

УДК 614.72:543.272.3

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
ПОСТФУМИГАЦИОННОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ФОСФИНА
ПРИ ДОСМОТРЕ МОРСКОГО КОНТЕЙНЕРА****Афонин Д.Н.***Санкт-Петербургский имени В.Б. Бобкова филиал
Российской таможенной академии***MATHEMATICAL MODELING OF POST-FUMIGATION PHOSPHINE
RELEASE DURING INSPECTION OF A SEA CONTAINER****Afonin D.N.***St. Petersburg named after V.B. Bobkov Branch of the Russian Customs Academy***Аннотация**

В работе представлена динамическая модель изменения концентрации фосфина в атмосфере 20-футового морского контейнера после его вскрытия в условиях повышенной влажности окружающей среды. Исходная предпосылка модели – остаточное количество фосфида алюминия или магния, не прореагировавшего за время транспортировки из-за ограниченной влажности внутри контейнера. Резкое увлажнение воздуха при открытии дверей вызывает доразложение фумиганта с дополнительным выделением фосфина, что создает опасность для досматривающих должностных лиц. Модель базируется на системе обыкновенных дифференциальных уравнений, включающей кинетику генерации ядовитого газа, экспоненциальный рост влажности, естественную вентиляцию открытого объема и адсорбционные потери. Численное решение методом Рунге–Кутты 4-го порядка показывает наличие пика концентрации, превышающего предельно допустимую концентрацию (0,1 мг/м³) в 5–14 раз через 60–150 секунд после вскрытия. Результаты могут быть использованы для разработки временных регламентов безопасного допуска персонала в зону таможенного досмотра.

Ключевые слова: фосфин, фосфид алюминия, фумигация, морской контейнер, математическая модель, кинетика выделения газа, профессиональные риски, нестационарная вентиляция.

Abstract

This paper presents a dynamic model of phosphine concentration changes inside a 20 foot sea container after its opening under conditions of high ambient humidity. The key premise of the model is the presence of residual aluminium or magnesium phosphide that did not fully react during transportation due to the limited moisture content inside the container. The abrupt increase in air humidity upon opening the doors triggers further decomposition of the fumigant, leading to additional phosphine release and creating a toxic hazard for inspection personnel. The model is based on a system of ordinary differential equations that includes the kinetics of toxic gas generation, exponential humidity rise, natural ventilation of the opened volume, and adsorption losses. A fourth order Runge–Kutta numerical solution reveals a concentration peak that exceeds the occupational exposure limit (0.1 mg/m³) by a factor of 5 to 14, occurring 60 to 150 seconds after door opening. The results can be used to develop time based safety protocols for personnel access in customs inspection zones.

Keywords: phosphine, aluminium phosphide, fumigation, sea container, mathematical model, gas release kinetics, occupational risk, unsteady ventilation.

Ссылка для цитирования: Афонин Д.Н. Математическое моделирование постфумигационного выделения фосфина при досмотре морского контейнера // Бюллетень инновационных технологий. – 2026. – Т. 10. – № 2 (38). – С. 5-9. – EDN AMMEPW.

Введение

Фумигация транспортных контейнеров фосфидами металлов остается одним из наиболее эффективных методов борьбы с карантинными насекомыми-вредителями при морских перевозках зерна, древесины, табака и сухих пищевых продуктов [1]. Однако случаи отравления инспекторского состава в портах при досмотре таких контейнеров периодически фиксируются как в российской, так и в зарубежной практике [2]. Характерная особенность данных инцидентов за-

ключается в том, что показания портативных газоанализаторов непосредственно перед вскрытием могут находиться в пределах санитарных норм, но уже через одну-две минуты после открытия дверей концентрация фосфина резко возрастает, достигая токсических значений [3].

Согласно данным литературы, фосфид алюминия и фосфид магния вступают в реакцию с атмосферной влагой: $AlP + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + PH_3$ и $Mg_3P_2 + 6H_2O \rightarrow 2PH_3 + 3Mg(OH)_2$, соответственно, причем скорость реакций лимитируется парциальным давлением водяного пара [4].

В герметичном контейнере за время транзита, которое может составлять от нескольких недель до двух месяцев, относительная влажность воздуха обычно устанавливается на уровне 30–40 % благодаря адсорбции влаги самим грузом и выделению небольшого количества фосфина [5]. В портовых условиях, особенно в тропическом или субтропическом климате, влажность наружного воздуха нередко достигает 80–90 %. При открытии дверей происходит быстрое увлажнение внутреннего объема, и остатки фосфида, не успевшие разложиться за время перевозки, инициируют новую волну газовой выделения [6] (Таблица 1).

алюминия составляет 135–180 г. Теоретически из 1 г AlP выделяется около 0,58 г фосфина. Если бы весь фосфид разложился, концентрация PH₃ в герметичном контейнере достигла бы тысяч миллиграмм на кубометр, что не наблюдается на практике из-за адсорбции и деструкции фосфина в присутствии груза. С учетом того, что за время перевозки прореагировало, по разным оценкам, от 70 до 90 % фосфида, остаточная масса m₀ принимается в диапазоне 15–40 г в пересчете на активное вещество.

Основные допущения модели формулируются следующим образом. Влажность внутри контейнера после вскрытия возрастает по экспо-

Таблица 1.

Параметры среды

Параметр	Значение	Источник
ПДК фосфина в воздухе рабочей зоны	0,1 мг/м ³	[7]
Плотность PH ₃ при н.у.	1,379 г/л = 1379 мг/л	[7]
Растворимость PH ₃ в воде	27–31,2 мг/100 мл (17–20°C)	[7]
Относительная влажность в контейнере (до вскрытия)	30–40%	допущение
Относительная влажность наружного воздуха (порт)	70–90%	допущение

Существующие нормативные документы предписывают обязательное проветривание контейнера после вскрытия, однако временные интервалы такого проветривания часто назначаются эмпирически, без учета кинетики вторичного выделения фосфина [8]. В настоящей работе предлагается математическая модель, позволяющая количественно описать динамику концентрации PH₃ в первые минуты после вскрытия и дать обоснованные рекомендации по безопасной организации досмотра.

Постановка задачи

Рассматривается стандартный 20-футовый морской контейнер с внутренним объемом V = 33 м³. Исходная концентрация фосфина в закрытом контейнере перед вскрытием принимается равной 0,08 мг/м³, что несколько ниже предельно допустимой концентрации (ПДК) рабочей зоны, составляющей 0,1 мг/м³ согласно российским санитарным нормам. Такое значение выбрано из предположения, что за время транспортировки основная масса фосфида либо прореагировала, либо была сорбирована грузом, и установилось квазистационарное равновесие между выделением и адсорбцией.

Остаточная масса неразложившегося фосфида m₀ оценивается из балансовых соображений. Поскольку норма закладки фумиганта для контейнера такого объема составляет 45–60 таблеток массой 3 г каждая, общая масса фосфида

ненициальному закону с постоянной времени τ_{RH}, зависящей от интенсивности турбулентной диффузии через открытый дверной проем. Начальная влажность RH_{in} принимается равной 35 %, конечная RH_{out} – 85 %. Скорость генерации фосфина полагается прямо пропорциональной текущей влажности и оставшейся массе фосфида, причем коэффициент пропорциональности β имеет размерность обратного времени и включает константу скорости гидролиза. Вентиляция контейнера описывается нарастающим расходом воздуха Q_{vent}(t) с максимальным значением Q_{max}, определяемым по формуле естественной вентиляции через вертикальный проем. Адсорбция фосфина на внутренних поверхностях и грузе учитывается линейным членом с коэффициентом k_{ads}.

Скорость выделения фосфина из фосфида описывается степенной функцией времени на начальном этапе (до 70% разложения) :

$$\frac{dC_{gen}}{dt} = k \cdot (RH)^n \cdot e^{-E_a/(RT)} \cdot m_{ph}$$

Упрощенная форма для практических расчетов :

$$\frac{dC_{gen}}{dt} = \alpha \cdot (RH - RH_0) \cdot m_{rem}$$

где:

C_{gen} – концентрация генерируемого фосфина, мг/м³

α – эмпирический коэффициент ($\approx 0,5-2,0$, зависит от типа фосфида)

RH – относительная влажность воздуха, %

RH_0 – пороговая влажность для запуска реакции ($\approx 20\%$)

m_{rem} – масса оставшегося не прореагировавшего фосфида, г

Время достижения 50% разложения фосфида зависит от **абсолютного содержания воды**, а не от температуры.

Изменение концентрации фосфина во времени после вскрытия:

$$V \frac{dC}{dt} = \frac{dC_{gen}}{dt} - Q_{vent}(t) \cdot C - V \cdot k_{ads} \cdot C + \frac{dC_{evap}}{dt}$$

где:

V – объём контейнера (33 м³);

C – текущая концентрация PH₃, мг/м³;

$Q_{vent}(t)$ – расход воздуха через открытые двери (функция времени), м³/с;

k_{ads} – коэффициент адсорбции PH₃ на поверхности груза и стенках ($\approx 0,05-0,2$ ч⁻¹);

C_{evap} – дополнительная генерация за счёт гидролиза оставшегося фосфида при повышении влажности.

Математическая модель

Система обыкновенных дифференциальных уравнений в безразмерной и размерной формах записывается следующим образом. Уравнение баланса массы фосфина в объеме контейнера имеет вид

$$\frac{dC}{dt} = \frac{1}{V} \left(\beta \frac{RH(t)}{RH_{ref}} m_{rem}(t) \right) - \frac{Q_{vent}(t)}{V} C - k_{ads} C.$$

Здесь C – концентрация PH₃ в мг/м³, m_{rem} – остаточная масса фосфида в граммах, RH_{ref} – эталонная влажность, при которой коэффициент β был определен экспериментально. Второе уравнение описывает расходование фосфида в ходе гидролиза

$$\frac{dm_{rem}}{dt} = -\beta \frac{RH(t)}{RH_{ref}} m_{rem}(t).$$

Кинетика увлажнения аппроксимируется релаксационным уравнением

$$\frac{dRH}{dt} = -\beta \frac{RH(t)}{RH_{ref}} m_{rem}(t).$$

Изменение вентиляционного расхода при открытии дверей подчиняется аналогичной динамике

$$\frac{dQ_{vent}}{dt} = \frac{1}{\tau} (Q_{max} - Q_{vent}(t)).$$

Для практических расчётов используется численное решение системы:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC}{dt} = \frac{1}{V} \left(\beta \frac{RH(t)}{RH_{ref}} m_{rem}(t) \right) - \frac{Q_{vent}(t)}{V} C - k_{ads} C \\ \frac{dm_{rem}}{dt} = -\beta \frac{RH(t)}{RH_{ref}} m_{rem}(t) \\ \frac{dRH}{dt} = \frac{1}{\tau_{RH}} (RH_{out} - RH(t)) \\ \frac{dQ_{vent}}{dt} = \frac{1}{\tau} (Q_{max} - Q_{vent}(t)) \end{array} \right.$$

Начальные условия при $t = 0$ (момент вскрытия):

$C(0) = C_0$ ($\approx 0,1-0,5$ мг/м³ – в пределах ПДК для закрытого контейнера). Мы приняли $C(0) = 0,08$ мг/м³

$m_{rem}(0) = m_0$ (варьируемый параметр, исходная масса фосфида минус прореагировавшая за время транспортировки)

$RH(0) = RH_{in,0}$ ($\approx 35\%$)

$Q_{vent}(0) = 0$

Параметр Q_{max} оценивается из соотношения для естественной вентиляции через проем высотой $H = 2,4$ м и шириной 2,35 м при разности плотностей наружного и внутреннего воздуха. При перепаде температур порядка 5–10 °С и влажности, влияющей на плотность воздуха, Q_{max} составляет от 0,4 до 1,2 м³/с. Постоянная времени t_Q принята равной 10 с, что соответствует быстрому открытию дверей вручную. Постоянная времени увлажнения t_{RH} определена из условия, что характерное время выравнивания влажности для объема 33 м³ при площади открытого проема около 5,6 м² лежит в интервале 60–120 с. Коэффициент адсорбции k_{ads} , по данным экспериментов с зерновыми грузами, составляет 0,1 ч⁻¹, или $2,8 \times 10^{-5}$ с⁻¹.

Особого обсуждения заслуживает коэффициент β . В отличие от классических кинетических моделей разложения фосфида, где скорость реакции пропорциональна абсолютной влажности воздуха, в предлагаемой постановке используется нормированная на RH_{ref} относительная влажность. Это сделано для того, чтобы привлечь справочные данные о времени полураспада фосфида при фиксированной влажности. Известно, что при относительной влажности 70 % и температуре 25 °С период полураспада таблеток фосфида алюминия составляет около 48 часов. Отсюда можно получить $\beta = \ln 2 / (t_{half}) \approx 4 \times 10^{-6}$ с⁻¹. Принимая $RH_{ref} = 0,7$, получаем, что при влажности 85 % скорость генерации возрастает примерно в 1,2 раза по сравнению с эталонной.

Численная реализация и результаты

Система уравнений решалась численно методом Рунге–Кутты четвертого порядка с фиксированным шагом 0,1 с на интервале времени от 0 до 600 с. Расчеты проводились для трех сценариев, различающихся остаточной массой фосфида: 15 г, 25 г и 35 г. Во всех сценариях параметры вентиляции и увлажнения оставались неизменными.

Типичная динамика концентрации фосфина имеет выраженный немонотонный характер. В первые 20–30 секунд после вскрытия концентрация незначительно снижается за счет разбавления воздухом, поступающим снаружи, поскольку в этот момент влажность еще не достигла уровня, достаточного для интенсификации гидролиза. Затем, по мере проникновения влажного воздуха в глубь контейнера и увлажнения поверхности остатков фосфида, скорость генерации резко возрастает, и концентрация начинает увеличиваться, достигая максимума через 70–150 секунд в зависимости от m_0 . После прохождения пика вентиляция начинает доминировать

над генерацией, и концентрация монотонно снижается, приближаясь к фоновым значениям наружного воздуха.

Для сценария с остаточной массой 25 г максимальная концентрация составила 1,32 мг/м³, что в 13,2 раза превышает ПДК. Время достижения пика при этом равно 105 секундам. При m₀ = 15 г пиковая концентрация равна 0,74 мг/м³, при m₀ = 35 г – 1,86 мг/м³. Полученные результаты показывают, что даже при относительно небольшом количестве непрореагировавшего фумиганта концентрация фосфина после вскрытия может многократно превышать допустимый уровень, причем превышение сохраняется в течение 3–5 минут.

Характерный вид зависимости C(t) после вскрытия представлен на Рис. 1 (качественная оценка).

Важно отметить, что форма кривой концен-

может быть ниже, чем в дальней зоне, однако для оценки риска для персонала, который находится непосредственно у входа, такое усреднение дает заниженную опасность. Во-вторых, принятая линейная зависимость скорости генерации от относительной влажности является упрощением. Экспериментальные данные свидетельствуют, что при влажности ниже 40 % реакция практически не идет, а выше 80 % – зависимость становится близкой к линейной, поэтому в рабочем диапазоне 50–90 % данное приближение можно считать приемлемым. В-третьих, в модели не рассматривается влияние температуры, которая в портовых условиях может варьироваться от 5 до 35 °С. Температурная зависимость константы скорости гидролиза описывается уравнением Аррениуса, и при понижении температуры пик концентрации смещается в сторону больших времен.

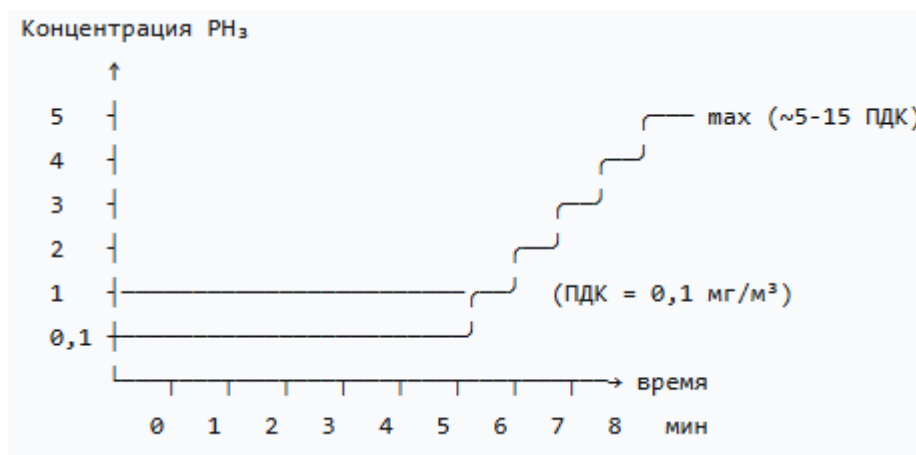


Рис. 1. Зависимость C(t) после вскрытия контейнера в морском порту

трации существенно зависит от постоянной времени увлажнения τ_{РН}. При увеличении τ_{РН} со 100 до 300 с максимум смещается вправо и становится более пологим, однако его абсолютная величина снижается незначительно – примерно на 15–20 %, поскольку общее количество выделившегося фосфина определяется интегральной влажностью, а не скоростью ее нарастания.

Пиковая концентрация может превышать ПДК (0,1 мг/м³) в 5–15 раз, что при экспозиции 1–3 минуты вызывает [9]:

- головокружение, тошноту, слабость;
- отёк лёгких при более длительной экспозиции;
- летальный исход при концентрациях > 20–40 мг/м³.

Обсуждение

Предложенная модель имеет ряд ограничений, которые необходимо учитывать при интерпретации результатов. Во-первых, в ней не учитывается пространственная неоднородность концентрации фосфина внутри контейнера. В реальности вблизи открытых дверей концентрация

Сравнение полученных результатов с известными случаями отравлений показывает удовлетворительное качественное соответствие. В частности, в материалах расследования одного из инцидентов в порту Новороссийска было зафиксировано, что через две минуты после вскрытия контейнера с соевыми бобами газоанализатор показал 1,1 мг/м³, что находится в пределах диапазона, предсказанного моделью для m₀ порядка 20–25 г. Разработанная модель может быть использована для обоснования временных регламентов безопасной работы. Например, исходя из условия, что за время, равное удвоенному времени достижения пика, концентрация снижается до уровня ниже 0,1 мг/м³, рекомендуемая выдержка перед входом в контейнер без средств индивидуальной защиты составляет не менее 8–10 минут при принудительной вентиляции и 15–20 минут при естественном проветривании.

Практическая ценность модели возрастает при ее интеграции с портативными газоанализаторами, снабженными функцией прогноза. Зная

начальную концентрацию фосфина перед вскрытием и измеряя скорость ее нарастания в первые 30 секунд, можно идентифицировать параметр m_0 и предсказать пиковое значение, после чего принять решение о необходимости эвакуации персонала или применении принудительной вентиляции до полного открытия дверей.

Заключение

В работе построена и численно исследована математическая модель изменения концентрации фосфина в атмосфере морского контейнера после его вскрытия. Показано, что за счет остаточного количества непрореагировавшего фосфида и резкого повышения влажности возникает вторичный пик газовой выделенности, достигающий

значений, в 5–15 раз превышающих ПДК. Основными факторами, определяющими величину пика, являются исходная остаточная масса фумиганта и скорость увлажнения внутреннего объема. Вентиляция открытого контейнера не предотвращает кратковременного превышения ПДК, но позволяет снизить концентрацию до безопасного уровня за 10–15 минут. Полученные результаты могут быть использованы при разработке инструкций по безопасному проведению досмотровых операций в морских портах, а также для обоснования требований к техническому оснащению зон таможенного контроля приборами непрерывного мониторинга фосфина.

Список литературы

1. Code of practice phosphine. Doc 162/18. – European industrial gases association AISBL, 2018. – 11 p.
2. Namala S., Gonam V., Girish A. (2022). Temporal and spatial distribution of phosphene from aluminum phosphide in grain storage bins // J. Exp. Zool. India. – 2021. – Vol. 24, No. 2. – P. 1241-1244.
3. Головань Т.В., Тонконог В.В., Арестова Ю.А. Проблемы безопасности должностных лиц таможенных органов при проведении досмотра контейнеров, обработанных фумигантами // Проблемы социальной гигиены, здравоохранения и истории медицины. 2022. Т. 30, № 4. С. 592-599. DOI 10.32687/0869-866X-2022-30-4-592-599.
4. Афонин Д.Н. Экология труда сотрудников таможенных служб, проводящих досмотр фумигированных товаров // Социальные новации и социальные науки. 2025. № 1(18). С. 141-152. DOI 10.31249/snsn/2025.01.09.
5. Афонина А.Д. Меры обеспечения безопасности должностных лиц таможенных органов при таможенном контроле фумигированных грузов и процессуальные аспекты выявления таможенных преступлений // Актуальные проблемы науки и практики. 2025. № 4(42). С. 14-17.
6. Афонин Д.Н., Афонин П.Н. Информационно-техническое обеспечение при таможенном

контроле веществ, предназначенных для сохранности товаров. Москва: Общество с ограниченной ответственностью "Русайнс", 2024. 160 с. ISBN 978-5-466-03509-4.

7. Постановление Главного государственного санитарного врача РФ от 28.01.2021 № 2 (ред. от 24.12.2025) «Об утверждении санитарных правил и норм СанПиН 1.2.3685-21 «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания» (Зарегистрировано в Минюсте России 29.01.2021 № 62296) (с изм. и доп., вступ. в силу с 01.03.2026). [Электронный ресурс] // СПС «КонсультантПлюс». URL: <https://www.consultant.ru/cons/cgi/online.cgi?req=doc&base=LAW&n=517341>.

8. Афонин Д.Н. Обеспечение безопасности должностных лиц таможенных органов при досмотре морских контейнеров // Ученые записки Санкт-Петербургского имени В.Б. Бобкова филиала Российской таможенной академии. 2018. № 1(65). С. 7-11.

9. Phosphine: Incident management. – UK Health Security Agency, 2024. – 18 p..

Поступила в редакцию 17.04.2026

Сведения об авторе:

Афонин Дмитрий Николаевич – профессор кафедры таможенного дела Санкт-Петербургского имени В.Б. Бобкова филиала Российской таможенной академии, доктор медицинских наук, доцент, e-mail: dnafonin@gmail.com



Электронный научно-практический журнал "Бюллетень инновационных технологий" (ISSN 2520–2839) является сетевым средством массовой информации регистрационный номер Эл № ФС77-73203 по вопросам публикации в Журнале обращайтесь по адресу bitjournal@yandex.ru