

PAISES BAJOS

Documento de trabajo sobre la verificación de la presencia en los cursos de agua de agentes neurotóxicos, sus productos de descomposición o materias primas procedentes de las instalaciones de producción químicaIntroducción

En 1977, los Países Bajos presentaron un documento (CCD/533, de fecha 22 de abril de 1977, vuelto a publicar ahora con la signatura CD/306) en el cual se describían un sistema con un nivel relativamente bajo de intrusión encaminado a determinar la presencia en los cursos de agua de agentes neurotóxicos, sus productos de descomposición o sus materias primas procedentes de las instalaciones de producción de sustancias químicas. El motivo para aplicar ese método es que la mayor parte de los agentes superneurotóxicos contienen un enlace de fósforo de metilo (P-Me) que es muy estable a las reacciones químicas y se puede utilizar como una especie de "huella dactilar".

En el último párrafo del documento mencionado se anunciaban dos temas que estudiar más a fondo, esto es, una investigación de la aplicabilidad del método al caso de los sistemas precursores de agentes neurotóxicos binarios y un estudio de los antecedentes de los compuestos de P-Me presentes en diversos tipos de aguas. En el presente documento se trata de ambos problemas.

Parte de este trabajo se ha comunicado en las obras 1 a 4 de la bibliografía.

El método

Desde que se presentó el documento CCD/533 se ha modificado algo el procedimiento de verificación. En el anexo I figuran detalles de esa modificación.

Agentes neurotóxicos binarios

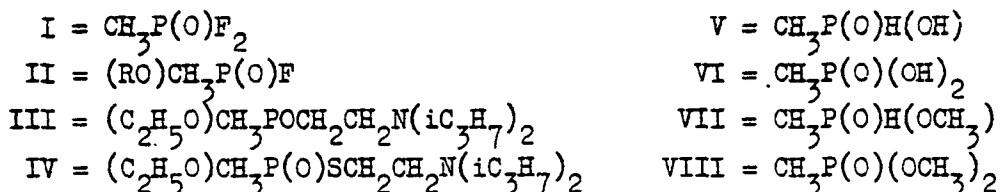
Como ya se ha mencionado, el enlace P-Me que se presenta en la mayor parte de los agentes neurotóxicos es químicamente muy estable. También es relativamente difícil de producir. Por eso resulta muy probable que ese enlace químico se forme en el breve período en el cual los precursores químicos se hallan en contacto los unos con los otros en un arma binaria (e incluso de varios componentes). Por eso

debe suponerse que uno de los precursores contiene ya el enlace P-Me y en consecuencia se lo podrá someter al método de las "huellas dactilares". Cabe distinguir dos tipos de precursores P-Me. El primero es el que representa el difluoruro metilfosfónico (I) al que se ha mencionado como precursor para la producción de los llamados agentes G (II).

Este compuesto es muy reactivo y se hidroliza en el agua con gran rapidez al formar el ácido metilfosfónico. En consecuencia, se puede aplicar sin ningún cambio el procedimiento de verificación.

Por lo que respecta a los llamados agentes V, cabe utilizar como precursores metilfosfonitas. Un representante de esos compuestos es el disopropilaminoetilo metilfosfonita de etilo, más conocido por su nombre clave de QL (III), que es precursor del agente neurotóxico VX (IV) (5). El QL se descompone completa y muy rápidamente en el agua y se convierte en ácido metilfosfónico (V). En la utilización del procedimiento de verificación no se forma más que una pequeña cantidad de ácido metilfosfónico (VI). Cuando esos compuestos se metilan con diazometano, se convierten en metilfosfinato de hidrógeno de metilo (VII) y en metilfosfonato de dimetilo (VIII) respectivamente. La aplicación del procedimiento de limpieza -necesario para que el análisis del fosfonato sea correcto- no resultó muy satisfactoria, pues el fosfinato no se diluía sino parcialmente. Sin embargo, mediante un análisis cromatográfico de gases realizado antes del procedimiento de limpieza, se identificó al fosfinato sobre la base de su índice de retención.

En conclusión, cabe afirmar que los precursores binarios como el QL se identifican mediante el procedimiento de verificación y además se pueden distinguir de otros compuestos que tienen su origen en agentes neurotóxicos y materias primas.



Niveles medioambientales de compuestos que contienen el enlace P-Me

Se realizó una investigación a fin de conocer la presencia de compuestos que contenían P-Me en el agua, de origen natural o industrial, dado que esos compuestos también originarán metilfosfanato de dimetilo cuando se aplique el procedimiento de verificación. Se detectó la concentración de compuestos que contenían P-Me en varias aguas superficiales de las que se tomaron muestras en varios países de Europa y

Norteamérica (2,3). Según los niveles de contaminación que indicaron las autoridades que realizaron el muestreo, se dividieron las muestras de agua en cuatro grupos distintos. Los resultados se resumen en el cuadro I. Los valores medianos de la concentración de metilfosfanato de dimetilo de los diferentes grupos van en aumento según el grado de contaminación. Ello sugiere que la procedencia de los compuestos que contienen P-Me es de origen industrial.

Cuadro I

Concentración de compuestos que contienen P-Me (determinados como metilfosfanato de dimetilo) de las muestras de aguas superficiales ordenadas conforme a los diferentes grados de contaminación

Clasificación	Concentración de metilfosfanato de dimetilo ($\mu\text{g/l}$)*
muy limpias	-
limpias	0,2
con contaminación industrial	0,5
aguas residuales	13

* = valor mediano

- = nula o inferior al límite de detección de 0,14 $\mu\text{g/l}$

El P-Me disponible de fuentes comerciales con retardadores de llamas (3) o los productos de descomposición y de las materias primas correspondientes generarán metilfosfanato de dimetilo cuando se aplique el procedimiento de verificación. Otra fuente generadora puede ser el dicloruro de metilfosfolana (CH_3PCl_2), que es un producto comercial y materia prima de muchos más productos (3). Muchos de esos productos se hidrolizan para convertirse en ácido metilfosfínico [$\text{CH}_3\text{PH}(\text{O})(\text{OH})$], que es susceptible de oxidación y se detectará como metilfosfonato de dimetilo por medio del método de verificación. Esos compuestos que contienen P-Me, de producción industrial y disponibles comercialmente, pueden ser fuentes de origen, como se menciona en el cuadro I.

¿Cuáles son las consecuencias de esos valores de origen de los compuestos que contienen P-Me para la aplicabilidad del método de verificación?

Por motivos económicos, ambientales y de seguridad, es razonable prever que la cantidad de agentes neurotóxicos o de sus productos de descomposición en la descarga no serán superiores al 0,01 por milésima de los agentes producidos (4).

Esto significa que, como se menciona en una publicación del Organismo de Control de Armamentos y de Desarme, de los Estados Unidos (6), una instalación de producción de agentes neurotóxicos ideada para producir 12 toneladas diarias puede lanzar al día 120 gramos de un agente neurotóxico (o, lo que es más probable, una cantidad equivalente de sus productos de descomposición) a una corriente de desechos con una tasa de flujo de 7 litros al segundo⁻¹ (4); ello produce una concentración de unos 200 μg litro⁻¹, que es muy superior al límite de detección del procedimiento de verificación (0,14 μg litro⁻¹). Al final, esa corriente de desechos llega a un río. Cuando se trata de una corriente fluvial inferior a los 2.000 m³ segundo⁻¹, la concentración del agente neurotóxico (o de los compuestos de descomposición que contienen P-Me) procedentes de la corriente de desechos será superior al límite de detección a unos pocos centenares de metros aguas abajo de la salida de los desechos (4). A fin de establecer si una instalación determinada emite compuestos que contienen el enlace P-Me y corregir los datos para tener en cuenta la intervención de esos compuestos, es necesario comparar una muestra tomada aguas abajo con otra tomada aguas arriba. El volumen de ambas muestras debe ser tal que se halle una diferencia estadísticamente significativa en términos de desviación de la norma conforme a la prueba -t, con un nivel elegido de significación en un porcentaje determinado de casos. Cuando el nivel de significación es de 0,05, se hallará una diferencia de 2 desviaciones de la norma con una probabilidad de 0,95 si se opta porque los volúmenes de ambas muestras sean de siete o más (4). En nuestras mediciones hemos averiguado que la desviación de la norma era de aproximadamente el 12% del valor determinado. En consecuencia, con un contexto de 0,5 μg litro⁻¹ (valor mediano de las aguas superficiales con contaminación industrial, véase el cuadro I) se detectaría una concentración aguas abajo producida por la corriente de desechos de 0,12 μg litro⁻¹. Como esta concentración es comparable al límite de detección de 0,14 μg , cabe concluir que ese contexto no afecta a la distancia máxima de unos centenares de metros aguas abajo donde se podían extraer las muestras.

Trabajos para el futuro

El procedimiento de verificación de P-Me es sensible incluso en aguas muy contaminadas. Da una respuesta simple negativa o positiva a la pregunta de si están presentes o no compuestos relacionados con los gases neurotóxicos para la guerra química que contienen el enlace P-Me. Sin embargo, el método carece de especificidad. Los P-Me intactos que contiene agentes de guerra química o sus productos de descomposición se transforman todos en el mismo compuesto: metilfosfonato de dimetilo. Entonces se inician experimentos para concentrar rastros de agente de guerra química en agua mediante la utilización de tubos de adsorción rellenos con polímeros porosos XAD o TENAX como adsorbente. Tras la eliminación total del agua adherida al material de adsorción, se procede a una desorción térmica del agente de guerra química de los tubos y se analiza en línea de forma cualitativa y cuantitativa mediante cromatografía de gases capilar combinada con un detector fosfoespecífico o un espectrómetro de masas. Cabe prever que se puedan manejar volúmenes relativamente elevados de agua, lo cual asegura una gran sensibilidad. Será necesario hacerlo porque, en general, tras una descomposición natural o inducida manualmente, o tras procesos de adsorción, en las muestras de agua sólo habrá presentes rastros de los agentes de guerra química iniciales intactos.

Referencias

1. A. Verweij y otros, publicación en preparación.
2. A. Verweij, C.E.A.M. Degenhardt y H. L. Boter, Chemosphere 3 (1979) 115.
3. A. Verweij, G. F. Mensingh y H. L. Boter, comunicación presentada a Chemosphere.
4. A. Verweij, H. L. Boter y C.E.A.M. Degenhardt, Science 204 (1979) 616.
5. J. P. Robinson en "Chemical Disarmament: New weapons for Old", Almquist y Wiksells, Estocolmo 1975, pág. 94.
6. A. R. Hylton, informe a ACDA/ST-197 (Midwest Research Institute, Kansas City, Mo., 1972), vol. 4.

ANEXO I

En el presente anexo figura un resumen del procedimiento de verificación que incluye la modificación.

Las muestras de agua se hidrolizan a pH 3 durante 24 horas. Los ácidos resultantes se concentran en un intercambiador de iones y tras la elución se convierten en ésteres de metilo por medio del diazometano. El metilfosfanato de hidrógeno de metilo [$\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{H}(\text{OCH}_3)$] y el metilfosfanato de dimetilo [$\text{CH}_3\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$] se analizan mediante cromatografía de gases en una columna capilar de gran calibre revestida de carbocera 20 M. El análisis de esos compuestos se realiza respectivamente antes y después de la aplicación de la columna de limpieza de gel sílica. Los índices Kovats de retención son de 1645 y 1659 respectivamente a 110°C . La detección se realizó mediante un detector termiónico fosforo específico. Hay más detalles en las obras 1 a 4.

Bibliografía

1. CCD/533, 22 de abril de 1977, Países Bajos.
2. A. Verweij, H. L. Boter y C.E.A.M. Degenhardt, Science 204 (1979) 616.
3. A. Verweij, C.E.A.M. Degenhardt y H. L. Boter, Chemosphere 3 (1979) 115.
4. A. Verweij, G. F. Mensingh y H. L. Boter, comunicación presentada a Chemosphere.
