغرام / لتر) *
نظيفة جدا	-
نظيفة	٠.٢
ملوثة صناعيا	٠.٥
مياه نفايات	١٣

* = قيمة متوسطة

- = لا شيء أو أقل من الحد الأدنى للكشف البالغ ٠.١٤ ميكروغرام / لتر

وسينشأ عن معطلات الاشتعال الحاوية لرابطة $P=Me$ والمتوافرة تجاريا (المرجع ٣) أو السلائف ونواتج الانحلال المناظرة ميثيل فوسفونات ثنائية الميثيل عند اجراء عملية التحقق . وقد يكون أحد المصادر الاخرى ثاني كلوريد ميثيل الفوسفولان ($CH_3 PCl_2$) المتوافر تجاريا والذي يستخدم كسليفة لكثير من النواتج الاخرى (المرجع ٣) . وسيتحلل ماثيا كثيرا من هذه النواتج الى حمض ميثيل الفوسفينيك [$CH_3 P(O)(OH)$] القابل للتأكسد ويكشف عنه على صورة ميثيل الفوسفونات ثنائية الميثيل باستخدام طريقة التحقق ويمكن أن تكون هذه المركبات الحاوية للرابطة $P=Me$ المتوافرة تجاريا والمنتجة صناعيا مصادر التركيز الأصلي كما هو مبين بالجدول ١ .

فما هي نتائج هذه القيم الاصلية للمركبات الحاوية لرابطة $P=Me$ بالنسبة لقابلية اجراء طريقة التحقق ؟

ومن المعقول أن نتوقع ، لاسباب اقتصادية وبيئية وأمنية ، ألا تتجاوز كمية العوامل العصبية أو نواتج انحلالها في الشحنة المنطلقة ٠.١ لكل مل من العوامل المنتجة (المرجع ٤) . وهذا يعني أن مرفقا لانتاج العوامل العصبية مصمما لكي ينتج ١٢ طنا في اليوم ، كما ذكر في أحد مطبوعات وكالة الولايات المتحدة لتحديد الأسلحة ونزع السلاح (المرجع ٦) ، قد ينقل ١٢٠ فراما من عامل عصبي (أو كمية مكافئة من نواتج انحلاله على نحو أكثر احتمالا) يوميا الى مجرى نفايات بمعدل دفع قدره ٧ لتر في الثانية (المرجع ٤) . وهذا يؤدي الى درجة تركيز تبلغ حوالي ٢٠٠ ميكروغرام / لتر وهي تفوق بكثير الحد الأدنى للكشف في طريقة التحقق (٠.١٤ ميكروغرام / لتر) . وقد يصب مجرى النفايات في نهاية المطاف في احد الأنهار . وفي حالة ما يكون دفع النهر أقل من ٢٠٠٠ متر مكعب في الثانية فان درجة تركيز العامل العصبي (أو مركبات الانحلال المحتوية على الرابطة $P=Me$) الناشئة عن مجرى النفايات ستكون أعلى من حد الكشف على مدى بضع مئات من الأمتار من فتحة خروج النفايات في اتجاه التيار (المرجع ٤) . ولمعرفة ما اذا كان مصنع معين ينقل

مركبات تحتوي على رابطة P-Me وتصويب الكمية الاصلية لهذه المركبات فمن الضروري اجراء مقارنة بين عينة ماء في اتجاه التيار وعينة ماء ضد اتجاه التيار . ويجب أن يكون حجم كلتا العينتين بحيث يكون لفرق محدد في الانحراف المعياري دلالة احصائية وفقا لاختبار t مع مستوى دلالة مختار في نسبة مئوية محددة من الحالات . فاذا كان مستوى الدلالة ٠.٠٥ . فان فرقا قدره ٢ انحراف معياري يعني احتمالا قدره ٠.٩٥ اذا اختيز حجم كلتا العينتين بحيث يساوي ٧ أو أكثر (المرجع ٤) . وقد وجدنا في قياساتنا أن الانحراف المعياري كان يساوي نحو ١٢ في المائة من القيمة المعينة . وبالتالي يمكن الكشف ، في ظل تركيز أصلي قدره ٠.٥ ميكروغرام / لتر (وهو القيمة المتوسطة للمياه السطحية الملوثة صناعيا ، انظر الجدول (١) ، عن درجة تركيز في اتجاه التيار ناشئة عن مجرى النفايات وتبلغ ١٢ .٥ ميكروغرام / لتر . ونظرا لان درجة التركيز هذه تقارب حد الكشف البالغ ١٤ .٥ ميكروغرام فيمكن الخلوصل الي أن درجة التركيز الاصلية المذكورة أعلاه لا تؤثر على المسافة القصوى التي تساوي بضع مئات من الأمتار في اتجاه التيار حيث يمكن أخذ العينات .

العمل في المستقبل

الواقع أن طريقة التحقق القائمة على رابطة P-Me حساسة حتى في حالة المياه الشديدة التلوث . فهي تجيب بالسلب أو الايجاب عما اذا كانت المركبات المتعلقة بغازات الأعصاب المستخدمة في الحرب الكيميائية والمحتوية على رابطة P-Me موجودة أو غير موجودة . ومع ذلك غفقر الطريقة الى الدقة النووية . ذلك أن عوامل الحرب الكيميائية المحتوية على رابطة P-Me الكاملة أو نواتج انحلالها تتحول جميعا الى نفس المركب : ألا وهو ميثيل الفوسفونات ثنائية الميثيل . واستهلت تجارب في الوقت الحالي لتركيز الكميات الضئيلة لعوامل الحرب الكيميائية من المياه باستخدام أنابيب امتزاز محشوة بالبوليمر السامي XAD أو مثيله TENAX كمادة ممتزة . وبعد التخلص بعناية من الماء الملتصق بالمادة الممتزة يعاد استخراج العامل الحربي الكيميائي المعزول من الأنابيب بالتسخين ويحلل مباشرة بطريقة كيفية وكمية باستخدام الكروماتوغرافيا الغازية الشعرية الى جانب جهاز كشف خاص بالفوسفور أو مطياف للكلمة . وقد يكون من المتوقع اماكن معالجة أحجام كبيرة نسبيا من عينات المياه وبذلك يمكن ضمان حساسية عالية . وسوف يكون ذلك جوهريا نظرا لانه بعد كل انحلال طبيعي أو يدوي مستحث أو بعد عمليات الامتزاز لا يبقى في عينات المياه من عوامل الحرب الكيميائية الاصلية الكاملة الا كميات ضئيلة .

المراجع

1. A. Verweij et al, publication in preparation
2. A. Verweij, C.E.A.M. Degenhardt and H.L. Boter, Chemosphere 3(1979)115
3. A. Verweij, G.F. Mensingh and H.L. Boter, submitted to Chemosphere
4. A. Verweij, H.L. Boter and C.E.A.M. Degenhardt, Science 204(1979)616
5. J.P. Robinson in 'Chemical Disarmament: New weapons for Old'.
Almquist & Wiksells, Stockholm 1975, P.94
6. A.R. Hylton, Report ACDA/ST-197 (Midwest Research Institute,
Kansas City, Mo., 1972), vol.4.

المرفق ١

يرد في هذا المرفق تلخيص لطريقة التحقق بما في ذلك التعديل الذي طرأ عليها .
تحلل مائيا عينات المياه عند أس.هيدروجيني يساوي ٣ لمدة ٢٤ ساعة . ثم تركز الأحماض
الناجمة باستخدام مبادل أيوني وبعد التقوية تحول الى استرات الميثيل بالاستعانة بالديازوميثان .
وتحلل ميثيل فوسفينات الميثيل الهيدروجينية [$\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{H}(\text{OCH}_3)$] وميثيل الفوسفونات ثنائية
الميثيل [$\text{CH}_3\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$] بالكروماتوغرافيا الغازية في عمود شعري واسع القناة ومطلي بشمع
الكربون Carbowax 20M . ويتم تحليل هذه المركبات على التوالي قبل وبعد استخدام عمود الخمسيل
بجسل السليكا (Silica Gel) . ومعامل الاحتجاز " كوفاتس " هما ١٦٤٥ و ١٦٥٩ على الترتيب
عند درجة حرارة ١١٠° م . وقد أجرى الكشف باستخدام كاشف أيوني حراري خاص بالفوسفور . وقد
ورد المزيد من التفاصيل في المراجع ١ - ٤ .

المراجع

1. CCD/533, 22 April 1977, The Netherlands
2. A. Verweij, H.L. Boter and C.E.A.M. Degenhardt, Science 204 (1979)616
3. A. Verweij, C.E.A.M. Degenhardt and H.L. Boter, Chemosphere 3(1979)115
4. A. Verweij, G.F. Mensingh and H.L. Boter, submitted for publication to Chemosphere
