



ТЕМА НОМЕРА:

НАУЧНЫЕ ПРОБЛЕМЫ
СОБЛЮДЕНИЯ КОНВЕНЦИИ
О ЗАПРЕЩЕНИИ ХИМИЧЕСКОГО
ОРУЖИЯ

РЕЦЕНЗИРУЕМЫЙ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
ФГБУ «27 Научный центр» Министерства обороны Российской Федерации

ВЕСТНИК ВОЙСК РХБ ЗАЩИТЫ

JOURNAL OF NBC PROTECTION CORPS

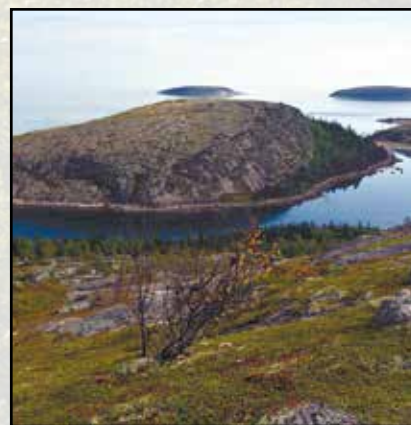
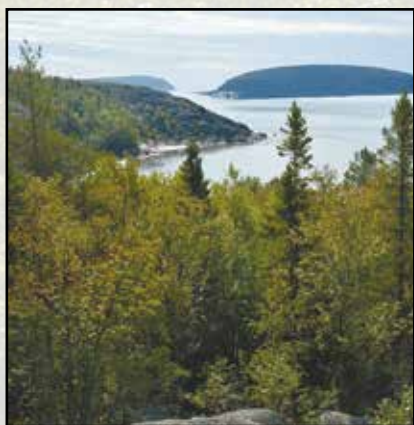
В НОМЕРЕ:

Том 3, № 3
июль-сентябрь
2019

- Современные направления создания новых защитных материалов и тканей для средств индивидуальной и коллективной защиты от токсичных химикатов и клеток патогенов
- Химическое оружие в ирано-иракской войне 1980–1988 годов.
- 3. Медицинские последствия химической войны

Наша замечательная Россия

Жемчужина Белого моря – архипелаг Кузова



Архипелаг Кузова расположен западнее Соловецких островов, примерно на полпути по морю от карельского города Кемь. Географические координаты: $64^{\circ}55'53''$ с. ш. и $35^{\circ}08'59''$ в. д. Состоит из 16 небольших необитаемых островов, два из которых – Русский Кузов и Немецкий Кузов – наиболее крупные. Наивысшие точки архипелага: Русский Кузов – 123 м, Немецкий Кузов – 118 м. Это самые высокие отметки на всем Карельском Беломорье. Название архипелага, по одной из версий, происходит от карельского «кууси» – ель, т.е. «еловые острова». С древности архипелаг был центром морских промыслов. На островах обнаружены древние стоянки человека и культовые сооружения: лабиринты и сейды (культовые сооружения из камней). Возраст некоторых из них превышает 2,5 тыс. лет. По одной из саамских легенд, рыбаки, уходя в море, оставляли часть своей души на берегу в каменном сейде, чтобы в случае их гибели её не съело морское чудовище. На снимке сверху вид на Малый Вороний остров (слева) и остров Жилой (справа) с берега острова Немецкий Кузов во время отлива. Снимок в нижнем ряду слева – восточный берег Немецкого Кузова. Покрыт еловым лесом, сформировавшимся на ледниковой морене (Белое море представляет собой котловину Скандинавского ледника, растаявшего менее 10 тыс. лет назад). На переднем плане Малый Вороний остров. Снимок в центре – сейды древних обитателей острова Немецкий Кузов. Снимок справа – пролив между Немецким Кузовом и Большим Вороньим островом. По обточенности скал и моренам можно проследить направление движения Скандинавского ледника. С 1991 г. острова архипелага входят ландшафтный заказник «Кузова». Добраться до архипелага можно на катере от Соловков.

Фотографии М.В. Супотницкого



ВЕСТНИК ВОЙСК РХБ ЗАЩИТЫ

ISSN 2587-5728
(Print)

Том 3, № 3
2019 г.

Журнал издается
с 2017 года

Рецензируемый научно-практический журнал, специализирующийся на освещении химических и биологических угроз Российской Федерации, научных достижений по основным направлениям деятельности и задачам войск РХБ защиты ВС РФ, повышении профессионального уровня специалистов войск РХБ защиты ВС РФ, возрождении интереса к их истории и привлечении молодых ученых к работе в научно-исследовательских организациях войск РХБ защиты ВС РФ

Учредитель и издатель

федеральное государственное бюджетное учреждение
«27 Научный центр»
Министерства обороны
Российской Федерации
(27 НЦ МО РФ)

Выходит ежеквартально

Главный редактор

д-р техн. наук, доц. Петров С.В. (Москва)

Заместители главного редактора

канд. биол. наук, снс Супотницкий М.В. (Москва)
канд. техн. наук, доц. Колесников Д.П. (Москва)

Ответственный секретарь

Шилов Н.И. (Москва)

Научный редактор

канд. биол. наук Лебединская Е.В. (Москва)

Редакционная коллегия

д-р биол. наук, проф. Аминин Д.Л. (Владивосток)
д-р мед. наук, проф. Дармов И.В. (Киров)
д-р биол. наук, проф. Ефременко Е.Н. (Москва)
д-р биол. наук, проф. Завьялова Н.В. (Москва)
д-р техн. наук, проф. Мухин В.М. (Электросталь)
д-р мед. наук, проф. Рембовский В.Р. (Санкт-Петербург)
д-р хим. наук Родин И.А. (Москва)
д-р хим. наук, проф. Рыбальченко И.В. (Москва)
д-р хим. наук Савельева Е.И. (Санкт-Петербург)

Редакционный совет

Председатель –
канд. воен. наук Кириллов И.А. (Москва)

Заместители председателя:

канд. экон. наук Кикоть С.Г. (Москва)
канд. хим. наук, доц. Ковтун В.А. (Москва)

Члены редакционного совета:

д-р мед. наук, проф. Гладких В.Д. (Москва)
Емельянов И.М. (Кострома)
канд. хим. наук Иноземцев В.А. (Вольск)
д-р техн. наук, проф. Кондратьев В.Б. (Москва)
д-р биол. наук, проф. Стяжкин К.К. (Тамбов)
канд. мед. наук Туманов А.С. (Киров)
канд. техн. наук Тырышкин С.Н. (Москва)
д-р хим. наук, проф. Холстов В.И. (Москва)

Дизайн, верстка: Сластилова Л.М. (Москва)

Адрес редакции:

27 НЦ МО РФ, 105005, г. Москва,
Бригадирский пер., д. 13.
Тел.: 8 (499) 265-42-90, e-mail: 27nc@mail.ru.
Издание зарегистрировано Федеральной
службой по надзору в сфере связи,
информационных технологий и массовых
коммуникаций (Роскомнадзор).
Свидетельство о регистрации средства
массовой информации
П/И № ФС 77-69472 от 25.04.2017 г.
Все права защищены. При перепечатке
материалов и размещении их на
интернет-ресурсах ссылка на журнал
обязательна.

Подписано в печать: 20.09.2019 г. Тираж 500 экз.
Отпечатано в типографии:
ГГУП «ЦНИИХМ им. Д.И. Менделеева»,
115487, г. Москва, ул. Нагатинская, д. 16 А.
Тел.: 8 (499) 661-80-46, e-mail: ntrved@cniihm.ru

СОДЕРЖАНИЕ

Проблемы соблюдения конвенций о запрещении химического и биологического оружия

Поиск оптимальных параметров газохроматографического комплекса при определении зарина в пробах воды пламенно-фотометрическим детектированием
В.А. Игнатьев, Л.В. Петракова, М.А. Понсов, А.А. Родионов. 203

Химическая безопасность и защита от химического терроризма

Современные направления создания новых защитных материалов и тканей для средств индивидуальной и коллективной защиты от токсичных химикатов и клеток патогенов
В.В. Завьялов, С.В. Кужелко, Н.В. Завьялова, В.А. Ковтун, В.И. Холстов, Ю.Ф. Таранченко, Л.М. Сластилова, Е.Н. Ефременко, А.П. Синькелев. 217

Химическое и биологическое оружие в войнах и конфликтах

Химическое оружие в ирано-иракской войне 1980–1988 годов.
3. Медицинские последствия химической войны
М.В. Супотницкий, Н.И. Шилов, В.А. Ковтун. 255

Хроника

Более 20 000 человек посетили фан-зону международного конкурса на лучший экипаж РХБ разведки «Безопасная среда» 289

Представители войск РХБ защиты ВС РФ приняли участие в торжествах, посвященных 630-летию блаженной памяти благоверного великого Московского князя Дмитрия Донского 291

Выпуск офицеров Военной академии РХБ защиты им. Маршала Советского Союза С.К. Тимошенко. 292

Участие представителей войск РХБ защиты ВС РФ в торжественном мероприятии, посвященном 95-летию со дня рождения Героя Советского Союза В.К. Пикалова в Музее Героев. 293

Памяти героев огнеметчиков – защитников Москвы (митинг-реквием в деревне Акулово) 294

Межведомственное учение на Смоленской атомной электростанции 297

Памяти Кунцевича Анатолия Демьяновича 298

Памяти Архангельского Глеба Ивановича 299

Махлай Александр Александрович (к 75-летию со дня рождения) 300

Журнал включен в научную электронную библиотеку eLIBRARY.RU и Российский индекс научного цитирования (РИНЦ).

Условия оферты для авторов приведены в п. 11 Правил направления и опубликования научных статей в журнале «Вестник войск РХБ защиты» (Вестник войск РХБ защиты. 2019. № 1. С. 89–96). К публикации принимаются статьи на русском и английском языках, подготовленные в соответствии с «Правилами направления и опубликования научных статей в журнале «Вестник войск РХБ защиты». Статьи проходят рецензирование не менее чем двумя рецензентами. Используются модели двойного слепого рецензирования либо открытого рецензирования (по выбору авторов). Плата за публикацию статьи и рецензирование рукописей не взимается, ускоренная публикация не допускается. Труды заочных конференций не публикуются.

Журнал распространяется в органах законодательной и исполнительной власти Российской Федерации, в центральных органах военного управления, в научно-исследовательских организациях и образовательных учреждениях Министерства обороны Российской Федерации, в организациях и на предприятиях промышленности, работающих в сфере РХБ защиты, а также поступает в Российскую государственную библиотеку, Российскую национальную библиотеку и другие крупнейшие библиотеки Российской Федерации. Позиция редакции может не совпадать с точкой зрения авторов.



JOURNAL

OF NBC PROTECTION CORPS

ISSN 2587-5728
(Print)
Vol. 3 No 3
2019

Published since
2017

«Journal of NBC Protection Corps» is a peer-reviewed scientific and practical journal, publishing papers in the fields of chemical and biological threats to the Russian Federation. It covers scientific achievements in the main spheres and tasks of the NBC Protection Troops. The objective of the journal is to improve the professional level of specialists of the NBC Protection Troops, to revive the interest in their history and to attract young scientists to the work in scientific research organization of the NBC Protection Troops

Founder and Publisher

Federal State Budgetary Establishment
«27 Scientific Centre» of the Ministry of Defence
of the Russian Federation.

Quarterly Edition

Editor-in-Chief

Doctor of Technical Sciences, Associate Professor
Petrov S.V. (Moscow)

Deputy Editors-in-Chief

Candidate of Biological Sciences, Senior Researcher
Supotnitskiy M.V. (Moscow)

Candidate of Technical Sciences, Associate Professor
Kolesnikov D.P. (Moscow)

Executive Secretary

Shilo N.I. (Moscow)

Science Editor

Candidate of Biological Sciences, Senior Researcher
Lebedinskaya E.V. (Moscow)

Editorial Board

Doctor of Biological Sciences, Professor

Aminin D.L. (Vladivostok)

Doctor of Medical Sciences, Professor

Darmov I.V. (Kirov)

Doctor of Biological Sciences, Professor

Efremenko E.N. (Moscow)

Doctor of Biological Sciences, Professor

Zavyalova N.V. (Moscow)

Doctor of Technical Sciences, Professor

Mukhin V.M. (Elektrostal)

Doctor of Medical Sciences, Professor

Rembovskiy V.R. (St.-Petersburg)

Doctor of Chemical Sciences Rodin I.A. (Moscow)

Doctor of Chemical Sciences, Professor

Rybalchenko I.V. (Moscow)

Doctor of Chemical Sciences

Savelieva E.I. (St.-Petersburg)

Editorial Council

Chairman -

Candidate of Military Sciences Kirillov I.A. (Moscow)

Vice-Chairmen:

Candidate of Economical Sciences Kikot S.G.

(Moscow)

Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor

Kovtun V.A. (Moscow)

Editorial Council Members:

Doctor of Medical Sciences, Professor

Gladikh V.D. (Moscow)

Emelyanov I.M. (Kostroma)

Candidate of Chemical Sciences

Inozemcev V.A. (Volok)

Doctor of Technical Sciences, Professor

Kondratyev V.B. (Moscow)

Doctor of Biological Sciences, Professor

Styazhkin K.K. (Tambov)

Candidate of Medical Sciences Tumanov A.S. (Kirov)

Candidate of Technical Sciences

Tyryshkin S.N. (Moscow)

Candidate of Chemical Sciences, Professor

Kholstov V.I. (Moscow)

CRC preparation: Slavilova L.M. (Moscow)

Address of the Editorial Office

Federal State Budgetary Establishment

«27 Scientific Centre» of the Ministry of Defence

of the Russian Federation, Brigadirskii Lane 13,

Moscow 105005, Russian Federation.

Tel.: 8 (499) 265-42-90, e-mail: 27nc@mail.ru.

Publication is registered by the Federal

Service for Supervision in the Sphere of

Telecom, Information Technologies and Mass

Communications.

Certification of the Mass Media

ПМ № ФС 77-69472, April 25, 2017.

All rights reserved. Links to the journal are

obligatory while citing.

The publication data for the journal is

20 September, 2019.

Circulation: 500 copies.

Published in: Federal State Unitary Establishment

«TsNIIKhM» named after D.I. Mendeleev,

Nagatinskaya Str. 16A, Moscow 115487, Russian

Federation Tel.: 8 (499) 661-80-46,

e-mail: ntrved@cniihm.ru

Contents

The Problems of Adherence to the Chemical and Biological Weapons Conventions

Search for Optimal Parameters for Gas Chromatographic Complex When Determining Sarin in Water Samples by Flame Photometric Detection Method
V.A. Ignatyev, L.V. Petrakova, M.A. Ponsov, A.A. Rodionov 203

Chemical Security and Protection against Chemical Terrorism

Modern Directions of Creating New Protective Materials and Tissues For Means of Individual and Collective Protection Against Toxic Chemicals and Pathogenic Microorganisms
V.V. Zavialov, S.V. Kujelko, N.V. Zavialova, V.A. Kovtun, V.I. Kholstov, Yu.F. Taranchenko, L.M. Slavilova, E.N. Efremenko, A.P. Sin'keliov 217

Chemical and Biological Weapons in Wars and Conflicts

Chemical Weapons in the Iran-Iraq War (1980-1988)
3. Medical Consequences of Chemical Warfare
M.V. Supotnitskiy, N.I. Shilo, V.A. Kovtun 255

Cronicle

More Than 20000 People Attended the Fan-Zone of the «Safe Environment» Race of the «International Army Games 2019», a Competition on Nuclear-Biological-Chemical Reconnaissance. 289

The Representatives of NBC Protection Troops Took Part in the Solemn Event, Dedicated to the 630th Anniversary of the Repose of Grand Prince of Moscow and Vladimir, Saint Dmitry Donskoy. 291

Graduation of Officers of the Military Academy of NBC protection named after Marshal Semyon Timoshenko 292

The Representatives of NBC Protection Troops Took Part in the Solemn Event, Dedicated to the Hero of the USSR V.K. Pikalov's 95th Birth Anniversary in the Museum of Heroes. 293

In Memory of Heroes – Flamethrowers, Who Defended Moscow (Requiem Rally in Akulovo Village) 294

Inter-Service Exercise at the Smolensk Nuclear Power Plant. 297

In Memoriam Kuntsevich Anatoly Demyanovich. 298

In Memoriam Arkhangelsky Gleb Ivanovich 299

Makhlay Aleksander Alexandrovich, 75th Birth Anniversary 300

The journal is included into the scientific electronic library eLIBRARY.RU and the Russian Science Citation Index

Terms of the offer for the authors are given in the Article 11 of the Rules for the authors (Journal of NBC Protections Corps. 2019. V. 3. No 1. P. 89-96).

Only articles prepared in Russian and English languages and in accordance with the Rules for the Authors of Sending and Publishing of the Articles in the «Journal of NBC Protection Corps», are acceptable for the publication. All research articles are peer reviewed by at least two suitably qualified experts. Double-blind peer review and open peer review are both available by the authors' choice. The journal does not charge article-processing, publication and peer review fees. Accelerated publication is not allowed. The papers from correspondence conferences are not published. The journal is distributed among the bodies of legislative and executive power of the Russian Federation, in the main military headquarters, scientific and research institutions and educational establishments of the Ministry of Defence of the Russian Federation, in engineering, experimental design offices and industrial and manufacturing structures, working in the sphere of NBC Defence. The journal is distributed also among the main libraries of the Russian Federation, including Russian State Library and Russian National Library. The information and views set out in this publication are those of the author(s) and do not necessarily reflect the official opinion of the Editorial Board.

Поиск оптимальных параметров газохроматографического комплекса при определении зарина в пробах воды пламенно-фотометрическим детектированием

В.А. Игнатьев, Л.В. Петракова, М.А. Понсов, А.А. Родионов

Федеральное государственное бюджетное учреждение
«27 Научный центр» Министерства обороны Российской Федерации,
105005, Российская Федерация, г. Москва, Бригадирский переулок, д. 13

Поступила 16.02.2019 г. Принята к публикации 17.08.2019 г.

Зарин и его компоненты все чаще рассматриваются экстремистскими организациями в качестве средства химического террора, о чем свидетельствуют случаи его применения членами экстремистской организации «Аум Синрикё» в Японии для заражения воздуха в столичном метро в 1995 г. и бандформированиями ИГИЛ (организация запрещена в Российской Федерации) в Сирии в 2013 г. Благодаря своим физико-химическим свойствам и способности растворяться в воде в любых соотношениях, зарин способен заражать водные источники на продолжительный период. Для исследования проб воды на содержание зарина, его прекурсоров и продуктов деструкции, особенно при необходимости определения в концентрациях менее 0,03 ppm (3×10^{-5} мг/мл), чувствительность пламенно-фотометрического детектора (ПФД) оказывается не всегда достаточно гарантированной. Нами установлено, что более высокая чувствительность детектора может быть достигнута при повышении в инжекторе давления газа-носителя (гелий) до 25 psi и температуры до 250 °C с применением односегментного подъема температуры в термостате со скоростью 10 °C/мин от 40 °C (1 мин) до 280 °C (5 мин) при потоке водорода в ПФД – 75 мл/мин, воздуха – 100 мл/мин, гелия – 60 мл/мин. По сравнению с исходным способом, предлагаемый более чувствителен при концентрации зарина в воде в интервале от 6×10^{-6} до 1×10^{-4} мг/мл до 1,7 раза. Апробация предлагаемых оптимальных условий проводилась при газохроматографическом определении зарина в пробах воды в ходе профессиональных тестов по программе ОЗХО, исследовании арбитражных проб, выполнении научно-исследовательских работ и проведении национальной аккредитации Лаборатории химико-аналитического контроля 27 НЦ МО РФ. Условия, выработанные в ходе определения зарина и обеспечившие более высокую чувствительность ПФД, могут успешно использоваться при проведении газохроматографических исследований с пламенно-фотометрическим детектированием любых фосфорорганических химикатов.

Ключевые слова: время удерживания; газовый хроматограф; методика выполнения измерений массовых концентраций; односегментный (двухсегментный) подъем температуры; пламенно-фотометрическое детектирование; термостат; хроматографический пик; чувствительность.

Библиографическое описание: Игнатьев В.А., Петракова Л.В., Понсов М.А., Родионов А.А. Поиск оптимальных параметров газохроматографического комплекса при определении зарина в пробах воды пламенно-фотометрическим детектированием // Вестник войск РХБ защиты. 2019. Т. 3. № 3. С. 203–216. <https://doi.org/10.358.25/2587-5728-2019-3-3-203-216>

Возможности газовой хроматографии во многом определяются характеристиками используемых детекторов. С момента появления газовой хроматографии было изобретено не менее 50 раз-

личных пригодных для использования детектирующих систем [1], однако при исследовании проб на содержание токсичных химикатов (ТХ), контролируемых Конвенцией о запрещении хи-

мического оружия¹, в большинстве случаев достаточно использование сравнительно небольшого перечня детекторов: масс-спектрометрического (тандемного масс-спектрометрического, время-пролетного масс-спектрометрического), пламенно-ионизационного, пламенно-фотометрического и термоионного (азотно-фосфорного). На принципе работы указанных детекторов разработаны соответствующие способы детектирования, благодаря комплексному использованию которых стало возможным решение практически любых сложных аналитических задач. Наиболее предпочтительным и часто используемым из указанных является масс-спектрометрическое детектирование, позволяющее, благодаря своей информативности, идентифицировать любые органические соединения, масс-спектры которых имеются в библиотеке масс-спектров. Однако в ходе участия в международных экспериментах, выполнении арбитражных анализов требуется подтверждение факта обнаружения целевых соединений не менее чем двумя способами детектирования². В связи с этим роль широко распространенных более «возрастных» универсальных и селективных детекторов, таких как пламенно-ионизационный (ПИД), пламенно-фотометрический (ПФД), термоионный (азотно-фосфорный, ТИД), по-прежнему сохраняется на достаточно высоком уровне.

Актуальность данной работы связана, прежде всего, с тем, что в ходе участия в международных экспериментах по исследованию проб воды на содержание зарина, его прекурсоров и продуктов деструкции, особенно при необходимости обнаружения в концентрациях менее 0,03 ppm (3×10^{-5} мг/мл), чувствительность пламенно-фотометрического детектора оказывается не всегда достаточно гарантированной.

Цель работы – поиск оптимальных параметров газохроматографического комплекса, способствующих повышению чувствительности ПФД при определении зарина в пробах воды.

Зарин, GB (США) – фторангидрид изопропилового эфира метилфосфоновой кислоты (изопропилметилфторфосфонат, изопропиловый эфир фторфосфоновой кислоты), CAS № 107-44-8 (1), является одним из основных отравляющих веществ смертельного действия, состоящих на вооружении армии США. Он предназначен для пора-

жения живой силы противника путем заражения паром приземного слоя атмосферы [2]:



Кроме того, благодаря доступности технологии и компонентов для его производства, зарин все чаще рассматривается в качестве средства химического терроризма, о чем свидетельствуют случаи его применения членами экстремистской организации «Аум Синрикё» в Японии для заражения воздуха в столичном метро в 1995 г. и бандформированиями ИГИЛ (организация запрещена в Российской Федерации) в Сирии в 2013 г. [3–5].

Благодаря своим физико-химическим свойствам и способности растворяться в воде в любых соотношениях зарин способен заражать водные источники на продолжительный период. В связи с этим обстоятельством исследование проб воды с целью установления ее зараженности зарином является очень важной задачей, тем более, что содержащиеся в ней органические и неорганические соединения существенно влияют на количественную экстракцию зарина, а процесс подготовки пробы воды к хроматографическому исследованию занимает в среднем около 61 % суммарного времени исследования и является источником более 45 % погрешностей при количественном определении аналита [6].

Материалы и методы

Способ определения зарина в пробах воды установлен методикой выполнения измерений (МВИ) массовой концентрации зарина в воде газохроматографическим методом с применением пламенно-фотометрического детектора МВИ № 031-02-235-07³, аттестованной 23.10.2007 г. с бессрочным сроком действия.

Указанная методика предназначена для газохроматографического исследования с пламенно-фотометрическим детектированием проб воды, зараженных зарином, газовым хроматографом (модель 6890) с ПФД и программным обеспечением HP GC ChemStation при следующих основных условиях:

- инжектор – температура 220 °С, давление газа-носителя 25 psi;
- колонка – 30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм HP-5MS (Crosslinked Polyethylene Glycol), фирмы «Hewlett Packard», США;
- поток газа-носителя – const;

¹ Конвенция о запрещении разработки, производства, накопления и применения химического оружия и о его уничтожении). GE. 92-61926. Париж, 1993.

² Quality Management System Document No. QDOC/LAB/SOP/PT01. Standard operating procedure for the organisation of OPCW proficiency tests.

³ Методика выполнения измерений МВИ № 031-02-235-07 // «Методика выполнения измерений массовой концентрации зарина в воде газохроматографическим методом с применением пламенно-фотометрического детектора».

- термостат – двухсегментный подъем температуры: с 40 °С (1 мин) до 85 °С со скоростью 10 °С/мин, с 85 °С до 230 °С со скоростью 30 °С/мин (2 мин);

- ПФД – 250 °С, поток водорода 85 мл/мин, воздуха – 100 мл/мин.

Время удерживания (ВУ) зарина при исследовании по рассматриваемой методике должно составлять 5,340±0,1 мин.

Для проведения эксперимента использованы средства измерений, вспомогательные устройства и технические средства, посуда, материалы и реактивы в соответствии с перечнем и порядком, приведенными в МВИ № 031-02-235-07, за исключением:

- с учетом высокой гигроскопичности и способности зарина смешиваться с водой во всех соотношениях [7] для приготовления пробы анализируемой воды применялась микроэкстракция зарина (однократная, относительно малым объемом растворителя) из 5–10 мл воды составом 1,5 мл воды и 100 мкл хлороформа в соответствии с рекомендациями [6]. Затем проводилась реэкстракция этилацетатом;

- вместо рекомендованного газового хроматографа 6890 фирмы «Hewlett Packard» использовался аналитический комплекс, состоящий из газового хроматографа Agilent 7890A с автоматическим пробоотборником и ПФД Agilent G3435A (Single FPD with EPC – одноканальный с электронным клапаном газа носителя);

- вместо колонки HP-5MS (30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм) фирмы «Hewlett Packard» использовалась колонка VF-5ms (30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм) фирмы «Agilent»;

- для обеспечения ПФД водородом и воздухом вместо генераторов фирмы «Hewlett Packard» использовались генератор водорода чистого ГВЧ-12А и генератор чистого воздуха ГЧВ-2,0–3,5 производства НПП «Химэлектроника» (Москва).

Аттестованная смесь зарина и его градуировочные растворы (ГР) в концентрациях $1,00 \times 10^{-2}$, $1,00 \times 10^{-4}$, $5,00 \times 10^{-5}$, $3,00 \times 10^{-5}$, $6,00 \times 10^{-6}$ мг/мл в этилацетате приготовлены в соответствии с п.п. 9.4 и 9.5 указанной методики.

В качестве газа-носителя использовался гелий газообразный (сжатый) марки «7,0» из баллона с чистотой 99,999990 %.

Эксперименты не ограничились анализом полученных результатов с пламен-

но-фотометрическим детектированием. Их достоверность дополнительно проверена экспериментами на аналитическом комплексе, состоящем из газового хроматографа Agilent 7890A с автоматическим пробоотборником и масс-спектрометрическим детектором Agilent 5975C, содержащим аналитические базы данных (RTL HAZ CHEM DATABASE A.01.00 (G1671AA), Центральные аналитические базы данных OPCW (OCAD 21_2019 и VGWD_2019) (S/1705/2019 от 14.01.2019 г.)).

Работа на указанных аналитических комплексах проводилась в соответствии с руководствами по их эксплуатации^{4,5,6}.

Результаты экспериментов по аттестованной методике

Замена рекомендованных аналитического комплекса, генераторов водорода и воздуха, а также хроматографической колонки на аналогичные, но другого производителя, привели к определенным изменениям параметров аналитической системы. Так, например, в ходе практических исследований проб воды, зараженных заринном, с помощью реально использованного аналитического комплекса в соответствии с МВИ № 031-02-235-07 при установленном в инжекторе давлении газа-носителя 25 psi поток в хроматографической колонке автоматически устанавливается на 2,8703 мл/мин. При данных условиях ВУ зарина в хроматографической колонке составляет по результатам исследования четырех ГР $3,792 \pm 0,03$ мин (рисунок 1), что не соответствует установленному методикой времени. Такое несоответствие вполне объяснимо результатами ранее проведенных исследований, доказывающих, что ВУ зарина зависит от температурного градиента (°С/мин), и предпочтительным температурным градиентом при анализе зарина является режим со скоростью 10 °С/мин⁷.

Массовая концентрация зарина в исследуемом экстракте определяется по градуировочной характеристике на основе усредненного отклика хроматографического сигнала из двух параллельных определений (рисунок 2).

Параметры линии тренда по результатам исследования четырех ГР с разными концентрациями зарина имеют линейный характер, величина достоверности аппроксимации (R^2)

⁴ Более полное руководство для владельцев газового хроматографа Agilent 7890A. Inc. 2850 Centerville Road Wilmington DE 19808-1610 USA. Каталогный № G3430-90015.

⁵ Инструкция по эксплуатации газового хроматографа Agilent 7890A. Inc. 2850 Centerville Road Wilmington DE 19808-1610 USA. Каталогный № G3430-90011.

⁶ Эксплуатация программного обеспечения Agilent GC/MSD. Chem Stations и комплекса масс-селективного детектора с газовым хроматографом. Фирма Agilent Technologies.

⁷ Гончаров В.М. Экспресс-метод газохроматографического анализа токсичных химикатов. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ВАХЗ, 2004.

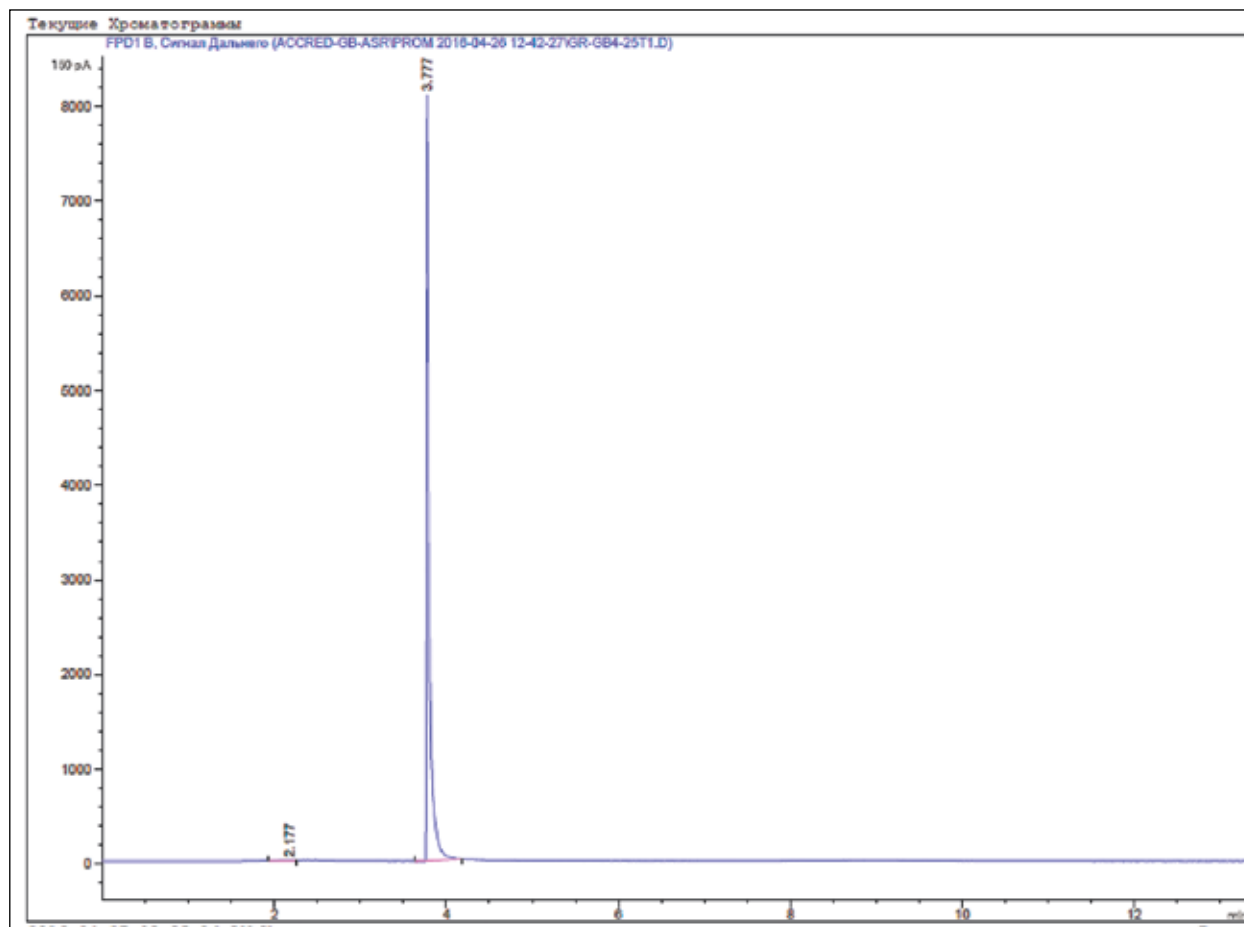


Рисунок 1 – Пик зарина на хроматограмме пробы зараженной воды при давлении потока газа-носителя в инжекторе 25 psi

при этом составляет 0,9936. Взаимосвязь площади пика и концентрации зарина в исследуемом экстракте характеризуется соотношением (2):

$$y = 743955x - 3768,3 \quad (2)$$

Полученные результаты в целом свидетельствуют о возможности определения содержания зарина в пробах воды в требуемых концентрациях, но при этом в пробах с концентрацией ниже 3×10^{-5} мг/мл не всегда достигались стабильно убедительные результаты с пиками, соответствующими требованиям по соотношению сигнал/шум.

Поиск оптимальных параметров газохроматографического комплекса

В ходе ряда экспериментов по регулированию давления потока газа-носителя с целью достижения заданного условиями методики ВУ ($5,340 \pm 0,1$ мин) было установлено, что наиболее близкое к заданному ВУ достигается при давлении потока газа-носителя в инжекторе 13 psi (поток в колонке 1,1633 мл/мин) (рисунок 3), оно составило по результатам исследования

четырёх ГР $5,393 \pm 0,05$ мин. Растянутый задний фронт хроматографического пика в данном случае может свидетельствовать о возможном частичном разложении зарина в процессе хранения и образовании в результате гидроксилсодержащих продуктов, которые необратимо адсорбируются на газохроматографическом носителе и затрудняют процесс анализа [8].

Массовая концентрация зарина в экстракте определяется при этом по градуировочной характеристике на основе усредненного отклика хроматографического сигнала из двух параллельных определений (рисунок 4).

Параметры линии тренда по результатам исследования четырёх ГР с разными концентрациями зарина так же, как и в первом эксперименте, имеют линейный характер, R^2 при этом составляет 0,9328. Взаимосвязь площади пика и концентрации зарина в исследуемом экстракте характеризуется следующим соотношением (3):

$$y = 734341x - 11569,0 \quad (3)$$

Однако при этом чувствительность способа снизилась от двух (при высоких концен-

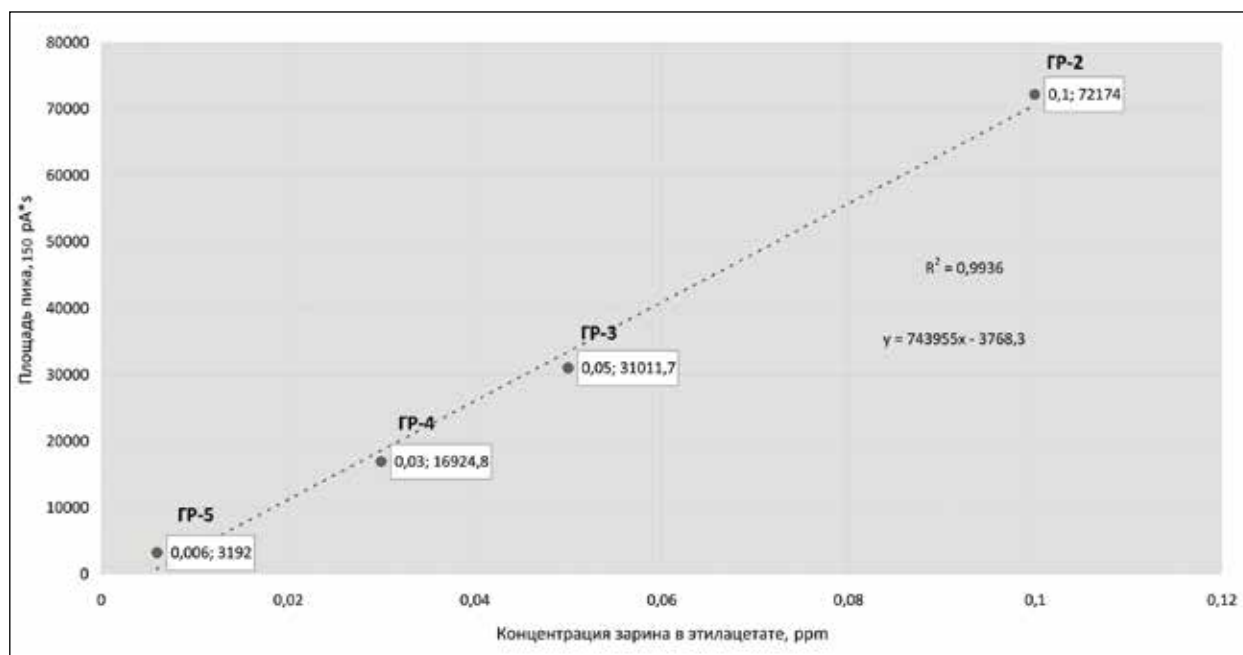


Рисунок 2 – Зависимость площади пика зарина от концентрации в растворе этилацетата при пламенно-фотометрическом детектировании (давление в инжекторе 25 psi)

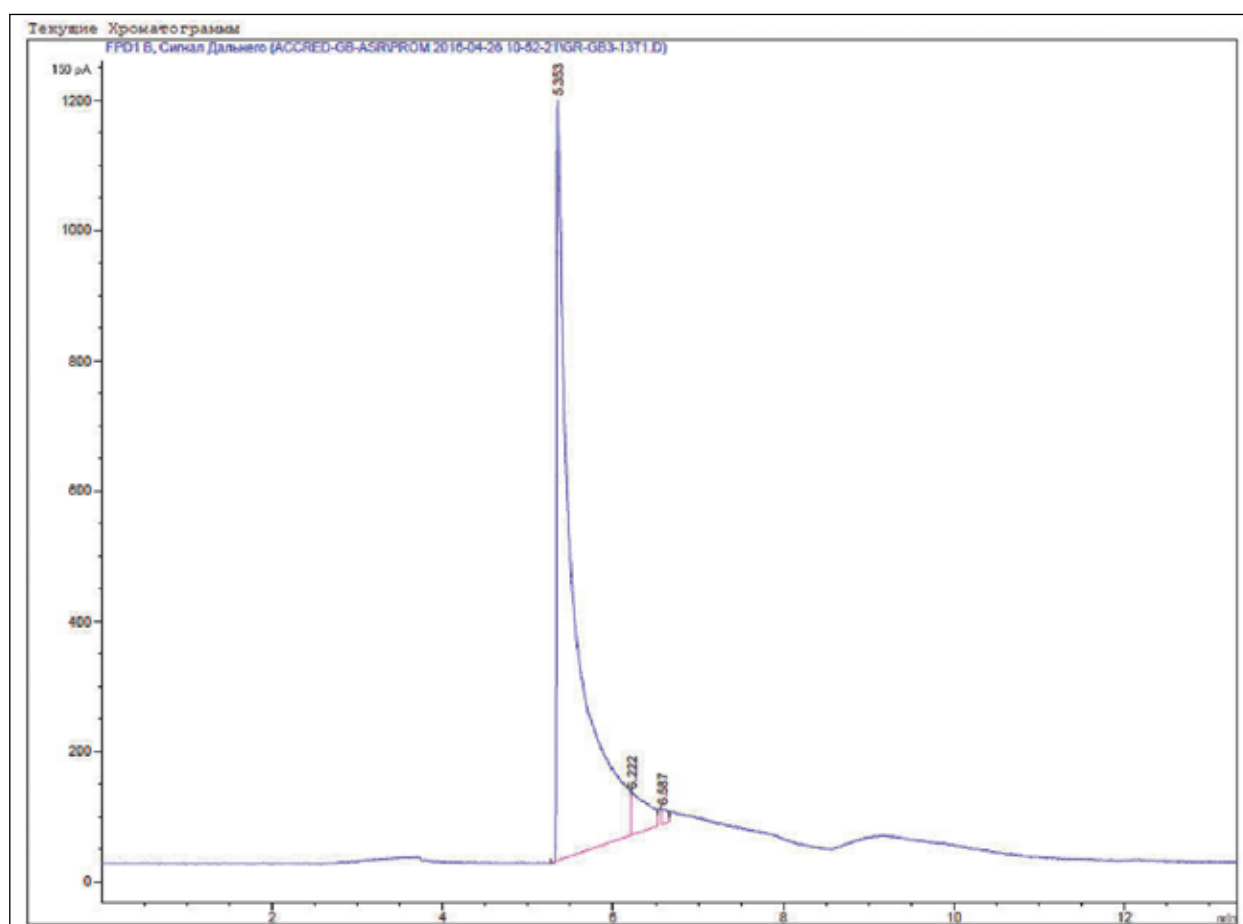


Рисунок 3 – Пик зарина на хроматограмме пробы зараженной воды при давлении потока газа-носителя в инжекторе 13 psi

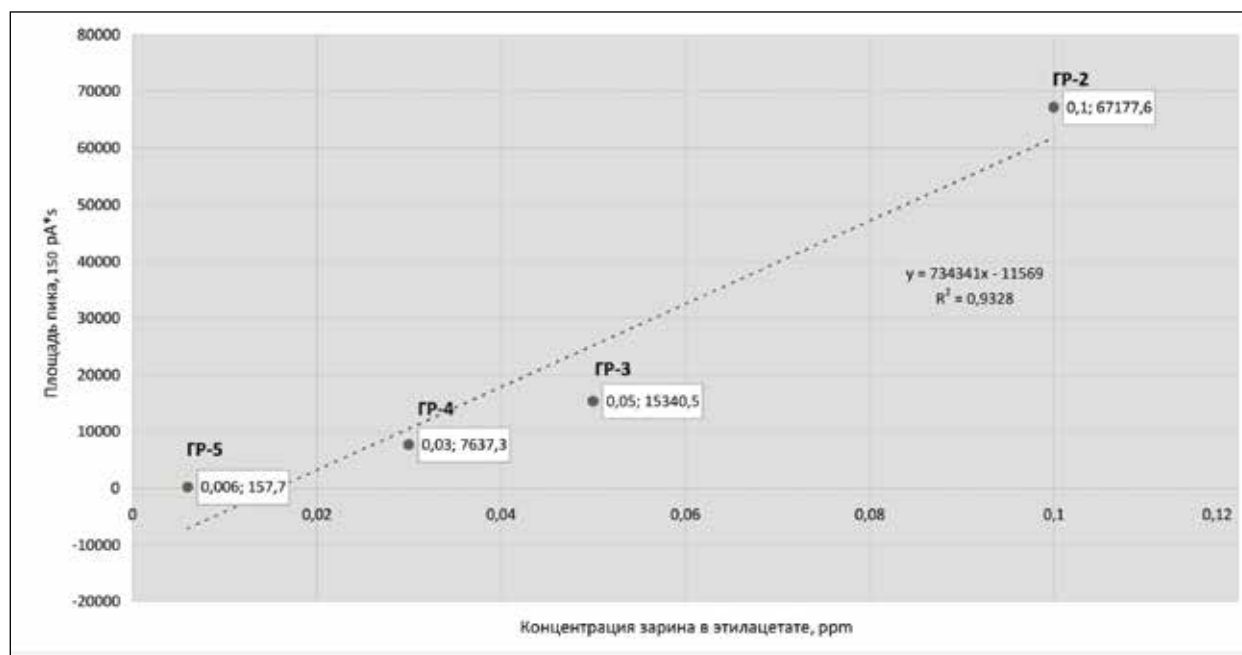


Рисунок 4 – Зависимость площади пика зарина от концентрации в растворе этилацетата при пламенно-фотометрическом детектировании (давление в инжекторе 13 psi)

трациях) до 20 раз (при низких концентрациях), чем при проведении исследований при давлении газа-носителя 25 psi в инжекторе (таблица 1). В связи с этим хроматографическая система с экспериментально подобранным давлением 13 psi в инжекторе не может быть использована для определения зарина в пробах воды, тем более при обнаружении его следовых количеств.

Таким образом, при проведении газохроматографических исследований при давлении газа-носителя в инжекторе, равном 25 psi, чувствительность ПФД кардинально выше при низких концентрациях зарина (в 20,2 раза при $C=6 \times 10^{-6}$ мг/мл), существенно выше при средних концентрациях (в два раза выше при $C=3 \times 10^{-5}$ и 5×10^{-5} мг/мл) и незначительно выше при вы-

соких концентрациях (в 1,07 раза выше при $C=1 \times 10^{-4}$ мг/мл), чем при проведении экспериментов при давлении 13 psi в инжекторе.

Отсюда следует, что МВИ № 031-02-235-07 в целом достаточно эффективна для исследования проб воды, зараженных зарином. Недостатком является отсутствие стабильно убедительных результатов в пробах с концентрацией зарина менее 3×10^{-5} мг/мл, а также несоответствие ВУ, полученного практически, установленному аттестованной методикой. Различие ВУ в данном случае можно объяснить в большей степени особенностями более современного аппаратного оснащения эксперимента.

Кроме того, R^2 при проведении экспериментов по первому (аттестованному) способу ока-

Таблица 1 – Результаты газохроматографических исследований проб воды, зараженных зарином, с пламенно-фотометрическим детектированием при различных условиях

Условия эксперимента	Показатели пика	Концентрация зарина в градуировочном растворе, мг/мл			
		6×10^{-6} (0,006 ppm)	3×10^{-5} (0,03 ppm)	5×10^{-5} (0,05 ppm)	1×10^{-4} (0,1 ppm)
		Показатели пика зарина			
Давление в инжекторе – 25 psi, скорость потока в колонке – 2,8703 мл/мин	ВУ, мин	3,827	3,777	3,768	3,794
	Площадь, 150 pA*s	3192,0	16924,8	31011,7	72174,0
Давление в инжекторе – 13 psi, скорость потока в колонке – 1,1633 мл/мин	ВУ, мин	5,443	5,400	5,353	5,374
	Площадь, 150 pA*s	157,7	7637,3	15340,5	67177,6
Остальные параметры – в соответствии с МВИ № 031-02-235-07					

залась значительно выше (0,9936), чем при проведении по второму способу (0,9328).

В то же время такая чувствительность ПФД не всегда оказывалась достаточно убедительной при проведении исследований проб, зараженных заринном, в ходе проведения профессиональных тестов по программе Организации по запрещению химического оружия (ОЗХО).

С целью повышения чувствительности пламенно-фотометрического детектирования эксперименты были проведены поэтапно при следующих условиях:

- регулировании давления газа-носителя и температуры в инжекторе;
- регулировании скорости подъема температуры в термостате;
- изменении режима подъема температуры (сегментности) в термостате;
- установлении разных потоков газа-носителя в колонке;
- изменении рабочей температуры и скорости потока водорода в ПФД.

В результате изучения рекомендаций ранее проведенных исследований по данной тематике и проведения ряда экспериментов с различными параметрами хроматографического комплекса установлено, что более высокая чувствительность была достигнута при следующих условиях:

- температура в инжекторе – 250 °С. Практически установлено, что несмотря на то, что зарин кипит при температуре 151,5 °С с частичным разложением [2], за время кратковременного пребывания в инжекторе он не успевает разложиться, о чем свидетельствует стабильный сигнал (пик) при анализе ГР. При этом установ-

ление более низкой температуры в инжекторе не целесообразно, поскольку в таком случае может произойти загрязнение инжектора высококипящими органическими соединениями, как примесями, так и продуктами деструкции зарина⁸, например, наименее летучим диизопропиловым эфиром диметилпирофосфоновой кислоты ($t_{\text{кип}} = 279 \pm 23$ °С расчетная). К тому же указанная температура инжектора превышает температуру кипения данного эфира и соответствует рекомендациям литературных источников [9];

- давление газа-носителя в инжекторе – 17,062 psi (поток в колонке 1,673 мл/мин);

- программа температуры в термостате (односегментный подъем температуры) – начальная 40 °С (выдержка в течение 1 мин), далее нагревание со скоростью 10 °С/мин до 280 °С (выдержка в течение 5 мин). Такая начальная температура термостата устанавливалась с учетом того, что она должна быть ниже температуры кипения растворителя (этилацетата, $t_{\text{кип}} = 77,1$ °С) [10];

- параметры ПФД: температура – 250 °С, поток водорода – 75 мл/мин, поток воздуха – 100 мл/мин, поток поддувочного газа (гелия) – 60 мл/мин. Такие параметры потоков обеспечивают стабильное пламя в детекторе.

ВУ зарина при указанных условиях составило $5,122 \pm 0,04$ мин.

Таким образом, основные отличия предлагаемого способа от ранее рассмотренных заключаются в изменении давления газа-носителя и температуры в инжекторе, применении односегментного подъема температуры в термостате, изменении потока водорода в ПФД.

⁸ Возможные продукты деструкции зарина в воде: метилфосфоновая кислота – $t_{\text{пл}} = 105,0$ °С, фторангидрид метилфосфоновой кислоты – $t_{\text{кип}} = 151,8$ °С, изопропиловый эфир метилфосфоновой кислоты – $t_{\text{кип}} = 189,9$ °С, диизопропиловый эфир метилфосфоновой кислоты – $t_{\text{кип}} = 51,0$ °С, диизопропиловый эфир диметилпирофосфоновой кислоты – $t_{\text{кип}} = 279 \pm 23$ °С (расчетная – Boiling Point, данные отсутствуют).

Таблица 2 – Результаты газохроматографических исследований проб воды, зараженных заринном, с пламенно-фотометрическим детектированием предлагаемым способом

Условия эксперимента	Показатели пика	Концентрация зарина в градуировочном растворе, мг/мл			
		6×10^{-6} (0,006 ppm)	3×10^{-5} (0,03 ppm)	5×10^{-5} (0,05 ppm)	1×10^{-4} (0,1 ppm)
		Показатели пика зарина			
Инжектор: температура – 250 °С, давление газа-носителя – 17,062 psi. Термостат: односегментный подъем температуры со скоростью 10 °С/мин от 40 °С (1 мин) до 280 °С (5 мин). Детектор: температура 250 °С, поток водорода – 75 мл/мин, воздуха – 100 мл/мин, гелия – 60 мл/мин	ВУ, мин	5,158	5,137	5,111	5,081
	Площадь, 150 pA*s	3276,0	26632,0	52868,6	111966,2

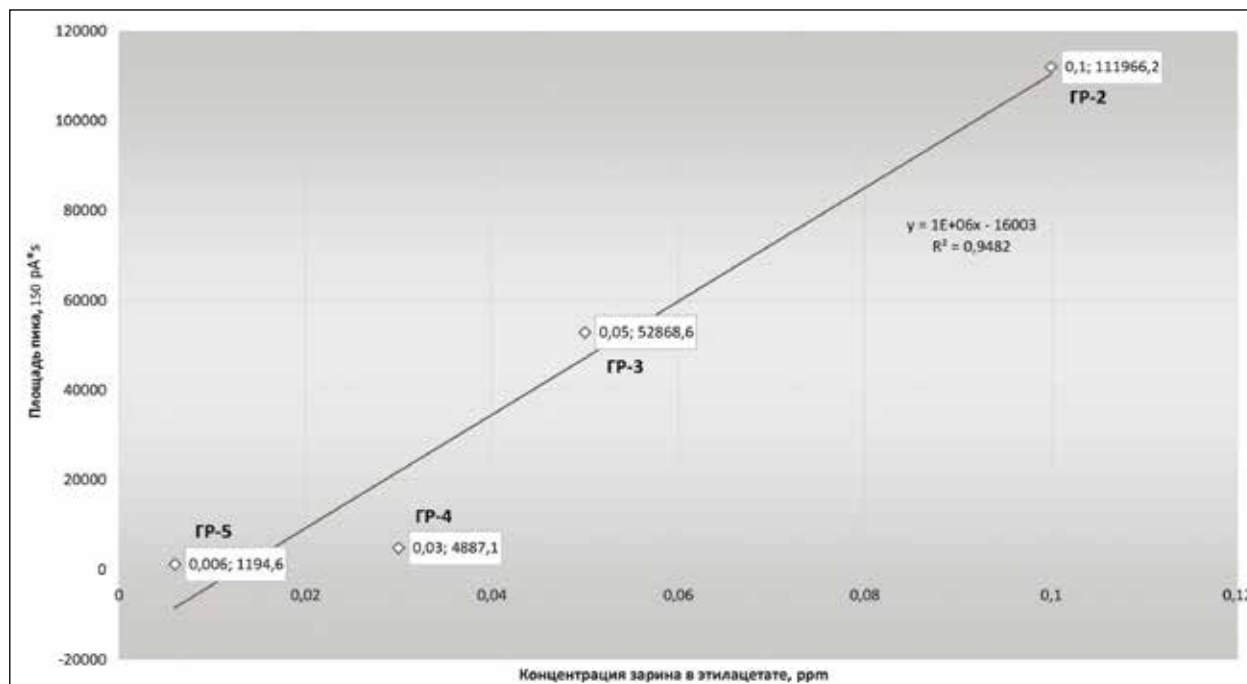


Рисунок 5 – Зависимость площади пика зарина от концентрации в растворе этилацетата при пламенно-фотометрическом детектировании предлагаемым способом

Результаты экспериментов и обсуждение

В результате проведения исследований по определению зарина в пробах воды газовой хроматографией с пламенно-фотометрическим детектированием предлагаемым способом получены следующие результаты (таблица 2, рисунок 5).

Сравнение результатов, проведенных предлагаемым способом, показало, что его чувствительность при низких концентрациях зарина в пробе (6×10^{-6} мг/мл) в 1,03 раза выше, чем при проведении эксперимента по условиям МВИ № 031-02-235-07, при концентрации 3×10^{-5} мг/мл – в

Таблица 3 – Сравнительный анализ результатов газохроматографических исследований проб воды, зараженных зарином, пламенно-фотометрическим детектированием при различных условиях

Условия эксперимента	Показатели пика	Концентрация зарина в градуировочном растворе, мг/мл			
		6×10^{-6} (0,006 ppm)	3×10^{-5} (0,03 ppm)	5×10^{-5} (0,05 ppm)	1×10^{-4} (0,1 ppm)
		Показатели пика зарина			
Давление в инжекторе – 25 psi, скорость потока в колонке – 2,8703 мл/мин	ВУ, мин	3,827	3,777	3,768	3,794
	Площадь, 150 pA*s	3192,0	16924,8	31011,7	72174,0
Давление в инжекторе – 13 psi, скорость потока в колонке – 1,1633 мл/мин	ВУ, мин	5,443	5,400	5,353	5,374
	Площадь, 150 pA*s	157,7	7637,3	15340,5	67177,6
Предлагаемый способ: Инжектор: температура – 250 °С, давление газа-носителя – 17,062 psi. Термостат: односегментный подъем температуры со скоростью 10 °С/мин от 40 °С (1 мин) до 280 °С (5 мин). Детектор: температура 250 °С, поток водорода – 75 мл/мин, воздуха – 100 мл/мин, гелия – 60 мл/мин	ВУ, мин	5,158	5,137	5,111	5,081
	Площадь, 150 pA*s	3276,0	26632,0	52868,6	111966,2

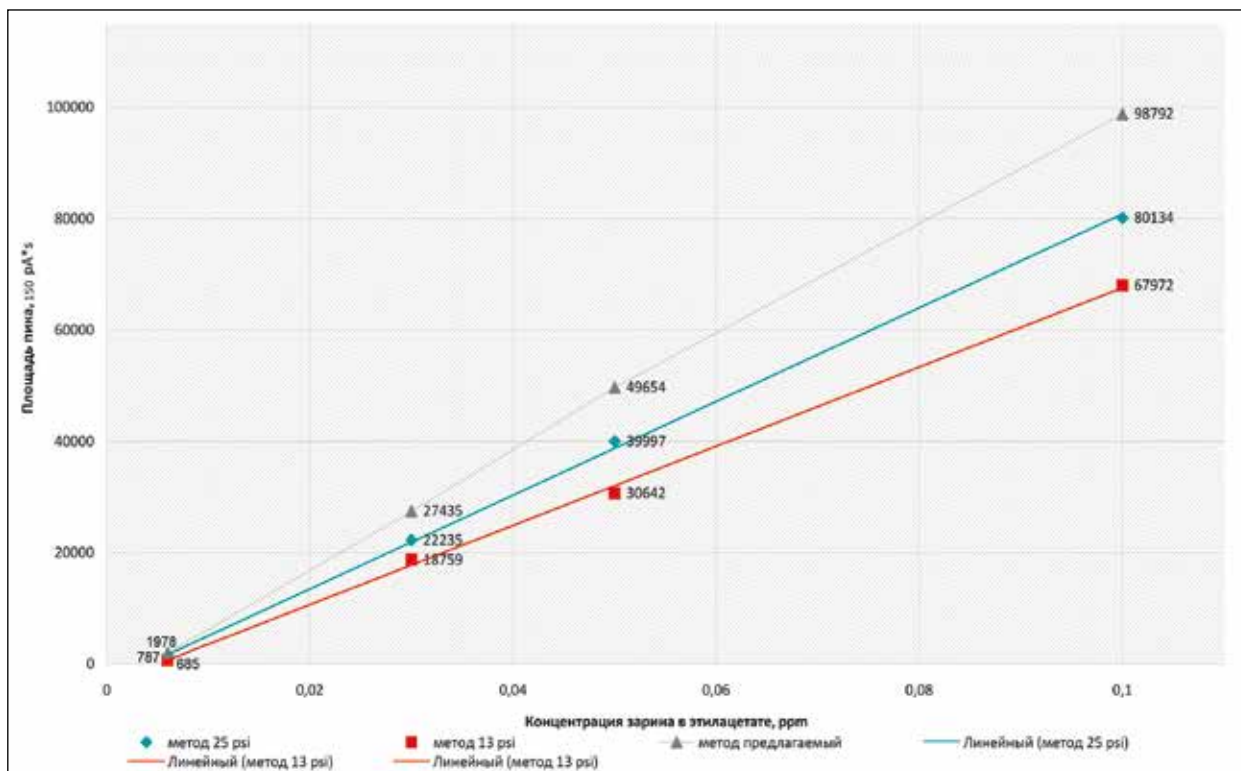


Рисунок 6 – Сравнительный анализ результатов определения зарина в пробах воды при различных способах исследований пламенно-фотометрическим детектированием

1,57 раза выше, при более высоких концентрациях 5×10^{-5} мг/мл и высоких концентрациях 1×10^{-4} мг/мл чувствительность возрастает в 1,70 и 1,55 раза соответственно (таблица 3, рисунок 6). При этом достигнута высокая промежуточная прецизион-

ность (внутрилабораторная воспроизводимость) [11] результатов.

Массовая концентрация зарина в экстракте определяется по градуировочной характеристике на основе усредненного отклика

Таблица 4 – Результаты газохроматографических исследований проб воды, зараженных зарином, масс-спектрометрическим детектированием

Условия эксперимента	Показатели пика	Концентрация зарина в градуировочном растворе, мг/мл			
		6×10^{-6} (0,006 ppm)	3×10^{-5} (0,03 ppm)	5×10^{-5} (0,05 ppm)	1×10^{-4} (0,1 ppm)
		Показатели пика зарина			
Давление в инжекторе – 25 psi, скорость потока в колонке – 3,3262 мл/мин	ВУ, мин	3,4662	3,4673	3,4652	3,4750
	Площадь, усл. ед.	735	22235	39997	80134
Давление в инжекторе – 13 psi, скорость потока в колонке – 1,6191 мл/мин	ВУ, мин	4,2684	4,2667	4,2718	4,2632
	Площадь, усл. ед.	687	18759	30642	67972
Метод предлагаемый: Инжектор: температура – 250 °С, давление – 17,062 psi, скорость потока в колонке – 2,1289 мл/мин Термостат: односегментный подъем температуры со скоростью 10 °С/мин от 40 °С (1 мин) до 280 °С (5 мин)	ВУ, мин	4,552	4,561	4,549	4,581
	Площадь, усл. ед.	1978	27435	49654	98792

хроматографического сигнала из двух параллельных определений.

Взаимосвязь площади пика и концентрации зарина в исследуемом экстракте характеризуется следующим соотношением (4):

$$y = 1E + 06x - 5742,0 \quad (4)$$

R^2 при проведении экспериментов по предлагаемому способу составила 0,9982 и находится в пределах допустимых отклонений.

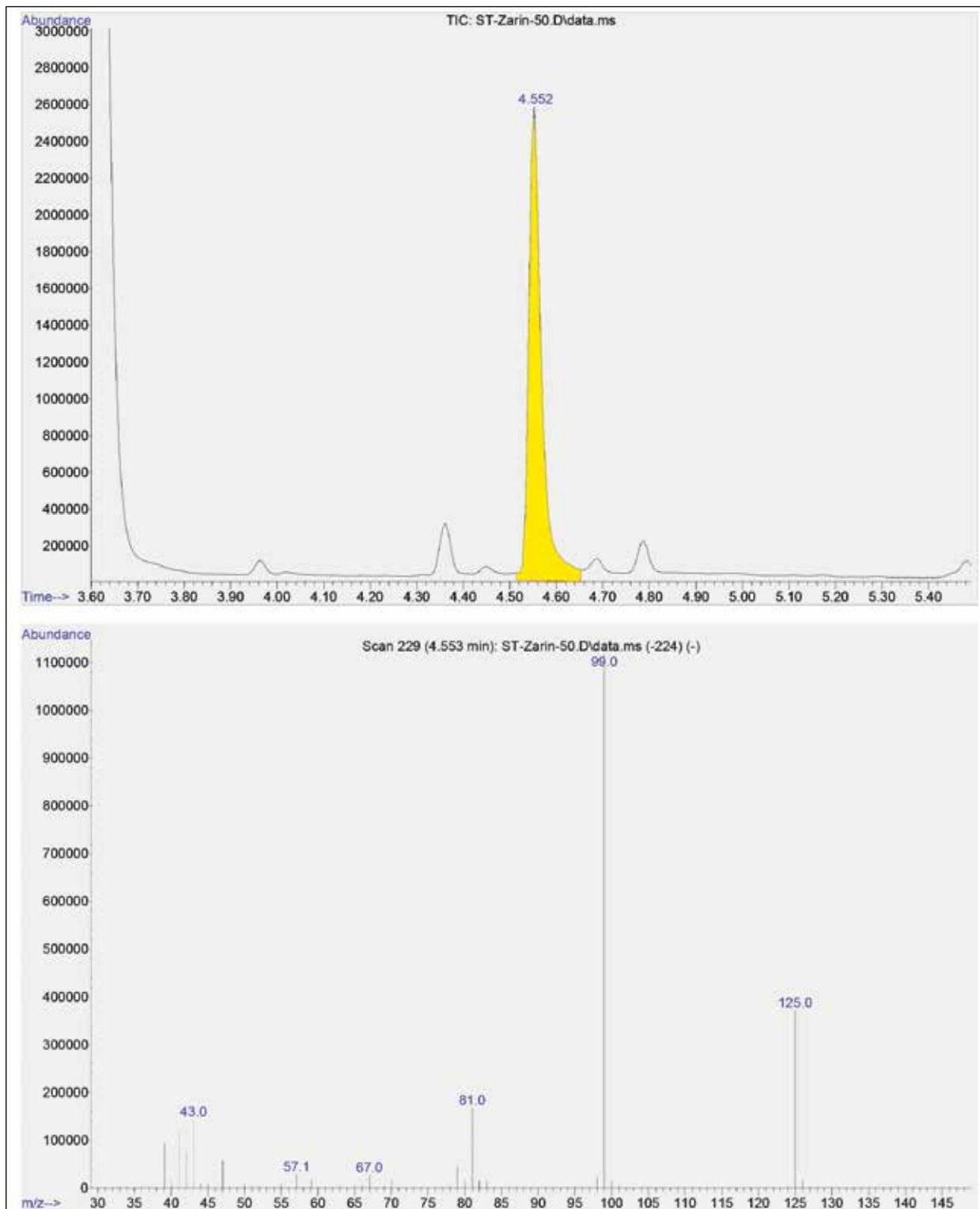


Рисунок 7 – Пик и масс-спектр зарина в растворе этилацетата по результатам масс-спектрометрического детектирования

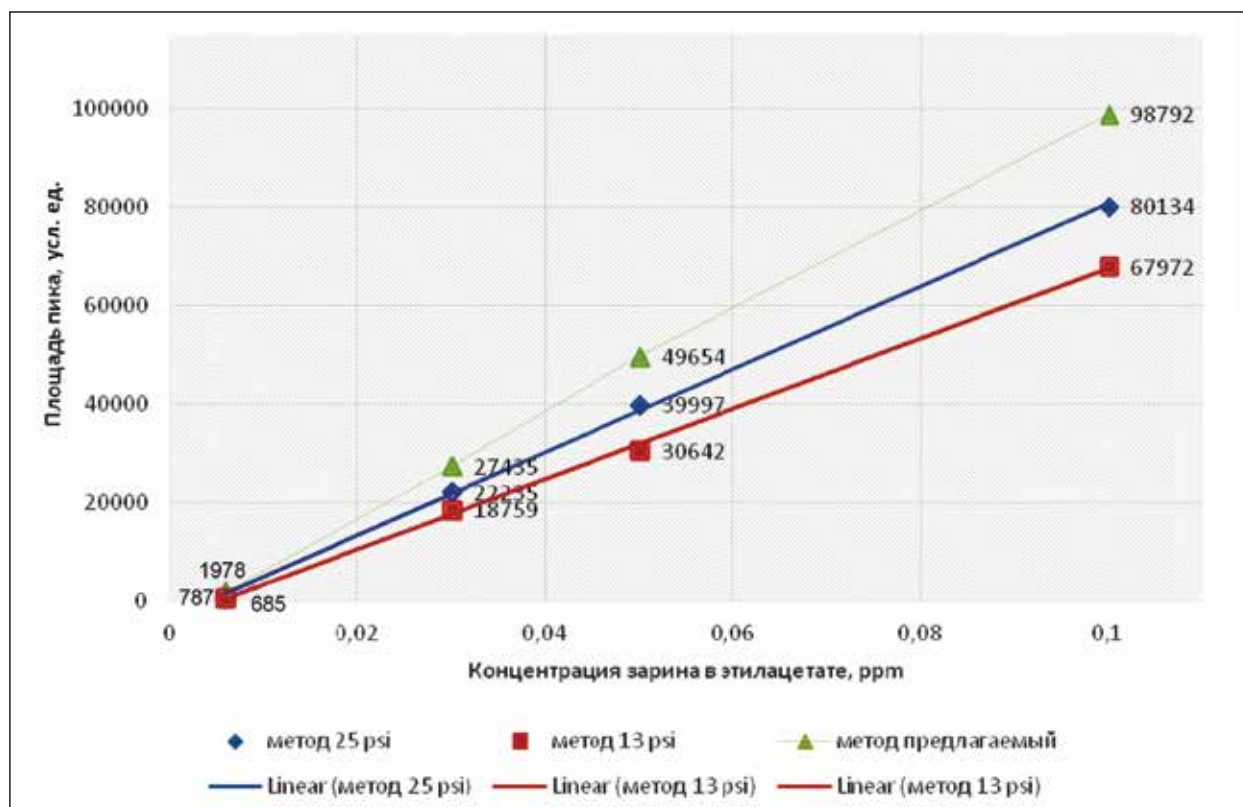


Рисунок 8 – Сравнительный анализ результатов определения зарина в пробах воды масс-спектрометрическим детектированием

Относительная погрешность измерений концентрации зарина в рассматриваемом диапазоне не превышает 9 %.

При этом контроль точности (погрешности) результатов измерений концентраций зарина в диапазоне от $1,00 \times 10^{-4}$ до $6,00 \times 10^{-6}$ мг/мл (по ГР) показал гарантированное соблюдение требования (5), а при анализе проб воды с концентрацией зарина ниже 3×10^{-5} мг/мл были получены более стабильные результаты с пиками, соответствующими требованиям по соотношению сигнал/шум.

$$|C_{гр} - C_{сп}| \leq K_{абс}, \quad (5)$$

где $C_{гр}$ – значение содержания зарина в ГР, мг/мл;

$C_{сп}$ – результат анализа ГР (среднее арифметическое результатов двух параллельных определений), мг/мл;

$K_{абс}$ – абсолютное значение норматива контроля точности (погрешности), мг/мл, рассчитывается по соотношению (6).

$$K_{абс} = 0,01 \times K \times C_{гр}, \quad (6)$$

где K – норматив контроля точности (погрешности) для методики, равный 42 %.

Также установлено, что увеличение объема вводимой пробы, например, от 1 до 5 мкл с целью увеличения чувствительности способа, приводит к незначительному увеличению ВУ зарина в хроматографической колонке, при этом происходит перегрузка капиллярной колонки, наблюдается размытие переднего фронта пика (передняя часть пика более пологая, чем задняя), происходит уменьшение отклика ПФД. Этим подтверждены результаты ранее проведенных исследований⁹. В целях более точной воспроизводимости результатов экспериментов целесообразно вводить неизменный объем пробы в течение всей серии экспериментов.

Проверка результатов работы другими методами исследования

В целях соблюдения требований, предъявляемых к аналитическим исследованиям по программе ОЗХО, результаты анализов, полученных пламенно-фотометрическим детектированием, проверены дополнительно масс-спектрометрическим детектированием.

⁹ Гончаров В.М. Экспресс-метод газохроматографического анализа токсичных химикатов. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ВАНХ, 2004.

Результаты масс-спектрометрического исследования проб воды, зараженных зарин, подтвердили достоверность выводов по результатам пламенно-фотометрического детектирования (таблица 4, рисунки 7 и 8). Они свидетельствуют о том, что при масс-спектрометрическом детектировании предлагаемый способ определения зарины в пробах воды более чувствителен по сравнению с предыдущими двумя от $1,23$ (в концентрациях 3×10^{-5} – 1×10^{-4} мг/мл) до $2,69$ раза (в концентрации 6×10^{-6} мг/мл).

Выводы

Основные отличия предлагаемого способа детектирования зарины в пробах воды, обеспечивающие более высокую чувствительность ПФД, заключаются в изменении давления газа-носителя и температуры в инжекторе, применении

односегментного подъема температуры в термостате, изменении потока водорода в ПФД.

Апробация предлагаемых оптимальных условий проводилась при газохроматографическом определении зарины в пробах воды в ходе профессиональных тестов по программе ОЗХО, исследовании арбитражных проб, выполнении научно-исследовательских работ и проведении национальной аккредитации Лаборатории химико-аналитического контроля 27 НЦ МО РФ.

Условия, выработанные в ходе определения зарины и обеспечившие более высокую чувствительность ПФД, могут успешно использоваться при проведении газохроматографических исследований с пламенно-фотометрическим детектированием любых фосфорорганических химикатов.

Информация о конфликте интересов

Авторы заявляют, что исследования проводились при отсутствии любых коммерческих или финансовых отношений, которые могли бы быть истолкованы как потенциальный конфликт интересов.

Сведения о рецензировании

Статья прошла открытое рецензирование двумя рецензентами, специалистами в данной области. Рецензии находятся в редакции журнала.

Список источников

1. Количественный анализ хроматографическими методами / Под ред. Кэц Э. Пер. с англ. М. 1990.
2. Ellison D. Hank. Handbook of Chemical and Biological Warfare Agents (Second ed.), CRC Press, 2008.
3. Барабанов М.С., Васильев А.Д., Денисенцев С.А. и др. Сирийский рубеж / Под ред. Шеповаленко М.Ю. М. 2016.
4. Ковтун В.А., Голипад А.Н., Мельников А.В. и др. Химический терроризм как силовой инструмент проведения внешней политики США и стран Запада // Вестник войск РХБ защиты. 2017. Т. 1, № 2. С. 3–13.
5. Ковтун В.А., Колесников Д.П., Супотницкий М.В., Шило Н.И. Сирийская химическая война // Вестник войск РХБ защиты. 2018. Т. 2, № 3. С. 7–37.
6. Другов Ю.С., Родин. А.А. Пробоподготовка в

экологическом анализе: практическое руководство. 3-е изд. доп. и перераб. М. 2009.

7. Franke S. Lehrbuch der Militärchemie. Band 1. Deutscher Militärverlag. Berlin. 1967.

8. Инструментальные методы анализа функциональных групп органических соединений / Под ред. Сиггиа С. Пер. с англ. Орловского С.А. под ред. Березкина В.Г. М. 1974.

9. Отто М. Современные методы в аналитической химии (в 2 томах). Том 2. М. 2004.

10. Сониясси Р., Сандра П., Шлетт К. Анализ воды. Органические примеси. СПб. 2000.

11. Причард Э., Барвик В. Контроль качества в аналитической химии / Пер. с англ. под ред. Болдырева И.В. СПб: ЦОП «Профессия», 2014. 320 с.

Об авторах

Федеральное государственное бюджетное учреждение «27 Научный центр» Министерства обороны Российской Федерации, 105005, Российская Федерация, г. Москва, Бригадирский переулок, д. 13.

Игнатьев Владимир Алексеевич. Старший научный сотрудник отдела, канд. воен. наук, доцент.

Петракова Лидия Васильевна. Научный сотрудник отдела.

Понсов Михаил Александрович. Старший научный сотрудник отдела, канд. хим. наук, доцент.

Родионов Александр Анатольевич. Старший научный сотрудник отдела, канд. техн. наук, профессор АВН.

Контактная информация для всех авторов: 27nc_1@mil.ru
Контактное лицо: Игнатьев Владимир Алексеевич; 27nc_1@mil.ru

Search for Optimal Parameters for Gas Chromatographic Complex When Determining Sarin in Water Samples by Flame Photometric Detection Method

V.A. Ignatyev, L.V. Petrakova, M.A. Ponsov, A.A. Rodionov

Federal State Budgetary Establishment «27 Scientific Centre» of the Ministry of Defence of the Russian Federation, Brigadirskii Lane 13, Moscow 105005, Russian Federation

Sarin is considered to be an instrument for chemical terror by the extremist organizations due to the availability of technologies and components for its production. This fact became evident after the use of sarin by several members of the extremist organization «Aum Shinrikyo» for air infection of the capital's subway in 1995 in Japan and by ISIL bands in Syria in 2013. Because of its physical and chemical properties, as well as its ability to be dissolved in water in any ratios, sarin can infect water sources for the long period of time. But the sensitivity of flame photometric detectors (FPD) is not always sufficient for the analysis of water samples for the presence of sarin, its precursors and products of destruction, especially in cases of necessity to detect the concentrations less than 0,03 ppm (3×10^{-5} mg/ml). We have found out that higher sensitivity of the detector can be achieved in case of the increase of the gas carrier (helium) pressure in the injector up to 25 psi, and the temperature – to 250 °C, single-segment temperature rise in the thermostat with a speed of 10 °C/min from 40 °C (1 min) to 280 °C (5 min) at a hydrogen stream in PFD – 75 ml/min, air – 100 ml/min, helium – 60 ml/min. In comparison with the initial method, the offered one is more sensitive in case of sarin concentration in water in the range from 6×10^{-6} to 1×10^{-4} mg/ml to 1,7 times. The approbation of the offered optimal parameters was carried out during the gas chromatographic detection of sarin in water samples during the OPCW Proficiency Tests, during the analysis of arbitration samples, during the scientific research and the obtaining of national accreditation of the Laboratory of Chemical Analytical Control of the 27 Scientific Centre of the Ministry of Defence of the Russian Federation. These parameters can be used successfully during the studies of any organophosphorous chemicals by GC analysis with flame photometric detection.

Keywords: retention time; gas chromatograph; mass concentration measurement technique; single-segment (two segment) temperature rise; flame photometric detection; thermostat; chromatographic peak; sensibility.

For citation: Ignatyev V.A., Petrakova L.V., Ponsov M.A., Rodionov A.A. Search for Optimal Parameters for Gas Chromatographic Complex When Determining Sarin in Water Samples by Flame Photometric Detection Method // *Journal of NBC Protection Corps*. 2019. V. 3. № 3. P. 203–216. <https://doi.org/10.358.25/2587-5728-2019-3-3-203-216>

Conflict of interest statement

The authors declare that the research was conducted in the absence of any commercial or financial relationship that could be construed as a potential conflict of interest.

Peer review information

The article has been peer reviewed by two experts in the respective field. Peer reviews are available from the Editorial Board.

References

1. Quantitative analysis using chromatographic techniques / Ed. E. Katz. Transl. from Engl. Moscow, 1990 (in Russian). Original: Quantitative analysis using chromatographic techniques, Katz, E., Ed., Chichester: Wiley, 1987.
2. Ellison D. Hank. Handbook of Chemical and Biological Warfare Agents (Second ed.), CRC Press, 2008.
3. Barabanov M.S., Vasilyev A.D., Denisentsev S.A. et al. Syrian milestone / Ed. Shapovalenko M.Yu. Moscow, 2016 (in Russian).

4. Kovtun V.A., Golipad A.N., Melnikov A.V. et al. Chemical Terrorism as a Coercive Instrument of Foreign Policy of the US and the West // Journal of NBC Protection Corps. 2017. V. 1, № 2. P. 3–13 (in Russian).

5. Kovtun V.A., Kolesnikov D.P., Supotnitskiy M.V., Shilo N.I. Syrian «Chemical War» // Journal of NBC Protection Corps. 2018. V. 2, № 3. P. 7–37 (in Russian).

6. Drugov Yu.S., Rodin A.A. Sample preparation in the environmental analysis: manual. 3 ed., enl. and rev. Moscow. 2009 (in Russian).

7. Franke S. Lehrbuch der Militärchemie. Band 1. Deutscher Militärverlag. Berlin. 1967.

8. Instrumental methods of organic functional

group analysis / Ed. Siggia S. Transl. from Engl. / Eds. Orlovskiy S.A., Berezkin V.G. Moscow. 1974 (in Russian). Original: Instrumental methods of organic functional group analysis / Ed. Siggia S. New York-London-Sydney-Toronto: Wiley-Interscience. 1972.

9. Otto M. Modern methods in analytical chemistry (in 2 vols.). V. 2. Moscow. 2004 (in Russian).

10. Soniassi R., Sandra P., Schlett K. Analysis of water. Organic impurities. SPb. 2000 (in Russian).

11. Prichard E., Barwick V. Quality assurance in analytical chemistry. Transl. from Engl. / Ed. Boldyrev I.V. SPb. 2014 (in Russian). Original: Prichard E., Barwick V. Quality assurance in analytical chemistry. Wiley-Interscience, 2007.

Authors

Federal State Budgetary Establishment «27 Scientific Centre» of the Ministry of Defence of the Russian Federation. Brigadirskii Lane 13, Moscow 105005, Russian Federation.

Vladimir Alekseyevich Ingatyev. Senior Researcher of the Department. Candidate of Military Sciences, Associate Professor.

Lidia Vasilyevna Petrakova. Researcher of the Department.

Mikhail Aleksandrovich Ponsov. Senior Researcher of the Department. Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor.

Aleksandr Anatolyevich Rodionov. Senior Researcher of the Department. Candidate of Technical Sciences, Professor of the Academy of Military Sciences.

Contact information for all authors: 27nc_1@mil.ru

Contact person: Vladimir Alekseyevich Ingatyev; 27nc_1@mil.ru

Современные направления создания новых защитных материалов и тканей для средств индивидуальной и коллективной защиты от токсичных химикатов и клеток патогенов

В.В. Завьялов¹, С.В. Кужелко¹, Н.В. Завьялова¹, В.А. Ковтун¹, В.И. Холстов¹,
Ю.Ф. Таранченко¹, Л.М. Сластилова¹, Е.Н. Ефременко², А.П. Синькелев³

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение
«27 Научный центр» Министерства обороны Российской Федерации,
105005, Российская Федерация, г. Москва, Бригадирский пер., д. 13

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, 119234, Российская Федерация, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

³ ОАО «Корпорация «Росхимзащита», 392680, Российская Федерация,
г. Тамбов, Моршанское шоссе, д. 19

Поступила 16.04.2019 г. Принята к публикации 16.08.2019 г.

Цель данной работы – выявление технологий получения материалов и тканей со специальными свойствами, обеспечивающих защиту от токсичных химикатов и болезнетворных микроорганизмов, обладающих свойствами «самоочищения» (самодегазации) и предназначенных для разработки средств индивидуальной и коллективной защиты. Рассмотрены результаты использования новых защитных материалов и тканей при создании современных фильтрующе-сорбирующих средств защиты и экипировки «солдата будущего». Показано, что вне зависимости от способа получения защитных материалов на основе активного угля или сорбентов, свойствами «самоочищения» они не обладают. Их общим существенным недостатком является возможность десорбции токсичных веществ. Кроме этого, также существует ограниченность защитных свойств сорбционной емкостью активного угля (углеродных волокон) и, как следствие, ограниченность по длительности периода времени, в течение которого гарантируется отсутствие паров токсичного химиката за слоем защитного материала. Этот период времени, как правило, не превышает 24 ч. При создании фильтрующих тканей в ближайшей перспективе технология электропрядения, как сама по себе, так и в комбинации с нанотехнологиями, позволит создать широкий спектр материалов с различными свойствами, в том числе противоаэрозольными, дегазирующими, индицирующими, антимикробными и т. д. Из металлоорганических каркасных структур (МОК) при создании средств для дегазации и индикации ОВ, средств индивидуальной защиты и очистки воды, заслуживают внимания МОК на основе циркония, NU-1000, UiO-66. Проведенный анализ данных, полученных в сфере создания фильтрующе-сорбирующих «самоочищающихся» (самодегазирующихся) материалов для средств индивидуальной защиты, показал, что такие свойства материалы могут приобретать за счет их функционализации при использовании наноразмерных металлосодержащих частиц, проявляющих антибактериальные свойства, а также ферментов, катализирующих гидролиз ряда высокотоксичных соединений и продуктов их деструкции.

Ключевые слова: биокаталитические технологии; биокаталитические ферменты; защитные материалы и ткани; защитные материалы с антибактериальным и антитоксичным действием; металлоорганические каркасные структуры; нанотехнологии; средства индивидуальной и коллективной защиты; средства специальной обработки и индикации; фильтрующе-сорбирующий «самоочищающийся» (самодегазирующийся) материал.

Библиографическое описание: Завьялов В.В., Кужелко С.В., Завьялова Н.В., Ковтун В.А.,

Холстов В.И., Таранченко Ю.Ф., Сластилова Л.М., Ефременко Е.Н., Синькелев А.П. Современные направления создания новых защитных материалов и тканей для средств индивидуальной и коллективной защиты от токсичных химикатов и клеток патогенов // Вестник войск РХБ защиты. 2019. Т. 3. № 3. С. 217–254. <https://doi.org/10.358.25/2587-5728-2019-3-3-217-254>

Совершенствование средств индивидуальной и коллективной защиты, средств специальной обработки и индикации для Вооруженных Сил остается актуальной задачей и будет таковой на неопределенное время, так как применение отравляющих веществ (ОВ) и биологических агентов (БА) возможно при любых военных конфликтах, а также при проведении миротворческих операций и при террористических актах, когда токсичные химикаты (ТХ), токсичные промышленные химикаты (ТПХ) и БА могут быть применены скрытно. В этой связи возникает необходимость в совершенствовании общевойсковых средств индивидуальной защиты кожи фильтрующего типа (СИЗК ФТ) с высоким уровнем защиты и в разработке новых защитных тканей со специальными свойствами, защищающими от поражения ТПХ и искусственно созданных БА, а также в разработке средств специальной обработки и средств индикации [1].

Зарубежные специалисты считают, что перспективные СИЗК ФТ должны обеспечивать защиту в условиях снижения угрозы применения ХО и БА в связи с тем, что противник обладает пониженными возможностями по применению ХО, т. е. химические удары в будущем ожидаются менее массированными, а площади, плотности заражения и внешнедействующие токсодозы будут меньше, чем это планировалось для условий времен «холодной войны». При таких условиях разработаны новые требования для СИЗК: время защитного действия по ОВ должно составлять 2 ч; время защитного действия по БА должно быть не менее 0,5 ч; суммарная величина по прониканию паров ОВ должна составлять менее 1 мкг/ч; действующая токсодоза по парам ОВ за 2 ч не должна превышать 50 мг/(мин×м³); проникание аэрозолей должно быть уменьшено на 90 % и более в сравнении с существующим уровнем. Реализация этих требований осуществляется за счет использования современных технологий, включая нанотехнологии. Так, канадскими специалистами были созданы опытные образцы материалов СИЗК ФТ, которые на 35 % более легкие, на 25 % более тонкие и с повышенной на 166 % воздухопроницаемостью в сравнении с современными образцами [2].

В прогнозе зарубежных военных на период до 2030 г. предполагается, что экипировка «солдата будущего» должна защищать от ОВ, БА и ТПХ, обладая при этом свойством «самоочищения» (самодегазации). По мнению этих ис-

следователей, материал военной формы сможет определять наличие токсичных веществ с помощью датчиков, встроенных во внешний однородный слой, а ферменты и/или наночастицы, внедренные в материал, используемый для изготовления военной формы, будут нейтрализовать токсичные вещества [3, 4].

Большое внимание уделяется масштабному внедрению нанотехнологий в интересах Министерства обороны США на период до 2030 г. Предполагается использование нанотехнологий при создании перспективных элементов экипировки различного назначения [5, 6]. В планах по разработке экипировки солдата будущего для армий ряда государств предусмотрены научные исследования по оценке возможности использования именно нанотехнологий [5–7].

В научной литературе имеются сведения о создании фильтрующе-сорбирующих защитных материалов с механизмом защитного действия, основанным на применении фильтров и различных сорбентов. В качестве сорбента чаще всего используют активный уголь (АУ) или активные углеродные волокна [8, 9]. Наиболее распространенными сорбентами, используемыми в фильтрующе-сорбирующих защитных материалах, являются оксиды металлов [10] или комплексные соли металлов [11]. Такие защитные материалы при попадании на их поверхность высокотоксичных веществ, например, VX или зомана в концентрации 10 г/м², обеспечивают в течение 24 ч их разложение на 59 и 98 % соответственно.

Потенциал совершенствования средств индивидуальной и коллективной защиты, специальной обработки, индикации и др., повышающих боеспособность и выживаемость в условиях воздействия различных поражающих и неблагоприятных факторов, разработчики связывают как с традиционными, так и новыми технологиями [12, 13]. Указанные технологии разрабатываются при решении проблемы создания универсальных средств индивидуальной защиты и могут быть также использованы на химическом производстве, при выполнении сельскохозяйственных работ, несении воинской службы, оказании медицинской помощи. Следствием таких разработок, как правило, является появление современных средств индивидуальной и коллективной защиты органов дыхания и кожи, средств специальной обработки и средств индикации для Вооруженных Сил. Именно поэтому разработка

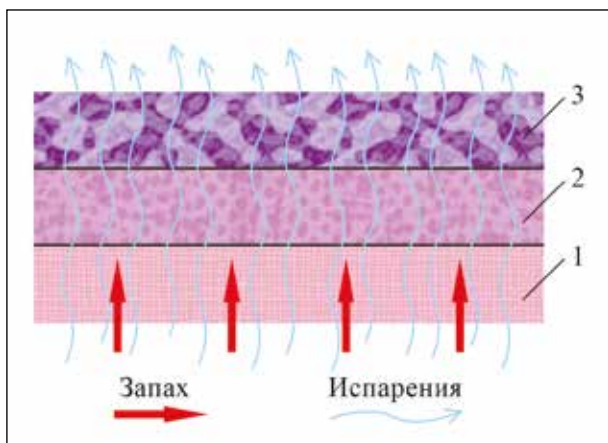


Рисунок 1 – Схема работы ткани «Сент-лок» [12]
 (1 – внутренний слой ткани; 2 – средний слой ткани с добавлением сорбирующего материала; 3 – внешний слой ткани)

научных основ создания наукоемких технологий, позволяющих получать новые материалы со специальными свойствами, представляет собой актуальную задачу на данном этапе развития науки о защитных материалах.

В качестве специальных свойств, которые должны приобретать защитные материалы, могут быть антимикробная и/или биокаталитическая активность. Подобные свойства материалы могут приобрести за счет их функционализации при использовании наноразмерных металлосодержащих частиц, проявляющих антибактериальные свойства, а также наноразмерных ферментных полиэлектrolитных комплексов, катализирующих гидролиз ряда высокотоксичных и токсичных соединений, токсинов и продуктов их деструкции.

Огромный интерес к таким материалам обусловлен эффективным сочетанием их сорбционных характеристик, прочностью, биобезопасностью для человека и окружающей среды, а также свойствами «самоочистки» (самодегазации) под действием наноразмерных ферментных полиэлектrolитных комплексов, которые являются альтернативой химическим катализаторам, вводимых в сорбенты в составе защитных фильтрующих-сорбирующих «самоочищающихся» (самодегазирующих) материалов и способных высоко специфично катализировать гидролиз токсичных веществ.

Цель работы – выявление технологий получения материалов и тканей со специальными свойствами, обеспечивающих защиту от токсичных химикатов и болезнетворных микроорганизмов и обладающих свойствами «самоочистки» (самодегазации), предназначенных для разработки средств индивидуальной и коллективной защиты.

1. Современные технологии по созданию новых защитных материалов и тканей для средств индивидуальной и коллективной защиты

В ряде зарубежных стран проводятся исследования по использованию новых технологий в целях создания материалов со специальными свойствами для изготовления на их основе индивидуальных средств защиты от химических токсичных веществ, токсинов и патогенных микроорганизмов. Проводимые работы предусматривают создание многослойных материалов, в частности, получение специальных тканей для изготовления средств защиты кожи, способных надежно блокировать проникание высокотоксичных веществ с одновременной дегазацией их, а также обеспечивать дезинфекцию поверхности от болезнетворных микроорганизмов. Кроме того, ведутся работы по созданию фильтрующих материалов для производства противогазов и респираторов, отвечающих современным требованиям для работы с химическими токсичными веществами, токсинами и болезнетворными микроорганизмами [12].

Разработанные в США в последние годы требования, предъявляемые к индивидуальным средствам защиты, гарантируют безопасность военнослужащим в зонах химического и биологического заражения в течение не менее 24 ч, при этом имеют малую массу и обладают высокими эргономическими характеристиками [12, 13].

Установлено, что функциональные свойства защитной одежды во многом определяются выбором ткани для максимально возможного обеспечения выполнения двух требований: 1) одежда должна противостоять внешнему воздействию окружающей среды, особенно воды; 2) отводить испарения с поверхности тела. На рисунке 1 представлена специальная многослойная ткань «Сент-лок», выполненная по аналогии с мембранными тканями, но имеющая в своем составе слой с добавлением сорбирующего материала на основе АУ. Данный слой предназначен для поглощения запаха испарений с поверхности человеческого тела, проходящих через микроотверстия ткани [14].

Интерес для разработчиков перспективных средств индивидуальной защиты представляет созданная в Великобритании серия износостойких материалов «Полартек». Технология получения этой многослойной мембранной ткани предусматривает наличие в ее составе слоя «Винд-блок» и утеплителя. Первый слой после специальной обработки приобретает повышенные водоотталкивающие свойства и непроницаемость для ветра. Особенностью двухслойного утеплителя является наличие в его эластичной структуре множества воздушных полостей, позволяющих сохранить нормальный тепловой режим тела человека [14].

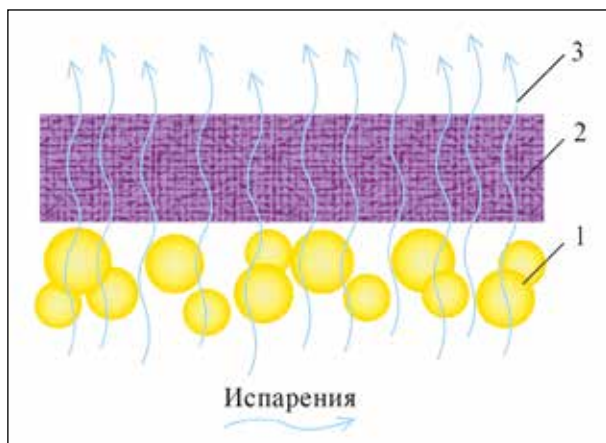


Рисунок 2 – Схема работы ткани «Полартек 100» [14]
(1 – пот, впитываемый тканью с поверхности тела человека; 2 – ткань с антимикробной пропиткой, обладающая бактерицидными свойствами; 3 – испарения с поверхности тела и внешнего слоя ткани)

Для наиболее полного использования свойств мембранной ткани и утеплителя, одежду, изготовленную с их применением, предлагают носить в сочетании со специальным термобельем. Такое белье из ткани «Термостат» (разработка американской фирмы «DuPont») или ее аналогов (например, ткань «Полартек 100» британской фирмы «Кэримо»), оставаясь практически сухим на внутренней стороне, контактирующей с кожей, легко впитывает пот и испаряет его со своей внешней поверхности, тем самым препятствуя переохлаждению организма. Кроме того, такое белье имеет еще и антимикробную пропитку, обеспечивающую эту ткань бактерицидными свойствами (рисунок 2).

К настоящему времени за рубежом сконструирован ряд слоистых воздухопроницаемых материалов, внутренние слои которых могут состоять из углеродсодержащей нетканой ткани; углеродсодержащей фланели; импрегнированной углем пены, покрытой тканью; слоя сферических

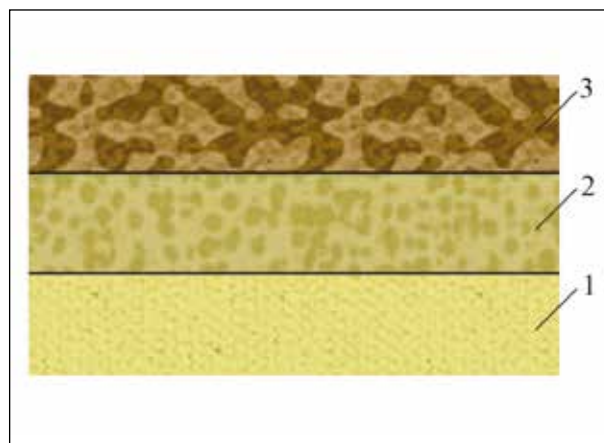


Рисунок 3 – Схема структуры комплектов защитной одежды с применением материала типа Саратога [15]
(1 – подкладочный слой (подкладка) из нейлонового трикотажа; 2 – внутренний (средний) слой из пенополиуретана с равномерно фиксированными на нем частицами АУ; 3 – наружный слой (камуфляж))

гранул АУ, помещенного между двумя слоями ткани, которые показаны на рисунке 3.

Существенными недостатками непроницаемых комплектов защитной одежды (КЗО) являются их большая масса и объем, а также кратковременность комфортного пребывания в них людей. Один из крупных недостатков проницаемых комплектов заключается в том, что их адсорбционный слой лишь частично задерживает жидкие токсичные вещества и частицы аэрозолей. В отличие от этих КЗО, полупроницаемые образцы полностью защищают от жидких токсичных веществ и аэрозолей.

По мнению зарубежных специалистов, оптимальная защита кожи может быть достигнута путем создания принципиально новой защитной одежды на основе селективно проницаемых мембран. Эта одежда, будучи легкой и компактной, способна обеспечить отличную защиту от токсичных веществ и патогенных микроорганизмов. Физико-химические свойства зарубежных проницаемых КЗО представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Физико-химические свойства зарубежных проницаемых комплектов защитной одежды

Наименование показателя	Комплект		
Наименование КЗО, страна	Саратога Hammer, США	Саратога JSLIST, США	NM 143, Норвегия
Верхний отталкивающий жидкость слой	Из хлопка (100 %)	Из хлопка с нейлоном (50 %/50 %)	Плотный нетканый материал
Нижний углеродсодержащий адсорбирующий слой	A 1195 Полиэфирная вязаная ткань (джерси) с фиксированным на ней сферическим АУ. Диаметр частиц <0,5 мм	A 0756 Полиэфирная ткань-трико с фиксированными частицами АУ. Диаметр частиц <0,56 мм	Пенополиуретан, импрегнированный АУ

Наименование показателя	Комплект		
Наименование КЗО, страна	Саратога Hammer, США	Саратога JSLIST, США	NM 143, Норвегия
Поверхностная площадь, г/см ²	576,6	651,0	-
Стойкость к водяному пару, м ² Па/Вт	7,76	9,58	-
Тестирование по ОВ ¹			
Иприт, жидкость/пар (мкг мин/см ² , 6 ч)	66,3	19,0	-
Иприт, жидкость/пар (мкг/см ² , 24 ч) ²	0,27	0,06	0,536; 1,23; 1,32; 1,76 ⁵
Иприт, жидкость/пар (мкг/см ² , 24 ч) ³	0,53	<0,3	
Иприт, жидкость/пар, P > 0 (мкг/(мин×м ³)) ⁴	400,54	324,30	

Примечания.
 Требования США и других стран НАТО к прониканию ОВ через КЗО:
¹ исходная концентрация паров иприта в воздухе – 20 мкг/л. Максимальный проскок – 500 мкг/(мин×м³) за 6 ч;
² исходная концентрация жидкого иприта – 10 г/м². Максимальный проскок при плотности заражения (ПЗ) – 4 мкг/см² через 24 ч;
³ исходная концентрация жидкого иприта – 8,5 г/м². Максимальный проскок при ПЗ – 4 мкг/см² через 24 ч;
⁴ тест-метод на конвективное проникание при P > 0: исходная концентрация жидкого иприта – 10 г/м²;
⁵ исходная концентрация жидкого иприта – 10 г/м².

Специалисты фирмы «DuPont» разработали защитные материалы на основе ряда полимеров, включая нетканые материалы: Тайвек, Тайхем и их аналоги. Этой же фирмой было разработано несколько образцов защитной одежды на основе нетканого материала Тайвек [16], разновидности которого схематично представлены на рисунке 4. Этот материал имеет улучшенную прочность, эластичность и пониженную массу, способен задерживать твердые частицы до субмикронного размера. Основные физические характеристики 3 образцов материала Тайвек представлены в таблице 2 [17].

Известна разработка технологии [18] по получению фильтрующее-сорбирующих тканей с внедренными в них химически активными наночастицами оксидов титана или магния для создания средств защиты кожи, обладающих свойствами самоочищения (самодегазации). Полученные экспериментальные образцы ткани (удельная плотность наночастиц в материале 100 г/м²) обладают такими же защитными свойствами (24-часовая защита при плотности заражения ипритом 0,04 г/м² или зоманом 0,01 г/м²), что и ткань, содержащая 150–180 г/м² гранул АУ.

Перспективным считается способ изготовления «самоочищающихся» (самодегазирующихся) материалов, который основан на химической активации полиуретановых нановолокон в нетканом материале, состоящем из хаотически расположенных волокон толщиной несколько сотен нанометров. Такой материал обладает большой эффективной площадью поверхности, повышенной пористостью

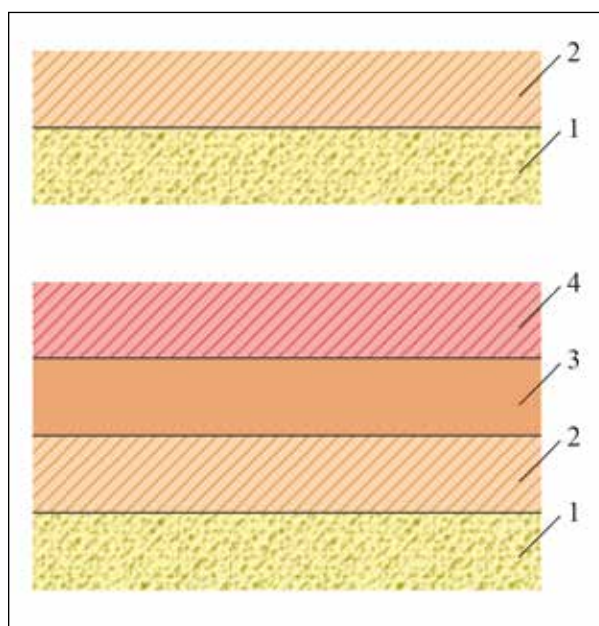


Рисунок 4 – Схема защитных материалов Тайвек-про.Теч С (вверху) и Тайвек-про.Теч Ф (внизу) [16] (1 – слой ткани Тайвек; 2 – полимерное покрытие; 3 – защитная пленка; 4 – полимерное покрытие)

и высокой прочностью при малой плотности. Эфир йодбензойной кислоты и бета-циклодекстрина, внедренный в нановолокна такого материала, активно гидролизует высокотоксичные вещества (зарин, зоман и табун).

Кроме того, американскими фирмами разработан защитный материал на основе мембраны

Таблица 2 – Основные физические характеристики образцов защитных материалов Тайвек [17]

Свойство	Тайвек-1 413Н	Тайвек-С	Тайвек-Ф
Поверхностная плотность ткани, г/м²	41	71	106
Окраска	Белая	Желтая	Зеленая / оранжевая
Толщина, мкм	130	152	170
Прочность на разрыв, кПа	108	155,6	205,8
Стойкость к гидростатическому давлению см вод. ст.	130	>300	
Прочность на истирание, количество циклов	100	2000	
Стойкость к расплетению (образованию волокон)	Высокая	Не испыт.	
Влияние высоких температур, °С	Т. пл. 135	Одежда расслаивается при 110	
Влияние низких температур, °С	Эластичен ниже -73		
Поверхностное сопротивление при 25 % относит. влажности, Ом	11,1×10⁹(обе поверхности)	4,0×10⁹	5,9×10⁹
Воздухопроницаемость	Непроницаем		
Водопроницаемость	1600 г/м², 24 ч	Непроницаем для паров воды	

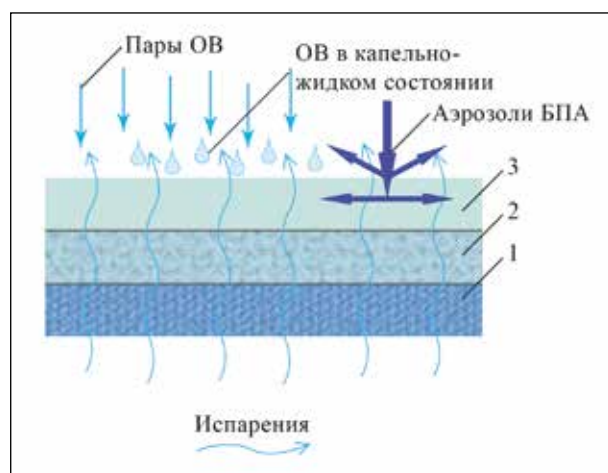


Рисунок 5 – Схема состава материала, обладающего защитными свойствами по отношению к высокотоксичным веществам [12, 13]
(1 – хлопчатобумажная подложка; 2 – мембрана с селективной проницаемостью; 3 – нетканый материал)

с селективной проницаемостью [12, 13], которая изготавливается с использованием пленок из поливинилового спирта, ацетата целлюлозы и полиалкиламина. В ходе испытаний такой материал показал хорошие защитные свойства по отношению к высокотоксичным веществам, обеспечивая пропускание водяных паров (рисунке 5).

Есть информация о технологии получения нановолокон толщиной 200 нм, обладающих хорошими фильтрующими свойствами: большой удельной площадью поверхности, повышенной пористостью и малым сопротивлением про-

ходящему воздуху. Фильтрующие элементы, созданные на основе таких материалов, могут использоваться для тонкой очистки воздуха, загрязненного биологическими агентами или токсичными веществами в аэрозольном состоянии.

Считается, что эффективность указанных элементов будет значительно выше, чем у традиционных аэрозольных фильтров при одинаковых массогабаритных характеристиках. Эта же фирма разработала технологию получения АУ-нановолокна. Материал, изготовленный на основе такого волокна, обладает не только фильтрующими, но и сорбирующими свойствами, которые в несколько раз выше, чем у гранулированного АУ. Данный материал может быть использован при производстве средств защиты кожи и органов дыхания нового поколения с высокими защитными характеристиками (таблица 3).

Разработан фильтрующе-сорбирующий материал, в котором в качестве фильтрующего элемента используются слои тканых или нетканых АУ-волокон. Между слоями распределяются частицы термопластичного материала (поливинилхлорида или полиэтилена) и активный уголь. Слои соединяются друг с другом при нагревании. Фильтрующий элемент дополнительно может иметь слой стекловолокна и в качестве армирующего – сетчатый холст из хлопка [14].

Большое внимание уделяется рассмотрению вопросов, связанных с защитой от токсичных промышленных химикатов. В США создана легкая защитная одежда (LCBPG) от токсичных токсикантов и патогенных микроорганизмов, которая предназначена для кратковременного использования (2–4 сут). Достоинствами такой

Таблица 3 – Сравнительные характеристики АУ-волокна и гранулированного АУ [17]

Характеристики	АУ-волокно	Гранулированный АУ
Удельная площадь поверхности, м/г	700–2000	500–1200
Диаметр микропор, Å	12–35	15–40
Объем пор, см ³ /г	0,4–1,1	Менее 0,4
Удельная площадь наружной поверхности, м ² /г	0,2–0,7	0,001–0,1
Сорбционная способность в отношении веществ		
Метиленовая синь (обесцвечивание), см ³ /г	100–350	70–80
Толуол, мг/г	270–850	180–300
Йод, мг/г	850–1800	–

одежды являются: легкость и малообъемность, малые упаковочные объемы и размеры; пониженная тепловая нагрузка на пользователя; однако такая одежда не подлежит стирке. Эта облегченная спецодежда должна хорошо совмещаться со всеми существующими элементами СИЗ и облегчать замену СИЗ (снятие зараженной одежды и ее дегазацию).

Необходимо отметить, что специалисты США считают, что при разработке СИЗ необходимо полнее учитывать такие важные достижения в этой области, как возможность защиты от нетрадиционных токсичных агентов; селективно проницаемые материалы; средства защиты от ТПХ, перспективные сорбенты; методы снижения теплового стресса; внедрение индикатора остаточной мощности фильтра (одежды); самодегазирующиеся («самоочищающиеся») материалы; преимущества «интеллектуальных» и наноматериалов.

Перспективным направлением разработки защитных материалов от ОВ и БА за рубежом многие годы считаются технологии с использованием АУ, включая волокна и сферические сорбенты, где несомненным лидером в их совершенствовании и реальном производстве остается фирма «BLÜCHER» (ФРГ) [6]. К настоящему времени разработано порядка 50 различных модификаций сферических АУ (размер частиц <1 мм), и каждая оптимизирована под какую-то определенную задачу.

Фильтрующий материал, в изготовлении которого используются сферические сорбенты, которые наносятся в концентрации 140–220 г/м² ткани, принято называть Саратогой. Структура одного из образцов химзащитного материала Саратого приведена на рисунке 3. Технология получения материала Саратого с 80-х гг. XX в. сохраняет лидирующие позиции в области СИЗК ФТ благодаря превосходному сочетанию у получаемых материалов защитных, эксплуатационных и физиолого-гигиенических свойств. Данная технология изготовления СИЗК получила к настоя-

щему времени преобладающее распространение в армиях стран НАТО (в 21 стране из 28), а также в других странах.

Еще в конце 80-х гг. XX в. в армиях ряда зарубежных стран была провозглашена концепции «солдата будущего». Идея этой концепции состоит в том, что все элементы экипировки, которые до этого разрабатывались как отдельные модули, не всегда сочетаемые друг с другом и иногда дублирующие друг друга, отныне становятся составными частями единого комплекса, который может состоять из нескольких модулей. Так экипировка «солдата будущего» армии ФРГ строится по модульному принципу, что позволяет выполнять задачи в тяжелых климатических условиях, обеспечивая при этом защиту от средств разведки в визуальном и инфракрасном спектральном диапазоне, от атмосферных воздействий и, в частности, от воздействия БА и ОВ. Негорючесть и защита от насекомых усиливают уровень защиты солдат в такой экипировке [15, 16].

Необходимо отметить, что наряду с традиционным слоем сферического сорбента, в усовершенствованном варианте экипировки «солдата будущего» армии ФРГ – Gladius, куда входит и СИЗК ФТ на основе Саратого, введен дополнительный слой нетканого материала точечного крепления с хорошими фильтрующими свойствами против аэрозолей, обладающий высокой воздухопроницаемостью [15, 19]. Внешний вид такого пакета материалов приведен на рисунке 6. Введение слоя существенно улучшило противозащитную защиту, а также защиту от паров ОВ у защитной одежды Gladius. Такая комплектация тканей обладает улучшенными физиолого-гигиеническими свойствами, о чем свидетельствуют данные таблицы 4, характеризующие эволюцию защитных противохимических материалов на основе АУ.

Защитную одежду изготавливают в форме:

- ЗФО, одеваемой поверх обмундирования;
- защитного армейского обмундирования (ЗАО), одеваемого поверх нижнего белья;

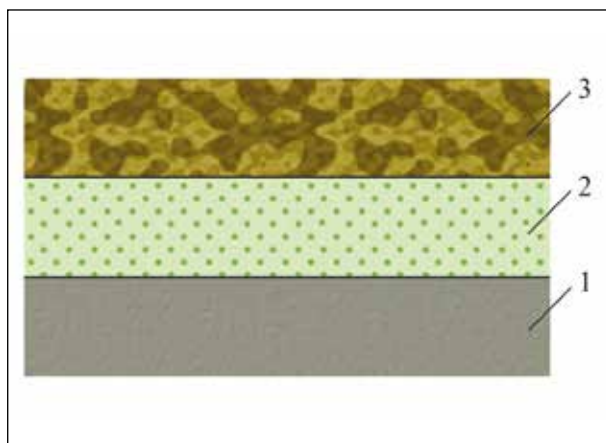


Рисунок 6 – Состав пакета материалов защитной фильтрующей одежды «солдата будущего» армии ФРГ – Gladius [19]
(1 – покровный слой; 2 – противоаэрозольный слой; 3 – защитный слой Саратога)

- защитного нижнего белья (носят вместо нижнего белья в сочетании с обычным или специальным обмундированием).

Достоинства защитного материала Саратога позволили создать ЗАО, получившее в настоящее время широкое распространение

взамен ранее использовавшейся ЗФО. Что касается такой формы защитной одежды, как нижнее белье, то она пока не получила широкого распространения и используется преимущественно в качестве специальной одежды для отдельных категорий специалистов. Основой такого нижнего белья являются запатентованные защитные материалы. Обязательным свойством таких материалов является наличие эластичности, предпочтительно в обоих направлениях. Защитные и физико-механические свойства образца защитной одежды в форме нижнего белья [19], изготавливаемого французской фирмой OUVRY SAS из обсуждаемого материала приведены в таблице 5.

Использование такого рода защитной одежды предусмотрено, в частности, в армии США в качестве табельных и разрабатываемых опытных образцов [20, 21]. Такая одежда характеризуется: низкой тепловой нагрузкой; ношением под полевой формой одежды; ношением с интегрированным средством защиты головы и головным убором «балаклава», с приданными ему защитных свойств от ОВ и БА; возможностью ношения бронежилета; заблаговременным надеванием. В основе изготовления одежды исполь-

Таблица 4 – Эволюция фильтрующих защитных материалов СИЗК ФТ за последние 40 лет* [19]

Наименование показателя	Защитный материал		
Покровный слой + фильтрующий защитный материал	Пенополиуретан с АУ	Сферический адсорбент	ЗФО Gladius
На снабжении (год)	1970	2003	2013
Поверхностная плотность, г/м ²	510	450	441
Теплостойкость (ISO 11092 - ГОСТ Р ИСО 11092-2012), м ² ×К/Вт	60×10 ⁻³	31×10 ⁻³	22,8×10 ⁻³
Стойкость к водяному пару (ISO 11092 - ГОСТ Р ИСО 11092-2012), м ² ×Па/Вт	17,6	7,8	5,6

*Отсутствуют данные по одному из первых защитных материалов – нетканому материалу, импрегнированному АУ, разработанному английскими специалистами.

Таблица 5 – Защитные и физико-механические свойства защитного нижнего белья французской фирмы OUVRY SAS, которое можно комплектовать с капюшоном, перчатками, носками и противогоазом [19]

Наименование показателя	Значение показателя
Формоустойчивость (ISO 5077), менее, %	6
Прочность на разрыв (ISO 13934-1), более, Н	300
Прочность на раздир (ISO 13937-3), более, Н	15
Воздухопроницаемость, (ISO 9237), более, л/(с м)	500
Стойкость к водяному пару (NF EN 31092), м ² Па/Вт	7
Время защитного действия по жидкой фазе ОВ, (метод SANATEX), не менее, ч	24
Время защитного действия по пару ОВ, (концентрация 20 мг/м ³ ; при скорости проникновения паров 0,17 см/с), не менее, ч	24
Количество стирок, (машинная стирка при 40 °С) (ISO 6330 – метод сушки С), раз	до 10

зуется эластичный материал с АУ. Общая поверхностная плотность $\approx 300 \text{ г/м}^2$.

Одним из требований, предъявляемых к элементам экипировки, являются их небольшие массогабаритные характеристики. Применительно к СИЗК ФТ этого можно достичь за счет их использования в форме нижнего белья, представленного в работе ведущего лидера в разработке фильтрующих СИЗК – фирмы BLÜSCHER [22].

В то же время необходимо отметить, что масса российского общевойскового защитного комплекта фильтрующего (ОЗК-Ф) составляет около 5,5 кг, что нельзя признать удовлетворительным. К тому же, ряд отечественных специалистов в области фильтрующих средств индивидуальной защиты кожи (СИЗК), не полностью учитывают всех достоинств технологии Саратога [23].

Таким образом, в перспективе технология Саратога и другие технологии на основе применения АУ остаются востребованными для создания средств индивидуальной защиты. При этом целесообразными представляются направления совершенствования СИЗ путем придания используемым материалам каталитических (самодегазирующих) и биоцидных свойств, повышенных защитных свойств от тонкодисперсных аэрозолей. Основой для создания таких образцов могут послужить нанотехнологии. При этом возможно исполнение СИЗК в форме защитного нижнего белья.

В поле зрения разработчиков СИЗК по-прежнему остается технология на основе применения селективно-проницаемых мембран (СПМ). Интерес этот сформировался довольно давно (с 80-х гг. прошлого века) и связан с очень важным свойством таких мембран. Будучи непроницаемыми для ветра и влаги, они обладают высоким уровнем паропроницаемости, что очень важно для потоотделения из подкостюмного пространства, одного из основных регуляторов комфортности пребывания в одежде из такого материала. В работе [24] представлены данные сравнительной оценки табельного образца СИЗК ФТ армии Норвегии (NM143) и образца с использованием СПМ «Горетекс». Схема работы одного из образцов материалов защитной одежды с СПМ приведена на рисунке 7.

Наибольший эффект от использования СПМ достигается в образцах СИЗК, эксплуатируемых в холодных и/или влажных условиях, поэтому мембранная технология в перспективе может рассматриваться, исходя из климатических условий (холод, влага), как одна из наиболее перспективных при создании покровных слоев одежды и обуви, включая средства индивидуальной защиты, а также средств защиты от непогоды в армиях таких государств, как Россия, Канада, Норвегия и ряд других.

Одним из элементов экипировки военнослужащих в различных армиях остаются средства

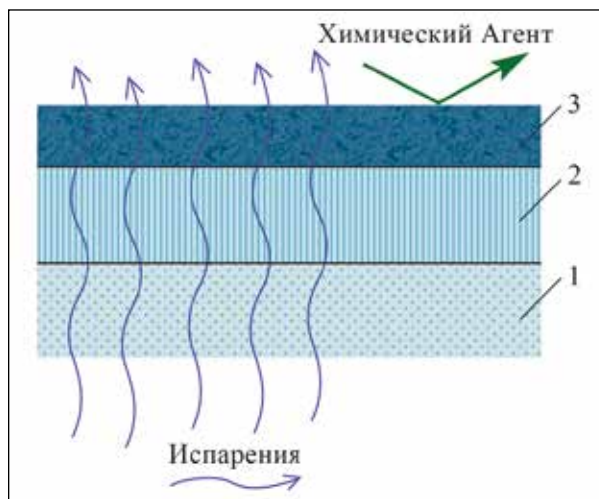


Рисунок 7 – Схема работы материалов защитной одежды с СПМ
(1 – подложка; 2 – сорбционный слой;
3 – слой полупроницаемой мембраны)

индивидуальной защиты кожи изолирующего типа (СИЗК ИТ). Первоначально, для их производства использовали прорезиненные ткани на основе бутилкаучука. Одним из основных недостатков таких материалов была и остается их высокая поверхностная плотность ($\sim 500 \text{ г/м}^2$). Образцы СИЗК ИТ из таких материалов имеют непропорционально большой вес относительно общей массы экипировки. Отечественный общевойсковой защитный комплект (ОЗК) имеет массу до 3,5 кг.

При сравнительной оценке массы ОЗК с массой, переносимой боевой или походной экипировки, рекомендованной в армиях ряда государств и приведенных в таблице 6, следует, что она колеблется от 16 до 35 %. Такая ситуация существенно изменилась с появлением полимерных пленок, из которых были созданы легкие образцы изолирующих СИЗК однократного применения, поступившие на снабжение большого числа стран. Наряду с обладанием защитных от ОВ свойств, некоторые из них обладают защитными свойствами от большого спектра ТПХ [25, 26]. Масса таких образцов $\approx 0,5 \text{ кг}$. Основная тенденция развития защитных материалов для СИЗК ИТ в течение последних нескольких лет заключается в усилении защитных и физико-механических свойств тканей. Большие перспективы для этого представляет использование термически и химически стойких, по сравнению с бутилкаучуками, фторсодержащих полимеров. Использование «тяжелых» защитных тканей на основе бутилкаучука представляется малоперспективным.

В области СИЗ изолирующие пленочные материалы используют, кроме того, для изготовления вакуумированных упаковок, что позволяет

Таблица 6 – Обобщенные данные по массе переносимой экипировки пехотинцами армий Канады, Великобритании и США

Страна	Масса экипировки, кг		
	Боевая	Походная	На марше
Канада	10-15	15-20	30-35
Великобритания	21	24	32
США	22	Нет данных	33

*Примечание.
Приведенные данные близки к значениям, принятым в армии Российской Федерации.*

уменьшить объем изделий при их хранении, транспортировке, а также улучшить условия хранения СИЗ. Это практикуется, в частности, в армиях Великобритании, Франции, Израиля [25, 26] и других стран, поэтому в качестве перспективных СИЗК ИТ нужно рассматривать образцы именно на основе полимерных пленок.

В последнее время большое внимание уделяется методу электропрядения, представляющему собой прядение из раствора или из расплава волокнообразующего полимера в электрическом поле. При этом формируются волокна толщиной в диапазоне от 10 нм до 10 мкм [27].

Очевидно, что электропрядение – эффективная технология производства полимерных нановолокон, нашедших применение в производстве защитной одежды, в том числе и для военнослужащих. Материалы из нановолокон обладают рядом важных достоинств: минимальным сопротивлением воздуху; эффективными противозащитными свойствами; возможностью придания им защитных свойств от ОВ и БА свойств [27, 28].

Следует отметить, что электропрядение – простой метод производства нановолокон, как в лабораториях, так и в промышленных условиях, который находит широкое применение в медицине, фильтрации, текстиле и т. д. В последнее десятилетие число исследований, посвященных этой технологии не уменьшается [29–37], и в перспективе технология электропрядения, как сама по себе, так и в комбинации с нанотехнологиями, несомненно, позволит создать широкий спектр материалов с различными свойствами, в том числе противозащитными, дегазирующими, индицирующими, бактерицидными, и т. д.

Современные отечественные разработки защитных материалов основываются в основном на принципе сорбции-поглощения газообразных или растворенных веществ сорбентами (твердыми веществами или жидкими гелями). Физической особенностью сорбентов является их пористая структура. Макро- и микропоры пронизывают гранулы сорбента во всех направлениях и обеспечивают большую поверхность соприкосновения с газом или паром. Благодаря самой природе физического процесса адсорбции и большой активной поверхности адсорбентов, проходящий

через них газ (пар) поглощается мгновенно. Однако процесс адсорбции является обратимым. Все поглощенные вещества могут быть удалены в результате обратного процесса десорбции. В связи с этим адсорбенты легко регенерируются. Процесс хемосорбции протекает спокойнее, чем в случае физической адсорбции, потому что контакт между газом (паром), который поглощается поверхностью хемосорбента, усложняется образованием пленки из продуктов реакции.

В качестве сорбента могут быть использованы как неорганические, так и органические вещества [38–54]. К неорганическим адсорбентам относят: уголь, силикагель, пористое стекло, керамика, песок, гидроокись титана, гидроокись циркония, гидроокись железа, гидроокись алюминия. К органическим: хитин, целлюлоза, полиэтилен, вспененная резина, полиуретан с ячеистой структурой, акрилат и др.

Известны примеры использования оксидов алюминия, цинка, магния, титана, церия, серебра с добавлением монопероксифталата магния или комплексных солей тех же металлов в качестве сорбентов и одновременно катализаторов разложения токсичных веществ. В научной отечественной литературе имеются сведения о разработках защитных средств с использованием неорганических сорбентов: магниевый-алюминиевый сорбент со структурой гидроталькита, полученного с использованием золь-гель процесса [38]; сорбента на основе ферроцианида меди [39]; комплексного сорбента на основе кремнезема и ферроцианида меди [40]. Имеются также сведения об использовании в качестве сорбентов природных материалов на основе бентонитовых глин и древесных опилок [41]. Такие катализаторы способны неспецифично катализировать только первичную деструкцию токсичного химиката, что в ряде случаев приводит к не удовлетворительной дегазации, поскольку, как известно, опасность для человека могут представлять не только сами токсичные химикаты, но и продукты их гидролиза.

В настоящее время технология изготовления химзащитных материалов, работающих по адсорбционному принципу поглощения паров ОВ, развивается по трем основным направле-

ниям: получение материалов, включающих активные обуглероженные волокна; производство активных угленасыщенных волокон; импрегнирование (пропитка) адсорбентами тканых и нетканых текстильных материалов (текстильных основ). Способ изготовления химзащитных материалов путем импрегнирования адсорбентами тканых и нетканых текстильных основ наиболее технологичен, для его реализации, как правило, не требуется специальное оборудование, что определяет низкую стоимость импрегнированных материалов [42]. Данный способ изготовления химзащитных материалов представляет наибольший интерес, с точки зрения использования импрегнированных адсорбционных фильтрующих материалов в СИЗ, для работы на объектах с высокотоксичными соединениями.

Особенностью фильтрующей защитной отечественной одежды является то, что при ее создании используются специальные химзащитные фильтрующе-сорбирующие ткани. Основой таких материалов могут быть ткани, трикотаж, различные виды нетканых материалов, бумага, а также пористые материалы с открытыми порами. Для их изготовления используются природные, искусственные и синтетические волокна, в том числе с ионообменными свойствами [43]. Кроме материалов с ионообменными свойствами и полученных из АУ-волокон для обеспечения защитных свойств, ткани и другие основы должны быть обработаны химическими рецептурами путем импрегнации (пропитки) с последующей сушкой или термофиксацией, например, в нетканых материалах, получаемых термосварным способом. Угленасыщенные бумаги могут содержать в бумажной массе микрокапсулированный АУ. Для обеспечения защитных свойств определяющее значение имеют составы импрегнирующих рецептур.

Защитное действие фильтрующих СИЗ от отравляющих веществ основано на физико-химическом и химическом взаимодействии паров (газов) вредных примесей с веществом (пропиткой), нанесенным на ткань средств защиты.

СИЗ фильтрующего типа называют еще импрегнированной (пропитанной) одеждой. В зависимости от пропитки различают СИЗ адсорбционного (на основе физической сорбции паров ОВ в порах сорбента), абсорбционного (на основе растворения ОВ в пропитках-маслах) и хемосорбционного типа (за счет химического взаимодействия молекул пара (газа) ОВ с веществами, входящими в состав пропиток). Недостатком СИЗ адсорбционного и абсорбционного типов является их способность к десорбции поглощенного вещества (в том числе и в защитных средствах).

Необходимо отметить, что защита фильтрующих материалов происходит за счет проте-

кания следующих процессов: конденсации паров вредных и опасных веществ на поверхности материала; переноса зараженного воздуха через защитный материал в результате аэродинамической диффузии; улавливания ОВ сорбентом (сорбция), химическая реакция ОВ с активными группами сорбента; и наконец, очистка поверхности сорбента для последующего взаимодействия. Каждый процесс протекает с определенной скоростью, и от соотношения этих скоростей зависит защитная эффективность материала.

С точки зрения защиты, наиболее важным является подвод зараженного воздуха к поверхности сорбента за счет аэродинамической реакции ОВ с активными группами сорбента. Среди этих процессов наибольшая скорость у аэродинамической диффузии, наименьшая – химической реакции. Скорректировать эти процессы за счет увеличения площади и времени контакта, как это делается в противогазовых коробках, в защитных материалах СИЗК фильтрующего типа невозможно, т.к. толщина и масса материалов жестко ограничены условиями использования в одежде.

Эффективным способом повышения сорбционной способности является введение в состав СИЗК жидкого адсорбента, который сочетался бы с хемосорбентом, не разлагая его, и в то же время хорошо поглощал бы ОВ. Такими жидкими адсорбентами могут быть глицерин или жидкий хлорпарафин. При формировании сорбента из растворов проводят одно- или двухстадийную пропитку ткани, выступающей матрицей, которая формирует пористую структуру твердого сорбента после удаления растворителя. Поскольку в образовании структуры участвует межниточное и даже межволоконное пространство, необходимо обеспечить глубокое проникновение растворов вглубь ткани, для чего используется подготовленная основа (расклихтованная и со снятым аппретом). Образующийся таким образом сорбент хорошо закрепляется на ткани, что обеспечивает устойчивость в процессе эксплуатации изделий.

При получении защитных материалов на основе термосварных нетканых материалов важным фактором качества является правильный подбор вида и количества плавящихся волокон, толщина настила и равномерность распределения готового сорбента в массе. Получение защитных нетканых материалов клеевым способом неэффективно, поскольку использование большого количества закрепляющих, как правило, полимерных веществ существенно влияет на пористую структуру сорбента за счет образования пленки на поверхности сорбента.

Анализ данных отечественной литературы, показал, что большинство созданных к настоящему моменту фильтрующе-сорбирующих материалов основывается на использовании

АУ-волокон. И в данной области мы наблюдаем высокую патентную активность.

Так в Казанском химическом научно-исследовательском институте разработан и запатентован многослойный химзащитный композиционный материал для изготовления химзащитной одежды специального назначения. Такой материал имеет в своем составе сорбционный слой из угленаполненной крепированной бумаги, армированной с двух сторон тканью с термоклеевым точечным покрытием, содержащую целлюлозу сульфатную небеленую, АУ и латекс синтетический. В этом материале низкая воздухопроницаемость повышает время контакта ОВ с сорбентом и, следовательно, эффективность сорбции. Недостаток, присущий бумаге – малая износостойкость, ликвидирована путем армирования [44].

Интерес представляет также изобретение в области исследования защитных свойств пакетов фильтрующих материалов СИЗК на основе АУ-содержащих сорбентов в динамических условиях [45].

Запатентован фильтрующе-сорбирующий материал, в котором используются слои тканых и нетканых АУ-волокон. Между этими слоями распределяются частицы термопластического материала (поливинилхлорида или полиэтилена) и АУ [46]. Слои соединяются друг с другом при нагревании. Фильтрующий элемент дополнительно может иметь слой стекловолокна и в качестве армирующего – сетчатый холст из хлопка. Основными недостатками такого материала являются:

- использование водонерастворимых полимерных соединений для термозакрепления сорбента (активного угля), что приводит к потере им сорбционной емкости;
- необходимость введения многочисленных слоев углеродсодержащих волокон и армирующего слоя для увеличения механической прочности материала в целом.

К настоящему времени разработаны и запатентованы фильтрующе-сорбирующие материалы, химзащитное действие подавляющего большинства из которых основано на использовании АУ или АУ-волокон в качестве фильтрующе-сорбирующего компонента [43–46]. Так изобретение [47] относится к области производства нетканых материалов, а именно к многослойным сорбционным волокнистым защитным материалам. Авторы разработали защитный материал, состоящий из внутренних слоев нетканого материала из наполненных твердыми сорбционными частицами волокон на основе полиакрилонитрила или его смеси с полиуретаном, наружного покровного и наружного подстилающего армирующих слоев, расположенных с двух сторон сорбционных слоев волокнистого материала. Этот материал может содержать от 1 до 5 однородных

или разнородных внутренних сорбционных слоев из нетканого высокопористого материала. В качестве наполнителя сорбционных слоев используют твердые частицы АУ, катионита или анионита с размерами частиц менее 6 мкм, размещенные в объеме нетканого материала. Сорбционные слои материала армированы приклеиванием наружным покровным слоем и вторым наружным подстилающим слоем, которые выполнены из вискозно-лавсанового основовязаного материала на основе высокопрочного полиэфирного волокна. Для приклеивания используют клеевую порошковую композицию на основе сополимера этилена, винилацетата и гидрофобного неуплотненного диоксида кремния. Такой нетканый материал может быть использован при изготовлении защитной одежды, предохраняющей от повреждения кожных покровов.

Запатентован многослойный сорбционный материал, состоящий из внутренних слоев нетканого материала, выполненный из наполненных твердыми сорбционными частицами волокон на основе полиакрилонитрила или его смеси с полиуретаном и наружного покровного и наружного подстилающего армирующих слоев нетканого материала [48]. Однако этот известный многослойный материал при своем использовании для изготовления защитной одежды обладает рядом недостатков: не обеспечивает необходимый уровень прочности материала на разрыв; обладает недостаточной паровоздухопроницаемостью при отводе избытка влаги от поверхности кожного покрова человека.

Запатентован многослойный сорбционный волокнистый защитный материал, содержащий покрытие из серебра на поверхности АУ, обеспечивающий высокую паровоздухопроницаемость, что позволяет отводить избыток влаги от поверхности кожного покрова человека. При этом при приклеивании (дублировании) использовали клеевую порошковую композицию из расчета 30 г/м² площади изнаночной поверхности полотна. Экспериментальные исследования этого многослойного сорбционного волокнистого защитного материала в полевых условиях в составе штатной одежды показали его высокую эффективность [48].

Запатентована технология создания мембранотканевого материала, который может быть использован для изготовления защитной одежды. Такой огнезащитный мембранотканевый материал выполнен из двухкомпонентной комбинированной нити, состоящей из арамидной нити, скрученной со вторым компонентом. При этом арамидные нити выполнены на основе полипарафенилентерефталамидных, полиметафенилентерефталамидных, сополипарафенилентерефталамидных или сополипарафенилбензимидазолтерефталамидных волокон. Материал выполнен двухслойным, содержащим

наружный огнезащитный слой и внутренний мембранный слой. Наружный огнестойкий слой выполнен из двухкомпонентной комбинированной нити. Первый компонент такой нити в виде стержня представляет собой арамидную комплексную нить или пряжу, а второй компонент комбинированной нити в виде оплетки стержня с количеством витков 600–900 кр/м представляет собой целлюлозосодержащие нити или пряжу. Создание такого защитного мембранотканевого материала, позволяет использовать его для обеспечения высокой водонепроницаемости, высокой сопротивляемости проникновению ветра, высокой аэрозольной непроницаемостью, достаточной паровоздухопроницаемостью при отводе избытка влаги от поверхности кожного покрова человека, высокой драпируемостью, а также комплексного сочетания негорючести и огнестойкости при достаточной прочности при разрыве и при раздирании [49].

Запатентован композиционный слоистый резиноканнанный материал, предназначенный для средств защиты от отравляющих и химических веществ. Композиционный слоистый резиноканнанный материал выполнен трехслойным. Материал состоит из среднего армирующего слоя, с двух сторон которого расположены наружный и внутренний покровные слои. Средний армирующий слой выполнен в виде ткани из высокопрочного полиэфирного волокна, или высокопрочного арамидного волокна или из их смеси, при этом в ткани используют полиэфирную высокопрочную нить, позволяющей сохранить высокую драпируемость материала, а также высокую прочность на разрыв [50].

Запатентован композиционный трехслойный материал для изготовления защитной одежды. В материале средний армирующий слой окружен с двух сторон наружным и внутренним покровными слоями. При этом средний армирующий слой выполнен в виде ткани из высокопрочного полиэфирного волокна, или высокопрочного арамидного волокна или из их смеси, при этом в ткани используют полиэфирную высокопрочную нить. Внутренний покровной слой выполнен из резиновой композиции на основе каучука, содержащей в качестве ускорителя вулканизации белила цинковые и тиурам «Д» [51].

Технология его получения предусматривает в качестве вулканизирующего агента использовать серу техническую. В качестве наполнителя – углерод технический, в качестве пластификатора – кислоту стеариновую и хлорпарафин, в качестве антипирена – трехокись сурьмы и хлорпарафин. Наружный покровной слой выполнен из резиновой композиции на основе каучука, содержащей в качестве наполнителя углерод технический и в качестве пигмента диоксид титана [51].

Проведенные изменения в составе и композиции трехслойного материала привели к повышению химической стойкости поверхностного слоя, и обеспечению надежной защиты кожных покровов человека от аэрозольного и капельного проникновения жидких химических и вредных веществ. Термическая стабильность материала, приводит к повышению бензомаслостойкости при сохранении заданной поверхностной плотности. Кроме того, введенные изменения способствуют сохранению высокой драпируемости материала, а также сохранению его высокой прочности на разрыв и на раздирание [51].

Экспериментальные исследования предложенного композиционного слоистого резиноканннного материала в полевых условиях показали его высокую эффективность. Композиционный слоистый резиноканнанный материал при своем использовании обеспечивает надежную защиту кожных покровов человека от аэрозольного и капельного проникновения химических и вредных веществ (время защитного действия при воздействии жидкого дихлорэтана составляет не менее 4 часов), обладает стойкостью к воздействию теплового потока при 5 кВт/м² не менее 360 секунд. При этом одновременно было установлено, что предложенный композиционный слоистый резиноканнанный материал обладает заданной поверхностной плотностью (до 350 г/м²). Технология изготовления такого материала не требует использования специфического технологического оборудования и обеспечивает надежную защиту кожных покровов человека от аэрозольного и капельного проникновения химических и вредных веществ (время защитного действия при воздействии жидкого дихлорэтана составило 4 ч и 38 мин), обладает заданной термической стабильностью (стойкость к воздействию теплового потока при 5 кВт/м² составила 380 с) и необходимой бензомаслостойкостью (31 ч) [51].

В качестве фильтрующего может быть использован многослойный материал, содержащий тканевую основу из углеродных волокон или стекловолокон с поливинилхлоридным или силиконовым покрытием [52]. Недостатком подобных материалов является то, что они не полностью отвечают требованиям, предъявляемым к материалам, используемым для изготовления респираторов, поскольку обладают невысокой хемосорбционной емкостью.

ОАО «Волжский научно-исследовательский институт целлюлозно-бумажной промышленности» (ВНИИ ЦБП, г. Волжск) и ГУП «Казанский химический научно-исследовательский институт» (ОАО «КазХимНИИ», г. Казань) также занимались разработкой химзащитных материалов для средств индивидуальной защиты кожи. Созданный этими организациями химзащитный материал предназначался для средств

индивидуальной защиты кожных покровов. Он состоит из основы, в качестве которой использовали угленаполненную крепированную бумагу с армированную с двух сторон подстилающим и наружным слоями. В качестве последних использовали ткань с термоклеевым дискретным покрытием. Техническим достижением такого материала является повышение адсорбционных и физико-механических свойств защитного материала. Из литературы известны и другие АУ-волокна и материалы на основе гидрат-целлюлозы, которые обладают высокими адсорбционными свойствами [53].

Однако эти материалы не могут использоваться напрямую в защитной одежде, а лишь в виде внутреннего сорбирующего слоя в нетканом материале, так как обладают низкой эксплуатационной устойчивостью (хрупкость, неустойчивость к истиранию). Кроме того, существенным недостатком такого рода АУ-текстильных материалов является их высокая стоимость. При изготовлении и эксплуатации защитной одежды из такого холстопрощивного полотна одежда испытывает нагрузки на излом и растяжение. В первую очередь начинает разрушаться сорбционный слой, что снижает защитные свойства в процессе эксплуатации [54].

Исходя из всего вышесказанного, главной задачей при создании химзащитного материала было и остается повышение адсорбционных и физико-механических свойств защитного материала без применения разрушающих способов изготовления. Это достигается изготовлением многослойного химзащитного материала, в котором в качестве основы использовалась крепированная угленаполненная бумага, а в качестве защищающих слоев (наружный и подстилающий) – ткань с термопластичным дискретным покрытием. Использование в качестве внутреннего сорбционного слоя угленаполненной крепированной бумаги придало новому материалу повышенные физико-механические свойства, так как растяжимость крепированной бумаги близка к растяжимости армирующей ткани. Использование же в качестве армирующих слоев ткани с термоклеевым покрытием позволяет создавать материал с прочной адгезией слоев. Такой химзащитный материал обладает улучшенными защитными свойствами к воздействию высокотоксичных паров хлора, аммиака, окислов азота и производных гидразина в сравнении с нетканым полотном [53]. Кроме того, такой материал обеспечивает низкую воздухопроницаемость (аэродинамическую диффузию) в сочетании с высокими физико-гигиеническими характеристиками, определяющими массоперенос влаги (пота) из подкожного пространства (гигроскопичность, паропроницаемость, суммарная влагопередача).

В современных условиях актуальным становится создание защитных комплектов с универсальными защитными свойствами, повышенными и эргономическими характеристиками, небольшой массой и низкой стоимостью, позволяющие изготавливать простые и сравнительно дешевые средства защиты. Поэтому в последние годы, как за рубежом, так и в РФ прослеживается тенденция к замене тяжелых резинотканевых изолирующих материалов многослойными полимерными пленками для средств защиты однократного применения. Преимущества таких изделий заключаются в небольшой массе, удобстве и простоте в эксплуатации, относительно небольшой стоимости, отсутствии необходимости в операции дегазации. Однако при этом возникает необходимость уничтожения (утилизации) уже использованных многослойных полимерных пленок.

Такой многослойный пленочный материал на основе армированного полиэтилена разработан в ОАО «КазХимНИИ». Сочетая в себе лучшие свойства нескольких полимеров, он обладает очень высокими защитными и физико-химическими свойствами. Материал при изготовлении из него защитной одежды, позволяет успешно применять новые методы конфекции, в частности методы сваривания. Это приводит к значительному повышению производительности и соответственно к снижению себестоимости изготавливаемых изделий. На основе этого материала были разработаны защитные пленочные изделия однократного применения.

Среди новейших инновационных технологий последних лет все более широкое применение находят селективно проницаемые мембраны, представляющие собой тонкие пленки со специальной структурой, обладающие способностью селективного пропускания веществ. Избирательность мембраны основана на ее способности пропускать или не пропускать частицы в соответствии с их размером и иными свойствами.

Сегодня наибольшее распространение получили мембраны на основе ацетатов целлюлозы, полиимидов, полиолефинов и фторированных полимеров. В качестве защитных материалов предлагаются трековые мембраны, получаемые путем бомбардировки полимерных материалов атомными ядрами или ионами. Широкое применение находят мембраны на основе кремнийорганических полимеров [54].

Технологии получения полимерных мембран достаточно непросты. Однако сегодня зарубежными и отечественными производителями они предлагаются в достаточно большом количестве. Вопрос состоит в том, как выбрать или разработать мембраны, пригодные для создания защитной одежды.

Для повышения комфортности использования защитной одежды мембраны должны быть «дышащими». Они должны позволять проникать молекулам воды в парообразном состоянии и не пропускать воду в виде капель, то есть защищать от влаги и отводить влагу от тела, которая образуется внутри, поэтому основными характеристиками мембраны являются: водонепроницаемость и паропроницаемость.

Главной проблемой разработки мембран для защиты от высокотоксичных химических веществ является невозможность их подбора для защиты от достаточного спектра веществ. Не существует мембран с достаточно универсальными свойствами. Однако наличие в России необходимой экспериментальной базы для проверки и определения основных свойств мембранных материалов позволяет организовать широкие исследования по разработке материалов, пригодных для создания эффективной дышащей защитной одежды.

В ОАО «КазХимНИИ» созданы химзащитные комбинированные материалы, в которых наружная мембрана защищает от капельножидкой фазы и частично от газовой и паровой. Внутренний фильтрующе-сорбирующий слой защищает от части проникающей газовой и паровой фазы.

Защитная одежда фильтрующего типа, как правило, изготавливается из одного или нескольких слоев специальных материалов, пропускающих воздух и пары и газы токсичных веществ. Эргономические преимущества защитной одежды фильтрующего типа позволяют носить ее в течение длительного периода времени. Для обеспечения комплекса защитных свойств, при изготовлении защитной одежды фильтрующего типа в нашей стране и за рубежом чаще всего применяются не селективно поглощающие сорбенты, в основном, АУ. Примером такого материала является уже рассмотренный нами выше материал «Саратога». Его основной недостаток – высокая стоимость, обусловленная сложностью закрепления АУ на поверхности или в массе какого-либо носителя при изготовлении материала.

В результате проводимых в ОАО «КазХимНИИ» работ создана инновационная технология получения уникального высокоэффективного фильтрующего защитного материала на основе целлюлозных волокон, наполненных АУ. Закрепление углеродного сорбента происходит за счет микрокапсулирования в целлюлозной массе. Для повышения прочности материал дублируется специальными тканями. Такой способ позволяет сохранить сорбционную способность углеродного сорбента и обеспечивает высокие физико-гигиенические свойства материала. Технология изготовления защитного угленаполненного материала базируется на вы-

сокопроизводительных процессах, применяемых в целлюлозно-бумажной промышленности. Поэтому его стоимость на порядок ниже всех известных аналогов при не уступающих им защитных характеристиках. Из этого материала изготавливается химзащитный слой для общевойсковых защитных комплектов (ОЗКФ).

К настоящему времени в ОАО «КазХимНИИ» разработана уникальная технология получения фильтрующе-сорбирующего на основе не углеродного сорбента, изготовленного путем пропитки и закрепления на ткани-основе ферроцианида меди. Из этого материала был изготовлен ряд моделей новой фильтрующей защитной одежды промышленного назначения.

Среди них пакет материалов СИЗ, который включает три основных слоя: верхний, или покровный слой, химзащитный и гигиенический (нательное белье). Покровный слой СИЗ обеспечивает защиту кожных покровов от жидкой фазы отравляющих веществ, от механических, термических, атмосферных и других неблагоприятных внешних факторов, а также предохраняет нижние слои защитной одежды от преждевременного их выхода из эксплуатации. Химзащитный слой предохраняет кожные покровы от воздействия паров отравляющих веществ, в качестве него в рассматриваемых СИЗ используется материал ПХЗФ-1, действие которого основано на адсорбционном принципе поглощения ОВ. Гигиенический слой предназначен для отвода от кожных покровов человека физиологических выделений и предохранения кожных покровов от возможного неблагоприятного воздействия химзащитного слоя, а также для предохранения химзащитного слоя от воздействия кожных физиологических выделений. Значительная доля в стоимостных и массогабаритных характеристиках таких СИЗ приходится на сам химзащитный слой, что отражается на экономических и технических показателях СИЗ.

Одной из технологий изготовления импрегнированных адсорбционных фильтрующих материалов является нанесение специальной пасты, содержащей мелкодисперсный адсорбент, на текстильную основу методом печати. Этот метод печати широко применяется в легкой промышленности для окрашивания текстильной основы. Себестоимость изготовления такого материала не высокая.

Таким образом, проведенный анализ современных защитных материалов, пакетов материалов и тканей, используемых в фильтрующих средствах защиты в РФ, показал, что независимо от способа получения таких защитных материалов, на основе активного угля или сорбентов, их общим существенным недостатком является возможность десорбции токсичных веществ. Кроме этого существует ограниченность защитных

свойств сорбционной емкостью АУ (углеродных волокон) и, как следствие этого, ограниченность по длительности периода времени, в течение которого гарантируется отсутствие паров токсичного химиката за слоем защитного материала. Этот период времени, как правило, не превышает 24 ч.

2. Технологии получения металлоорганических каркасных структур для создания средств индивидуальной и коллективной защиты

Металлоорганические каркасные структуры (МОК) – это соединения, состоящие из ионов металлов (Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+} и Zr^{4+}) или кластеров, соединенных между собой жесткими органическими молекулами, таким образом, чтобы формировались одно-, двух- или трехмерные структуры, которые одновременно должны быть пористыми [55, 56].

В ряде источников приведены результаты исследований по использованию МОК в средствах индивидуальной защиты. Так в работе [57] в рамках реализации дорожной карты по разработке экипировки солдата будущей армии Канады в области фильтрации – адсорбции наряду с исследованиями технологий создания порошкообразных рецептур; волокон; текстиля; селективно-проницаемых мембран предусмотрено создание металлоорганических каркасных структур.

N.S. Bobbitt с соавт. проведена сравнительная оценка сорбционных свойств МОФ-5 ($Zn_4O_{13}C_{24}H_{12}$) и АУ, импрегнированного соединениями меди, серебра, цинка, молибдена, и триэтиллендиамина, известного как АСЗМ-ТЕДА, и установлено, что МОФ-5 неустойчив при влажных условиях. Авторам не удалось использовать

метод мокрой пропитки для модификации МОК, так как это приводило к разрушению микроструктуры и уменьшению удельной поверхности и объема пор [58].

O.V. Gutov с соавт. [59] описаны разработка, синтез и характеристики одного из наиболее перспективных МОК на основе циркония – NU-1100, обладающего высокой механической прочностью и химической стабильностью. В работе отмечено, что такие свойства как высокая сорбционная емкость, твердость, сопротивление истиранию и разрыву, характерные для МОК, особенно важны при эксплуатации сорбционно-фильтрующих материалов.

H. Furukawa с соавт. [60] показано, что МОК превосходят традиционные сорбенты – цеолиты и АУ, поскольку обладают химической стойкостью и высоким уровнем термостабильности в интервале температур 250–500 °С.

Оценены возможности применения МОК для: очистки газов; безопасных систем доставки газа; катализа [61]. Германская фирма «Blücher» сообщила о разработке нескольких типов текстильных фильтров на основе МОК для применения в средствах индивидуальной защиты кожи (СИЗК) и средств индивидуальной защиты органов дыхания (СИЗОД). Для СИЗК этой фирмой были разработаны следующие материалы: нетканый материал с угольным фильтром в сочетании с МОК; фильтр с одним слоем МОК. Требования и испытательные системы для текстильных фильтров, которыми руководствовалась фирма «Blücher», приведены в таблице 7 [61].

В США был запатентован специально разработанный сорбционный фильтрующий материал

Таблица 7 – Требования к текстильным фильтрам

Требование / испытательная система	Защита кожи	Защита органов дыхания
Возможности по циклогексану / GD / NH_3 / H_2S	Изменение цвета <3 % - критерий истощения защитных свойств <50 мкг/(см ² ×ч)	Согласно DIN EN 14387 (ГОСТ 12.4.235-2012)
Условия проведения испытаний	Относительная влажность (70–85) % и (20–80) °С	Относительная влажность (10–80) % и (20–23) °С
Механическая прочность	Скраб тест	Стабильность в противогазовой коробке
Размер частиц (в зависимости от способа обработки)	0,5 мм	50 мкм–2 мм
Средняя толщина фильтра	<1 мм	<50 мм
Масса фильтра	<300 г/м ²	Коробка противогаза 500 г
Проницаемость / перепад давления фильтрующего материала	>100 л/(м ² ×с)	<40 Па/см для 0,064 м/с
Стандарт Oeko Tex*	Экстрагируемые тяжелые металлы: Cu <50 мг/кг	Не применим
*Oeko-Tex Standard 100 – международный стандарт, по которому сертифицируются ткани, пряжа, нитки, а также готовые изделия из текстиля и аксессуаров. Был введен в 1992 г. международной ассоциацией Oeko-Tex, члены которой (восемнадцать независимых институтов) занимаются исследованиями текстильных продуктов и особенностей их производства, а также влияния производства текстиля на окружающую среду и здоровье людей.		

на основе МОК (Zn(BTC), который предназначен для военных и гражданских нужд, в частности, для защиты от ОМП [62]. Следует отметить, что на основе МОК (медь, цинк, или цирконий) разрабатываются и исследуются на стабильность характеристик фильтры для замены угольных фильтров [63]. В частности, разработка МОК на основе циркония ориентирована на отравляющие вещества нервнопаралитического действия (ОВ НПД) типа G, такие как зарин.

Кроме использования МОК в масках и фильтрах предполагается их использование в качестве дегазатора ОВ НПД. Проводятся исследования по разработке негорючего фильтрующего материала, способного защищать как от ОВ, так и ТПХ с использованием МОК на основе кобальта, цинка, циркония, серебра и триэтилендиамина под названием КоЗЗАТ. Потенциал КоЗЗАТ, по мнению ученых, предполагает возможность его использования в таких областях как защитная одежда, дегазаторы и датчики.

В настоящее время, несмотря на большое количество проводимых исследований в области изучения МОК для создания индивидуальных и коллективных средств защиты, для очистки воздуха от ОВ и ТПХ в американской армии по-прежнему продолжают использовать АУ, известный как АСЗМ-ТЕДА, импрегнированный соединениями меди, серебра, цинка, молибдена и триэтилендиаминном. Проведенные исследования не выявили МОК, способные защищать от всего спектра ОВ в средствах индивидуальной защиты органов дыхания при существующих эксплуатационных требованиях (температура, влажность). Попытки использования МОК для защиты от аммиака, монооксида углерода (угарный газ), окислов азота, серосодержащих соединений (H_2S , SO_2) и др. показали превосходный потенциал, но только для отдельных соединений. Как и в случае с ОВ отсутствуют универсальные защитные свойства. Авторы констатируют, что в мире мало лабораторий, занятых защитой от токсичных химикатов с использованием МОК [64].

Анализ работ с МОК на основе циркония – NU-1000 показал его устойчивость к влаге, и это

как раз то свойство, которым не обладают многие МОК [65]. Информация об использовании МОК на основе циркония позволяет создать новые материалы для защитной одежды от ОВ с самодегазирующими свойствами [66]. Гидролитические свойства ряда МОК на основе циркония при гидролизе имитатора ОВ нервно паралитического действия типа G – диметил-4-нитрофенил фосфата (ДМНФ) являются весьма обнадеживающими [67] (таблица 8). В обзоре R.S. Vemuri с соавт. [68] спрогнозированы возможности использования МОК для дегазации ОВ и дезинфекции БА и их имитаторов. В работе J.E. Mondloch с соавт. [69] показана возможность использования ряда МОК для дегазации ОВ (таблица 9).

В работе H. Liang с соавт. [70] в качестве сорбента, обладающего дегазирующими свойствами, использовали одну из самых эффективных структур МОК – UiO-66 (рисунок 8) после его предварительной модификации алкоholesом лития. Y. Liu с соавт. [71] показано, что после закрепления UiO-66 на шелке, последний приобретает свойство самодегазации от ОВ. Такого рода материалы можно использовать как в индивидуальных, так и в коллективных средствах защиты. С использованием имитатора иприта были оценены дегазирующие свойства МОК на основе циркония.

В ряде работ [72, 73] были обобщены результаты четырехлетних исследований МОК на основе циркония (Zr-MOFs), предполагаемых к использованию в качестве катализаторов и сорбентов. Показано, что ряд МОК на основе циркония могут обладать удовлетворительными уровнями адсорбционных и каталитических свойств. Гидролиз как имитаторов – диизопропилфлуорофосфат (ДИФФ), 2-хлорэтилэтилсульфид (ХЭЭС), так и реальных ОВ (зоман GD), сернистый иприт (HD) протекает быстро в водных растворах.

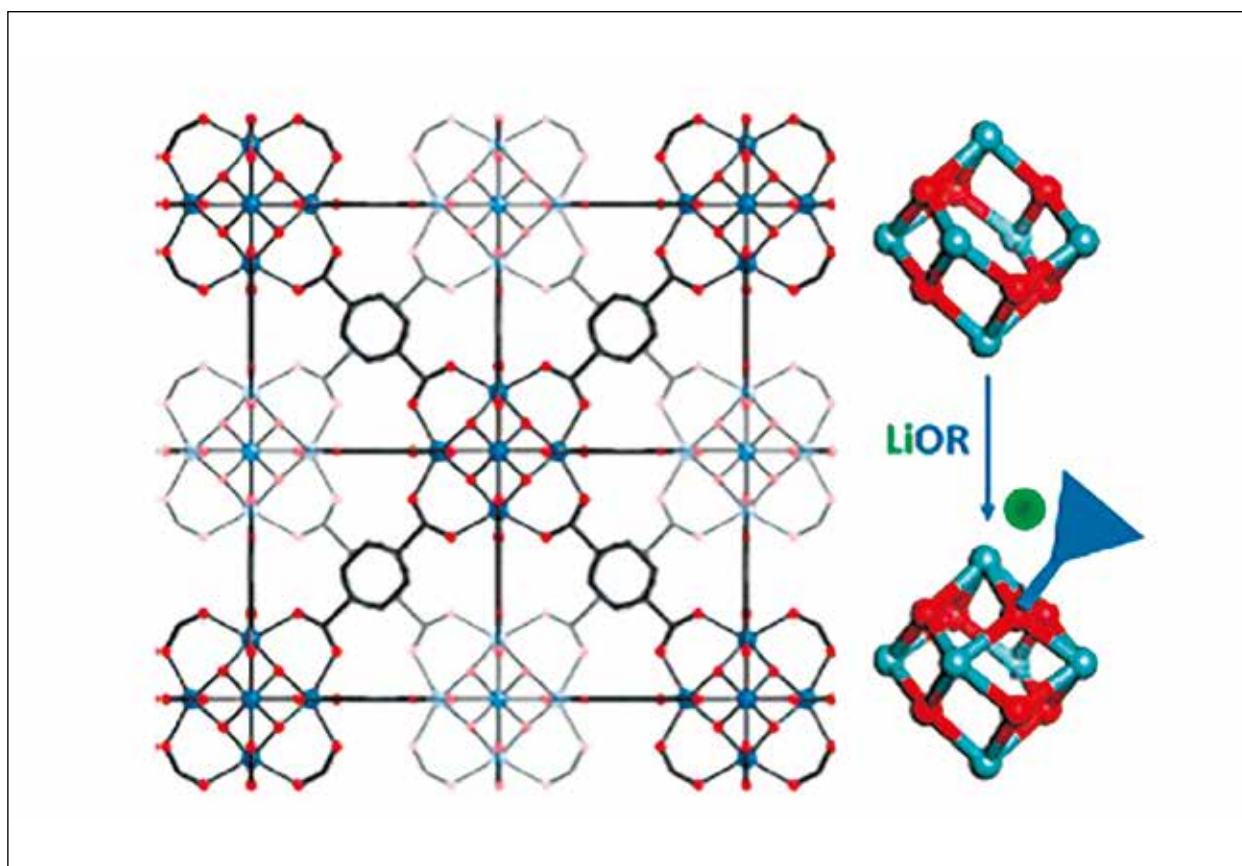
Запатентован ряд МОК для дегазации ОВ на основе циркония [74], и продемонстрирован потенциал МОК типа UiO-66 на основе циркония для индикации алкилфосфонатных ОВ (зарина и его имитатора – ДМНФ) [75]. Сообщается о промышленном производстве западногерманскими

Таблица 8 – Сравнение скорости гидролиза ($t_{1/2}$) ДМНФ с различными МОК [67]

МОК	Количество катализатора, мкмоль	$t_{1/2}$, мин
UiO-66 (12-соед.)	1,5	35
UiO-66-NH ₂ (12-соед.)	1,5	1
NU-1000 (8-соед.)	1,5	15
NU-1000- дегидрированный	1,5	1,5
МОФ-808 (6-соед.)	1,5; 0,7	<0,5

Таблица 9 – Дезазирующие свойства ряда МОК относительно имитаторов ОБ [69]

МОК	Имитатор/ОБ	$t_{1/2}$, мин
НУ-1000-дегидрированный	ДМНП ²	1,5
НУ-1000	ДМНП	15
UiO-66	ДМНП	10
МИЛ-101(Cr) –ДААП ¹	ДЕНФ ³	300
$\{[\text{Ho}_4(\text{dpdo})_8(\text{H}_2\text{O})_{16} \text{ BiW}_{12}\text{O}_{40}](\text{H}_2\text{O})_2\}$	БНФФ ⁴	295,000
НУ-1000	GD-зоман	3 ⁵
НУ-1000	GD-зоман	36 ⁶
НКУСТ-1	GD-зоман	2,880

¹ Диалкиловые amino-пиридины (ДААП);² Диметил-4-нитрофенил фосфат (ДМНП);³ Диэтил 4-нитрофенил фосфат (ДЕНФ);⁴ Бис(4-нитрофенил) фосфат (БНФФ);⁵ В водном растворе в присутствии N-этилморфолинового буфера;⁶ При относительной влажности менее 50 %.Рисунок 8 – Структура UiO-66 – $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{bdc})_6]$, где (bdc=benzene-1,4-dicarboxylate), и схема включения алкоголята лития LiOR в кластеры Zr_6O_6 [70]

фирмами ряда МОК, данные о которых приведены в таблице 10 [76].

Известны данные о промышленно производимых защитных материалах, которые можно

использовать в противогазовых коробках для защиты от ТПХ (циклогексана, NH_3 и H_2S). Изменение цвета частиц МОК (в основном при воздействии циклогексана и H_2S) является индикатором

Таблица 10 – Образцы МОК, изготовленные BASF и доступные на рынке через «Sigma-Aldrich» под торговой маркой Basolite™

Известные МОК планируемые к коммерческой торговле			
Коммерческое наименование	Металл	Органический линкер (в анионной форме)	Тривиальное название
Basolite A100	Al	Al	терефталат
Basolite C300	Cu	1,3,5-бензентрикарбоксилат	HKUST-1, Cu-BTC, Cu ₃ (BTC) ₂ , MOF-199
Basolite F300	Fe		Fe-BTC
Basolite Z1200	Zn	2-метилимидозолят	ZIF-8
Basolite M050	Mg	формиат	–

адсорбции газов. И есть сообщения о возможности использования МОК для обеззараживания воды [77, 78].

Таким образом, анализ работ, опубликованных в 2013–2018 гг. по изучению МОК, показал, что наибольшего внимания в исследованиях по оценке применимости МОК в целях РХБ защиты (дегазация, индикация ОВ, средства индивидуальной защиты, очистка воды) заслуживают МОК на основе циркония, такие как NU-1000, UiO-66 и др.

3. Нанотехнологии, используемые в разработке новых защитных материалов

Перечень новейших образцов защитных материалов различного назначения существенно расширился с появлением нанотехнологий, используемых наночастицы, нанозерна, нанопленки, нановолокна, которые классифицируются как наноструктуры. В научной литературе начало закрепляться новое понятие «умные материалы» – материалы, реагирующие на изменения окружающей среды и изменяющие свои свойства в зависимости от условий.

Нанотехнологии стали одним из важных направлений в современной науке, где все крупные державы мира проводят обширные исследования и разработку новых материалов и изделий из них, в том числе, и в интересах вооруженных сил. Области использования образцов защитных материалов, полученных при помощи нанотехнологий в интересах вооруженных сил могут быть: защита от ОВ, и БА, антибаллистическая защита, придание огнестойкости материалам, маскировка и т. д.

В США полагают, что нанотехнологии должны быть ключевыми для сохранения военного превосходства вооруженных сил США в XXI в. Для этой цели в 2002 г. был создан крупнейший центр разработки нанотехнологий – Институт армейских нанотехнологий (Institute for Soldier Nanotechnologies), при Массачусетском технологическом институте (Massachusetts Institute of Technology), где в том числе прогнозируют возможность использования нанотехно-

логий при разработке элементов экипировки солдата будущего [4, 5, 7].

В качестве защитного материала от ОВ и БА был предложен материал с использованием наночастиц оксидов магния и титана [32]. Авторы отмечали возможность закрепления на хлопке, шерсти, полиамиде и полиэфире наночастиц окиси титана, после чего такие ткани приобретают свойство «самоочищения» от грязи и других примесей. Для придания свойств самодегазации ткани предлагаются к использованию наночастицы оксидов магния и алюминия. Разработанные нанооксиды могут быть применены непосредственно в виде порошка для обеззараживания разных предметов одежды и оборудования, зараженных ОВ и БА [33]. По результатам работы [79] сделано заключение о приобретении свойств самодегазации материалами, обработанными наночастицами окиси титана.

Большое количество работ, связанных с оценкой возможности применения нанотехнологий, посвящены изучению технологий придания тканям антибактериальных свойств с помощью различных наночастиц. Составлены перечни наночастиц, потенциально пригодных для придания антимикробных свойств материалам: серебро, никель, магний, титан и оксиды магния, меди, алюминия, титана и цинка [80–86].

В качестве материала для перспективных СИЗК предлагается использовать нановолокна, полученные электропрядением. Такой фильтрующий материал, обладая свойствами мембран, дополнительно может детектировать, дегазировать ОВ, оставаясь при этом легким. Установлено, что наночастицы металлов (Ag, Mg, Ni, Ti и др.), введенные в нановолокна, усиливают дегазирующие свойства такого материала.

Большое внимание уделяется вопросу очистки воды с помощью нанотехнологий. Используя магниевые наночастицы, полученные британской компанией «Наномагнетик», армией США в Ираке и Афганистане проводили обеззараживание питьевой воды от вирусов, бактерий и грибов [84].

Благодаря нанотехнологиям открылись новые возможности по приданию негорючести материалам одежды включая и (СИЗК) [81, 85], дегазирующих свойств от ОВ типа HD и ви-икс лакокрасочным покрытиям на основе полиуретана с помощью модифицированных наночастиц алюминия [86] и свойства гидроолеофобности фильтрующим СИЗК с помощью наночастиц серебра, кремния, карбоната кальция [87–89]. При наличии свойства гидроолеофобности у фильтрующих СИЗК жидкая фаза не может проникать в нижерасположенный слой, защищающий от паров ОВ.

К настоящему времени большинство выявленных эффектов в области нанотехнологий применительно к материалам СИЗ получено в лабораторных условиях. При внедрении разработок в реальные образцы возникает проблема закрепления наночастиц на тканях. Кроме того, во многих работах обращается внимание на необходимость оценки влияния наноматериалов на здоровье человека, в связи с тем, что многие из них приобретают или усиливают свои физиологически-активные свойства из-за наноразмеров. Поэтому при высоком потенциале свойств наночастиц их внедрение в ткани СИЗ, возможно только в перспективе, исключая нановолокна, получаемые электропрядением, из-за проблемы закрепления и повышенной физиологической активности.

В работе К. Qi, X. Wang и J.H. Xin [84] приведены результаты по применению наночастиц оксида титана (TiO_2) при создании материалов с самодегазирующими свойствами – «умных тканей». Технология получения «умных тканей» предусматривает модификацию, ткани закреплением на ней наночастицы TiO_2 . Защитные свойства этих материалов были оценены с использованием имитаторов ОВ и БА. Такие ткани рассматриваются как наиболее перспективные из-за легкости их синтеза, низкой цены и низкой токсичности. S. Ugur с соавт. [85] разработали способ послойного закрепления наночастиц TiO_2 на хлопчатобумажной ткани, которая может быть использована в производстве защитной одежды.

Экспериментальные данные, полученные несколькими исследовательскими группами, показали, что одежда из хлопчатобумажной ткани с послойно закрепленными наночастицами обладает антибактериальными и самоочищающимися свойствами [89, 90].

В текущем десятилетии изучены механизмы защитного антибактериального действия материалов, содержащих наночастицы разных оксидов металлов [90–96]. Серебро используется с очень давних времен в качестве эффективного антибактериального средства против различных микроорганизмов. Наночастицы серебра

с их уникальными физическими и химическими свойствами, были использованы в качестве альтернативы при разработке новых антибактериальных агентов. В частности, были исследованы поверхности синтетических волокон, модифицированные с использованием наночастиц серебра. Показана возможность придания тканям из полиэстера 100 % (ПЭТ) и полиамида-6 100 % (ПА) антибактериальных свойств с помощью наночастиц серебра [90]. Предлагается проведение дальнейших исследований свойств модифицированных синтетических волокон в комбинации с наночастицами оксида титана (TiO_2). Показано, что наночастицы оксида цинка и материалы на их основе обладают антибактериальными и фунгицидными свойствами [92].

Особый интерес представляют наноструктуры оксида церия, которые потенциально применимы в качестве: катализаторов, носителей катализаторов, химических сенсоров, устройств для хранения водорода и оптических или электрических материалов [93, 94].

Согласно ряду исследований [96, 97], наночастицы оксида церия влияют на выживаемость клеток: наночастицы CeO_2 рассматриваются как возможный перспективный инструмент для терапии нейродегенеративных заболеваний; в ряду веществ, обеспечивающих высокую антиоксидантную защиту, можно назвать нанокристаллический диоксид церия; к специфическим свойствам соединений церия следует также отнести способность к регенерации, которая выражается в том, что наночастицы диоксида церия после участия в окислительно-восстановительном процессе за сравнительно небольшой промежуток времени способны возвращаться к исходному состоянию. Низкая токсичность наряду со специфическими окислительно-восстановительными и противорадикальными свойствами позволяет рассматривать наночастицы диоксида церия как перспективный объект для биомедицинского применения.

По результатам отдельных исследований [98] был сделан вывод о том, что наночастицы CeO_2 могут быть использованы в качестве эффективного антибактериального средства в птицеводстве. Известно, что покрытия из наночастиц оксида церия обладают также антикоррозионными свойствами.

Установлено, что наночастицы оксида циркония (ZrO_2) обладают спектром свойств, пригодных к использованию в экономике и военном деле. В частности, оценен характер взаимодействия наночастиц с имитатором ОВ – диметилметилфосфонатом [99]. S. Kim с соавт. показано, что оксид циркония и другие наночастицы могут быть использованы для детектирования ОВ и БА [100]. O.V. Almjasheva с соавт. выявлено, что смесь

наночастиц окиси циркония и окиси титана положительно влияет на дегазирующую способность в отношении ви-икс, что объясняется их наноразмерами. Сделано заключение о том, что наночастицы оксида циркония негативно влияют на микроорганизмы [101].

Проведенная оценка дегазирующих свойств наночастиц окиси магния относительно иприта, показала их способность разлагать иприт [102]. Также установлено, что наночастицы оксида магния обладают выраженной антибактериальной активностью и антифунгицидными свойствами [103, 104].

S.S. Behera с соавт. установили, что наночастицы оксида (Fe_3O_4), обладают ингибирующим действием, сравнимым с действием наночастиц серебра при наружном применении. Кроме того, они обладают лучшей бактерицидной активностью в отношении грамположительных бактерий по сравнению с грамотрицательными бактериями. Подчеркивается, что возможно применение наночастиц оксида (Fe_3O_4) в качестве антибактериальных агентов, но при этом необходимы дальнейшие исследования по поводу токсичности и канцерогенности для человека [105].

В литературе накоплены данные о воздействии различных наночастиц на лабораторных животных, подтверждающие их потенциальную опасность. Это связано со способностью наночастиц проникать сквозь защитные барьеры организма – трансдермально, через слизистые оболочки дыхательных путей и пищеварительной системы; и через гистогематические барьеры. Экспериментально показано, что введение наночастиц оксидов металлов (TiO_2 , ZnO , Al_2O_3 , CeO_2) лабораторным мышам приводит к изменению профилей специфических гематологических и биохимических параметров крови. Наибольшую опасность представляют наночастицы ZnO , умеренная токсичность выявлена у TiO_2 ; наночастицы Fe_3O_4 и Al_2O_3 проявляют незначительную токсичность лишь при концентрациях 200 мкг/мл. Таким образом, при обращении с наноматериалами требуются респираторы и СИЗК (перчатки). В этой связи при оценке реализации нанотехнологий в СИЗ предстоит решить проблемы закрепления наночастиц в материале и их миграции к телу человека в связи с высокой физиологической активностью большинства наночастиц. Внедрение наночастиц в материалы СИЗ военного назначения в перспективе, исключая нановолокна, получаемые электропрядением, ограничено пока из-за проблемы недостаточной изученности способов возможного закрепления наночастиц на поверхности материала и повышенной их физиологической активности [106].

4. Технологии получения фильтрующе-сорбирующих фермент-содержащих «самоочи-

щающихся» (самодегазирующихся) материалов для средств индивидуальной защиты и фермент-содержащих средств специальной обработки и индикации

Наиболее эффективными для использования в средствах индивидуальной защиты могут быть материалы, обеспечивающие не только эффективную сорбцию и удержание отравляющих веществ, но и осуществляющие их разложение (дегазацию) [3–7, 10, 13, 14].

В настоящее время известны различные фильтрующе-сорбирующие защитные материалы, механизм защитного действия которых основан на применении сорбентов, содержащих различные вещества, катализирующие разложение сорбированных токсичных веществ до существенно менее токсичных продуктов. К таким защитным материалам относятся материалы, в состав которых в качестве сорбентов и одновременно катализаторов разложения токсичных веществ вводят химически активные оксиды алюминия, цинка, магния, титана, церия, серебра (до 65 % от массы сорбента) с добавлением монопероксифталата магния (до 35 % от массы сорбента) [107, 108] или комплексные соли тех же металлов, придающие материалам еще и антимикробные свойства [109].

Однако использование таких химических катализаторов в составе защитных материалов приводит к огромному удорожанию самих материалов, так как для эффективного гидролиза необходима высокая концентрация катализаторов и высокая степень их измельчения (размер гранул до 250 мкм). Кроме того, данные катализаторы способны неспецифично катализировать только первичную деструкцию токсичного химиката, а, как известно, опасность для человека представляют не только сами токсичные химикаты, но и продукты их гидролиза.

Независимо от способа получения таких защитных материалов, на основе АУ или сорбентов, как уже отмечалось в данном обзоре ранее, их общим существенным недостатком является возможность десорбции токсичных веществ. Кроме этого также существует ограниченность защитных свойств сорбционной емкости АУ (углеродных волокон) и, как следствие этого, ограниченность по длительности периода времени, в течение которого гарантируется отсутствие паров токсичного химиката за слоем защитного материала. Этот период времени, как правило, не превышает 24 ч.

Для создания новых высокоэффективных средств защиты, обладающих специальными свойствами (биокаталитической и антимикробной активностью и самодегазацией) могут быть использованы наноразмерные ферментные полиэлектролитные комплексы, катализирующие гидролиз высокотоксичных и

токсичных соединений, токсинов и продуктов их деструкции и наноразмерные металлосодержащие частицы, проявляющие антибактериальные свойства. Указанные ферментные комплексы могут также найти свое применение и для получения средств специальной обработки и индикации.

В ряде исследований было показано, что ферменты, являясь альтернативой химическим катализаторам, способны высокоспецифично катализировать гидролиз токсичных веществ со скоростями разложения, превышающими скорости реакций, катализируемых химическими реагентами [110–114]. Это позволяет обеспечивать ту же степень разложения токсичных веществ за тот же период времени, что и в случае химических катализаторов, но при этом существенно снижать концентрации ферментов, вводимые в состав сорбентов, используемых в качестве компонентов фильтрующе-сорбирующих самодегазирующихся материалов [112–123].

К.Е. Le Jeune с соавт. отмечено, что наиболее целесообразным является использование ферментов в иммобилизованной форме, так как она обеспечивает длительное сохранение каталитической активности ферментов и упрощает процедуру их введения в структуру защитных материалов [115, 116].

Защитные свойства новых материалов определяются как каталитической эффективностью действия иммобилизованных ферментов, так и выбором самого фермента и способом его иммобилизации. Установлено, что фермент ортофосфатгидролаза (ОРН) катализирует гидролиз Р-О, Р-Н, Р-С и Р-СН связей в самом широком спектре субстратов, представляющих собой различные производные ортофосфорной и тиофосфоновой кислот. Скорости ферментативного гидролиза ряда фосфорорганических нейротоксинов, осуществляемого ОРН, на 1–2 порядка выше, чем химического. В связи с этим применение именно этого фермента в составе фильтрующе-сорбирующих самодегазирующихся материалов является наиболее перспективным при создании новых средств индивидуальной и коллективной защиты от фосфорорганических отравляющих веществ (ФОВ) [110–114].

В США разработан и запатентован фильтрующе-сорбирующий самодегазирующий материал, представляющий собой полиуретановую губку, содержащую ковалентно иммобилизованную ОРН и частицы АУ [119, 120]. Включение АУ в сорбент и иммобилизация фермента осуществляется непосредственно в процессе полимеризации и формирования полиуретанового носителя. Технология получения такого материала заключается в смешивании двух фаз – водной фазы, состоящей из 1–2 % раствора поверхностно-активного вещества (Плю-

роник П–65, Р–85 или Л–62) и раствора высокоочищенного фермента в соотношении 10:1 по объему, и гидрофобной фазы, представляющей собой полиуретановый преполимер Гипол ТДИ-3000 или Гипол плюс ФШП–5000. Максимальная концентрация фермента в составе такого материала составляет 8 мг/см². Материал предназначен для детоксикации веществ типа зарина, зомана и ви-икс и может быть помещен между несколькими слоями из полиэстера при использовании его в составе индивидуальных средств защиты [119]. Однако пока известны результаты его успешного применения только в отношении фосфорорганических пестицидов. Характеристики материала по деструкции каких-либо токсичных химикатов не выявлены.

Анализ ряда статей, частично раскрывающих свойства материала с иммобилизованной ОРН [123–125], свидетельствует о том, что такой материал при нанесении на его поверхность параоксона (пестицида) в концентрации 0,9 г/м² обеспечивает его нейтрализацию до первичных продуктов разложения на 100 % за 1 ч. Поскольку известно, что каталитическая эффективность действия фермента ортофосфатгидролазы, использованной в составе данного материала, в отношении вещества ви-икс в 103 раз меньше по сравнению с параоксоном, то, следовательно, для нейтрализации такого же количества (0,9 г/м²) нанесенного вещества ви-икс или зарина на тот же материал потребуется, соответственно, в 104 часов больше, то есть больше 1 года, соответственно. Очевидной причиной такой низкой эффективности действия материала в отношении токсичных веществ является крайне низкая каталитическая активность фермента в составе материала, обусловленная, прежде всего выбранным способом иммобилизации фермента.

В литературе известен также фильтрующе-сорбирующий самодегазирующий защитный материал, состоящий из трех слоев [126]:

- верхний слой, выполнен из полипропилена, поликарбоната или бутилированного каучука, контактирует с каплями токсичных веществ и изолирует внутренние слои материала от проникания жидкой фазы токсичных веществ, обеспечивает равномерный подвод их паров к внутренним слоям материала;
- средний слой, предназначен для сорбции паров токсичных веществ и их дегазации и состоит из резины или вспененного пластика с импрегнированными частицами АУ, ферментом фосфорилфосфотазой и ортоидбензойной кислотой;
- нижний слой, предназначен для контакта с кожным покровом и представляет собой целлюлозосодержащий материал.

Разработчики этого материала не приводят никаких фактических данных, отра-

жающих состав компонентов материала в массовом соотношении, а также данных, подтверждающих, эффективность действия этого материала, и отражающих его характеристики. Анализ состава данного самодегазирующегося защитного материала позволяет сделать вывод о том, что он обладает рядом существенных недостатков и не может обладать удовлетворительными характеристиками, так как в составе материала используется фермент, характеризующийся крайне низкой неспецифической каталитической активностью в отношении токсичных веществ, сопоставимой с действием химических реагентов при pH ~8,0 [127].

Введение в состав защитного материала ортофосфорной кислоты (pH <7) приводит к снижению своей каталитической активности использованного фермента и, таким образом, его введение становится совершенно бесполезным, а дегазирующее действие сводится к действию только лишь химического агента. Наличие в микроокружении иммобилизованного фермента резины или вспененного пластика, и, следовательно, отсутствие удерживаемой этими материалами воды в микроокружении фермента, также отрицательно влияет на его каталитические характеристики.

Другим вариантом материала, содержащего ОРН и предназначенного для гидролиза следов фосфорорганических веществ после удаления их с различных твердых поверхностей, в том числе кожи, является ткань, покрытая хитозановыми гелями, обеспечивающими повышенную влагопоглощающую способность материала [128]. Такая ткань может длительное время храниться без микробной контаминации во влажном состоянии в герметичных контейнерах и сохранять готовность к непосредственному применению. Эта разработка была сделана российскими исследователями. А в США тем временем был разработан и запатентован фильтрующе-сорбирующий самодегазирующий материал, содержащий ковалентно иммобилизованную ОРН на частицах АУ [126].

В России был разработан фермент-содержащий материал, предназначенный для использования в составе средств индивидуальной защиты от ФОВ, действие которого было основано на одновременной абсорбции и детоксикации (гидролизе) ФОВ под действием иммобилизованного фермента, представляющего собой генетическую модификацию известной ОРН – гексастидинсодержащий полипептид (His_6 -ОРН) [129, 130]. В качестве носителя для физической иммобилизации этого фермента использовался сорбент на основе полиакрилата. Такой фильтрующе-сорбирующий самодегазирующий материал при нанесении на его поверхность ви-икс, зомана или зарина в концентрации 10 г/м² обеспечивает нейтрализацию паров этих веществ

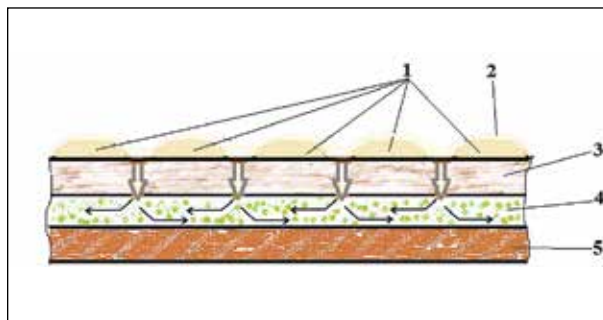


Рисунок 9 – Схема защитного материала на основе иммобилизованной His_6 -ОРН

(1 – капли ФОВ на поверхности материала;
2 – паровая фаза ФОВ в приповерхностном слое;
3 – верхний изолирующий слой; 4 – слой, содержащий иммобилизованный фермент His_6 -ОРН;
5 – нижний гигиенический слой)

при температуре до 45 °С на 100 % за 3–7 ч при pH ~7,8–10,5, гарантируя отсутствие паров ТХВ за слоем защитного материала на протяжении не менее 96 ч. Данный материал сохраняет свои защитные свойства на 100 % после его хранения в герметичной упаковке до 12 мес.

Полипептид His_6 -ОРН, использованный в фермент-содержащем материале, характеризуется существенно улучшенными по отношению к исходному ферменту ОРН каталитическими характеристиками, позволяющими использовать его для гидролиза ФОВ в более широком диапазоне pH и температуры, а также проводить более эффективный и быстрый гидролиз тех же субстратов [129–136].

Материал, в который был введен His_6 -ОРН, содержит верхний слой, изолирующий от проникновения токсичных веществ в виде жидкости. Средний сорбирующий и самодегазирующий слой содержит сам фермент, а нижний слой выполнен из тканого или нетканого целлюлозосодержащего материала, предназначенного для контакта с кожным покровом. Причем, в виде верхнего слоя материал содержит полиуретановую или фторолеиновую мембранотканевую составляющую (рисунок 9).

Применение полиуретановой или фторолеиновой мембранотканевой составляющей (полиамидхлопчатобумажная ткань с полифторолефиновой или полиуретановой поверхностью, обладающая олеофобными свойствами) в защитном материале, позволяет осуществлять защиту от жидкой фазы различных токсичных веществ, не пропуская ее к нижележащим слоям и кожному покрову. При этом обеспечивается равномерное распределение и дозировка подвода паровой фазы различных ТХ к сорбирующему слою.

В качестве сорбирующего и дегазирующего слоя, как уже было отмечено ранее, ис-

пользуется полимерный сорбент, представляющий собой сшитый акрилат (сополимер акриловой кислоты, частично нейтрализованной раствором гидроксида калия, и акриламида), не растворимый в воде и органических растворителях, набухающий до состояния геля при контакте с водными растворами. При набухании он способен абсорбировать водную фазу, увеличивая собственную массу в 3000 раз [126]. Следовательно сорбент обладает огромной абсорбционной емкостью и может удерживать большие объемы сорбируемых веществ. К тому же данный сорбент абсолютно не токсичен как при пероральном попадании в организм, так и при воздействии на кожные покровы и органы зрения человека и животных, при этом он не проявляет даже минимального раздражающего действия по отношению к коже и глазам.

Испытания защитных свойств материала, в частности, проникновение отравляющих веществ через образцы, изучение кинетики разрушения ФОВ в сорбционном слое, определение механизма и времени деструкции ФОВ были проведены по утвержденным методикам. Исследование защитного материала проводилось на токсичных веществах типа ви-икс, зарин и зоман, токсичность которых существенно превышает токсичность фосфорорганических пестицидов (параксона, метилпаратиона, паратиона, карбофоса и т. п.), относящихся к тому же классу веществ, которые, как известно, легко гидролизуются пептидом с ОРН-активностью.

Определено, что полипептид His₆-ОРН в составе пакетов фильтрующе-сорбирующего самодегазирующегося материала способен осуществлять гидролиз не только Р-О, Р-С и Р-Ф связей в молекулах токсичных фосфорорганических соединений, а также катализировать гидролиз Р-С связи в молекулах первичных продуктов гидролиза отравляющих веществ [114, 132, 137–139]. Установленное время защитного действия разработанного материала от паров вещества типа ви-икс в 27 раз превосходило время защитного действия фильтрующей одежды общевойскового защитного комплекта ОЗК-Ф.

Таким образом, в сорбирующем самодегазирующемся слое созданного материала осуществляется глубокая деструкция сорбированных ТХ под каталитическим воздействием полипептида с ОРН-активностью.

Созданный защитный материал нового поколения, позволяет многократно улучшить характеристики средств индивидуальной защиты и имеет следующие преимущества по сравнению с известными сегодня аналогами:

- материал превосходит по своей способности дегазировать сорбированные токсичные химикаты в 4–8 раз в широком диапазоне рН и температуры;

- количество полипептида с ОРН-активностью, используемого в качестве дегазирующего элемента, который в состав заявляемого материала может быть введен в различной форме, несопоставимо мало по сравнению с количеством металлических катализаторов и биокатализаторов, используемых в аналогах;

- благодаря действию полипептида с ОРН-активностью в составе защитного материала осуществляется более глубокая деструкция высокотоксичных фосфорорганических соединений, чем в аналогах, до образования вторичных продуктов разложения токсичных веществ;

- материал обладает существенно улучшенными защитными свойствами по сравнению с известными аналогами на основе АУ, в частности, период времени, в течение которого гарантируется отсутствие паров высокотоксичных фосфорорганических соединений за слоем защитного материала, увеличен как минимум в 4 раза;

- введение в состав защитного материала антимикробных веществ, создает благоприятные условия для его длительного хранения в герметичном виде (до 12 месяцев) при отсутствии порчи готовой продукции и в состоянии полной готовности к применению потребителями без возрастного ограничения.

Исследования по использованию ферментов в области создания средств специальной обработки и индикации современных отравляющих веществ нервнотоксического действия (ОВ НТД) долгое время выполнялись на уровне лабораторных оценок. На протяжении многих лет дегазирующие растворы на основе ферментов разрабатывались в Эджвудском химико-биологическом центре армии США (U.S. Army Edgewood Chemical Biological Center, ECBC). В 2004 г., в рамках сотрудничества между ECBC и Genencore International (Пало-Альто, СА, США) была разработана коммерческая линия ферментов для дегазации ФОВ под торговым названием DefenseTM. В 2011 г компания DuPont приобрела фирму Genencore International, и информация об этой ферментной продукции ушла со страниц интернета. Однако то, что крупнейшая химическая компания фактически стала биохимической компанией, в которой на одном из первых мест стоят ферментные биокатализаторы, говорит о том, что интерес к ферментам в химических производствах возрос. Потенциал в возможном коммерческом использовании ферментных средств, в том числе для специальной обработки тканей, в настоящее время увеличился с появлением технологии рекомбинантных ДНК и существенного прогресса в развитии биокатализа и биотехнологии.

Отечественные ученые также оценивают в качестве перспективной технологию фермента-

тивного гидролиза ФОС, в том числе и для ОБ НПД [137]. В настоящее время некоторые ферментные дегазирующие системы являются коммерчески доступными. При этом, большинство из них эффективны только против GB и GD, однако, сообщается о некоторых ферментных системах, способных разрушать ви-икс, HD и БА [140]. По мнению специалистов [141], дегазирующая ферментная система на основе диизопропилфторфосфатазы, ацетилхолинэстеразы и параоксоназы соответствует критериям НАТО для дегазации ОБ НПД типа G, но не соответствует требованиям применительно к ви-икс

Работы по использованию ферментов для индикации отравляющих веществ нервнопаралитического действия сернистого иприта оказались более удачными. Известно о разработке

образца средств индикации ОБ под торговой маркой ФидоTM С2. Важной особенностью этой технологии является очень высокая скорость протекания реакций. При распылении раствора ферментов на поверхность, зараженную ОБ (типа G, типа ви-икс и сернистый иприт), выявляются участки реального заражения по изменению окраски. Чувствительность метода достаточно высокая и составляет от нескольких мкг до 1 г на 1 м² поверхности. Кроме того, возможна оценка зараженности поверхности после проведения специальной обработки. Срок годности раствора ферментов более 3 лет при хранении при температуре ниже 25 °С.

Таким образом, можно заключить, что в ближайшем будущем в интересах вооруженных сил системы на основе ферментов могут быть



Рисунок 10 – Образцы российских комплектов защитной одежды, представленные на 5-ом Международном военно-техническом форуме «Армия-2019» и выпускаемые швейной фабрикой «Славянская» (www.slavyancka.ru)

(А – комплект ОЗК-Ф, Б – костюм ЗК-А, В – комплект ОЗК-Ф для Арктического региона, Г – комплект СИЗ-3, Д – комплект СИЗ-5, Е – комплект защитного костюма Л-1М)

приняты на снабжение в перспективе в качестве средств специальной обработки и индикации ОВ.

Для обоснования и выбора конструкции эффективного фильтрующе-сорбирующего «самоочищающегося» (самодегазирующегося) материала, который может быть использован в средствах индивидуальной и коллективной защиты, необходимо проведение исследований с готовыми изделиями индивидуальной и коллективной защиты от воздействия ТПХ и ФОВ, их оценки и выбора. Иной подход к обеспечению безопасности в отношении ФОВ за счет создания защитных фермент-содержащих средств был продемонстрирован при разработке компанией Reactive Surface, Ltd. (США) биокаталитических латексных красок, имеющих торговую марку ОРТОХТМ. Данная разработка подтверждает возможность использования ферментов в качестве основного действующего компонента защитного материала, наносимого на какую-либо поверхность (транспорт, стены помещений, реакторы и др.). Исследование эффективности гидролитического действия биоактивных красок в отношении ФОВ позволило установить, что степень конверсии токсичных веществ не достигает 100 %, по-видимому, вследствие ограничения каталитической реакции по наличию в микроокружении фермента воды. В то же время показано, что смачивание поверхности, покрытой биоактивной краской, содержащей рекомбинантную ОРН, позволяет активировать ферментативный катализ. В целом, приведенные данные подтверждают перспективность применения стабилизированных форм фермента для разложения ФОВ в составе защитных материалов и препаратов, а также отражают существующий и растущий к ним интерес.

5. Выбор современных направлений разработки технологий получения материалов и тканей для защиты от токсичных химикатов и болезнетворных микроорганизмов и обладающих свойствами «самоочищения» (самодегазации)

Проведенный анализ литературных данных по разработке технологий (нанотехнологии, технологий получения металлоорганических каркасных структур, электропрядения, химико-биологических биокаталитических технологий, по созданию фильтрующе-сорбирующих «самоочищающихся» материалов для средств индивидуальной защиты, а также средств индикации и специальной обработки), позволил оценить способность существующих на сегодняшний день известных и новейших технологий получения материалов и тканей, способных осуществлять защиту от токсичных химикатов, болезнетворных микроорганизмов и «самоочищение» (самодегазацию).

Анализ существующих научных достижений и имеющихся реализованных технических решений (рисунок 10) позволяет сделать вывод о том, что современные разработки находят реальное применение на практике, в том числе в выпуске конкретных образцов защитной одежды. Так, например, в РФ сегодня выпускается целый ряд комплектов современной защитной одежды с сорбирующими материалами, имеющими дегазирующие, детоксификационные и дезинфекционные свойства, представленные на рисунке 10, предназначены для использования, в том числе и многоразового, с целью защиты от воздействия иприта, люизита, их смесей, фосфорорганических ОВ, а также от бактериальных и вирусных инфекций в условиях пожара и в Арктическом регионе, при повышенных (плюс 40 °С) и пониженных (минус 40 °С) температурах окружающей среды, влажности от 30 до 99 % и в присутствии прямого воздействия радиации. Вместе с тем создание новых подобных материалов и изделий из них представляет собой актуальную задачу на данном этапе развития науки о защитных материалах и на будущую перспективу.

Обозначенные выше специальные свойства, которыми должны обладать применяемые защитные материалы – антимикробная и биокаталитическая активность, «самоочищение» (самодегазация) могут приобретаться за счет их функционализации при использовании наноразмерных металлосодержащих частиц, проявляющих антибактериальные свойства, а также наноразмерных ферментных полиэлектролитных комплексов, катализирующих гидролиз ряда высокотоксичных и токсичных соединений, токсинов и продуктов их деструкции и обеспечивающих «самоочищение» (самодегазацию) материалов.

Эти научные разработки и изыскания продолжают сегодня развиваться, чтобы в ближайшем будущем на их основе были созданы средства индивидуальной и коллективной защиты, а также средства специальной обработки и индикации, отвечающие современным требованиям к новым защитным материалам.

Заключение

Проведенный анализ созданных современных новых защитных материалов, пакетов материалов и тканей, используемых в фильтрующих средствах защиты, показал, что независимо от способа получения таких защитных материалов, на основе активного угля или сорбентов, их общим существенным недостатком является возможность десорбции токсичных веществ. Кроме этого также существует ограниченность защитных свойств сорбционной емко-

стью активного угля (углеродных волокон) и, как следствие, ограниченность по длительности периода времени, в течение которого гарантируется отсутствие паров токсичного химиката за слоем защитного материала. Этот период времени, как правило, не превышает 24 ч.

Оценка современных новых защитных материалов, тканей и фильтров, используемых в фильтрующих средствах защиты, показала, что в ближайшее десятилетие на снабжение вооруженных сил зарубежных государств могут поступить созданные на основе достижений новых технологий средства защиты кожи и органов дыхания с высокими защитными и эргономическими характеристиками, в полной мере отвечающие современным требованиям военных ведомств.

Основываясь на данных по разработке новых защитных материалов, полученных электропрядением и нанесением наночастиц металлов и их оксидов можно констатировать, что в перспективе технология электропрядения, как сама по себе, так и в комбинации с нанотехнологиями, позволит создать широкий спектр материалов с различными свойствами, в том числе противоаэрозольными, дегазирующими, индицирующими и антимикробными и т. д.

Анализ работ по изучению МОК, выполненных за последнее время, выявил, что наибольшего внимания в исследованиях по оценке применимости МОК в целях РХБ защиты (дегазация, индикация ОВ, средства индивидуальной защиты, очистка воды) заслуживают внимания, особенно на основе циркония, NU-1000, UiO-66.

Следует отметить, что большинство выявленных к настоящему времени эффектов в области нанотехнологий применительно к материалам СИЗ получено только в лабораторных условиях. При внедрении в реальные образцы одной из главных становится проблема закрепления наночастиц. Кроме того, во многих работах указывается на необходимость оценки влияния наноматериалов на здоровье человека, в связи с тем, что многие из них приобретают или усиливают свои физиологически-активные свойства из-за наноразмеров. Поэтому даже

при высоком потенциале свойств наночастиц и успешном их внедрении в ткани СИЗ, применение их возможно только в перспективе после проведения дополнительных исследований и уточнений.

Для обоснования и выбора конструкции эффективного фильтрующе-сорбирующего фермент содержащего «самоочищающегося» (самодегазирующегося) материала, который мог быть использован в средствах индивидуальной и коллективной защиты, необходимо также проведение дополнительных исследований, но уже с готовыми изделиями индивидуальной и коллективной защиты от воздействия сильнодействующих ядовитых и отравляющих фосфорорганических веществ.

Выбор химико-биологических биокаталитических технологий, по созданию фильтрующе-сорбирующих «самоочищающихся» (самодегазирующихся), антимикробных материалов для средств индивидуальной защиты требует также более детального изучения процессов взаимодействия (синергизма или антагонизма) наночастиц металлов, обеспечивающих антимикробные свойства материалам, и наноразмерных ферментных полиэлектrolитных комплексов, гарантирующих материалам биокаталитические и «самоочищающиеся» (самодегазирующиеся) свойства, обеспечивающих каталитический гидролиз ряда высокотоксичных и токсичных соединений, токсинов и продуктов их деструкции, который не изучен в мире до сих пор.

Поэтому, можно заключить, что в ближайшем будущем в интересах Вооруженных Сил, системы на основе ферментов могут быть приняты на снабжение в перспективе только в качестве средств специальной обработки и индикации ОВ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-29-17069).

Информация о конфликте интересов

Авторы заявляют, что исследования проводились при отсутствии любых коммерческих или финансовых отношений, которые могли бы быть истолкованы как потенциальный конфликт интересов.

Сведения о рецензировании

Статья прошла двойное рецензирование двумя рецензентами, специалистами в данной области. Рецензии находятся в редакции журнала.

Список источников

1. Ellison D. Hank. Handbook of Chemical and Biological Warfare Agents (Second ed.), CRC Press, 2008.
2. Khalil E. A technical overview on protective clothing against chemical hazards // AASCIT J. Chem. 2015. V. 2. P. 67–76. <https://doi.org/10.6084/M9.FIGSHARE.1435935>
3. Duncan S. Functional materials for CB protection against the asymmetric threat. Head/Soldier and Systems Protection Group Chemical and Biological Defence Section DRDC Suffield Defence R&D Canada. 2006. <https://ndiastorage.blob.core.usgovcloudapi.net/ndia/2006/cbip/duncan.pdf> (дата обращения: 19.12.2018).
4. Future Soldier 2030 Initiative; US Army Natick Soldier Research, Development and Engineering Centre. 2009.
5. Slotter L. Overview of nanotechnology & nanomanufacturing within the Department of defense // American Vacuum Society International Symposium and Exhibition Baltimore, Maryland. USA. 2014. <https://avs.org/AVS/files/d3/d388692a-70b1-472d-bec6-44df3b06126e.pdf> (дата обращения: 14.05.2018).
6. Tomar S. Nanotechnology: the emerging field for future military applications. IDSA Monograph Series No. 48. 2015.
7. Snakes and ladders – Brazil's COBRA future soldier programme. 2014. <http://www.defence-and-security.com/features/featuresnakes-and-ladders-brazils-cobra-4483929/>.
8. Патент РФ № 2281798 (2006).
9. Патент РФ № 281800 (2006).
10. Патент США № 6403653 (2002).
11. Патент США № 6410603 (2003).
12. Царев Л. Разработки новых средств индивидуальной защиты в интересах Сухопутных войск США // Зарубежное военное обозрение. 2013. № 8. С. 51–54.
13. Борисов А. Развитие средств индивидуальной защиты кожи фильтрующего типа в ведущих зарубежных странах // Зарубежное военное обозрение. 2016. № 9. С. 52–55.
14. Калиничев Б. Совершенствование экипировки военнослужащих в ведущих странах мира // Зарубежное военное обозрение. 2007. № 5. С. 30–36.
15. Tripathi K., Singh V.V., Sathe M. et al. Activated carbon fabric: an adsorbent material for chemical protective clothing Nagesh// Defence Sci. J. 2018. V. 68. № 1. P. 83–90. <https://doi.org/10.14429/dsj.68.11734>
16. Medical aspects of Chemical Warfare / Eds. Tuorinsky S.D., Lenhart M.K. Walter Reed Army Medical Center. Washington. 2008.
17. Tyvek® and Tychem®. Protective Clothing. Technical Handbook. 2005.
18. Патент США № 8266726B2 (2007).
19. Catalog. O'CPU® Chemical Protective Undergarment. <https://www.ouvry.com/en/produit/ocpu-chemical-protective-undergarment/> (дата обращения: 21.06.2019).
20. Army, marine corps, navy, air force; multiservice tactics, techniques, and procedures for nuclear, biological, and chemical (NBC) protection. FM 3-11.4 (FM 3-4). 2003.
21. Future Chemical/Biological Ensemble Ground Soldier System (FCBE-GSS) Technology Demonstration. Natick Soldier Research. Development & Engineering Centre. 2011. <https://ru.scribd.com/document/168831050/Future-Chemical-Biological-Ensemble-Ground-Soldier-System-DTIC> (дата обращения: 21.06.2019).
22. Arnol A. Undurchdringlich & unsichtbar «Schutz vor chemie und biologie visueller Schutz». Blücher Gruppe. Germany. 2010.
23. Сайфутдинова И.Ф. Разработка текстильного материала с мембранным слоем для изготовления защитной одежды. Дис. ... канд. техн. наук. Казань, 2014.
24. Martini S. Clothing and protection in the Norwegian soldier modernisation program Normans. FFI. Principal Scientist. 2004.
25. Boopathi M., Singh B., Vijayaraghavan R. A review on NBC body protective clothing // Open Textile J. 2008. № 1. P. 1–8.
26. Boyé P. NBC Protective Suit Tompadef Model. Air-Permeable NBC Protective Suit/Overall. Shalon Chemical Ind. Ltd <http://www.shalon.co.il/WEB/8888/NSF/Web/1114/shalon%20prospect%20suit-2.pdf> (дата обращения: 21.06.2019).
27. Li H., Yang W. Electrospinning technology in non-woven fabric manufacturing // Non-woven Fabrics / Ed. Han-Yong Jeon. IntechOpen, 2016. <https://doi.org/10.5772/62200>.
28. Huang Z.-M., Zhang Y.-Z., Kotaki M., Ramakrishna S. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites // Composites Sci. Technology. 2003. V. 63. № 15. P. 2223–2253.
29. Mirjalili M., Zohoori S. Review for application of electrospinning and electrospun nanofibers technology in textile industry // J. Nanostructure in Chemistry. 2016. V. 6. № 3. P. 207–213.
30. Graham K., Gogins M. Incorporation of electrospun nanofibers into functional structures // INJ Summer. 2004. P. 21–27.
31. Walker J., Schreuder-Gibson H., Yeomans W. et al. Development of self-detoxifying materials for chemical protective clothing // Proc. Joint Service Scientific Conf on Chemical and Biological Defense Research. Nov 19–21, 2002.
32. Thilagavathi G., Raja A.S.M., Kannaian T. Nanotechnology and protective clothing for defence personnel // Defence Sci. J. 2008. V. 58. № 4. P. 451–459.
33. Štengl V., Štastný M., Janoš P. et al. From the decomposition of chemical warfare agents to the decontamination of cytostatics // Industrial Engineering Chemistry Research. 2018. V. 57. № 6. P. 2114–2122.
34. Senić Ž, Bauk S., Vitorović-Todorović M. et al. Application of TiO₂ nanoparticles for obtaining self-decontaminating smart textiles // Sci. Techn. Rev. 2011. V. 61. № 3-4. P. 63–72.

35. Ravishankar Rai V., Jamuna Bai A. Nanoparticles and their potential application as antimicrobials // *Science against microbial pathogens: communicating current research and technological advances* / Ed. Méndez-Vilas A. FORMATEX. 2011. P. 197–209.
36. Gokarneshan N., Gopalakrishnan P.P., Jeyanthi B. Influence of nanofinishes on the antimicrobial properties of fabrics // *ISRN Nanomaterials*. 2012. Article ID193836. 8 p.
37. Rivero P.J., Urrutia A., Javier Goicoechea J., Aragua F.J. Nanomaterials for functional textiles and fibers // *Nanoscale Res. Lett.* 2015. V. 10. № 1. P. 501. <https://doi.org/10.1186/s11671-015-1195-6>
38. Марченко Л.А., Полуляхова Н.Н., Боковикова Т.Н., Новоселецкая О.В. Синтез неорганических сорбентов на основе гидроксидов и металлов их систем // *Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Технические науки*. 2005. № 1S (129). С. 54–62.
39. Аракелян И.А. Химзащитный материал на основе неуглеродных сорбентов для фильтрующей защитной одежды. Дис. ... канд. техн. наук. 2009. Казань.
40. Сомин В.А., Комарова Л.Ф. Использование природных материалов на основе бентонитовых глин и древесных опилок для очистки воды от соединений металла // *Ползуновский вестник*. 2009. № 3. С. 356–360.
41. Ефременко Е.Н., Завьялова Н.В., Гудков Д.А. и др. Экологически безопасная биodeградация реакционных масс, образующихся при уничтожении фосфорорганических отравляющих веществ // *Журнал российского химического общества им. Д.И. Менделеева*. 2010. Т. LIV, № 4. С. 19–24.
42. Фархутдинов Р.Х., Жилев Г.Г. О некоторых принципах создания СИЗК. Защитные фильтрующие материалы // *Рабочая одежда*. 2006. № 4. С. 35.
43. Патент РФ № 2388511 (2008).
44. Патент РФ № 2445605 (2010).
45. Патент Великобритании № 1476762 (2003).
46. Патент РФ № 2390592 (2008).
47. Патент РФ № 2330134 (2008).
48. Патент РФ № 2399700 (2010).
49. Патент РФ № 2469867 (2012).
50. Патент РФ № 2388608 (2010).
51. Патент РФ № 2469867 (2012).
52. Патент РФ № 2200603 (2003).
53. Фархутдинов Р.Х. Инновационные решения в области разработки СИЗ человека от последствий чрезвычайных ситуаций. 2012. <http://ntcspoisk.ru/innovacionnye-resheniya-v-oblasti-r> (дата обращения: 15.12.2018).
54. Шай Е.П., Комиссаров А.Н., Шай Ю.А. К вопросу изготовления перспективных химзащитных материалов методом печати: влияние компонентов печатной пасты на предельный объем адсорбционного пространства активного угля // *Российский химический журнал*. 2010. Т. 14. № 4. С. 116–119.
56. Lee Y.-R., Kim J., Ahn W.-S. Synthesis of metal-organic frameworks: a mini review // *Korean J. Chem. Eng.* 2013. V. 30. № 9. P. 1667–1680.
57. Soldier systems technology roadmap / Capstone report and action plan/Supporting the future soldier supporting Canadian industry. Government of Canada. <https://www.defenceandsecurity.ca/UserFiles/Uploads/publications/reports/files/document-10.pdf> (дата обращения: 25.12.2018).
58. Bobbitt N.S., Mendonca M.L., Howarth A.J. et al. Metal-organic frameworks for the removal of toxic industrial chemicals and chemical warfare agents // *Chem. Soc. Rev.* 2017. V. 46. P. 3357–3385.
59. Gutov O.V., Bury W., Gomez-Gualdrón D.A. et al. A highly stable zirconium-based metal-organic framework material with high surface area and gas storage capacities // *Chemistry A European J.* 2014. V. 20. P. 12389–12393.
60. Furukawa H., Cordova K.E., O’Keeffe M., Yaghi O.M. The chemistry and applications of metal-organic frameworks // *Science*. 2013. V. 341. № 6149. P. 1230444. <https://doi.org/10.1126/science.1230444>
61. Project final report № 228604 Nanoporous metal-organic frameworks for production (nano MOF). FP7-NMP-2008-LARGE-2 Project's coordinator: Dr. Wulf Grählert, Fraunhofer IWS. (01/06/2009 – 30/05/2013). <https://cordis.europa.eu/docs/results/228604/final1-nanomof-final-report-final.pdf> (дата обращения: 25.12.2018).
62. Патент США № 8647419B2 (2014).
63. Howarth A.J., Liu Y., Li P. et al. Chemical, thermal and mechanical stabilities of metal-organic frameworks // *Nat. Rev. Mater.* 2016. V. 1. P. 15018.
64. De Coste J.B., Peterson G.W. Metal-organic frameworks for air purification of toxic chemicals // *Chem. Rev.* 2014. V. 114. № 11. P. 5695–5727.
65. Planas N., Mondloch J.E., Tussupbayev S. et al. Defining the proton topology of the Zr6-based metal-organic framework NU-1000 // *J. Phys. Lett.* 2014. V. 5. P. 3716–3723.
66. López-Maya E., Montoro C., Rodríguez-Albelo L.M. et al. Textile/metal-organic-framework composites as self-detoxifying filters for chemical-warfare agents // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2015. V. 54. № 23. P. 6790–6794.
67. Moon S.-Y., Liu Y., Hupp J.T., Farha O.K. Instantaneous hydrolysis of nerve-agent simulants with a six-connected zirconium-based metal-organic framework // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2015. V. 54. № 23. P. 6795–6799.
68. Vemuri R.S., Armatas P.D., Bontha J.R. et al. An overview of detection and neutralization of chemical warfare agents using metal organic frameworks // *J. Bioterror Biodef.* 2015. V. 6. № 3. <https://doi.org/10.4172/2157-2526.1000137>
69. Mondloch J.E., Katz M.J., Isley III W.C. et al. Destruction of chemical warfare agents using metal-organic frameworks // *Nature Materials*. 2015. V. 14. P. 12–516.
70. Liang H., Yao A., Jiao X. et al. Fast and sustained degradation of chemical warfare agent simulants using flexible self-supported metal-organic framework filters // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2018. V. 10. № 24. P. 20396–20403.

71. Liu Y., Howarth A.J., Hupp J.T., Farha O.K. Selective photooxidation of a mustard-gas simulant catalysed by a porphyrinic metal-organic framework // *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015. V. 54. № 31. P. 9001–9005. <https://doi.org/10.1002/anie.201503741>
72. Øien-Ødegaard S. Preparation, structure and reactivity of functionalized zirconium metal-organic frameworks. Dissert. Ph.D., Oslo. Norway. 2016. <https://doi.org/10.1055/s-0034-1381039>
73. Gil-San-Millan R., López-Maya E., Hall M. et al. Chemical warfare agents detoxification properties of zirconium metal-organic frameworks by synergistic incorporation of nucleophilic and basic sites // *CS Appl. Mater. Interfaces*. 2017. V. 9. № 28. P. 23967–23973.
74. Патент США 9623404B2 (2017).
75. Stassen I., Bueken B., Reinsch H. et al. Towards metal-organic framework based field effect chemical sensors: UiO-66-NH₂ for nerve agent detection // *Chem. Sci.* 2016. V. 7. № 9. P. 5827–5832. <https://doi.org/10.1039/C6SC00987E>.
76. Silva P., Vilela S.M.F., Tome J.P.C., Paz F.A. A multifunctional metal-organic frameworks: from academia to industrial applications // *Chem. Soc. Rev.* 2015. V. 44. P. 6774–6803.
77. Dias E.M., Petit C. Towards the use of metal-organic frameworks for water reuse. A review of the recent advances in the field of organic pollutants removal and degradation and the next steps in the field // *J. Mater. Chem. A*. 2015. V. 3. № 45. P. 22484–22506.
78. Tomar S. Nanotechnology the emerging field for future military applications. IDSA 2015, Monograph Series № 48.
79. Czerwinska M. Military nanomaterial's applications // *Chemic*. 2014. V. 68. P. 536–543.
80. Ahmeda T., Imdad S., Yaldram K. et al. Emerging nanotechnology-based methods for water purification: a review // *Desalination Water Treatment*. 2013. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.801789>
81. Alongi J., Tata J., Carosio F. et al. A comparative analysis of nanoparticle adsorption as fire-protection approach for fabrics // *Polymers*. 2015. V. 7. № 1. P. 47–68.
82. Bhuiyan M.A.R., Wang L., Shaid A. et al. Advances and applications of chemical protective clothing system // *J. Industrial Textiles*. 2019. V. 49. № 1. P. 97–138. <https://doi.org/10.1177/1528083718779426>
83. Ramaratnam K., Iyer S.K., Kinnan M.K. et al. Ultrahydrophobic textiles using nanoparticles: lotus approach // *J. Engineered Fibers Fabrics*. 2008. V. 3. № 4. <https://doi.org/10.1177/155892500800300402>
84. Qi K., Wang X., Xin J.H. Photocatalytic self-cleaning textiles based on nanocrystalline titanium dioxide // *Textile Research J.* 2011. V. 81. № 1. P. 101–110.
85. Ugur S., Merih Sarıusık M., Aktas H. The fabrication of nanocomposite thin films with TiO₂ nanoparticles by the layer-by-layer deposition method for multifunctional cotton fabrics // *Nanotechnology*. 2010. V. 21. № 32. P. 325603. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/21/32/325603>
86. Chen L. New generation of electrospun textiles for chemical and biological protection and air filtration. Massachusetts Institute of Technology. Massachusetts, 2009.
87. Navale G.R., Late D.J., Shinde S.S. Antimicrobial activity of ZnO nanoparticles against pathogenic bacteria and fungi // *JSM Nanotechnol Nanomed*. 2015. V. 3. P. 1033.
88. Pei Z., Ma X., Ding P. et al. Study of a QCM dimethyl methylphosphonate sensor based on a ZnO-modified nanowire-structured manganese dioxide film // *Sensors (Basel)*. 2010. V. 10. № 9. P. 8275–8290.
89. Jones N., Ray B., Ranjit K.T., Manna A.C. Antibacterial activity of ZnO nanoparticle suspensions on a broad spectrum of microorganisms // *FEMS Microbiol. Lett.* 2008. V. 279. № 1. P. 71–76. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6968.2007.01012.x>
90. Smiechowicz E., Niecraszewicz B., Kulpinski P., Dzitko K. Antibacterial composite cellulose fibers modified with silver nanoparticles and nanosilica // *Cellulose*. 2018. V. 25. P. 3499–3517. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1796-1>
91. Gold K., Slay B., Knachstedt M., Gaharwar A.K. Antimicrobial activity of metal and metal-oxide based nanoparticles // *Adv. Therap.* 2018. V. 1. № 3. P. 1100033. <https://doi.org/10.1002/adtp.201700033>
92. Xie Y., He Y., Irwin P.L., Jin T., Shi X. Antibacterial activity and mechanism of action of zinc oxide nanoparticles against *Campylobacter jejuni* // *Appl. Environ. Microbiol.* 2011. V. 77. № 7. P. 2325–2331. <https://doi.org/10.1128/AEM.02149-10>
93. Патент США 7534453B1 (2009).
94. Щербakov A.Б., Жолобков Н.М., Иванов В.К. и др. Наноматериалы на основе диоксида церия; свойства и перспективы использования в биологии и медицине // *Биотехнология*. 2011. Т. 4. № 1. С. 9–28.
95. Ravikumar S., Gokulakrishnan R. The inhibitory effect of metal oxide nanoparticles against poultry pathogens // *Int. J. Pharm. Sci. Drug Res.* 2012. V. 4. P. 157–159.
96. Gordon W.O. Metal oxide nanoparticles: optical properties and interaction with chemical warfare agent simulants. Dis. Ph.D. Blacksburg, Virginia, USA. 2006.
97. Khanna V.K. Nanoparticle-based sensors // *Defence Sci. J.* 2008. V. 58. № 5. P. 608–616.
98. Teng V., Bakardjieva S., Murafo N., Opluštil F. Zirconium doped titania: destruction of warfare agents and photocatalytic degradation of Orange 2 dye // *Open Process Chem. J.* 2008. V. 1. P. 1–7.
99. Doskocz N., Załęska-Radziwiłł M. Effects of zirconium oxide nanoparticles on bacterial growth // *PhD Interdisciplinary J.* 2015. P. 161–166.
100. Kim S., Ying W.B., Jung H. et al. Zirconium hydroxide-coated nanofiber mats for nerve agent decontamination // *Chem. Asian J.* 2017. V. 12. № 6. P. 698–705. <https://doi.org/10.1002/asia.201601729>.
101. Almjashveva O.V., Garabadzhiu A.V., Kozina Yu.V. et al. Biological effect of zirconium dioxide based nanoparticles // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2017. V. 8. № 3. P. 391–396. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2017-8-3-391-396>

102. Bakardjieva S., Šubrt J., Štengl V. et al. Magnesium oxide nanoparticles as destructive sorbent for toxic agents // *Microscopy Microanalysis*. 2004. V. 10. P. 476–477.
103. Sundrarajan M., Suresh J., Gandhi R.R. A comparative study on antibacterial properties of MgO nanoparticles prepared under different calcination temperature // *Digest J. Nanomaterials Biostructures*. 2012. V. 7. № 3. P. 983–989.
104. Tang Z.-X., Lv B.-F. MgO nanoparticles as antibacterial agent: preparation and activity // *Brazilian J. Chem. Engineering*. 2014. V. 31. № 3. P. 591–601.
105. Behera S.S., Patra J.K., Pramanik K. et al. Characterization and evaluation of antibacterial activities of chemically synthesized iron oxide nanoparticles // *World J. Nano Sci. Engineering*. 2012. V. 2. P. 196–200.
106. Зейналов О.А., Комбарова С.П., Багров Д.В. и др. О влиянии наночастиц оксидов металлов на физиологию живых организмов // *Обзоры по клинической фармакологии и лекарственной терапии*. 2016. Т. 14. № 3. С. 24–33.
107. Yang Y.C., Baker J.A., Ward J.R. Decontamination of chemical warfare agents // *J. Chem. Rev.* 1992. V. 92. P. 1729–1743.
108. Ramaseshan R., Sundarrajan S., Liu Y. et al. Functionalized polymer nanofibre membranes for protection from chemical warfare stimulants // *J. Nanotechnology*. 2006. V. 17. P. 2947–2953.
109. Lee Y., Chadha S., Riecker A. et al. Dynamic nanocomposite self-deactivating fabrics for the individual and collective protection. DTIC OAI Technical Report № ADA481575. Waltham, MA: Foster-Miller Inc., 2006. P. 9.
110. Ефременко Е.Н., Варфоломеев С.Д. Ферменты деструкции фосфорорганических нейротоксинов // *Успехи биол. химии*. 2004. Т. 44. С. 307–340.
111. Ефременко Е.Н., Сергеева В.С. Органофосфатгидролаза – фермент, катализирующий деградацию фосфорсодержащих отравляющих веществ и пестицидов // *Известия АН. Серия химическая*. 2001. Т. 10. С. 1743–1749.
112. Le Jeune K.E., Dravis B.C., Yang F. et al. Fighting nerve agent chemical weapons with enzyme technology // *J. Ann. N.Y. Acad. Science*. 1998. V. 864. P. 153–170.
113. Lyagin I., Efremenko E. Theoretical evaluation of suspected enzymatic hydrolysis of novichok agents // *Catalysis Commun.* 2019. V. 120. P. 91–94. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2018.11.019>
114. Lyagin I.V., Andrianova M.S., Efremenko E.N. Extensive hydrolysis of phosphonates as unexpected behaviour of the known His₆-organophosphorus hydrolase // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2016. V. 100. № 13 P. 5829–5838. <https://doi.org/10.1007/s00253-016-7407-x>
115. Le Jeune K.E., Wild J.R., Russel A.J. Nerve agents degraded by enzymatic foams // *Nature*. 1998. V. 395. № 6697. P. 27–28.
116. Le Jeune K.E., Russell A.J. Biocatalytic nerve agent detoxification in fire fighting foams // *J. Biotechnol. Bioeng.* 1999. V. 62. № 6. P. 659–665.
117. Efremenko E.N., Lyagin I.V., Klyachko N.L. et al. A simple and highly effective catalytic nanozyme scavenger for organophosphorus neurotoxins // *J. Control. Release*. 2017. V. 247. P. 175–181.
118. Kolakowski J.E., De Frank J.J., Harvey S.P. et al. Enzymatic hydrolysis of the chemical warfare agent Vx and its neurotoxic analogues by organophosphorus hydrolase // *J. Biocatal. Biotrans.* 1997. V. 15. P. 297–312.
119. Патент США № 6642037 (2003).
120. Le Jeune K.E., Mesiano A.J., Bover S.B. et al. Dramatically stabilized phosphotriesterase-polymers for nerve agent degradation // *J. Biotechn. Bioengin.* 1997. V. 54. P. 105–114.
121. Efremenko E., Lyagin I., Gudkov D. et al. Immobilized biocatalysts for detoxification of neurotoxic organophosphorus compounds // *J. Biocatal. Biotransfor.* 2007. V. 25. № 2–4. P. 359–364.
122. Caldwell S.R., Raushel F.M. Detoxification of organophosphate pesticides using a nylon based immobilized phosphotriesterase from *Pseudomonas diminuta* // *J. Appl. Biochem. Biotechnol.* 1991. V. 31. P. 59–72.
123. Caldwell S.R., Raushel F.M. Detoxification of organophosphate pesticides using an immobilized phosphotriesterase from *Pseudomonas diminuta* // *J. Biotechnol. Bioengin.* 1991. V. 37. P. 103–109.
124. Gill I., Ballesteros A. Degradation of organophosphorus nerve agents by enzyme-polymer nanocomposites: efficient biocatalytic materials for personal protection and large-scale detoxification // *J. Biotechn. Bioengin.* 2000. V. 70. № 4. P. 400–410.
125. Патент WO 2004/112482 (2004).
126. Патент РФ № 2330717 (2008).
127. McDaniel C.S., McDaniel J., Wales M.E., Wild J.R. Enzyme-based additives for paints and coatings // *Progress in Organic Coatings*. 2006. V. 55. № 2. P. 182–188. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2005.09.013>
128. Efremenko E., Peregudov A., Kildeeva N., et al. New enzymatic immobilized biocatalysts for detoxification of organophosphorus compounds // *Biocatal. Biotransform.* 2005. V. 23. № 2. P. 103–108.
129. Вотчицева Ю.А., Ефременко Е.Н., Алиев Т.К., Варфоломеев С.Д. Свойства гексагистидинсодержащей органофосфатгидролазы // *Биохимия*. 2006. Т. 76. № 2. С. 216–222.
130. Гудков Д.А., Вотчицева Ю.А., Ефременко Е.Н. Гидролиз параоксона, катализируемый органофосфатгидролазой, содержащей полигистидиновую последовательность на С-конце молекулы белка // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*. 2006. Т. 47. № 1. С. 15–20.
131. Lyagin I.V., Efremenko E.N. Biomolecular engineering of biocatalysts hydrolyzing neurotoxic organophosphates // *Biochimie*. 2018. V. 144. P. 115–121. <https://doi.org/10.1016/j.biochi.2017.10.023>
132. Ефременко Е.Н., Лягин И.В., Завьялов В.В. и др. Разрыв С-Р связи в фосфонатах под действием ферментных биокатализаторов // *Теоретическая и прикладная экология*. 2015. № 3. С. 47–54.

133. Ефременко Е.Н., Лягин И.В., Завьялов В.В. и др. Ферменты в технологии уничтожения фосфорорганических веществ // Российский химический журнал. 2007. LI, № 2. С. 24–29.
134. Efremenko E., Votchitseva Y., Plieva F. et al. Purification of His6-organophosphate hydrolase using monolithic supermacroporous polyacrylamide cryogels developed for immobilized metal affinity chromatography // Appl. Microb. Biotech. 2006. V. 70. № 5. P. 558–563.
135. Патент РФ № 2615176 (2017).
136. Ефременко Е.Н., Лягин И.В., Гудков Д.А. и др. Имобилизованные биокатализаторы на основе органофосфатгидролазы в процессах разложения фосфорорганических отравляющих веществ // Теоретическая и прикладная экология. 2011. № 4. С. 26–31.
137. Филимонов И.В., Янковская А.А., Кужелко С.В. и др. Исследования в сфере перспективного использования химико-биологических и медицинских биокаталитических технологий в интересах Вооруженных Сил // Вестник войск РХБ защиты. 2018. Т. 2. № 2. С. 18–50.
138. Антипов В.Б., Завьялова Н.В., Ефременко Е.Н. и др. Перспективы использования нанотехнологий в интересах Вооруженных Сил // Докл. Академии военных наук. АВН Поволжское отделение, Военный институт внутренних войск МВД России. 2016. № 4 (68). С. 82–89.
139. Ефременко Е.Н., Лягин И.В., Сенько О.В. и др. Имобилизованные гетерогенные биокатализаторы для разложения С-Р связи в продуктах уничтожения фосфорорганических отравляющих веществ // Вестник РУДН. Серия. Экология и безопасность жизнедеятельности. 2011. № 1. С. 61–66.
140. Prokop Z., Koudelakova T., Bidmanova S., Damborský J. Enzymes for detection and decontamination of chemical warfare agents // RSC Catalysis Series, Chapter 18, 2018, P. 539–565. <https://doi.org/10.1039/9781788010450-00539>
141. Masson P., Rochu D. Catalytic bioscavengers against toxic esters, an alternative approach for prophylaxis and treatments of poisonings // Acta Naturae. 2009. № 1. P. 68–78.

Об авторах

Федеральное государственное бюджетное учреждение «27 Научный центр» Министерства обороны Российской Федерации, 105005, г. Москва, Бригадирский переулок, д. 13.

Завьялов Василий Владимирович. Научный руководитель диссертации на соискание ученой степени канд. хим. наук С.В. Кужелко. Канд. хим. наук, проф. акад. АВН.

Кужелко Сергей Владимирович. Старший офицер отдела.

Завьялова Наталья Васильевна. Главный научный сотрудник, д-р биол. наук, проф. акад. АВН.

Таранченко Юрий Федорович. Научный сотрудник отдела, канд. хим. наук, снс.

Ковтун Виктор Александрович. Начальник центра, канд. хим. наук, доцент.

Холстов Виктор Иванович. Член дисс. совета на базе 27 НЦ МО РФ, д-р хим. наук, проф., почетный химик РФ, академик РАЕН и АВН, член-кор. РАН.

Сластилова Любовь Михайловна. Младший научный сотрудник отдела.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, 119234, г. Москва, ул. Ленинские Горы, д. 1, стр. 3.

Ефременко Елена Николаевна. Зав. лабораторией, д-р биол. наук, проф.

ОАО «Корпорация «Росхимзащита», 392680, Российская Федерация, г. Тамбов, Моршанское шоссе, д. 19.

Синькелев Александр Петрович. Заместитель директора обособленного структурного подразделения, канд. техн. наук, доцент.

Контактная информация для всех авторов: 27nc_1@mil.ru
Контактное лицо: Завьялова Наталья Васильевна; 27nc_1@mil.ru

Modern Directions of Creating New Protective Materials and Tissues for Means of Individual and Collective Protection against Toxic Chemicals and Pathogenic Microorganisms

V.V. Zavialov¹, S.V. Kujelko¹, N.V. Zavialova¹, V.A. Kovtun¹, V.I. Kholstov¹,
Yu.F. Taranchenko¹, L.M. Slastilova¹, E.N. Efremenko², A.P. Sin'keliov³

¹*Federal State Budgetary Establishment «27 Scientific Centre» of the Ministry of Defence of the Russian Federation. Brigadirskii Lane 13, Moscow 105005, Russian Federation*

²*Faculty of Chemistry, The M.V. Lomonosov Moscow State University, Lenin's Hill, 1/3, Moscow, 119991, Russian Federation*

³*«Roshimzaschita» Corporation, Morshanskoe Avenue 19, Tambov City 392680, Russian Federation*

The purpose of this work is to identify technologies of the production of materials and fabrics that provide protection against toxic chemicals and pathogens for the development of personal and collective protective equipment. These materials and tissues should have specific properties of «self-cleaning» (self-degassing). The article is dedicated to the consideration of the results of the use of new protective materials and fabrics during the creation of modern filtering and sorbing protective equipment of the «soldier of the future». It is shown in the article, that regardless of the method of producing protective materials on the basis of activated carbon or sorbents, they do not possess the «self-cleaning» properties. Their common significant drawback is the possibility of desorption of toxic substances. In addition, there is also a limitation of their protective properties by the sorption capacity of activated carbon (carbon fibers). As a result, the absence of toxic vapors behind the layer of protective material can be guaranteed for a limited period of time. As a rule, this period of time does not exceed 24. In the nearest future the electrospinning technology, used to obtain filtering fabrics, will create a wide range of materials with various properties, including anti-aerosol, degassing, antimicrobial, etc. The metal organic frameworks (MOFs) based on zirconium, NU-1000, UiO-66, seem to be the most attractive among the MOFs for the creation of means of degassing and indication of toxic agents. The analysis of data obtained in the field of creation of filtering and sorbing «self-cleaning» (self-degassing) materials for personal protective equipment showed that these materials can acquire such properties due to their functionalization while using nanosized metal-containing particles with antibacterial properties, as well as enzymes that catalyze hydrolysis of certain highly toxic compounds and their degradation products.

Keywords: biocatalytic technologies, enzymes; protective materials and tissues; protective materials with antibacterial and antitoxic effects; organometallic frame structures; nanotechnologies; personal and collective protective equipment; means of special processing and indication; filtering-sorbing «self-cleaning» («self-degassing») material.

For citation: Zavialov V.V., Kujelko S.V., Zavialova N.V., Kovtun V.A., Kholstov V.I., Taranchenko Yu.F., Slastilova L.M., Efremenko E.N., Sin'keliov A.P. Modern Directions of Creating New Protective Materials and Tissues For Means of Individual and Collective Protection Against Toxic Chemicals and Pathogenic Microorganisms // *Journal of NBC Protection Corps*. 2019. V. 3. № 3. P. 217–254. <https://doi.org/10.358.25/2587-5728-2019-3-3-217-254>

Conflict of interest statement

The authors declare that the research was conducted in the absence of any commercial or financial relationship that could be construed as a potential conflict of interest.

Peer review information

The article has been peer reviewed by two experts in the respective field. Peer reviews are available from the Editorial Board.

References

1. Ellison D. Hank. Handbook of Chemical and Biological Warfare Agents (Second ed.), CRC Press, 2008.
2. Khalil E. A technical overview on protective clothing against chemical hazards // AASCIT J. Chem. 2015. V. 2. P. 67–76. <https://doi.org/10.6084/M9.FIGSHARE.1435935>
3. Duncan S. Functional materials for CB protection against the asymmetric threat. Head/Soldier and Systems Protection Group Chemical and Biological Defence Section DRDC Suffield Defence R&D Canada. 2006. <https://ndiastorage.blob.core.usgovcloudapi.net/ndia/2006/cbip/duncan.pdf>.
4. Future Soldier 2030 Initiative; US Army Natick Soldier Research, Development and Engineering Centre. 2009.
5. Slotter L. Overview of nanotechnology & nanomanufacturing within the Department of defense // American Vacuum Society International Symposium and Exhibition Baltimore, Maryland, USA. 2014. <https://avs.org/AVS/files/d3/d388692a-70b1-472d-bec6-44df3b06126e.pdf>.
6. Tomar S. Nanotechnology: the emerging field for future military applications. IDSA Monograph Series No. 48. 2015.
7. Snakes and ladders – Brazil's COBRA future soldier programme. 2014. <http://www.defence-andsecurity.com/features/features-snakes-and-ladders-brazils-cobra-4483929/>.
8. Patent RF № 2281798 (2006) (in Russian).
9. Patent RF № 281800 (2006) (in Russian).
10. US Patent № 6403653 (2002).
11. US Patent № 6410603 (2003).
12. Tsarev L. The development of new personal protective equipment for the US Land Forces // Foreign Military Review. 2013. № 8. P. 51–54 (in Russian).
13. Borisov A. The development of personal protective equipment of skin in the leading world countries // Foreign Military Review. 2016. № 9. P. 52–55 (in Russian).
14. Kalinichev B. The improvement of military equipment in the leading world countries // Foreign Military Review. 2007. № 5. P. 30–36 (in Russian).
15. Tripathi K., Singh V.V., Sathe M. et al. Activated carbon fabric: an adsorbent material for chemical protective clothing Nagesh // Defence Sci. J. 2018. V. 68. № 1. P. 83–90. <https://doi.org/10.14429/dsj.68.11734>
16. Medical aspects of Chemical Warfare / Eds. Tuorinsky S.D., Lenhart M.K. Walter Reed Army Medical Center. Washington. 2008.
17. Tyvek® and Tychem®. Protective Clothing. Technical Handbook. 2005.
18. US Patent № 8266726B2 (2007).
19. Catalog. O'CPU® Chemical Protective Undergarment. <https://www.ouvry.com/en/produit/ocpu-chemical-protective-undergarment/>.
20. Army, marine corps, navy, air force; multiservice tactics, techniques, and procedures for nuclear, biological, and chemical (NBC) protection. FM 3-11.4 (FM 3-4). 2003.
21. Future Chemical/Biological Ensemble Ground Soldier System (FCBE-GSS) Technology Demonstration. Natick Soldier Research, Development & Engineering Centre. 2011. <https://ru.scribd.com/document/168831050/Future-Chemical-Biological-Ensemble-Ground-Soldier-System-DTIC>.
22. Arnol A. Undurchdringlich & unsichtbar «Schutz vor chemie und biologie visueller Schutz». Blücher Gruppe. Germany. 2010.
23. Saifutdinova I.F. The development of textile material with membrane layout for protective clothing... Cand. Diss. Techn. Sciences. Kazan, 2014 (in Russian).
24. Martini S. Clothing and protection in the Norwegian soldier modernisation program Normans. FFI. Principal Scientist. 2004.
25. Boopathi M., Singh B., Vijayaraghavan R. A review on NBC body protective clothing // Open Textile J. 2008. № 1. P. 1–8.
26. Boyé P. NBC Protective Suit Tompadef Model. Air-Permeable NBC Protective Suit/Overall. Shalon Chemical Ind. Ltd <http://www.shalon.co.il/WEB/8888/NSF/Web/1114/shalon%20prospect%20suit-2.pdf>.
27. Li H., Yang W. Electrospinning technology in non-woven fabric manufacturing // Non-woven Fabrics / Ed. Han-Yong Jeon. IntechOpen, 2016. <https://doi.org/10.5772/62200>.
28. Huang Z.-M., Zhang Y.-Z., Kotaki M., Ramakrishna S. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites // Composites Sci. Technology. 2003. V. 63. № 15. P. 2223–2253.
29. Mirjalili M., Zohoori S. Review for application of electrospinning and electrospun nanofibers technology in textile industry // J. Nanostructure in Chemistry. 2016. V. 6. № 3. P. 207–213.
30. Graham K., Gogins M. Incorporation of electrospun nanofibers into functional structures // INJ Summer. 2004. P. 21–27.
31. Walker J., Schreuder-Gibson H., Yeomans W. et al. Development of self-detoxifying materials for chemical protective clothing // Proc. Joint Service Scientific Conf on Chemical and Biological Defense Research. Nov 19–21, 2002.
32. Thilagavathi G., Raja A.S.M., Kannaian T. Nanotechnology and protective clothing for defence personnel // Defence Sci. J. 2008. V. 58. № 4. P. 451–459.
33. Štengl V., Štátný M., Janoš P. et al. From the decomposition of chemical warfare agents to the decontamination of cytostatics // Industrial Engineering Chemistry Research. 2018. V. 57. № 6. P. 2114–2122.
34. Senić Ž., Bauk S., Vitorović-Todorović M. et al. Application of TiO₂ nanoparticles for obtaining selfdecontaminating smart textiles // Sci. Techn. Rev. 2011. V. 61. № 3–4. P. 63–72.
35. Ravishankar Rai V., Jamuna Bai A. Nanoparticles and their potential application as antimicrobials // Science against microbial pathogens: communicating current research and technological advances / Ed. Méndez-Vilas A. FORMATEX. 2011. P. 197–209.
36. Gokarneshan N., Gopalakrishnan P.P., Jeyanthi B. Influence of nanofinishes on the antimicrobial properties of fabrics // ISRN Nanomaterials. 2012. Article ID193836. 8 p.
37. Rivero P.J., Urrutia A., Javier Goicoechea J., Aragua F.J. Nanomaterial's for functional textiles and fibers

// Nanoscale Res. Lett. 2015. V. 10. № 1. P. 501. <https://doi.org/10.1186/s11671-015-1195-6>

38. Marchenko L.A., Polulyakhova N.N., Bokovikova T.N., Novoseletskaia O.V. Synthesis of inorganic sorbents on the basis of hydroxides and metals of their systems // Proceedings of higher educational institutions. North Caucasus region. Technical Sciences Series. 2005. № 1S (129). P. 54–62 (in Russian).

39. Arakelyan I.A. Chemical protective material on the basis of not carbon sorbents for the filtering protective clothes. Cand.Diss. Techn. Sciences. Kazan, 2009 (in Russian).

40. Somin V.A., Komarova L.F. Use of natural materials on the basis of bentonite clays and wood sawdust for the purification of water from metal compounds // Polzunov Bulletin. 2009. № 3. P. 356–360 (in Russian).

41. Ecologically safe biodegradation of the reactionary masses, formed during the destruction of organophosphorus toxic agents // Journal of D.I. Mendeleev Russian Chemistry Society. 2010. T. LIV, № 4. P. 19–24 (in Russian).

42. Farkhutdinov R.Kh., Zhilyaev G.G. Several principles of the elaboration of personal protective equipment of skin. The protective filtering materials // Working clothes. 2006. № 4. P. 35 (in Russian).

43. Patent RF № 2388511 (2008) (in Russian).

44. Patent RF № 2445605 (2010) (in Russian).

45. Great Britain Patent № 1476762 (2003).

46. Patent RF № 2390592 (2008) (in Russian).

47. Patent RF № 2330134 (2008) (in Russian).

48. Patent RF № 2399700 (2010) (in Russian).

49. Patent RF № 2469867 (2012) (in Russian).

50. Patent RF № 2388608 (2010) (in Russian).

51. Patent RF № 2469867 (2012) (in Russian).

52. Patent RF № 2200603 (2003) (in Russian).

53. Farkhutdinov R.Kh. Innovative solutions in the field of PPE development. 2012. <http://ntcpoisk.ru/innovacionnye-resheniya-v-oblasti-r>.

54. Shay E.P., Komissarov A.N., Shay Yu.A. Production of perspective chemical protective materials by a press method: influence of components of printing paste on the extreme volume of the adsorptive space of active coal // Russian chemical magazine. 2010. V. 14. № 4. P. 116–119 (in Russian).

56. Lee Y.-R., Kim J., Ahn W.-S. Synthesis of metalorganic frameworks: a mini review // Korean J. Chem. Eng. 2013. V. 30. № 9. P. 1667–1680. 57. Soldier systems technology roadmap / Capstone report and action plan/Supporting the future soldier supporting Canadian industry. Government of Canada. <https://www.defenceandsecurity.ca/UserFiles/Uploads/publications/reports/files/document-10.pdf>.

58. Bobbitt N.S., Mendonca M.L., Howarth A.J. et al. Metal–organic frameworks for the removal of toxic industrial chemicals and chemical warfare agents // Chem. Soc. Rev. 2017. V. 46. P. 3357–3385.

59. Gutov O.V., Bury W., Gomez-Gualdrón D.A. et al. A highly stable zirconium-based metal-organic framework material with high surface area and gas storage capacities // Chemistry A European J. 2014. V. 20. P. 12389–12393.

60. Furukawa H., Cordova K.E., O’Keeffe M., Yaghi

O.M. The chemistry and applications of metalorganic frameworks // Science. 2013. V. 341. № 6149. P. 1230444. <https://doi.org/10.1126/science.1230444>

61. Project final report № 228604 Nanoporous metalorganic frameworks for production (nano MOF). FP7-NMP-2008-LARGE-2 Project's coordinator: Dr. Wulf Grähler, Fraunhofer IWS. (01/06/2009 – 30/05/2013). <https://cordis.europa.eu/docs/results/228604/final1-nanomof-final-reportfinal.pdf>.

62. US Patent № 8647419B2 (2014).

63. Howarth A.J., Liu Y., Li P. et al. Chemical, thermal and mechanical stabilities of metal–organic frameworks // Nat. Rev. Mater. 2016. V. 1. P. 15018.

64. De Coste J.B., Peterson G.W. Metal-organic frameworks for air purification of toxic chemicals // Chem. Rev. 2014. V. 114. № 11. P. 5695–5727.

65. Planas N., Mondloch J.E., Tussupbayev S. et al. Defining the proton topology of the Zr6-based metal–organic framework NU-1000 // J. Phys. Lett. 2014. V. 5. P. 3716–3723.

66. López-Maya E., Montoro C., Rodríguez-Albelo L.M. et al. Textile/metal-organic-framework composites as self-detoxifying filters for chemical-warfare agents // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2015. V. 54. № 23. P. 6790–6794.

67. Moon S.-Y., Liu Y., Hupp J.T., Farha O.K. Instantaneous hydrolysis of nerve-agent simulants with a six-connected zirconium-based metal–organic framework // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2015. V. 54. № 23. P. 6795–6799.

68. Vemuri R.S., Armatis P.D., Bontha J.R. et al. An overview of detection and neutralization of chemical warfare agents using metal organic frameworks // J. Bioterror Biodef. 2015. V. 6. № 3. <https://doi.org/10.4172/2157-2526.1000137>

69. Mondloch J.E., Katz M.J., Isley III W.C. et al. Destruction of chemical warfare agents using metal–organic frameworks // Nature Materials. 2015. V. 14. P. 12–516.

70. Liang H., Yao A., Jiao X. et al. Fast and sustained degradation of chemical warfare agent simulants using flexible self-supported metal-organic framework filters // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2018. V. 10. № 24. P. 20396–20403.

71. Liu Y., Howarth A.J., Hupp J.T., Farha O.K. Selective photooxidation of a mustard-gas simulant catalysed by a porphyrinic metal–organic framework // Angew. Chem. Int. Ed., 2015. V. 54. № 31. P. 9001–9005. <https://doi.org/10.1002/anie.201503741>

72. Øien-Ødegaard S. Preparation, structure and reactivity of functionalized zirconium metal-organic frameworks. Dissert. Ph.D., Oslo, Norway. 2016. <https://doi.org/10.1055/s-0034-1381039>

73. Gil-San-Millan R., López-Maya E., Hall M. et al. Chemical warfare agents detoxification properties of zirconium metal–organic frameworks by synergistic incorporation of nucleophilic and basic sites // CS Appl. Mater. Interfaces. 2017. V. 9. № 28. P. 23967–23973.

74. US Patent 9623404B2 (2017).

75. Stassen I., Bueken B., Reinsch H. et al. Towards metal–organic framework based field effect chemical sensors: UiO-66-NH2 for nerve agent detection // Chem. Sci. 2016. V. 7. № 9. P. 5827–5832. <https://doi.org/10.1039/C6SC00987E>.

76. Silva P., Vilela S.M.F., Tome J.P.C., Paz F.A. A multifunctional metal–organic frameworks: from academia

to industrial applications // *Chem. Soc. Rev.* 2015. V. 44. P. 6774–6803.

77. Dias E.M., Petit C. Towards the use of metalorganic frameworks for water reuse. A review of the recent advances in the field of organic pollutants removal and degradation and the next steps in the field // *J. Mater. Chem. A*. 2015. V. 3. № 45. P. 22484–22506.

78. Tomar S. Nanotechnology the emerging field for future military applications. IDSA 2015, Monograph Series № 48.

79. Czerwinska M. Military nanomaterial's applications // *Chemic*. 2014. V. 68. P. 536–543.

80. Ahmeda T., Imdad S., Yaldram K. et al. Emerging nanotechnology-based methods for water purification: a review // *Desalination Water Treatment*. 2013. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.801789>

81. Alongi J., Tata J., Carosio F. et al. A comparative analysis of nanoparticle adsorption as fire-protection approach for fabrics // *Polymers*. 2015. V. 7. № 1. P. 47–68.

82. Bhuiyan M.A.R., Wang L., Shaïd A. et al. Advances and applications of chemical protective clothing system // *J. Industrial Textiles*. 2019. V. 49. № 1. P. 97–138. <https://doi.org/10.1177/1528083718779426>

83. Ramaratnam K., Iyer S.K., Kinnan M.K. et al. Ultrahydrophobic textiles using nanoparticles: lotus approach // *J. Engineered Fibers Fabrics*. 2008. V. 3. № 4. <https://doi.org/10.1177/155892500800300402>

84. Qi K., Wang X., Xin J.H. Photocatalytic selfcleaning textiles based on nanocrystalline titanium dioxide // *Textile Research J*. 2011. V. 81. № 1. P. 101–110.

85. Ugur S., Merih Sarusik M., Aktas H. The fabrication of nanocomposite thin films with TiO₂ nanoparticles by the layer-by-layer deposition method for multifunctional cotton fabrics // *Nanotechnology*. 2010. V. 21. № 32. P. 325603. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/21/32/325603>

86. Chen L. New generation of electrospun textiles for chemical and biological protection and air filtration. Massachusetts Institute of Technology. Massachusetts, 2009.

87. Navale G.R., Late D.J., Shinde S.S. Antimicrobial activity of ZnO nanoparticles against pathogenic bacteria and fungi // *JSM Nanotechnol Nanomed*. 2015. V. 3. P. 1033.

88. Pei Z., Ma X., Ding P. et al. Study of a QCM dimethyl methylphosphonate sensor based on a ZnO modified nanowire-structured manganese dioxide film // *Sensors (Basel)*. 2010. V. 10. № 9. P. 8275–8290.

89. Jones N., Ray B., Ranjit K.T., Manna A.C. Antibacterial activity of ZnO nanoparticle suspensions on a broad spectrum of microorganisms // *FEMS Microbial. Lett*. 2008. V. 279. № 1. P. 71–76. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6968.2007.01012.x>

90. Smiechowicz E., Niecraszewicz B., Kulpinski P., Dzitko K. Antibacterial composite cellulose fibers modified with silver nanoparticles and nanosilica // *Cellulose*. 2018. V. 25. P. 3499–3517. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1796-1>

91. Gold K., Slay B., Knachstedt M., Gaharwar A.K. Antimicrobial activity of metal and metal-oxide based nanoparticles // *Adv. Therap*. 2018. V. 1. № 3. P. 1100033. <https://doi.org/10.1002/adtp.201700033>

92. Xie Y., He Y., Irwin P.L., Jin T., Shi X. Antibacterial

activity and mechanism of action of zinc oxide nanoparticles against *Campylobacter jejuni* // *Appl. Environ. Microbiol*. 2011. V. 77. № 7. P. 2325–2331. <https://doi.org/10.1128/AEM.02149-10>

93. US Patent 7534453B1 (2009).

94. Scherbakov A.B., Zholobak N.M., Ivanov V.K. et al. Nanomaterials on the basis of cerium dioxide; properties and the prospects of use in biology and medicine // *Biotechnology*. 2011. V. 4. № 1. P. 9–28 (in Russian).

95. Ravikumar S., Gokulakrishnan R. The inhibitory effect of metal oxide nanoparticles against poultry pathogens // *Int. J. Pharm. Sci. Drug Res*. 2012. V. 4. P. 157–159.

96. Gordon W.O. Metal oxide nanoparticles: optical properties and interaction with chemical warfare agent simulants. Dis. Ph.D. Blacksburg, Virginia, USA. 2006.

97. Khanna V.K. Nanoparticle-based sensors // *Defence Sci. J*. 2008. V. 58. № 5. P. 608–616.

98. Tengl V., Bakardjieva S., Murafa N., Opluštil F. Zirconium doped titania: destruction of warfare agents and photocatalytic degradation of Orange 2 dye // *Open Process Chem. J*. 2008. V. 1. P. 1–7.

99. Doskocz N., Załęska-Radziwiłł M. Effects of zirconium oxide nanoparticles on bacterial growth // *PhD Interdisciplinary J*. 2015. P. 161–166.

100. Kim S., Ying W.B., Jung H. et al. Zirconium hydroxide-coated nanofiber mats for nerve agent decontamination // *Chem. Asian J*. 2017. V. 12. № 6. P. 698–705. <https://doi.org/10.1002/asia.201601729>

101. Almjasheva O.V., Garabadzhiu A.V., Kozina Yu.V. et al. Biological effect of zirconium dioxide based nanoparticles // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2017. V. 8. № 3. P. 391–396. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2017-8-3-391-396>

102. Bakardjieva S., Šubrt J., Štengl V. et al. Magnesium oxide nanoparticles as destructive sorbent for toxic agents // *Microscopy Microanalysis*. 2004. V. 10. P. 476–477.

103. Sundrarajan M., Suresh J., Gandhi R.R. A comparative study on antibacterial properties of MgO nanoparticles prepared under different calcination temperature // *Digest J. Nanomaterials Biostructures*. 2012. V. 7. № 3. P. 983–989.

104. Tang Z.-X., Lv B.-F. MgO nanoparticles as antibacterial agent: preparation and activity // *Brazilian J. Chem. Engineering*. 2014. V. 31. № 3. P. 591–601.

105. Behera S.S., Patra J.K., Pramanik K. et al. Characterization and evaluation of antibacterial activities of chemically synthesized iron oxide nanoparticles // *World J. Nano Sci. Engineering*. 2012. V. 2. P. 196–200.

106. Zeynalov O.A., Kombarova S.P., Bagrov D.V. et al. On the influence of metal oxides nanoparticles on physiology of live organisms // *Reviews on a clinical pharmacology and medicinal therapy*. 2016. V. 14. № 3. P. 24–33 (in Russian).

107. Yang Y.C., Baker J.A., Ward J.R. Decontamination of chemical warfare agents // *J. Chem. Rev*. 1992. V. 92. P. 1729–1743.

108. Ramaseshan R., Sundarrajan S., Liu Y. et al. Functionalized polymer nanofibre membranes for protection from chemical warfare stimulants // *J. Nanotechnology*. 2006. V. 17. P. 2947–2953.

109. Lee Y., Chadha S., Riecker A. et al. Dynamic nanocomposite self-deactivating fabrics for the individual and collective protection. DTIC OAI Technical Report № ADA481575. Waltham, MA: Foster-Miller Inc., 2006. P. 9.
110. Efremenko E.N., Varfolomeyev S.D. Enzymes of destruction of organophosphorous neurotoxins // *The Success of Biological Chemistry*. 2004. V. 44. P. 307–340 (in Russian).
111. Efremenko E.N., Sergeeva V.S. Organophosphorus hydrolase – the enzyme catalyzing degradation of phosphorus-containing toxic agents and pesticides // *Proceedings of the Academy of Sciences. Chemistry Series*. 2001. V. 10. P. 1743–1749 (in Russian).
112. Le Jeune K.E., Dravis B.C., Yang F. et al. Fighting nerve agent chemical weapons with enzyme technology // *J. Annals. N.Y Acad. Science*. 1998. V. 864. P. 153–170.
113. Lyagin I., Efremenko E. Theoretical evaluation of suspected enzymatic hydrolysis of novichok agents // *Catalysis Commun.* 2019. V. 120. P. 91–94. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2018.11.019>
114. Lyagin I.V., Andrianova M.S., Efremenko E.N. Extensive hydrolysis of phosphonates as unexpected behaviour of the known His₆-organophosphorus hydrolase // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2016. V. 100. № 13. P. 5829–5838. <https://doi.org/10.1007/s00253-016-7407-x>
115. Le Jeune K.E., Wild J.R., Russel A.J. Nerve agents degraded by enzymatic foams // *Nature*. 1998. V. 395. № 6697. P. 27–28.
116. Le Jeune K.E., Russell A.J. Biocatalytic nerve agent detoxification in fire fighting foams // *J. Biotechnol. Bioeng.* 1999. V. 62. № 6. P. 659–665.
117. Efremenko E.N., Lyagin I.V., Klyachko N.L. et al. A simple and highly effective catalytic nanozyme scavenger for organophosphorus neurotoxins // *J. Control. Release*. 2017. V. 247. P. 175–181.
118. Kolakowski J.E., De Frank J.J., Harvey S.P. et al. Enzymatic hydrolysis of the chemical warfare agent Vx and its neurotoxic analogues by organophosphorous hydrolase // *J. Biocatal. Biotrans.* 1997. V. 15. P. 297–312.
119. US Patent № 6642037 (2003).
120. Le Jeune K.E., Mesiano A.J., Bover S.B. et al. Dramatically stabilized phosphotriesterase- polymers for nerve agent degradation // *J. Biotechn. Bioengin.* 1997. V. 54. P. 105–114.
121. Efremenko E., Lyagin I., Gudkov D. et al. Immobilized biocatalysts for detoxification of neurotoxic organophosphorous compounds // *J. Biocatal. Biotransfor.* 2007. V. 25. № 2–4. P. 359–364.
122. Caldwell S.R., Raushel F.M. Detoxification of organophosphate pesticides using a nylon based immobilized phosphotriesterase from *Pseudomonas diminuta* // *J. Appl. Biochem. Biotechnol.* 1991. V. 31. P. 59–72.
123. Caldwell S.R., Raushel F.M. Detoxification of organophosphate pesticides using an immobilized phosphotriesterase from *Pseudomonas diminuta* // *J. Biotechnol. Bioengin.* 1991. V. 37. P. 103–109.
124. Gill I., Ballesteros A. Degradation of organophosphorous nerve agents by enzyme-polymer nanocomposites: efficient biocatalytic materials for personal protection and large-scale detoxification // *J. Biotechn.* Bioengin., 2000. V. 70. № 4. P. 400–410.
125. Patent WO 2004/112482 (2004).
126. Patent RF № 2330717 (2008) (in Russian).
127. McDaniel C.S., McDaniel J., Wales M.E., Wild J.R. Enzyme-based additives for paints and coatings // *Progress in Organic Coatings*. 2006. V. 55. № 2. P. 182–188. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2005.09.013>
128. Efremenko E., Peregudov A., Kildeeva N., et al. New enzymatic immobilized biocatalysts for detoxification of organophosphorus compounds // *Biocatal. Biotransform.* 2005. V. 23. № 2. P. 103–108.
129. Votchintseva Yu. A. Efremenko E.N., Aliyev T.K., Varfolomeyev S.D. His₆-organophosphate hydrolase properties // *Biochemistry*. 2006. V. 76. № 2. P. 216–222 (in Russian).
130. Gudkov D.A., Votchitseva Yu.A. Efremenko E.N. The hydrolysis of a paraoxon catalyzed by the His₆-organophosphorus hydrolase // *Bulletin of the Moscow State University. Ser. 2. Chemistry*. 2006. V. 47. № 1. P. 15–20 (in Russian).
131. Lyagin I.V., Efremenko E.N. Biomolecular engineering of biocatalysts hydrolyzing neurotoxic organophosphates // *Biochimie*. 2018. V. 144. P. 115–121. <https://doi.org/10.1016/j.biochi.2017.10.023>
132. Efremenko E.N., Lyagin I.V. et al. Rupture of S-R in phosphonates under the influence of enzymatic biocatalysts // *Theoretical and applied ecology*. 2015. № 3. P. 47–54 (in Russian).
133. Efremenko E.N., Lyagin I.V., Zavyalov V.V. et al. The enzymes in the technology of destruction of organophosphorus substances // *Russian chemical magazine*. 2007. LI, № 2. P. 24–29 (in Russian).
134. Efremenko E., Votchitseva Y., Plieva F. et al. Purification of His₆-organophosphate hydrolase using monolithic supermacroporous polyacrylamide cryogels developed for immobilized metal affinity chromatography // *Appl. Microb. Biotech.* 2006. V. 70. № 5. P. 558–563.
135. Patent RF № 2615176 (2017) (in Russian).
136. Efremenko E.N., Lyagin I.V. Gudkov D.A. et al. The immobilized biocatalysts on the basis of His₆-organophosphate hydrolase in the processes of decomposition of organophosphorus toxic agents // *Theoretical and Applied Ecology*. 2011. № 4. V. 26–31 (in Russian).
137. Filimonov I.V., Yankovskaya A.A., Kuzhelko S.V. et al. Researches in the sphere of perspective use of chemical and biological and medical biocatalytic technologies for the benefit of Armed Forces // *Journal of NBC protection Corps*. 2018. V. 2. № 2. P. 18–50 (in Russian).
138. Antipov V.B., Zavyalova N.V., Efremenko E.N. et al. The prospects of use of nanotechnologies for the benefit of Armed Forces // *The Report of the Academy of Military Sciences. Academy of Military Sciences, Volga Branch. Military institute of internal troops of the Ministry of Internal Affairs of Russia*. 2016. № 4 (68). P. 82–89 (in Russian).
139. Efremenko E.N., Lyagin I.V., Senko O.V. et al. The immobilized heterogeneous biocatalysts for decomposition of S-R connection in degradation products of organophosphorus toxic agents // *Bulletin of the Peoples' Friendship University of Russia. Series Ecology*. 2011. № 1.

P. 61–66 (in Russian).

140. Prokop Z., Koudelakova T., Bidmanova S., Damborský J. Enzymes for detection and decontamination of chemical warfare agents // RSC Catalysis Series, Chapter 18, 2018, P. 539–565. <https://doi.org/10.1039/9781788010450-00539>

org/10.1039/9781788010450-00539

141. Masson P., Rochu D. Catalytic bioscavengers against toxic esters, an alternative approach for prophylaxis and treatments of poisonings // Acta Naturae. 2009. № 1. P. 68–78.

Authors

Federal State Budgetary Establishment «27 Scientific Centre» of the Ministry of Defence of the Russian Federation. Brigadirskii Lane 13, Moscow 105005, Russian Federation

Vasily Vladimirovich Zavyalov. Candidate of Chemical Sciences.

Natalya Vasilyevna Zavyalova. Leading Researcher. Doctor of Biological Sciences, Professor, Academician of the Academy of Military Sciences.

Sergey Vladimirovich Kuzhelko. Senior Officer of the Department. Zavyalov V.V. . Candidate of Chemical Sciences.

Viktor Aleksandrovich Kovtun. Head of the Centre. Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor.

Viktor Ivanovich Kholstov. Member of Dissertation Council of the 27 Scientific Centre of the Ministry of Defence of the Russian Federation. Doctor of Chemical Sciences, Professor.

Lubov Mikhaylovna Slastilova. Junior Researcher.

Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry. Leninskie Gory 1-3, Moscow 119234, Russian Federation.

Elena Nikolaevna Efremenko. Head of Laboratory of Ecobiocatalysts of Chemical Enzymology Department, Doctor of Biological Sciences, Professor.

«Roshimzaschita» Corportion, Morshanskoe Avenue 19, Tambov City 392680, Russian Federation.

Alexandr Petrovich Sin'keliov. Deputy Head of the Separate Department. Candidate of Technical Sciences, Associate Professor.

Contact information for all authors: : 27nc_1@mil.ru

Contact person: Natalya Vasilyevna Zavyalova; 27nc_1@mil.ru

Химическое оружие в ирано-иракской войне 1980–1988 годов.

3. Медицинские последствия химической войны

М.В. Супотницкий, Н.И. Шило, В.А. Ковтун

Федеральное государственное бюджетное учреждение
«27 Научный центр» Министерства обороны Российской Федерации,
105005, Российская Федерация, г. Москва, Бригадирский переулок, д. 13

Поступила 11.04.2019 г. Принята к публикации 17.08.2019 г.

В третьей работе цикла статей об ирано-иракской войне 1980–1988 гг. рассмотрены медицинские последствия применения химического оружия. При ее подготовке использовались официальные документы и материалы ООН, рассекреченные документы ЦРУ, а также другие открытые западные и иранские источники. Показано, что химическая война против Исламской Республики Иран велась в условиях значительно возросшей мощи химического оружия, когда иракская армия имела возможность с помощью авиации осуществлять многократные массированные химические удары на оперативную глубину и использовать реактивные системы залпового огня для массированного применения отравляющих веществ (ОВ) в тактической зоне. На отдельных участках фронта летальность от сернистого иприта достигала 30 %, что было невозможно в Первую Мировую войну. Неготовность иранской армии к химической войне привела к серьезным безвозвратным потерям среди иранских военнослужащих во время войны (25 тыс. человек) и к тяжелым отдаленным последствиям для здоровья выживших (не менее 100 тыс. человек). Как и в Первую Мировую войну, в этой войне сернистый иприт оказался «королем газов», сделав калеками десятки тысяч человек. Иранскими учеными было установлено, что после излечения острых поражений в госпиталях, патологический процесс, вызванный действием ОВ, не прекращается, а входит в фазу отложенных последствий, проявляющихся с возрастом пациента. Со стороны органов дыхания – это обструктивные процессы в легких («ипритное легкое»), имеющие необратимый характер. На 2014 г. около 45 тыс. иранцев страдали поздними респираторными осложнениями, вызванными сернистым ипритом. Со стороны кожи – это экзематозный дерматит, витилиго, псориаз и дискоидная красная волчанка. Со стороны глаз – отсроченный язвенный кератит и различные поражения в неврологических тканях глаза и сосудистой системы глазного дна. Со стороны сердечно-сосудистой системы – «легочное сердце» и эктазия коронарных артерий. Со стороны репродуктивных органов мужчин – кроме прямого калечащего действия, эректильная дисфункция и бесплодие, вызванные патологическим влиянием сернистого иприта на ось «гипоталамус-гипофиз-семенники», нарушающие секрецию репродуктивных гормонов и сперматогенез. Рассмотрены и другие патологии. В статью включено большое количество фотографий, схем и изображений, ранее не публиковавшихся в отечественной медицинской литературе.

Ключевые слова: ветераны; зарин; ипритное легкое; ирано-иракская война; отложенные осложнения; посттравматическое стрессовое расстройство; сернистый иприт; табун; токсический эффект; химическое оружие; циклозарин.

Библиографическое описание: Супотницкий М.В., Шило Н.И., Ковтун В.А. Применение химического оружия в ирано-иракской войне 1980–1988 годов. 3. Медицинские последствия химической войны // Вестник войск РХБ защиты. 2019. Т. 3. № 3. С. 255–289. <https://doi.org/10.358.25/2587-5728-2019-3-3-255-289>

Ирано-иракская война 1980–1988 гг. показывает возможность ведения войны с применением химического оружия между равными в

военном отношении державами, имеющими на вооружении современные системы оружия. К началу войны химического оружия у Ирана

и Ирака не было. В течение года война между странами зашла в позиционный тупик. Выход из него был найден по аналогии с преодолением такого же тупика в годы Первой Мировой войны – через применение химического оружия. В этом есть некая закономерность, которая может воспроизвестись в будущем. К концу войны (август 1988 г.) обе стороны использовали химическое оружие, не оглядываясь на Женевский протокол 1925 г., а исходя только из военной целесообразности и наличия его запасов [1, 2]. В ходе войны применялись отравляющие вещества (ОВ), появившиеся на поле боя в Первую Мировую войну (сернистый иприт, фосген), а также ОВ второго поколения: нервно-паралитические фосфорорганические ОВ (ФОВ) – табун, зарин, циклозарин. В ближайшей перспективе могло ожидать и применение ОВ третьего поколения – VX [3–6]. Медицинские последствия химической составляющей ирано-иракской войны стали объектом пристального изучения западных и иранских исследователей еще в ходе войны [7]. Они изучаются и в настоящее время¹ [3, 6, 8–10]. Однако в российской научной литературе мы не нашли каких-либо работ по данной проблеме, хотя вовлеченность России в события на Ближнем Востоке, где применение химического оружия с 2013 г. влечет за собой новые жертвы [11, 12], делает ее весьма актуальной для исследования.

Цель работы – рассмотреть медицинские последствия применения химического оружия во время ирано-иракской войны 1980–1988 гг.

Статья представляет собой третью часть исследования, посвященного применению химического оружия в ирано-иракской войне 1980–1988 гг.² При ее подготовке использовались официальные документы и материалы ООН, рассекреченные документы ЦРУ, а также другие открытые западные и иранские источники.

Общие потери Ирана от применения химического оружия. Иран и Ирак во время войны имели разный неформальный международный правовой статус. Начавший войну Ирак относился «международным сообществом» к числу «рукопожатных» государств. Ему, не таясь, помогали в военной, гуманитарной и дипломатической сферах, а также тайно – в химической области. Иран же рассматривался как «государство-изгой», в отношении которого возможны любые преступления, в том числе и с применением химического оружия. Поэтому Ираку удалось быстро наладить промышленное производство ОВ и химических боеприпасов, и вести химическую войну против Ирана без каких-либо последствий для правящего режима на протяжении 1983–1988 гг.³ Этим в первую очередь объясняются высокие потери Ирана от химического оружия. Кроме того, после Первой

¹ Иранские ученые полностью используют возможность изучать долгосрочные последствия применения химического оружия и публикуют результаты своих исследований в иранских и англоязычных научных журналах, обогащая мировую науку новыми знаниями. Напряженные отношения Ирана с США не мешают американским ученым принимать участие в этих исследованиях. Исследования ведутся в основном в отношении ветеранов войны, пораженных сернистым ипритом. Исследования отдаленных последствий примененных иракцами ФОВ (табун, зарин/циклозарин) не получили среди иранских ученых широкого распространения по причине невозможности получения достоверных результатов. Иракская армия применяла ФОВ реже, чем сернистый иприт, но всегда в сочетании с ним. Определить, подвергался тот или иной пациент воздействию только табуна или зарина, или еще и воздействию сернистого иприта, невозможно (StoneJan R. Seeking answers for Iran's chemical weapons victims – before time runs out. <https://www.sciencemag.org/news/2018/01/seeking-answers-iran-s-chemical-weapons-victims-time-runs-out>; дата обращения: 10.08.2019).

² В первой работе рассматривалась подготовка Ирака к химической войне [1], во второй – применение химического оружия в боевых действиях [2].

³ В Иране не только хорошо помнят, кому они «обязаны» применением химического оружия во время ирано-иракской войны, но и знают, кто ответственен за его использование в настоящее время в Сирии и Ираке. Министр иностранных дел Ирана Мохаммад Джавад Зариф 28.06.2019 г. на церемонии, посвященной 32-й годовщине химической бомбардировки иракской авиацией города Сардашт в 1987 г., заявил, что в результате химического нападения погибло более 100 мирных жителей, поражения получили еще 8 тыс. человек из 12 тыс. населения города. Тогдашний Генеральный секретарь ООН направил в Иран шесть делегаций для поиска доказательств применения Ираком химического оружия. Делегации посетили иранские больницы, беседовали с жертвами химического нападения и представили такие доказательства. Однако западные СМИ об этом почти не писали. Зариф напомнил, что именно Германия, Италия, Великобритания, США, Нидерланды и некоторые другие страны предоставили иракскому диктатору оборудование и материалы для создания химического оружия, так как они не хотели, чтобы Иран стал победителем в войне. «Если бы вы тогда остановили Саддама, сегодня Исламское государство (организация запрещена в России – прим. авторов) не посмело бы применить химическое оружие против иракского и сирийского народов. Даже сегодня западные державы пытаются скрыть использование химического оружия своими марионетками», – отметил Зариф (Zarif raps US bans as Iran marks anniversary of Sardasht chemical attack. <https://www.presstv.com/DetailFr/2019/06/28/599637/Zarif-chemical-attack-sanctions-medicine-victims-Sardasht>; дата обращения: 10.08.2019). Более подробно о западном участии в создании Ираком химического оружия и о «химической войне» в Сирии см. в работах [1, 12].

Мировой войны значительно изменились боевые свойства ОВ, расширились возможности средств и способов ведения химической войны. Если в Первую Мировую войну выбор ОВ осуществлялся эмпирически на протяжении всей войны, а основным средством применения ОВ в конце войны стала ствольная артиллерия, то к началу ирано-иракской войны химическое оружие было значительно усовершенствовано. Реактивные системы залпового огня (РСЗО) позволили заменить тысячи артиллерийских стволов, используемых для артхимстрельбы при прорыве обороны противника в Первую Мировую войну; химические 122-мм ракеты для РСЗО оказались самым мощным тактическим химическим оружием Ирака. Авиация позволила перенести применение ОВ с тактической на оперативную глубину. При отражении иранского наступления на Басру (7–15.04.1987 г.) иракцы с помощью авиации нанесли химическое поражение оперативным резервам иранцев и заблокировали маршруты движения иранской техники и живой силы к линии фронта. До 75 % произведенных иракцами ОВ сброшены на иранцев авиабомбами [4]. Однако Ирак не пытался (или не решился?) с помощью химического оружия решать стратегические задачи. Не зафиксировано ни одного случая массированного применения химического оружия по крупным городам, промышленным объектам, стратегическим центрам управления за пределами зоны боевых действий, хотя все они были в пределах досягаемости иракской авиации [5]⁴.

По данным Комиссии ООН по наблюдению, контролю и инспекциям (United Nations Monitoring Verification & Inspection Commission, UNMOVIC), за время войны по иранским войскам было применено 2,54 тыс. т ОВ (1,8 тыс. т сернистого иприта, 140 т табуна, около 600 т зарина/циклозарина) [13]. Иракские вооруженные силы провели не менее 387 крупных химических атак (рисунок 1) [8, 13].

Согласно официальным иранским данным, в ходе ирано-иракской войны погибло



Рисунок 1 – Карта иракских химических атак [8].

Химическое оружие применялось вдоль ирано-иракской границы, непосредственно на фронте, в прифронтовой полосе, а также по прилегающим населенным пунктам [13]

от 188 тыс. до 217,5 тыс. иранцев [14]. При этом химическое оружие забрало жизни 25 тыс. иранцев⁵ [6]. Структура потерь Ирана от химического оружия приведена в таблице 1.

Причины больших потерь Ирана от иракского химического оружия. К ним мы относим следующие [1, 2, 7, 9]:

эффективное планирование применения химического оружия в операциях иракских вооруженных сил. С конца 1986 г. химическое

⁴ Исключением является химическая атака на город Сардашт (округ Дизфуль, провинция Хузестан). Город расположен южнее озера Урмия, в 10 км от границы с иракской провинцией Сулеймания, т.е., по сути, на передовой. Вследствие этого Сардашт стал первым городом в мире, подвергшимся химическому нападению, и третьим после Хиросимы и Нагасаки в Японии, ставшим целью для оружия массового поражения (Iran's Zarif pays homage to Sardasht chemical attack victims <http://iranpress.com/iran-i136103>; дата обращения: 10.08.2019). Иранцы, не отрицая роль иракских властей того периода в совершении этого преступления, судебные иски от жертв химической атаки на Сардашт предъявляют правительству США. Они считают, что Вашингтон призвал Саддама Хусейна начать нетрадиционную войну с Ираном через несколько месяцев после победы исламской революции в феврале 1979 г. (Iran: Tehran's Public Court issues \$600 million verdict against US to pay to Sardasht residents. <http://www.payvand.com/news/04/apr/1184.html>; дата обращения: 02.08.2019).

⁵ Пользуясь этими данными, можно приблизительно оценить, во сколько раз увеличилось летальное действие химического оружия за годы, прошедшие после окончания Первой Мировой войны. В Первую Мировую войну было использовано 125 тыс. т ОВ, что привело к гибели не менее 39 тыс. человек [15]. Иракцы применили против иранских вооруженных сил 2,54 тыс. т. ОВ, в результате погибло 25 тыс. человек (см. таблицу 1). При делении количества примененного ОВ на количество погибших, получаем в первом случае 3,2 т/чел., во втором 0,1 т/чел., т.е. летальное действие химического оружия за 70 лет увеличилось в 32 раза.

Таблица 1 – Структура потерь Ирана от химического оружия за период ирано-иракской войны [6]

Потери	Количество
Количество иранцев, подвергшихся воздействию химического оружия	1 млн человек
Количество пораженных ОВ иранцев, получивших медицинскую помощь после химических нападений	100 тыс. человек
Количество иранцев, погибших в результате острых поражений	5,5 тыс. человек (3,5 тыс. погибли в результате применения противником ФОВ, 2 тыс. – сернистого иприта)
Общее количество погибших за время войны	25 тыс. человек
Иранцы с отдаленными последствиями воздействия ОВ	40–70 тыс. человек
Иранцы (гражданские) с отдаленными последствиями воздействия ОВ	35 тыс. человек

оружие включалось в планы операций на этапе их планирования⁶, принятие решения на его применение осуществлялось на уровне командира корпуса, исходя из обстановки на фронте;

правильный выбор целей для химического оружия – применение химического оружия осуществлялось на основе надежных разведывательных данных, поставляемых американской разведкой⁷;

применение иракцами сернистого иприта в сочетании с ФОВ (табун, зарин/циклозарин);

использование иракцами РСЗО и авиации для массированного применения ОВ;

многократное нанесение химических ударов по одним и тем же позициям (целям) иранской армии;

размещение иранцами войск на территориях, по которым ранее применялось химическое оружие⁸;

отсутствие у иранцев на начальном этапе химической войны эффективных средств защиты органов дыхания и кожи, а также приборов раннего предупреждения о химическом нападении;

использование «сухого» сернистого иприта, проникавшего через защитную одежду, поставляемую тогда в иранскую армию странами НАТО⁹;

слабая противохимическая подготовка и противохимическая дисциплина иранской армии на начальном этапе химической войны;

невозможность эффективной сортировки пораженных ОВ и получивших ранения от огнестрельного оружия при их массовом поступлении на этапы медицинской эвакуации;

неэффективность дегазации пораженных ОВ и раненых, что приводило к поражениям

⁶ Это решение было вызвано стремительным захватом иранцами полуострова Фао в марте 1986 г. Тогда приказ на применение химического оружия опоздал и Ирак оказался на грани поражения. До падения полуострова такие приказы отдавались на уровне высшего иракского руководства [2, 7].

⁷ США регулярно с декабря 1984 г. передавали Ираку информацию со спутниковых снимков, показывавших участки фронта, где иранская сторона концентрировала войска для наступления [16]. См. также: Regencia Ted. Chemical attacks on Iran: When the US looked the other way Iran denounces «hypocrisy» of US air strikes as experts urge Tehran to press Syria to stop future chemical attacks. <https://www.aljazeera.com/news/2018/04/chemical-attacks-iran-180415122524733.html> (дата обращения: 10.08.2019).

⁸ Было установлено, что у людей, живущих на территориях, загрязненных сернистым ипритом, даже без явных симптомов его воздействия со временем могут развиваться легочные осложнения, характерные для отложенного токсического эффекта (delayed toxic effects) сернистого иприта [9]. Коварство иприта заключается еще и в том, что на местности, обстрелянной ипритными снарядами, современные чувствительные детекторы не могут его обнаружить на высоте 0,9–1,8 м выше поверхности почвы. Однако в 8–30 см от поверхности его концентрация может оказаться в пределах от 1 до 25 мг/м³. Во время ирано-иракской войны пары иприта обнаруживали в воздухе воронок через 14–15 сут после применения ипритных боеприпасов. И хотя дегазация была проведена, а в самих воронках было много воды, концентрация пара иприта у земли достигала 2,5 мг/м³ [17]. По другим иранским данным, сернистый иприт в местах его применения противником обнаруживали в почве через 10 лет [9].

⁹ Он представлял собой тонко измельченный (от 0,1 до 10,0 мкм) кремнезем, пропитанный ипритом. В основном размер частиц был менее 5 мкм, что позволяло им проникать в глубокие отделы легких человека. Не обнаруживался войсковыми приборами химической разведки. Первые клинически выраженные признаки поражения появлялись через 15 мин, в то время как иприт в капельно-жидком и парообразном состоянии мог не подействовать на бойца в течение четырех-шести часов [7].

ОВ медперсонала на этапах медицинской эвакуации и в госпиталях в Иране и в Европе¹⁰; отсутствие запасных комплектов одежды для личного состава после дегазации;

неэффективность применявшихся натовских схем антидотного лечения пораженных ФОВ (в частности, натовская схема атропинизации помогала только в случаях отравлений легкой и средней тяжести, но она не «вытягивала» тяжело отравленных; применение пралидоксима при антидотной терапии пораженных табуном оказалось бесполезным)¹¹;

отсутствие специальной госпитальной базы, позволяющей принимать одновременно тысячи пораженных разными ОВ (ФОВ и сернистый иприт), осуществлять их повторную дегазацию и утилизировать зараженную одежду¹²;

удаленность реанимационных токсикологических бригад от фронта;

отсутствие на позициях и в ближнем тылу защищенных от контаминации ОВ запасов чистой воды¹³;

традиция ношения бороды иранскими военнослужащими, мешавшая правильному одеванию противогазов.

Обнаружение применения химического оружия иракской армией. Иранские военные, подвергшиеся атаке с использованием химического оружия, по-разному видели момент его применения. Для одних это были вспышки разрывов химических бомб, для других – ощущение присутствия постороннего запаха, который одни описывали как едкий, а другие – как напоминающий запах чеснока¹⁴. Разрыв химического снаряда наблюдался ими по появлению густого дыма. Поражения ипритом получали на расстоянии до 500 м от места разрыва химического снаряда¹⁵. Разрыв химической авиабомбы сопровождался появлением стелящегося по местности желтого облака, вызывавшего поражения глаз и кожи на расстоянии до 1 км от места разрыва¹⁶. Площадь заражения ОВ зависела от типа и количества примененных боеприпасов (таблица 2).

Специалисты, направленные Генеральным секретарем ООН в Иран по просьбе иранского

¹⁰ Вторичная контаминация ОВ существенно снижает результативность медицинской помощи пораженным военнослужащим, так как выводит из строя работников медицинских учреждений. После зариновой атаки 20 марта 1995 г. в токийском метро отравленных доставляли в госпиталь Святого Луки (англ. St. Luke's International Hospital in Tokyo). Всего в тот день в госпиталь было доставлено 640 человек. Из них 5 были с тяжелым отравлением (один пациент умер в реанимации), 107 – с отравлением средней тяжести, 528 – легко отравленные. Дегазация пациентов не проводилась. У медперсонала средств индивидуальной защиты органов дыхания и кожи не было. Поражение паром зарина получили 23 % персонала больницы: санитары – 39,3 % (11 из 28), медсестры – 26,5 % (45 из 179), добровольцы – 25,5 % (14 из 55), врачи – 21,8 % (12 из 55) и служащие – 18,2 % (12 из 66). Процент вторично-пораженных медиков зависел от места их нахождения в больнице. Наибольшим он был в часовне – там оказывалась неотложная помощь пораженным заринном жителям города – 45,8 % (38 из 83) и в отделении интенсивной терапии – 38,7 % (12 из 31). В амбулаторном отделении пострадали 32,4 % медицинских работников (34 из 105), в общем отделении – 17,7 % (14 из 79), в отделении неотложной помощи – 16,7 % (8 из 48). Высокий показатель вторичного поражения в часовне был вызван плохой вентиляцией в помещении. При снятии верхней одежды и при перемещении людей внутри здания происходила десорбция пара зарина, вызвавшая отравление почти каждого второго медицинского работника. Аналогичный показатель в реанимационном отделении обусловлен близостью пораженных к источнику зарина в метро, ставшей причиной их тяжелого отравления и значительной контаминации их одежды заринном. К счастью, никто из медицинских работников не погиб, так как использованный террористами способ применения зарина в метро не привел к его сорбированию в больших количествах на одежде пассажиров [18, 19]. Аналогичные результаты приводят иранские исследователи по потерям медработников во время ирано-иракской войны. От 5 до 25 % работников скорой помощи, медсестринский и медицинский персонал, оказывавший медицинскую помощь пораженным сернистым ипритом в полевых госпиталях и больницах, получали поражения этим ОВ. После войны они страдали от отложенного токсического эффекта сернистого иприта и становились инвалидами [20].

¹¹ Имеется в виду схема, позже продублированная в руководстве «Treatment of Chemical Agent Casualties and Conventional Military Chemical Injuries». Army FM 8–285. Washington DC: December 1995.

¹² В некоторых медицинских центрах зараженную одежду просто сжигали, в результате чего их сотрудники получали поражения выделившимися парами ОВ [9].

¹³ Было немало случаев, когда иранские военнослужащие получали поражение сернистым ипритом после мытья рук и умывания водой, имеющейся в районе дислокации их подразделений, не зная, что она загрязнена сернистым ипритом [9].

¹⁴ Документ Совета Безопасности S/16433 от 26 марта 1984 г. RUSSIAN ORIGINAL.

¹⁵ Документ Совета Безопасности S/16140 от 10 ноября 1983 г. RUSSIAN ORIGINAL (тип снаряда в документе не указан).

¹⁶ Документ Совета Безопасности S/164803 от 01 марта 1984 г. RUSSIAN ORIGINAL (тип бомбы в документе не указан).

Таблица 2 – Площадь заражения при применении химических боеприпасов различного типа по иранским войскам в марте 1985 г.*

Район	Дата	Способ доставки	Количество авиабомб/снарядов	Площадь зараженного участка, км ²	Вид ОВ
Западная часть северного острова Маджнун	13.03.	Воздушная бомбардировка	6 бомб	9	ФОВ
Восточная часть северного острова Маджнун (мост Хейбар)			4 бомбы	6	ФОВ
Западная часть северного острова Маджнун			6 бомб	4	ФОВ
Юго-восточная часть северного острова Маджнун (лагерь военнопленных)			То же	4	ФОВ, иприт
Южная часть западного района северного острова Маджнун	14.03.		3 бомбы	2	ФОВ
Район Фатх	15.03.	Ракетный обстрел	3 ракеты	2	Иприт
Район Фатх, участок Хамза			4 ракеты	1	ФОВ
Бехдари			2 ракеты	0,8	ФОВ
Район Фатх	16.03.	Артиллерийский обстрел	1 ракета	2	ФОВ
Остров Маджнун			30 снарядов	4	ФОВ, иприт
Объект Саролле на острове Маджнун	18.03.	Воздушная бомбардировка	4 бомбы	3	Иприт

* Документ Совета Безопасности S/17096 от 11 апреля 1985 г. RUSSIAN ORIGINAL (в таблицу включены только полностью заполненные строки).

правительства, установили следующее¹⁷. Время между разрывом химического боеприпаса и появлением симптомов поражения составляло от 25 мин до 4 ч. Люди ощущали боль в глазах, жжение в горле, затруднение в дыхании, их мучил непрерывный кашель (проявление раздражения верхних дыхательных путей), рвота, они быстро теряли сознание (симптомы со стороны ЦНС). Далеко не сразу становилось понятно, применяется ли только сернистый иприт, или в сочетании с ФОВ. После обследования пациентов, подвергшихся воздействию сернистого иприта в различное время, был сделан вывод о том, что в большинстве случаев характерные клинические явления для поражения этим ОВ начинались с конъюнктивита, который затем

обострялся и вызывал у пациента ощущение присутствия инородного тела в глазу и светобоязнь. Во многих случаях такие симптомы сохранялись по крайней мере 18 сут, что явилось максимальным периодом между поражением и обследованием. Кроме того, многие пациенты имели отек век, затруднявший обследование роговой оболочки глаза (рисунок 2).

Большинство пациентов страдали ринореей¹⁸. Через несколько часов после поражения, независимо от того, была ли кожа обнажена в момент поражения, или нет, на обширных участках тела развивалась эритема. Она покрывала различные по площади участки тела, но могла охватывать до 80 % кожного покрова и приводить к отслоению верхних слоев кожи.

¹⁷ Первая серия медицинских обследований была проведена экспертами ООН 14–17 марта 1984 г. в лазарете стадиона «Тафти» в Ахвазе (полевой госпиталь), госпитале «Голестан» (университетский госпиталь) Ахваза, в госпитале «Лабафи-Неджад» в Тегеране и в госпитале «Шахид Мотахари» в Тегеране (ожоговый). Документ Совета Безопасности S/16433 от 26 марта 1984 г. RUSSIAN ORIGINAL.

¹⁸ Конъюнктивит – общее название группы болезней глаз, характеризующихся воспалением конъюнктивы (наружная слизистая оболочка глазного яблока и внутренней поверхности век).

Ринорея – постоянные выделения водянистой слизи из носа, схожие с теми, которые выделяются у человека при простуде (насморке).

Блефароспазм – непроизвольное сокращение (спазм) круговой мышцы глаза, в результате которого происходит смыкание век.



Рисунок 2 – Отек век у пациента через 16 ч после воздействия иприта – стадия эритемы [25] (блефароспазм; на лице ипритная эритема и мелкие волдыри, заполненные жидкостью желтоватого цвета. Ипритные волдыри на лице обычно не бывают больших размеров [21] Фотография сделана доктором Сейедом Форутаном)



Рисунок 3 – Пораженный ипритом участок кожи иранского военнослужащего, оставшийся открытым на шее между маской противогаза и противоипритным костюмом [20] (третьи сутки после химической атаки. Видны эритема и множество куполообразных волдырей. Снимок сделан в 1985 г.)

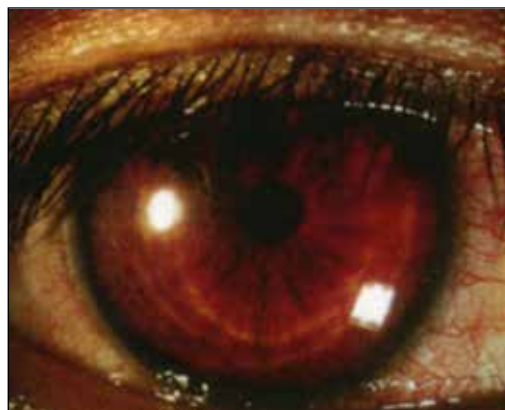


Рисунок 4 – Характерное для отравления ФОВ сужение зрачка [23] (правый глаз жителя японского города Мацумото, пораженного зарином, распыленным 27 июня 1994 г. сектантами секты Аум Синрикё. С момента его экспонирования к зарину прошло менее суток. Диаметр зрачка – 1,5 мм, световой рефлекс зрачка был едва различим, наблюдалась конъюнктивальная гиперемия, но никаких поверхностных точечных эрозий роговицы обнаружено не было)

Чаще всего и в наиболее тяжелой форме у обследованных иранскими врачами пациентов были поражены подмышечные впадины, половые органы, а также области паха и внутренние поверхности локтей и коленей, что, видимо, обусловлено повышенной чувствительностью кожи этих участков тела¹⁹ или их усиленным потоотделением. Появлялись волдыри, заполненные жидкостью желтоватого цвета и принимавшие куполообразную форму. Эти волдыри имели размер от нескольких миллиметров до нескольких дециметров (рисунок 3).

В ряде случаев обнаружен трахеит, а также ларингит, сопровождавшиеся хрипотой и кровохарканием с выделениями слизи. В некоторых случаях имелись клинические и рентгенологические признаки бронхопневмонии с воспалением легких. Подавляющее большинство пациентов госпиталя страдали от лейкопении, что делало их крайне восприимчивыми к инфекции. Первоначально лейкопения носила форму лимфоцитемии. Имелись также признаки тромбоцитопении, хотя и менее выраженные. В обследованных случаях нарушения содержания эритроцитов не наблюдалось.

Ниже приведены несколько выписок из историй болезни пациентов, поступивших с фронта в течение 1–18 сут после поражения сернистым ипритом, сделанные членами комиссии ООН 14–17 марта 1984 г.²⁰

Хамид Реза Резайи, 30 лет. Подвергся воздействию ОВ на станции Зейд за день до обследования. Поступил в лазарет «Тафти» города Ахваз. Отмечаются два больших волдыря неправильной формы на внешней стороне левой руки. Волдыри на половом органе и небольшие волдыри на наружной части правого глаза. Сильный отек век.

Мостафа Хезардастан, 40 лет. Подвергся воздействию ОВ на станции Зейд за день до обследования. Поступил в лазарет «Тафти» города Ахваз. Большие волдыри на запястье левой руки, а также ряд очень больших овальных волдырей длиной до 10 см на левой руке. Отек века. Очень сильный отек полового органа. Эритема темного цвета в подмышечных впадинах.

Мохаммад Аббас Аси, 24 года. Подвергся воздействию ОВ на острове Маджнун за 5 дней до обследования. Поступил в лазарет «Тафти» города Ахваз. На всей спине отслаивается кожа, хотя и не отделяется от подкожной клетчатки, т.е. имеет место чрезвычайно крупный прорвавшийся волдырь.

¹⁹ Такими анатомическими особенностями являются тонкость верхних слоев кожи и большое количество волосяных фолликулов, облегчающих проникновение иприта в зону базального слоя кожи [22].

²⁰ Документ Совета Безопасности S/16433 от 26 марта 1984 г. RUSSIAN ORIGINAL. Эти наблюдения крайне важны для получения знаний, необходимых в подобной обстановке, так как они сделаны непосредственно среди реальных участников боевых действий, в которых применялось химическое оружие.

Рагаби Самад, 22 года. Подвергся воздействию ОВ на острове Маджнун за пять дней до обследования. Поступил в лазарет «Тафти» города Ахваз. Отмечается нарушение респираторных функций, сильная гиперемия кожи, трахеальное раздражение, некроз кожи на мошонке и половом органе. На лице признаки сухой гангрены. Эритема темного цвета в левой подмышечной впадине. Сильная эритема, которая начинается с поперечной линии, проходящей немного ниже пупка, и охватывает заднюю часть тела и наружную часть бедер. Уменьшение числа лейкоцитов не отмечалось, однако число лимфоцитов сократилось до 300/мм³ (норма: 1,75–2,45 тыс./мм³).

Сохраб Ноурузи, 24 года. Подвергся воздействию ОВ на острове Маджнун за пять дней до обследования. Поступил в госпиталь «Голестан» города Ахваз. Отслоение и отпадение кожи на обширнейших участках тела. Конкретно: на лбу, шее, груди, руках и животе; также отмечаются волдыри в других местах. Отек легких с значительной одышкой. Общее состояние очень тяжелое. Хрипы в грудной клетке в результате наличия газов, что, вероятно, вызвано газовой гангреной. Лимфоцитов в день обследования (14 марта 1984 г.) насчитывалось 300/мм³. Скончался в ночь на 15 марта.

Хомаюн Амирхани, 22 года. Пострадал за 8 дней до обследования. Поступил в госпиталь «Лабафи-Неджад» Тегерана. Эритема темно-красного цвета на лице, в подмышечных впадинах, на груди и на животе до поперечной линии, проходящей на уровне пупка. Также поражены пах и мошонка. Боли в горле. Сыпь с волдырями на небе. В день обследования лейкоциты – 4100/мм³ (норма: 6–8 тыс./мм³).

Хассан Тайи, 16 лет. Подвергся воздействию ОВ за 15 дней до обследования. Поступил в больницу «Шахид Мотahari» Тегерана. Сильная эритема и отслоение кожи на правой руке, а также эритема темно-красного цвета на левом плече и руке, мошонке, половом органе и нижней части живота. Волдыри на верхней части руки и правом плече, 16 тыс. лейкоцитов/мм³ ²¹.

Абдольсарх Хамадави, 40 лет. Подвергся воздействию ОВ за 17 дней до обследования. Поступил в госпиталь «Шахид Мотahari» Тегерана.

Отделение кожного покрова на руках и отслоение кожи примерно 40 % поверхности тела. Закупорка трахей. Поражение нижней губы с появлением струпуев. Некроз на ягодицах и мошонке. У пациента насчитывалось лейкоцитов 2 тыс./мм³.

Али Дельдар, 30 лет. Подвергся воздействию ОВ за 18 дней до обследования. Поступил в госпиталь «Лабафи-Неджад» Тегерана. Светобоязнь, конъюнктивитное слезотечение, Эритематозные поражения кожи темного цвета на шее, груди, в подмышечных впадинах, мошонке, животе и в сгибе коленей, Волдыри отсутствуют.

Больные, осмотренные и обследованные членами комиссии ООН вне госпиталя в зоне Уруль-Ховайзех 14 марта 1984 г.

Сапер. На внутренней и наружной сторонах предплечья имеется эритема темно-бурого цвета 12 см длиной и 8 см шириной, в центре которой находится участок площадью 2 см, лишенный кожи в результате попадания капли жидкости, содержавшейся в неразорвавшейся бомбе, после того, как он удалил взрыватель.

Солдат. На лице, шее и руках имеются покрытые прыщами поражения кожи диаметром примерно 2 см, по краям темного цвета, возникшие через 2 дня после того, как в 150 м от того места, где он находился, взорвалась бомба и начал ощущаться сильный запах чеснока.

В начале марта 1984 г. во время боев за острова Маджнун ²² картина поражения ОВ внезапно усложнилась. Молодой армейский врач Сейед Аббас Форутан (англ. Syed Abbas Foroutan) ²³, руководивший тогда отделением по оказанию помощи пораженным ипритом военным, обнаружил, что в клинику поступили солдаты с ранее не встречавшимися симптомами отравления. У них был кашель и одышка, а у некоторых – рвота и помрачение сознания. Врачам стало ясно, что они имеют дело не с поражением ипритом. А с чем именно, стало понятно после обнаружения Сейедом Форутаном симптома, общего для всех жертв – их зрачки были сужены до точечных отверстий, симптом, характерный для отравления ФОВ (рисунок 4) ²⁴.

Несколько дней спустя в клинику стали поступать военнослужащие в состоянии комы.

²¹ Такой лейкоцитоз считается высоким. Лейкоцитоз является частым явлением в первые несколько суток после поражения сернистым ипритом. На третьи и четвертые сутки количество лейкоцитов начинает падать и достигает своего минимума на девятые сутки (полная лейкопения). Различные степени лейкопении наблюдались у 42 % ветеранов, подвергшихся сильному воздействию сернистого иприта. Лейкопения часто связана с лимфопенией.

²² Речь идет о втором этапе проводимой иранцами операции «Хайбар», имевшей целью захват островов Маджнун и богатой нефтью территории в районе Эль-Курна (район слияния рек Тигр и Евфрат). Положение иракских частей на юге страны стало критическим, когда иранцы вышли на шоссе Багдад–Басра, создав угрозу разрезания страны на две части. Тогда впервые иракской армией был применен табун [2, 5].

²³ В настоящее время Сейед Аббас Форутан – профессор Медицинского университета имени Шахида Бехешти (англ. Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Тегеран).

²⁴ StoneJan R. Seeking answers for Iran's chemical weapons victims – before time runs out. (<https://www.sciencemag.org/news/2018/01/seeking-answers-iran-s-chemical-weapons-victims-time-runs-out>; дата обращения: 10.08.2019).

Это те, кого довели. Значительная часть пораженных ФОВ умирала в течение нескольких минут еще на поле боя. Сейед Форутан проверил уровень ацетилхолинэстеразы в крови коматозных пациентов – он был около нуля²⁵. Ключевым моментом в понимании того, с чем он имеет дело, стала реакция отравленных солдат на введение атропина²⁶. Они реагировали улучшением состояния. Чтобы справиться с угрозой их жизни, Сейед Форутан вводил солдатам, отравленным ФОВ, атропин в дозах в 10 раз превышающих рекомендованные в руководствах для врачей США и НАТО. Он доводил их до порога, когда уже сам атропин становится токсичным²⁷.

18 марта 1984 г. его пациентов показали членам комиссии ООН в лазарете стадиона «Тафти» в Ахвазе. Пациентов было более 40. Время позволило комиссии обследовать шестерых пораженных ФОВ. Они, равно как и около 400 других иранских военных, получили поражения в районе нефтяного месторождения Джофейр (провинция Хузестан) в результате иракского нападения с применением химического оружия. Пациенты страдали от нарушения респираторных функций, сильного возбуждения, тошноты и рвоты, недержания мочи и кала, замедления пульса, слезотечения, ринореи, чрезмерного потоотделения, легкой дрожи конечностей, языка и губ, сильных сокращений зрачка (миоз) и неприятных ощущений в глазах. Затрудненное дыхание отмечалось только у одного из обследованных. У двух пациентов отмечалось понижение уровня ацетилхолинэстеразы значительно ниже нормального. Ряд пациентов страдали от острого конъюнктивита. Ниже приведены выписки из историй болезни трех пациентов, поступивших с фронта в течение суток после поражения ФОВ, сделанные членами комиссии ООН 18 марта 1984 г.

Мехран Кафашан Туси, 22 года. Подвергся воздействию ОВ за день до обследования. Поступил в лазарет «Тафти» города Ахваз. Конъюнктивит, обильное слезотечение и слюноотделение. Слабое дрожание рук и языка. Неподвижность зрачков. Расширение зрачков (после введения атропина). Легкое нарушение респираторных функций. Слабое дрожание рук и языка. Неподвижность зрачков. Расширение зрачков (после введения атропина). Легкое нарушение респираторных функций. Концентрация ацетилхолинэстеразы в крови составляет 4–70 Ед/л (нормальный показатель для мужчин – 5100–11700 Ед/л).

Асгар Ресайут. Подвергся воздействию ОВ за день до обследования. Поступил в лазарет «Тафти» города Ахваз. Сужение зрачков до 1,5 мм. Аккомодационный паралич глаз. Содержание ацетилхолинэстеразы в крови составляло 703 Ед/л (уже было введено 30 мг атропина).

Аббас Сейеди. Подвергся воздействию ОВ за день до обследования. Поступил в лазарет «Тафти» города Ахваз. Дрожание губ и членов. Сильное потоотделение, пот течет по лицу и телу. Сильное слезотечение. Рвота, кишечные колики, сильное сужение зрачков, несмотря на введение атропина.

Зафиксированная экспертами ООН клиника отравления была характерна для ФОВ. На синдромном уровне она проявлялась через чрезмерную стимуляцию мускариновых и никотиновых рецепторов, а также прямым воздействием на ЦНС. Поражений кожи не было. Клинические признаки *мускариновых эффектов*: потоотделение, слезотечение, слюноотделение, сухость глаз, миоз, нарушение зрения, проблемы с дыханием, тошнота, рвота, диарея, колики в животе, брадикардия и гипотензия. *Никотиновые эффекты*: общая слабость, озноб, мышечные судороги и паралич. *Прямое воздействие на ЦНС*: озноб, бессонница, головная боль, судороги, спутанность сознания, нарушение концентрации внимания, цианоз, проблемы с дыханием, кома

²⁵ Ацетилхолинэстераза (англ. acetylcholinesterase; AChE, КФ 3.1.1.7) – гидролитический фермент из семейства эстераз, который содержится в синапсах и катализирует гидролиз нейромедиатора ацетилхолина до холина и остатка уксусной кислоты. Реакция, катализируемая ацетилхолинэстеразой, необходима для деактивации ацетилхолина в синаптической щели и перехода клетки-мишени в состояние покоя (например, для расслабления мышечной клетки).

²⁶ Атропин (лат. Atropinum sulfuricum) связывает и блокирует ацетилхолиновые рецепторы, уменьшая эффекты избыточных уровней нейротрансмиттера – ацетилхолинэстеразы. При передозировке атропина наиболее опасным осложнением для отравленных ФОВ является смерть от паралича дыхательного центра и сердечнососудистой недостаточности. В обычной терапевтической практике применение препарата в/в, в/м и п/к допускает введение 0,25–1 мг, 1–2 раза/сут. Смертельная доза атропина для взрослого человека – 0,1 г.

²⁷ Тогда появился так называемый «иранский протокол» антидотной терапии поражения ФОВ, который не предполагал введения оксимов и антиконвульсантов, и заключался в следующем. Пораженному вводился внутривенно 4 мг атропина. Если не происходит улучшения его состояния (улучшение дыхания или снижение секреции из дыхательных путей), через 1–2 мин внутривенно вводятся еще 5 мг атропина, медленно, в течение следующих 5 минут, контролируя частоту сердечных сокращений. Повышение частоты сердечных сокращений на 20–30 ударов/мин рассматривается как передозировка атропина. В тяжелых случаях отравленному ФОВ вводилось от 20 до 200 мг атропина. Но независимо от дозы, наилучший эффект достигался при более раннем применении атропина [20]. Способы лечения поражений ОВ, применявшиеся во время ирано-иракской войны, нами будут рассмотрены в отдельной статье.

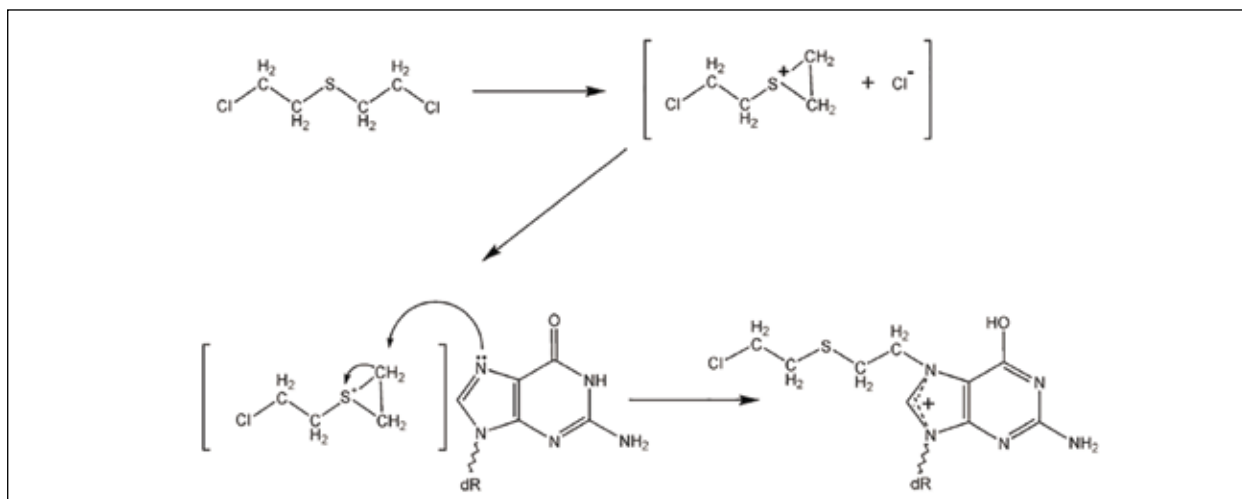


Рисунок 5 – Механизм алкилирующего действия иприта на примере ДНК [27]

(Иприт взаимодействует с 2-деоксигуанозином (англ. 2-deoxyguanosine base). Хлорэтиловый участок цепи (англ. chloroethyl side chain) иприта подвергается внутримолекулярной циклизации, высвобождая атом хлора и формируя положительно заряженное этилсульфоновое кольцо. Это промежуточное соединение взаимодействует с нуклеофильными группами, такими как N7 2-деоксгуанозина. Оставшийся хлорэтиловый участок цепи иприта также циклизуется и взаимодействует с другой ближайшей нуклеофильной группой или молекулой воды)

и смерть. Тяжело отравленные военнослужащие впадали в коматозное состояние менее чем за 30 с и погибали от асфиксии, вызванной параличом дыхательных мышц [24].

Но какое из ФОВ применено, надо было еще установить. Также надо было подтвердить современными методами аналитической химии применение сернистого иприта, что явно следовало из поражений кожи. Эксперты ООН представили образцы жидкостей из неразорвавшихся химических авиабомб в Научно-исследовательский институт национальной обороны Швеции в городе Умео. Специалисты института с использованием современных аналитических методов, включая газовую хроматографию, масс-спектрометрию и др., в начале марта 1984 г. подтвердили диагноз, поставленный по клиническим признакам отравления. Сейедом Форотаном. В нескольких бомбах была обнаружена смесь этилового эфира диметиламида цианофосфорной кислоты, т.е. табуна (75 %), хлорбензола (12 %) и другие фосфорсодержащие вещества (триэтилфосфат, 1–4 %; диэтил-N, N-диметилфосфориамидат, 3–10 %). В других пробах обнаружен сернистый иприт высокой чистоты. Однако никакого международного осуждения Ирака эти находки экспертов ООН не вызвали [2].

Поражающее действие сернистого иприта в условиях ирано-иракской войны. Токсичность сернистого иприта как ОВ,

способствующего выведению из строя военнослужащих противника, имеет гораздо большее значение, нежели просто его способность вызывать летальные исходы. По сравнению с ФОВ, сернистый иприт обладает относительно низкой острой летальной токсичностью, но именно его применение на ирано-иракском фронте оставило после войны не менее 100 тыс. искалеченных людей, лечение которых до настоящего времени требует от системы здравоохранения Ирана значительных средств и усилий.

Механизм токсического действия сернистого иприта выяснен еще далеко не полностью²⁸. После всасывания в ток крови иприт и продукты его метаболизма направляются ко всем органам и тканям человека (включая мозг), проникают в клеточные структуры и вступают во взаимодействие с белками, регуляторными молекулами, углеводами, липидами, ДНК клеточного ядра и РНК цитоплазмы. Основным механизмом, благодаря которому иприт запускает механизм нарушения функции клеток – алкилирование, т.е. введение одновалентных радикалов насыщенных углеводородов (алканов) в молекулу органического соединения. Алкилирующим сайтом нуклеиновых кислот млекопитающего является азотистый остаток гуанина. Алкилат ДНК играет важную роль в отсроченных токсических эффектах. Механизм алкилирующего действия иприта на примере ДНК приведен на рисунке 5.

²⁸ Из последних обзоров по механизмам поражающего действия иприта можно упомянуть работы K. Ghabili et al. [25] и M.P. Shakarjian et al. [26] (мы использовали в основном эти работы).

Таблица 3 – Токсическое действие паров иприта при различных концентрациях и разной экспозиции*

Концентрация паров, мг/л, при экспозиции							Действие
1 мин	5 мин	10 мин	15 мин	30–60 мин	60 мин	180 мин	
–	–	–	–	–	0,001	–	Серьезных поражений нет
–	–	–	–	–	–	0,001	Потеря боеспособности
–	–	–	0,005	0,001	–	–	Легкие поражения глаз через 12 ч
–	–	–	0,01	–	–	–	Опасное, сильные поражения глаз
–	0,012** 0,025***	–	0,02	0,003 0,005****	0,006	0,002	Образование эритем
0,1–0,2	–	–	–	–	–	–	Продолжающийся неделями зуд на нежных участках кожи
–	–	–	–	–	0,1	–	Опасные поражения дыхательных путей
–	1,0	–	0,4	–	0,3	0,1	Образование маленьких пузырьков
–	2,0	–	0,8	–	(0,75)	0,3	Образование волдырей
–	3,0	(1,5)	2,0	0,07	–	–	Смертельный исход

* По [29]
 ** На половых органах
 *** На коже плеча
 **** У восприимчивых

Гибель клеток от сшивания ДНК задерживается до тех пор, пока клетка не начинает реплицировать свою ДНК или делиться. Повреждение ДНК, вызванное алкилирующим действием иприта, приводит к апоптозу клетки либо непосредственно, либо через активизацию поли(АДФ-рибозы) полимеразы [poly(ADP-ribose) polymerase, PARP]²⁹ и других ферментов репарации ДНК. Алкилированные белки цитоскелета, гемидесмосом и внеклеточного матрикса (ECM proteins) нарушают сцепление базальных кератиноцитов с базальной мембраной, что ведет к аноикозу, т.е. апоптозу, обусловленному отрывом клеток от клеток соседей. Алкилирование внутриклеточного глутатиона (GSH) увеличивает чувствительность ткани к окислительному стрессу.

Одновременно в коже происходит увеличение синтеза эйкозаноидов и противовоспалительных белков, включая изоформы синтазы окиси азота (англ. isoform nitric oxide synthase, iNOS), матрикс-разрушающих протеаз (англ. matrix-degrading proteases), циклооксигеназы-2 (англ. cyclooxygenase-2, COX-2), цитокинов и хемокинов. Окись азота, появившаяся благодаря iNOS, в сочетании с другими окислителями способствует образованию длительно живущих и токсичных пероксинитритов, вызываю-

щих повреждения широкого спектра молекул в клетке, в том числе ДНК и белков. Протеазы разрушают связи клеток с эпидермальными базальными мембранами. COX-2 увеличивает мембранную проницаемость и вместе с цитокинами и хемокинами рекрутирует лейкоциты из периферической крови в очаг поражения, усиливая воспалительный процесс и повреждение тканей. Фактор некроза опухоли участвует в индуцированных поражениях кожи. Ослабление связей между базальными кератиноцитами и их базальной мембраной приводит к расслоению кожного эпидермиса и к образованию пузырей.

Возникающие нарушения в структуре ДНК приводят к торможению процессов клеточного деления (цитостатическое действие иприта). Одновременно иприт угнетает биохимические процессы, связанные с синтезом белка, что приводит к системному отравлению человека. Нарушение клеточного деления и синтеза белка является основной причиной медленного заживления кожных дефектов, развивающихся при местном воздействии иприта. Торможение клеточного деления особенно проявляется в тканях, которые в физиологических условиях обеспечивают усиленное воспроизведение новых форменных элементов (костный мозг, лимфоидная ткань и слизистая оболочка кишечника).

²⁹ Поли(АДФ-рибоза)-полимеразы (англ. poly (ADP-ribose) polymerase, PARP) – ферменты, катализирующие поли-АДФ-рибозилирование, один из видов посттрансляционной модификации белков. Участвуют в репарации повреждений ДНК и ремоделировании хроматина за счет поли-АДФ-рибозилирования гистонов.



Рисунок 6 – Памятник бойцам Бехбеханского батальона, установленный на месте их гибели от сернистого иприта в январе 1986 г. вблизи города Хорремшехр.

(Надпись на растяжке – «Химические мученики Бехбехана – напоминание о преступлениях против человечности»)

Резкое угнетение кроветворения, характерное для тяжелых поражений ипритом, способствовало возникновению представлений о близости между ипритными и лучевыми поражениями. Сернистый иприт считается радиомиметиком из-за отсроченного появления признаков и симптомов и сопутствующей иммуносупрессии с потенциально возможными смертельными исходами³⁰. Данные по токсическому действию паров иприта, полученные в условиях эксперимента, приведены в таблице 3.

В условиях жаркого климата Ближнего Востока поражающее действие сернистого

иприта носит более сложный характер, чем в умеренном климате Европы, где он впервые появился на полях сражений Первой Мировой войны. Изменились и способы применения ОВ. Благодаря авиации и РСЗО появилась возможность многократного нанесения химических ударов, которые по своей массированности намного превосходили то, что было возможно в Первую Мировую войну. Показатели летальности при поражении сернистым ипритом в ирано-иракскую войну значительно возросли. Если во время Первой Мировой войны летальные исходы не достигали 2 % от общего количества получивших такое поражение, а в случае летального исхода смерть обычно наступала через 4–5 нед., то 70 лет спустя, на ирано-иракском фронте, средняя летальность от поражения сернистым ипритом находилась в пределах 3–4 %, смерть могла наступить в течение нескольких суток [20, 21]. Судьба Бехбеханского батальона (англ. Behbahan Battalion) показывает, что на отдельных участках фронта летальность была значительно выше среднего показателя, и люди массово погибали непосредственно на позициях. Солдаты батальона 9 января 1986 г. подверглись удару ипритными бомбами. Бомбардировки повторялись несколько дней, 90 солдат из 300 (т.е. 30,3 %) погибли на позициях от поражения сернистым ипритом. Это самая высокая летальность от иприта, известная на настоящее время (рисунок 6)³¹.

Во время Первой мировой войны сернистый иприт представлял опасность в основном в капельно-жидком состоянии, и его воздействие на человека осуществлялось через барьеры кожи³². Поэтому в различных классификациях

³⁰ То, что местное действие иприта напоминает ожоги, вызываемые рентгеновскими лучами и лучами радия, было известно еще в 1920-е гг. [28].

³¹ Это очень большая летальность для поражения ипритом. Например, 13 июля 1917 г. во время битвы при Пашендейле (третья битва при Ипре, 11 июля–10 ноября), когда немцы впервые применили ипритные снаряды против не ожидавших такого нападения британцев, британские потери составили 2143 военнопленных. Из них 66 человек умерло в госпиталях, что составляет 3,1 % от общего количества пораженных [30]. Выжившие бойцы Бехбеханского батальона после бомбардировки погибли все за несколько лет после войны от отсроченных осложнений, вызванных сернистым ипритом. Последний ветеран батальона умер в конце 2009 г. от ипритного коллапса легкого (Chemical attack on Behbahan battalion. https://infogalactic.com/info/Chemical_attack_on_Behbahan_battalion; дата обращения: 10.08.2019). Если абстрагироваться от времени, в течение которого погибли бойцы батальона, то можно обнаружить, что в их случае была достигнута 100 % летальность от сернистого иприта.

³² У сернистого иприта «неудобная» для европейского театра военных действий температура плавления ($t_{пл} = 14,44–14,45\text{ }^{\circ}\text{C}$). Ниже ее он кристаллизуется в виде длинных бесцветных ромбических кристаллов. Поэтому сернистым ипритом в «чистом виде» европейцы снаряды не снаряжали. Германские снаряды «желтого креста» с самого начала их появления на Западном фронте в июле 1917 г. содержали дополнительно хлорбензол или четыреххлористый углерод 10–20% (к объему), понижавший температуру плавления сернистого иприта до 6,6–6,4 °C [31]. Для более эффективного перевода иприта в пар в начале 1918 г. германцы сконструировали 15-см гаубичный и пушечный снаряды, снаряженные 0,7 кг тротила и смесью сернистого иприта с хлорбензолом (2,88 л и 3,08 л смеси соответственно, т.е. количество ОВ в снаряде значительно уменьшалось). Взрыв мощного заряда тротила позволил более тонко диспергировать иприт. Поражающее действие снаряда не заканчивалось после оседания аэрозоля. Из-за увеличения поверхности ОВ, с которой происходило его испарение, местность, зараженная осевшим туманом иприта (поверхность пахотной земли, луг, кустарник, хлеб на корню и т. п.) становилась чрезвычайно опасной для расположенного на ней противника. А поскольку мелкодисперсные частицы аэрозоля оседают медленнее капель ОВ, то площадь заражения, создаваемая такими

Таблица 4 – Зависимость летучести иприта от температуры (при атмосферном давлении)*

Температура (в градусах Цельсия)	Весовое количество паров сернистого иприта, насыщающее 1 м ³ воздуха (летучесть), мг
14	345
17	404
18	422
19	433
20,5	541
22	719
39	2980

* В разных источниках эти величины могут незначительно различаться. В данной таблице они приведены по работе Ю. Майера [33].

ОВ он обычно проходит как кожно-нарывное ОВ. В условиях жаркой климатической зоны ирано-иракской войны к чрескожному поражению добавлялось прямое воздействие пара иприта, проникающего в кровь человека через легкие и одновременно разрушающего воздухоносные пути и паренхиму легких. При увеличении температуры воздуха с 20,5 до 39 °С летучесть сернистого иприта увеличивается в 5,5 раз: с 541 до 2980 мг/м³ (таблица 4).

Во время ирано-иракской войны частота поражения сернистым ипритом органов дыхания была на уровне аналогичного показателя поражения глаз – наиболее чувствительного к этому ОВ органа, т.е. это была уже другая химическая война (рисунки 7)³³.

Ранние, хронические и отсроченные последствия воздействия сернистого иприта. Эти три термина широко используются в иранской медицинской литературе для описания последствий ипритных поражений [6, 9, 10, 20–23, 34, 35]. Данные, позволяющие их разделить на такие группы, иранскими учеными собирались по двум направлениям – исследования солдат, подвергшихся воздействию сернистого иприта на поле боя (1), а также исследования рабочих ипритных заводов (2). К «*ранним поражениям*» относятся полученные на поле боя в результате применения химического оружия противником. К «*поздним*» или «*отсроченным*» относятся те, которые обнаружили у считавшихся вылеченными ветеранов войны, получивших поражения

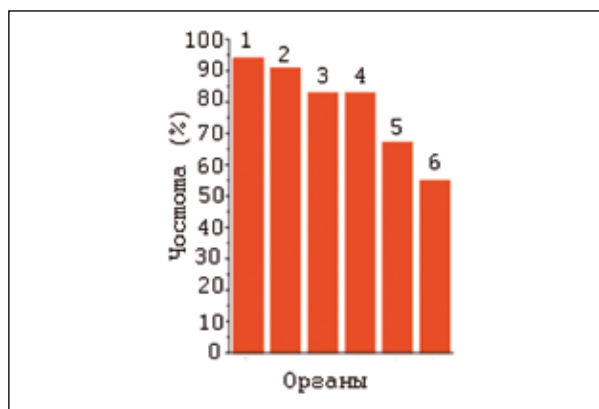


Рисунок 7 – Частота клинических проявлений острого отравления сернистым ипритом у 233 иранских военнослужащих, проходивших лечение в Мешхеде (Иран), через несколько дней после химического нападения [20]
(1 – органы дыхания; 2 – глаза; 3 – кожа; 4 – ЦНС; 5 – ЖКТ; 6 – сердечно-сосудистая система)

сернистым ипритом на фронте. Как оказалось, ранние и поздние поражения составляют единый процесс. Даже спустя три десятилетия после окончания ирано-иракской войны отсроченные последствия отравления сернистым ипритом среди выживших жертв все еще не до конца поняты. «Хроническое осложнение» – следствие постоянного профессионального контакта с ОВ в течение относительно длительного периода времени (в нашей работе не рассматривается) [6, 35].

снарядами, была значительно большей, чем это имело место при диссеминации иприта химическими снарядами с небольшим разрывным зарядом пикриновой кислоты (60 г) [32]. Но иракцам не надо было идти на такие ухищрения. Их химические снаряды, переделанные из дымовых, использовали почти весь объем снаряда для заполнения ОВ (за исключением пространства, занимаемого центрально расположенным разрывным зарядом) и содержали иприт с чистотой, достигавшей 95 %. Он оставлял людей калеками на остаток жизни [4].

³³ После Первой Мировой войны британские врачи на основе анализа 1,5 тыс. историй болезни пришли к выводу, что наиболее часто применение на поле боя иприта вызывает поражения глаз (74,6 %), верхних и нижних дыхательных путей (43 %, включая легкие случаи), поражения кожи (месячная госпитализация и более – 31 %) [36].

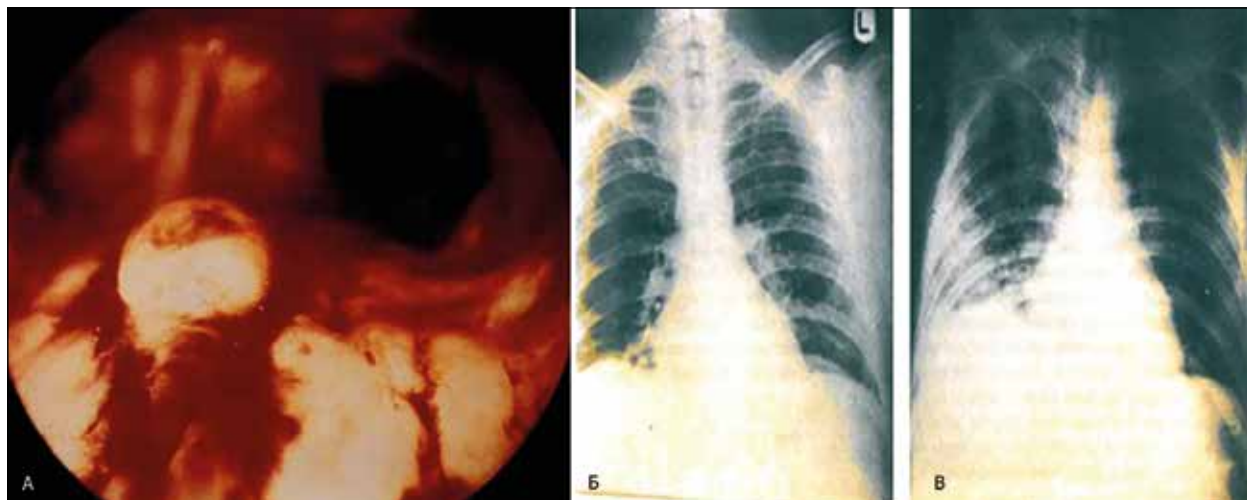


Рисунок 8 – Острые ипритные поражения органов дыхания

(А – бронхоскопический обзор дистального отдела трахеи солдата, получившего поражение паром сернистого иприта три недели назад: геморрагический бронхит, некроз слизистой [38]. Б и В – рентгенограммы грудной клетки иранского военнослужащего с ипритной бронхопневмонией. Б – через 8 сут после экспонирования, до лечения – полное затемнение нижней доли легкого справа в результате воспалительной инфильтрации; В – через 19 сут после экспонирования и после лечения – регрессия воспалительного процесса. В данном случае по рентгенограммам оценивали эффективность лечения. Снимки сделаны в 1985 г. [20])

Ранние последствия воздействия сернистого иприта на систему органов дыхания. Возникали в жаркое время года при отсутствии средств защиты органов дыхания. Респираторные эффекты проявлялись от слизистой оболочки носа до терминальных бронхиол и зависели от полученной дозы. При тяжелом поражении скрытый период короткий, 1–2 ч.³⁴ Он дает о себе знать признаками раздражения верхних дыхательных путей: насморк, сухость и першение в горле, боли при глотании и за грудиной, мучительный кашель, охриплость голоса или афония. Одновременно обращало на себя внимание резкое угнетение ЦНС отравленного: апатия, сонливость, тахикардия, одышка, иногда тошнота и рвота, общее тяжелое состояние. Температура тела повышается до 39–40 °С. Пульс учащался до 100–120/мин³⁵.

Обширные поражения легких стали причиной большинства смертельных исходов среди иранских военных, подвергшихся воз-

действию сернистого иприта. Они носили нисходящий воспалительно-некротический характер, сопровождались одновременным поражением глаз. Такие поражения начинались с трахеобронхита, переходившего в бронхопневмонию. Примерно со вторых суток у отравленного появлялась серозно-гнойная мокрота. Основную роль в летальных исходах играла инфекция дыхательных путей, развивавшаяся через 36–48 ч после воздействия пара иприта. У отравленных начинался тяжелый геморрагический бронхит, при повреждении терминальных дыхательных путей – ипритная пневмония, проявляющаяся продуктивным кашлем, одышкой и кровохарканием. Смерть наступала в любое время между вторыми сутками и четвертой неделей после доставки отравленного в госпиталь. На 3–4 сут мог наступить смертельный исход из-за асфиксии, вызванной некротическими пленками³⁶ [35] (рисунок 8).

У пациентов с тяжелой интоксикацией наблюдали легочную эмболию, приводящую

³⁴ При поражении «сухим ипритом» скрытый период сокращался до 20 мин [7].

³⁵ Повышение температуры тела отмечается почти всегда как результат ипритной интоксикации, не связанной с инфекцией. При легких поражениях наблюдается субфебрильная температура в течение 2–3 сут. При поражениях средней тяжести температура 38–38,5 °С держится до 1–2 нед., а затем литически падает. Характер температурной реакции зависит также от присоединившейся инфекции [37].

³⁶ На любом уровне дыхательных путей может некротизироваться слизистая оболочка и начаться воспалительный процесс. В тяжелых случаях это может привести к образованию «псевдомембран», напоминающих дифтерийные пленки. Они состоят из некротизированного эпителия, пропитанного фибрином и лейкоцитами. Такое поражение дыхательных путей соответствует буллезной стадии на коже. В дальнейшем пленки отторгаются и выявляются в мокроте, оставляя на своем месте эрозии. Если некроз захватывает подслизистую, то обнажаются медленно заживающие язвы. В таких случаях вероятно развитие тяжелой легочной инфекции и гангрены легкого со смертельным исходом [26, 37].

к смерти в течение второй недели после воздействия сернистого иприта [26].

Сейед Форутан, на основании собственных наблюдений, различает две формы поражения дыхательных путей сернистым ипритом: первая – доминирующее поражение глотки, неба и трахеи; вторая – преимущественное поражение нижних дыхательных путей с минимальным поражением верхних [34]. Возможно, в первом случае во вдыхаемом воздухе преобладали мелкие капли и крупнодисперсный аэрозоль сернистого иприта (более 5 мкм), задерживающиеся в верхних дыхательных путях; во втором – высококонцентрированный пар или мелкодисперсные частицы (менее 5 мкм) влажного или сухого аэрозоля, проникающие в глубокие отделы легких.

При наиболее распространенной среднетяжелой форме отравления (характеризуется развитием ипритного трахеобронхита)³⁷ воспаления бронхов и трахеи принимают затяжной характер и длятся 2–3 нед. Внешне выздоровление наступает обычно к концу месяца, но оно не бывает полным, а является только началом другого процесса, отложенного во времени.

Отложенные последствия воздействия сернистого иприта на респираторную систему ветеранов ирано-иракской войны. Почти сразу после войны L. Freitag с сотр. [38] с помощью бронхоскопии обнаружили, что спустя год после воздействия сернистого иприта у многих фронтовиков сформировались в дыхательных путях шрамы, язвы и стриктуры, и в большинстве случаев отмечалось прогрессирующее ухудшение газообмена (рисунок 9).

Через два десятилетия, по наблюдениям разных исследователей, среди ветеранов войны, получивших поражение сернистым ипритом на фронте, хроническая патология органов дыхания достигала в отдельных группах до 95–100 %. Спектр поражения простирался от верхних дыхательных путей (слизистой оболочки носа) до дистальных бронхов и альвеол. По сравнению с отложенными последствиями поражения кожи, глаз и других органов, легочные дисфункции после поражения ипритом со временем нарастают и имеют необратимый характер (поражения глаз существенно не меняются, а кожные осложнения имеют тенденцию к выздоровлению). Оппортунистические инфекции поврежденных дыхательных путей приводят к бронхиальной



Рисунок 9 – Бронхограмма иранского военнослужащего, пострадавшего от сернистого иприта за год до рентгенологического исследования (можно увидеть кончик 10-мм жесткого бронхоскопа в верхней части изображения. Выраженное генерализованное сужение всего трахеобронхиального дерева. У пострадавшего были одышка, кашель, гипоксия и гиперкапния) [38]

пневмонии и в некоторых случаях септицемии, и являются основными причинами гибели ветеранов ирано-иракской войны. Хроническая обструктивная болезнь легких оказывает существенное влияние на качество жизни выживших [6, 20]. На 2014 г. около 45 тыс. иранцев страдали поздними респираторными осложнениями, вызванными сернистым ипритом [24].

Симптоматически такие пациенты проявляют себя триадой симптомов: кашлем, откашливаниями и одышкой. Они присутствовали у более чем 80 % иранских ветеранов уже через три года после их первоначального контакта с сернистым ипритом. Позже к ним могут присоединяться дисфония³⁸, кровохарканье (в основном с прожилками крови), стеснение в груди, боль в груди, цианоз и ночная одышка³⁹ [39]. При

³⁷ Удобная для прогнозирования исхода отравления ипритом и выбора тактики лечения классификация тяжести ипритных поражений приведена в работе И.Н. Каракчиева [37].

³⁸ Паралич голосовых связок был идентифицирован как долгосрочный нейротоксический эффект сернистого иприта [6].

³⁹ В 2007 году один из авторов этой работы, Н.И. Шило, принимала участие в международной конференции в Тегеране, посвященной 20-летию химической бомбардировки Сардашта (28 июня 1987 г.), когда, по официальным данным, из 12-тысячного населения этого западноазербайджанского городка от иприта в той



Рисунок 10 – Типичное ипритное легкое (на трехмерной томографической реконструкции грудной клетки ветерана ирано-иракской войны, показан тяжелый стеноз левого главного ствола бронхов. Указан стрелками) [25]

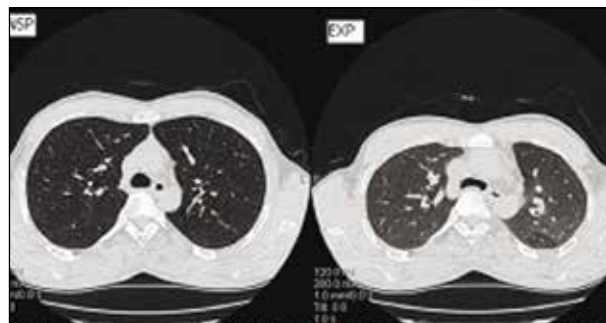


Рисунок 11 – Типичное ипритное легкое – вариант (компьютерная томография высокого разрешения легких 43-летнего мужчины, подвергшегося воздействию сернистого иприта 15 лет назад – трахеомалация. Переднезадний диаметр трахеи во время выдоха уменьшен на >75 %. EXP, выдох – изображение справа; INSP, вдох – изображение слева) [25]



Рисунок 12 – Типичное ипритное легкое – вариант (компьютерная томография высокого разрешения легких мужчины, подвергшегося воздействию сернистого иприта 25 лет назад. Диффузная цилиндрическая бронхоэктазия в нижних долях обоих легких) [6]

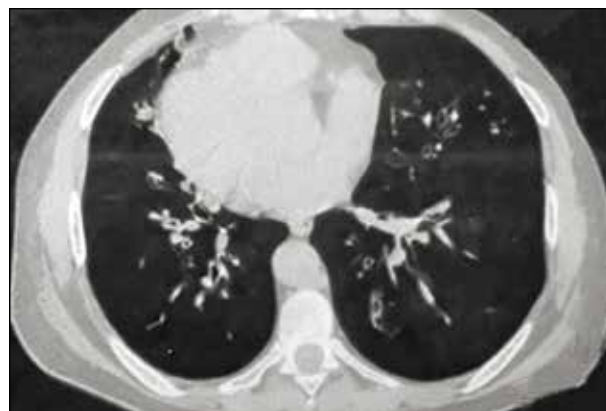


Рисунок 13 – Типичное ипритное легкое – вариант (компьютерная томография высокого разрешения легких мужчины, подвергшегося воздействию сернистого иприта 25 лет назад. Бронхоэктазия и облитерирующий бронхиолит) [6]

рентгенологическом исследовании обнаружены последствия хронических обструктивных

процессов в легких (англ. chronic obstructive pulmonary disease), названные ипритным

или иной степени пострадали 8 тыс. человек, более ста человек, главным образом гражданских лиц, погибли. Мероприятие было организовано совместно Организацией по запрещению химического оружия и иранским Обществом поддержки жертв химического оружия. Большая часть докладов на конференции с участием приглашенных из ФРГ врачей (пострадавших в Сардаште лечили в ФРГ, хотя в данном случае уместнее было бы говорить о поддерживающей терапии и изучении последствий применения химического оружия) была посвящена медицинским последствиям применения химического оружия, в данном случае – иприта. В числе прочих в конференции принимали участие и сами пострадавшие – в основном, женщины. У всех были «убиты» легкие и бронхи, что проявлялось, в частности, в постоянном сухом кашле, люди все время задыхались и ходили с ингаляторами. Кроме того, все страдали от дисфонии – говорили с трудом, характерно «треснутыми» и явно измененными голосами. Даже без длительного перечисления диагнозов (а все они представляли собой «ходячие медицинские энциклопедии»), сразу же становилось понятно, что люди превратились в тяжелых, неизлечимых инвалидов.

Примечательной чертой конференции была ее аполитичность и открытость – в ней принимали участие специалисты из США и Израиля. Несмотря на непростые отношения Ирана с США и откровенно плохие – с Израилем, научному сотрудничеству это обстоятельство никак не помешало. В частности, приглашенный эксперт из США выступал с докладом, посвященным участию западных, в первую очередь американских, компаний в иракских программах создания химического оружия – какие именно американские компании, когда и что иракцам продали, из чего потом они и сделали свое химическое оружие. Доклад был встречен с интересом. Израильский докладчик отстаивал право Израиля на самооборону и был освистан.

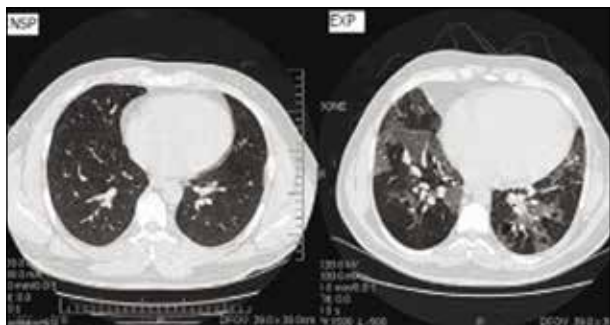


Рисунок 14– Типичное ипритное легкое – вариант (компьютерная томография высокого разрешения на вдохе (INSP) и на выдохе (EXP.) Мозаичное паренхиматозное разряжение легочной ткани, соответствующее облитерирующему бронхиолиту) [25]

легким (англ. mustard lung) [40] – рисунки 10–14.

Патология, обнаруживаемая рентгенологическими исследованиями легких, очень разнообразна: утолщение бронхиальной стенки, бронхоэктазия (необратимо расширенные или деформированные бронхи преимущественно нижних отделов легких), интерстициальная болезнь легких (воспаление и нарушение структуры альвеолярных стенок, эндотелия легочных капилляров, перивазальных и перилимфатических тканей), трахеобронхиальный стеноз (сужение), трахеобронхомалиция (истончение хрящей трахеи), эмфизема легких (расширение воздушных пространств дистальнее терминальных бронхов) и средостенья (инфильтрация воздухом клетчатки средостенья), легочный фиброз (в стенках альвеол развивается ткань, сходная с

рубцовой), альвеолярный микролитиаз (формирование белково-минеральных комплексов в альвеолах), односторонний коллапс легкого и др. Чаще всего встречается облитерирующий бронхиолит – прогрессирующая обструкция (непроходимость) терминальных отделов бронхиального дерева (рисунок 11).

Сужение дыхательных путей, связанное с рубцеванием или грануляцией тканей, представляет собой поздние последствия острых повреждений трахеи и бронхов. Развиваются не ранее чем через 2 года после воздействия сернистого иприта и имеют рецидивирующее течение [6].

Во многих случаях эрозии трахеобронхиального дерева сопровождаются вторичными осложнениями, приводящими к бронхоэктатическому поражению легкого: гнойным бронхитом, хроническими инфекциями и обширными, угрожающими жизни стенозами всего бронхиального дерева, эмфизематозным изменением и др.⁴⁰ [25].

Особенно наглядно бронхоэктатические изменения «ипритного легкого» иллюстрируют крупные участки легочной ткани, резецированные при торакотомии (рисунок 16).

Бронхоэктатические ипритные поражения легких необратимы и имеют тенденцию к увеличению со временем. Обычно они начинаются с двух сторон в нижних долях и затем прогрессируют в направлении средних долей. В случаях обширных бронхоэктатических поражений развивается легочная гипертензия и, в конечном итоге, «легочное сердце»⁴¹ [20].

Местный воспалительный процесс нижних дыхательных путей, вызванный ингаляционным поражением сернистым ипритом, не прекращается после угасания

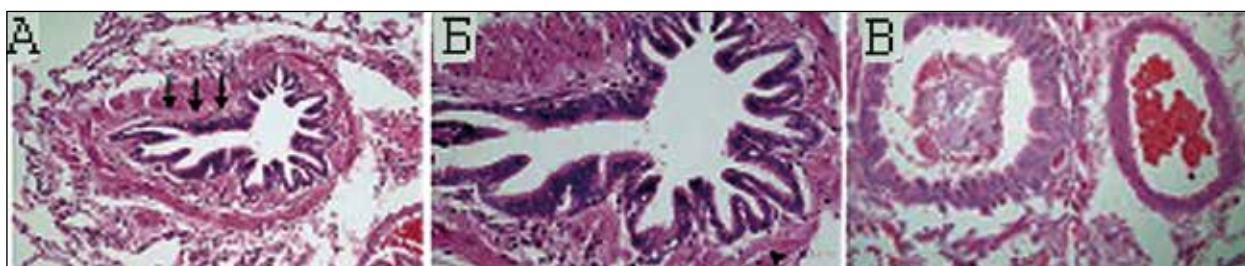


Рисунок 15– Гистология облитерирующего бронхиолита у пациентов с легким (А и Б) и тяжелым (В) воздействием сернистого иприта 18–20 лет назад

(А – продольное увеличение слоев соединительной ткани (стрелки) с уплощением вышележащего эпителиального слоя. Б – слои соединительной ткани в поперечном сечении (наконечники стрелок).

В – небольшой ателектаз бронхиолы (по сравнению с соседней артерией) с незначительным слизистым стазом) [25]

⁴⁰ Бронхоэктатическая болезнь – приобретенное или врожденное заболевание, характеризующееся хроническим нагноительным процессом в необратимо измененных (расширенных, деформированных) и функционально неполноценных бронхах, преимущественно нижних отделов легких.

⁴¹ Легочная гипертензия – повышенное давление в артериях малого круга кровообращения. Легочное сердце – увеличение и расширение правых отделов сердца в результате повышения артериального давления в малом круге кровообращения.

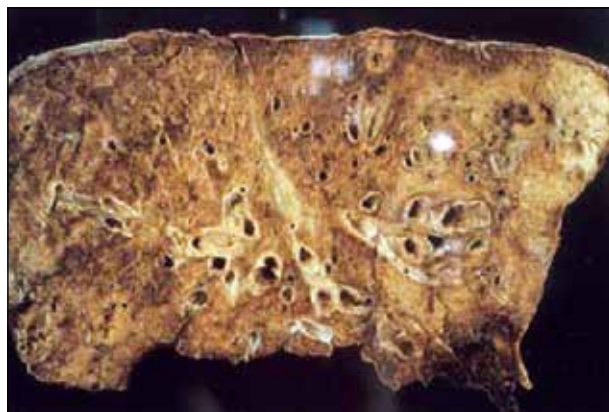


Рисунок 16 – Участок хирургически иссеченного легкого иранского военнослужащего, получившего поражение сернистым ипритом во время химической атаки (выраженный трахеобронхиальный стеноз, тяжелое хроническое воспаление) [38]

ранних симптомов отравления, что через несколько лет приводит к развитию фиброза легких. Интерстициальный пневмонит⁴² через 10 лет после поражения составлял 97% всех случаев фиброза. В качестве объективного критерия степени фиброза и его прогрессирования иранцы, кроме рентгенологических исследований, использовали определение в динамике диффузной емкости легких [41].

Ранние последствия воздействия сернистого иприта на кожу. Поражения кожи возникают при попадании на нее каплей иприта, при контакте с загрязненным ипритом обмундированием и при воздействии его паров. Быстрота развития кожных поражений зависит в первую очередь от плотности заражения, т.е. количества ОВ, приходящегося на 1 см² поверхности кожи⁴³, либо от концентрации пара. Временные интервалы развития кожных поражений при контакте с сернистым ипритом показаны на рисунке 17.

В динамике поражения кожи ипритом выделяют пять стадий: скрытый (латентный) период; стадия эритемы; везикулезно-буллезная стадия (образование волдырей); язвенно-некротическая стадия (вскрытие волдырей, образование эрозий и язв); стадия заживления (формирования струпов, эпителизация эрозий

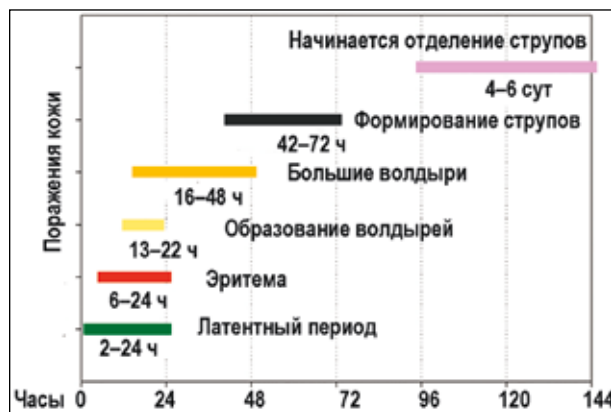


Рисунок 17 – Временные интервалы развития ран кожных поражений после контакта с ипритом по М.Р. Shakarjian с соавт. [26] (примерно соответствуют таковым при поражении ипритом II степени тяжести по клинической классификации Н.И. Каракчиева [37])

и рубцевание глубоких язв). На рисунках 18, 20–22 показаны кожные поражения у иранских военнослужащих, полученные ими в результате применения иракцами сернистого иприта на ирано-иракском фронте.

Скрытый период длится от 2 до 12 ч. Субъективных ощущений и объективных изменений у отравленного не наблюдается. Иприт проникает в слои кожи медленно, не раздражая нервных окончаний, постепенно ее насыщая, как вода фильтровальную бумагу. **Стадия эритемы** (ипритной токсикодермии в острой стадии) начинается при пороговой дозе пара 100–300 мг×мин/м³ с появления эритематозного пятна бледно-розового цвета с размытыми, нечетко отграниченными краями, похожего на солнечный ожог. Эритема плоская, малоотечная, не возвышается над здоровой кожей. Отмечается лишь умеренная инфильтрация с утолщением кожной складки. Иногда в центре эритемы наблюдается ишемическое побледнение. Эритема малоболезненная, как правило, отмечается только зуд, иногда очень интенсивный, в особенности при обширной эритеме и согревании (ночью или в постели) (рисунок 2).

В последующие 48 ч эритема принимает «медную окраску» с коричневатой пигментацией, которая держится несколько недель, иногда

⁴² Интерстициальный пневмонит – патологический процесс характеризуется преимущественным поражением междольковых перегородок, преобладанием их отека и клеточной инфильтрации, выраженной фибробластической реакцией и быстрым развитием фиброза. С этим связано неуклонно прогрессирующее течение заболевания и плохой прогноз. Средняя продолжительность жизни больных с этой формой болезни составляет 5–6 лет.

⁴³ Через кожу в кровь проникает до 20 % сернистого иприта, попавшего на нее в капельно-жидком состоянии. Пары сернистого иприта проникают в кожу со скоростью 1,4 мкг/см²/мин при t = 21 °C и 2,7 мкг/см²/мин при t = 31 °C. Жидкий сернистый иприт проникает в кожу со скоростью 2,2 мкг/см²/мин при t = 15,5 °C и 5,5 мкг/см²/мин при t = 39 °C. К тяжелым случаям, когда смерть могла наступить через несколько дней или недель, в Первую Мировую войну относили поражения сернистым ипритом не менее 50 % кожи жертвы [25].



Рисунок 18 – Временная гиперпигментация кожи в эритематозных участках, образовавшихся после воздействия пара сернистого иприта (А. Иранский военнослужащий через 5 суток после поражения сернистым ипритом. Обширная десквамация гиперпигментированной кожи на спине. У этого пациента развилась глубокая лейкопения (400 кл/мм^3) и бронхопневмония, потребовавшая 10 сут интенсивного лечения. Общее время нахождения в стационаре – 5 нед. Б. Световая микроскопия гистологического среза гиперпигментированной области пациента. В некротическом эпидермальном слое хорошо заметен меланин, под ним слой регенерирующего эпидермиса. Окраска гематоксилин-эозином, $\times 180$) [43, 44]

месяцев. J.L. Willems [43, 44], наблюдавший европейских клиниках за ходом лечения иранских военнослужащих, получивших поражение сернистым ипритом на ирано-иракском фронте в 1984–1986 гг., объяснил временную гиперпигментацию поврежденной кожи сбором меланина из мертвых меланоцитов в основании эпидермиса (рисунок 18).

Везикулезно-буллезная стадия (образование волдырей) начинается с образования мелких пузырьков. Эпидермис приподнимается, по краю эритемы образуются мелкие четкообразные пузырьки, везикулы, наполненные серозной жидкостью – так называемое «ипритное ожерелье». Их потирание может вызвать появление новых пузырьков, что является признаком повреждения базальной мембраны эпидермиса и отслоения от нее выше лежащих слоев дермы⁴⁴. В местах большого скопления волосных мешочков можно иногда увидеть настоящее «обсеменение» кожи развивающимися пузырьками, которые

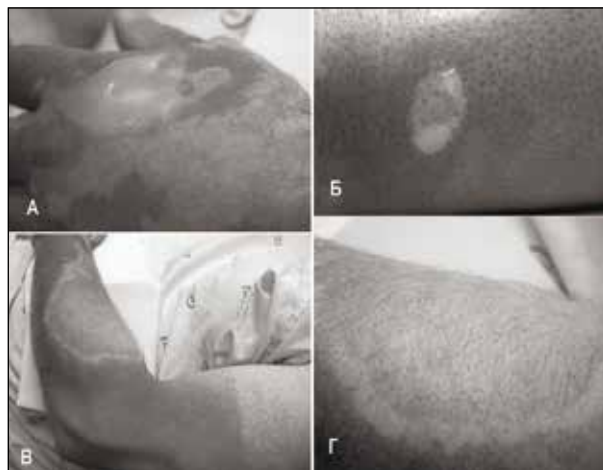


Рисунок 19 – Поражения кожи на первые сутки после контакта с жидким ипритом – везикулезно-буллезная стадия поражения ипритом (А – Эритема и волдырь на наружной поверхности кисти. Б – Эритема и волдырь на поверхности кожи левой голени. В – Эритема на поверхности кожи левого предплечья. В центре эритемы ишемическое побледнение. Г – Участок ишемического побледнения крупным планом) [42]

вскоре сливаются в один большой волдырь (рисунок 19).

Волдыри редко бывают болезненными, за исключением случаев, когда они образуются над суставами и могут препятствовать движению. Жидкость в волдырях сначала прозрачная или слегка соломенного цвета; позже она приобретает янтарный цвет и имеет тенденцию коагуляции (рисунки 20–22). Волдыри, наполненные янтарной жидкостью, могут слиться воедино и образовать более крупные волдыри. В жидкости волдырей может содержаться тиодигликоль – продукт распада сернистого иприта, его обнаружение облегчает постановку диагноза⁴⁵.

Поражения кожи, вызванные воздействием высоких доз пара сернистого иприта ($>1000 \text{ мг} \times \text{мин/м}^3$), чрезвычайно болезненны.

Патоморфологически различают поверхностные волдыри, дно которых составляет неповрежденный сосочковый слой дермы, и глубокие волдыри, когда некроз захватывает дерму до подкожной жировой клетчатки [37].

Язвенно-некротическая стадия. Начинается примерно через 72 ч после воздействия иприта вскрытием волдырей и образованием эрозии. Обычно протекает более благоприятно, заживление идет путем эпителизации под

⁴⁴ Это так называемый симптом П.В. Никольского (1858–1940), означающий отделение эпидермиса, лежащего над базальным слоем, при незначительном механическом воздействии.

⁴⁵ При тяжелых поражениях капельно-жидким ОВ брызнувшая из быстро развившегося волдыря жидкость может вызвать поражение кожи. См. Richard StoneJan. 4, 2018. <https://www.sciencemag.org/news/2018/01/seeking-answers-iran-s-chemical-weapons-victims-time-runs-out> (дата обращения: 14.04.2019).



Рисунок 20 – Волдыри, образующиеся через 16 ч после воздействия сернистого иприта на кожу – везикулезно-буллезная стадия поражения ипритом (в последующие дни эритематозные участки кожи были покрыты такими волдырями. Позже они слились воедино, образуя более крупные пузыри. Фотография сделана доктором Сейедом Форуаном) [25]



Рисунок 21 – Волдыри, образующиеся через 16–48 ч после воздействия сернистого иприта на кожу – везикулезно-буллезная стадия поражения ипритом [25] (размеры волдыря могут быть различными в зависимости от количества поглощенного кожей иприта и площади его растекания. Волдыри напряжены и наполнены прозрачным экссудатом характерного янтарно-желтого цвета. В окружности волдыря всегда имеется воспалительная эритема. Идет формирование «ипритного ожерелья» [37])



Рисунок 22 – Большие и обширные волдыри на руках на 5 сутки (некоторые из волдырей разрушены и имеют гнойное основание. Обширный отек окружающей кожи. Беловатый материал на ранах представляет собой противомикробную мазь) [43, 44]



Рисунок 23 – Кожная гиперпигментация в районе плеча и подмышки у военнослужащих иранской армии, подвергшихся воздействию сернистого иприта на фронте. Стадия заживления. Фотография слева – гиперпигментация кожи на эритематозном участке [25], фотография справа – более тяжелый случай поражения, формирование пигментированного рубца [45]

струпом (эшаром)⁴⁶. Разрыв крупных волдырей приводит к образованию язв и последующему образованию некротического слоя или струпа на пораженной поверхности кожи [25].

Стадия заживления. На смену струпу через 3 нед. после воздействия иприта приходит пигментированный рубец. При более легких формах воздействия сернистого иприта эритематозные участки кожи становятся гиперпигментированными в течение 2 нед. без каких-либо других дефектов кожи (рисунок 23).

Во время заживления наблюдаются как гиперпигментация, так и гипопигментация, которые могут сохраняться в течение неопределенного времени, наряду с рубцеванием (рисунок 24).

Отложенные последствия воздействия сернистого иприта на кожу. Первое сообщение о замедленном токсическом

действии сернистого иприта на кожу (англ. dermal delayed effects) через два года после поражения сделали еще во время войны (1986 г.) М. Balali-Mood и А. Navaeian [46]. По их данным, у 236 иранских ветеранов обнаружены гиперпигментация (34 %), гипопигментация (16 %) и кожный рубец (8 %). Наиболее распространенной жалобой среди этих пациентов был зуд, сопровождаемый жжением и шелушением кожи. Эти симптомы в основном были обусловлены сухостью кожи

⁴⁶ При глубоком поражении сернистым ипритом могут образоваться некротические язвы. В течение 5–10 сут продолжается их увеличение и отторжение некротических масс. Только недели через две начинается медленное заживление с вялыми грануляциями, что объясняется нервно-трофическими нарушениями в окружности пораженных тканей. Особенно долго заживают поражения кожи нижних конечностей в участках с плохим кровоснабжением и тонкой подкожной клетчаткой (передние поверхности голеней и колен) [37].



Рисунок 24 – Гипо- и гиперпигментированные области на спине человека, подвергшегося на фронте воздействию пара сернистого иприта в большой концентрации. Стадия заживления. Обратите внимание на защищенную область в области пояса [25]



Рисунок 25 – Множественные старческие ангиомы, пигментные изменения и участки снижения роста волос на рубцах, оставленных сернистым ипритом у ветерана ирано-иракской войны, подвергшегося воздействию иприта 15 лет назад [25]



Рисунок 26 – Несколько старческих ангиом на груди, руке и животе у ветерана ирано-иракской войны, подвергшегося воздействию сернистого иприта 18 лет назад [25]



Рисунок 27 – Диффузная гипер- и гипопигментация грудной клетки (слева) и нижней части спины (справа) у ветерана ирано-иракской войны. Снимок сделан через 16 лет после воздействия сернистого иприта [6]

и усиливались в сухую погоду и после физической нагрузки.

Исследования кожных покровов 40 ветеранов войны, подвергшихся сильному воздействию сернистого иприта на фронте, проведенные через 16–20 лет, выявили значительно большее разнообразие кожных поражений, чем обнаружили М. Balali-Mood и А. Navaeian [46]. Наиболее распространенные патологии кожи – гиперпигментации (55 %), эритематозная папулезная сыпь (42,5 %), сухая кожа (40 %), множественные старческие гемангиомы⁴⁷ (англ. cherry angiomas, angioma senilis) (37,5 %), атрофия кожи (27,5 %), гипопигментация (25 %) и гипертрофия (2,5 %). Эти поражения были обнаружены в области половых органов (48 %), спины (48 %), передней грудной клетки и брюшной полости (44 %), нижних конечностей (в основном, в паховой области) (44 %), верхних конечностей (в основном в подмышечной области) (41 %), на голове и шее (15 %). Сухость кожи особенно была заметной на конечностях. Гиперпигментация у некоторых пациентов имела вид пигментированного ксеродермоида, который представляет собой диффузную гиперпигментированную область с наложенной макулярной гипо- и гиперпигментацией [47] (рисунки 25–27).

Позже было установлено, что возникновение и персистенция отсроченных

поражений кожи у ветеранов войны напрямую связаны с продолжительностью и тяжестью первичного воздействия сернистым ипритом. Экспонирование к сернистому иприту, которое приводит лишь к эритеме и отеку без образования волдырей, почти всегда сопровождается полным заживлением. Однако волдыри и некротические язвы вызывают отложенные токсические эффекты [25, 39].

У ветеранов войны, получивших поражения сернистым ипритом, чаще, чем в неэкспонированных группах, вокруг старых ипритных поражений кожи встречаются экзематозный дерматит, витилиго, псориаз и дискоидная красная волчанка⁴⁸. Эта патология может быть связана с местными иммунологическими нарушениями и неблагоприятным долгосрочным воздействием на иммунную систему в целом. Сообщалось, что ранее поврежденные сернистым ипритом участки кожи были чувствительны к последующей механической стимуляции и формировали рецидивирующий волдырь после легкой травмы [39, 48].

Гистопатологическое исследование образцов биопсии кожи выявило неспецифическую морфологию, в том числе эпидермальную атрофию, кератоз и гиперпигментацию базальных мембран (рисунок 28).

⁴⁷ Кожная сосудистая доброкачественная опухоль. Микроскопически старческая ангиома состоит из множества умеренно расширенных капилляров с неравномерно утолщенной стенкой, расположенных в сосочковом слое дермы.

⁴⁸ Один из подвидов волчанки, который поражает кожные покровы, но, не затрагивает внутренних органов, по сравнению с более тяжелой формой – системной красной волчанкой.

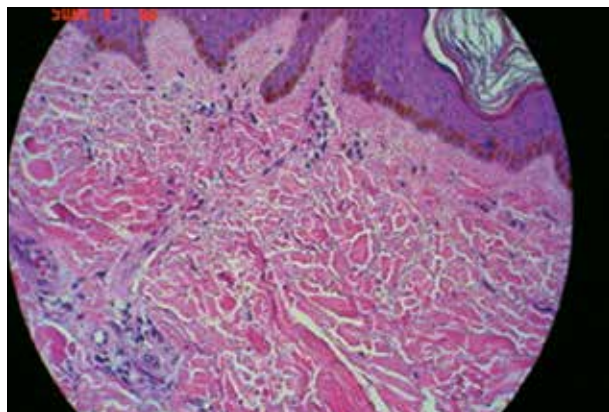


Рисунок 28 – Результат гистологического исследования шрама, оставленного сернистым ипритом 16 лет назад [25] (умеренный папилломатоз и акантоз, атрофия кожных отростков, неспецифический кожный фиброз, инфильтрацию дермы меланофагами; специфических изменений нет)

Частота возникновения рака кожи после воздействия сернистого иприта низкая, причинно-следственная связь между ними не установлены. Однако Е. Darchini-Maragheh и М. Balali-Mood считают, что злокачественные новообразования кожи могут быть последним следствием воздействия на нее сернистого иприта и, следовательно, потребуются более длительный период времени для их возникновения [6].

Ранние последствия воздействия сернистого иприта на глаза. Наиболее часто поражения глаз наступают от воздействия паров сернистого иприта, но может иметь место и попадание капель этого ОВ на веки и глаза военнослужащих. Уязвимость глаз к токсическому воздействию сернистого иприта в основном связана с высокой метаболической активностью эпителия роговицы и легким проникновением ОВ через водно-слизистую поверхность роговицы и конъюнктивы [20].

Острая интоксикация проявляется конъюнктивитом, локальным отеком, блефароспазмом, слезотечением, миозом (холиномиметическое действие сернистого иприта), светобоязнью и сильной болью в глазах. Поражение глаз сопровождается отеком рыхлой подкожной клетчатки лица, вследствие чего лицо становится одутловатым и отечным (рисунок 29).

Скрытый период и тяжесть травмы глаз зависят от дозы и продолжительности воздействия сернистого иприта. Выздоровление от конъюнктивита после умеренного



Рисунок 29 – Острое ипритное поражение лица и глаз ребенка, ставшего жертвой химической атаки [45]

воздействия на глаза (в дозах 12–70 мг×мин/м³) происходит в течение нескольких суток; роговица, как правило, мало повреждена. Умеренная интоксикация (при дозах 100–200 мг×мин/м³) дополнительно приводит к поражению век и роговицы. При более высоких дозах (>200 мг×мин/м³) через несколько часов эпителий роговицы начинает пузыриться и отслаиваться, что приводит к снижению остроты зрения и даже к временной слепоте.

Дозы, превышающие 400 мг×мин/м³, вызывают повреждение роговицы на всю ее толщину, химический передний увеит (поражаются радужка и цилиарное тело), задний синехий⁴⁹ и катаракту, приводящие к значительному ухудшению зрения. В крайних случаях может происходить временное повышение внутриглазного давления. Поражения глаз могут быть легкой, средней и тяжелой степени [25].

Ниже приведена клиническая классификация ранних последствий поражения глаз сернистым ипритом, предложенная группой иранских ученых, изучавших последствия применения ОВ в ирано-иракской войне (рисунок 30) [21].

Легкая форма поражения. Характеризуется отсутствием раздражения в момент контакта с парами иприта, наличием скрытого периода и медленным развитием клиники. Скрытый период длится 6–12 ч. Симптомы: ощущение инородного тела в глазах, слезотечение, светобоязнь, блефароспазм. При осмотре: гиперемия век, расширение сосудов и гиперемия конъюнктивы, отсутствие поражения роговицы.

Поражение средней тяжести. Характеризуется более коротким скрытым периодом (до 2–6 ч). Симптомы те же, что и при легкой форме поражения,

⁴⁹ Синехии (спайки) – состояния глаза, при которых радужная оболочка прилипает либо к роговице (т. е. передний синехий), либо к хрусталику (задний синехий).



Рисунок 30 – Характерные ипритные поражения глаз [21]
(А – легкая форма поражения. Б – поражение средней тяжести. В – тяжелая форма поражения)



Рисунок 31 – Хронический конъюнктивит и гиперпигментация кожи лица у пациента через 6 нед. после поражения сернистым ипритом [50]



Рисунок 32 – Изъязвление роговицы у пораженного сернистым ипритом через несколько лет после воздействия (в центре зрачка синее пятно, также видны признаки хронического конъюнктивита) [25]

плюс любой из следующих симптомов: ощущение сухости глаз, боль в глазах. При осмотре: то же, что и при легкой форме поражения, плюс любой из следующих признаков: отек конъюнктивы, отек эпителия роговицы, эрозия эпителия роговицы, точечная поверхностная кератопатия (больше в области трещины век).

Тяжелая форма поражения. Короткий скрытый период (менее 2 ч). Симптомы: добавляется любой из следующих симптомов: сильная боль в глазах, отеки, покраснения, раны и спазмы век, снижение зрения. При осмотре: добавляется любой из следующих признаков: воспаление, отек и в некоторых случаях вторичная инфекция конъюнктивы, ишемия и некроз конъюнктивы, лимбическая ишемия и некроз, неравномерность и дефект эпителия роговицы, отек роговицы, возможна инфекция роговицы, воспаление передней камеры глаза (увеит), перфорация роговицы.

Для поражений глаз паром сернистого иприта возможно самопроизвольное выздоровление. Эпителий роговицы может полностью восстановиться в течение недели. Если отек конъюнктивы и эпителия роговицы проходят в течение недели или двух, рецидив маловероятен. В ином случае состояние может прогрессировать до вторичного изъязвления роговицы [25] (рисунок 31).

Отсроченные последствия воздействия сернистого иприта на глаза. Ветераны, получившие поражения глаз сернистым ипритом в ходе боевых действий, как правило,

после излечения патологии острого поражения, неопределенное количество месяцев или лет не подозревают о продолжении своей болезни. Первыми симптомами ее возвращения в клинической форме обычно бывают ощущение инородного тела, сухости, зуда, боли и жжения в глазах, фотофобия, слезотечение, снижение остроты зрения [49]. Эти симптомы являются предвестниками начинающегося язвенного кератита замедленного типа, характеризующегося истончением роговицы, ее помутнением и неоваскуляризацией, а также прогрессированием дефицита эпителия роговицы (рисунок 32).

Встречаемость отсроченного язвенного кератита через 18 лет после первоначального воздействия достигает 15 % среди иранских жертв сернистого иприта. На начальных стадиях язвенного кератита лимбальная область (место сочленения роговицы со склерой) имеет мраморный вид, в котором фарфороподобные участки ишемии окружены кровеносными сосудами неправильного диаметра. Затем васкуляризованные рубцы роговицы покрываются отложениями кристаллов холестерина, что приводит к помутнению роговицы, рецидивирующим изъязвлениям и иногда к ее перфорации. Помутнение наблюдается в нижней и центральной частях роговицы, так как верхняя ее часть почти всегда защищена веками. Язвенный кератит замедленного типа может прогрессировать после неоднократной трансплантации роговицы (!)⁵⁰ и привести к поздней слепоте [6].

⁵⁰ Это означает, что первичное поражение сернистым ипритом роговицы глаза не является причиной отсроченного язвенного кератита.

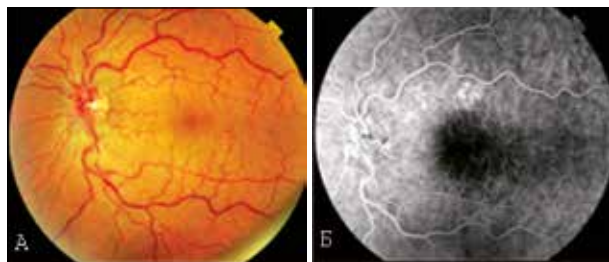


Рисунок 33 – Неишемическая центральная ретикулярная венозная окклюзия у 41-летнего ветерана ирано-иракской войны, подвергшегося воздействию сернистого иприта на фронте (обычно такая патология развивается в возрасте за 50–60 лет у лиц, имеющих сосудистую патологию). А – фотография глазного дна: извилистость сосудов глазного дна, макулярный отек, геморрагии. Б – флуоресцентная ангиография глазного дна: извилистость сосудов глазного дна, макулярный отек, геморрагии, множественные гипо- и гиперфлуоресцентные участки) [52]

Отсроченный язвенный кератит обычно развивался у бывших военнослужащих, получивших на фронте множественные системные поражения сернистым ипритом и тяжелые ипритные поражения глаз. Патогенез болезни остается неизвестным. Выдвигались разные объяснения: прямое повреждение ипритом лимбальных стволовых клеток; образование свободных радикалов; разрушение лимбической сосудистой системы; аутоиммунные реакции и др. [25]. Видимо все они звенья одного патологического процесса.

Интоксикация сернистым ипритом приводит к изменениям в неврологических тканях глаза, таких как сетчатка (общее снижение функции фоторецепторов сетчатки) [6, 50] и сосудистая система глазного дна [51, 52] (рисунок 33).

Ниже приведена клиническая классификация отсроченных последствий поражения глаз сернистым ипритом, предложенная в 2017 г. группой иранских ученых, изучавших последствия применения ОВ в ирано-иракской войны [21].

Легкая форма поражения. Симптомы: фотофобия, ощущение сухости, жжения и инородного предмета в глазах, слезотечение, небольшое покраснение глаза. При осмотре: дисфункция мейбомиевых желез (железы век), хронический блефарит, уменьшенная толщина слезного менискового слоя, телеангиэктазия конъюнктивальных кровеносных сосудов, запятообразная извилистость сосудов в

области глазной щели, субконъюнктивальный фиброз, субконъюнктивальные геморрагии, конъюнктивальные рубцы, прерывистая эрозия эпителия роговицы.

Поражение средней тяжести. Симптомы те же, что и при легкой форме поражения + ухудшение зрения, выраженная краснота глаз, ощущение зуда и боли в глазах. При осмотре: то же, что и при легкой форме + роговичный нерегулярный астигматизм; наличие периодов ремиссии и возврата болезни; лимбальная ишемия от умеренной до средней выраженности⁵¹; деформированная роговица; истончение периферии роговицы; непрозрачность роговицы, вызванная отложением липидного и амилоидного материала в ее периферии; периферийная васкуляризация роговицы; периферические стромальные рубцы роговицы; периферические внутрироговичные геморрагии; прозрачность роговицы в ее центральной области; снижение чувствительности роговицы.

Тяжелая форма поражения. Симптомы те же, что при легкой и среднетяжелой формах поражения + любые из следующих симптомов: тяжелая фотофобия, выраженное снижение зрения, сильные боли в глазах. При осмотре то же, что при легкой и среднетяжелой формах поражения + любые из следующих признаков: выраженная лимбальная ишемия, дефицит лимбальных клеток, истончение и непрозрачность центральных и периферических участков роговицы, отложение липидов и амилоидов на роговице, центральная и периферическая васкуляризация роговицы, кератопатия и рубцовые изменения в строме роговицы, внутрироговичные геморрагии, роговичная конъюнктивизация, роговичная десцеметоцеле⁵², язвенные изменения роговицы, размягчение и перфорация роговицы, признаки хирургического вмешательства в лимбальной области и на роговице.

Последствия воздействия сернистого иприта на сердечнососудистую систему. Непосредственно после поражения сернистым ипритом со стороны ССС отмечались тахикардия, гипотония, аритмия, в тяжелых случаях – нитевидный пульс, коллапс, цианоз. Отсроченную ипритную патологию ССС стали выявлять у фронтовиков лишь с их возрастом. Сравнивались однородные группы пациентов, где одна состояла из участников войны, пораженных сернистым ипритом на

⁵¹ Лимб роговицы – место сочленения роговицы со склерой шириной в 1,0–1,5 мм. Лимб является ростковой зоной для эпителия роговицы. Неспособность образовывать в нужном количестве клетки для эпителия роговицы ведет к врастанию сосудов и рубцовой ткани на роговицу и к постепенной потере зрения из-за снижения прозрачности роговицы.

⁵² Десцеметоцеле – небольшое полупрозрачное выпячивание задней пограничной пластинки роговицы, образующееся в том участке дефекта роговицы, где оказались разрушенными все остальные ее слои.

фронте, другая, из тех, кто на фронте избежал такой участи. Наиболее распространенным отсроченным ипритным осложнением со стороны ССС было формирование понятного врачам «легочного сердца», характерного для обструктивных поражений легких любой этиологии [6, 20].

Однако у лиц, подвергшихся воздействию сернистого иприта, обнаружены патологические процессы, более сложные для объяснения:

эктазия коронарных артерий⁵³. Ее встречаемость среди ветеранов, пораженных на фронте сернистым ипритом, составила 22,5 %, в отличие от 2,2 % в контрольной группе. Наиболее вовлеченной в данную патологию артерией у ветеранов войны была левая передняя нисходящая артерия [6]. По мнению R. Karbasi-Afshar с сотр., аномальные коронарные артерии могут возникать из-за прямого повреждения их эндотелия ипритом и формирования устойчивого воспалительного статуса у пациентов с хроническим заболеванием легких [53];

значительное увеличение диастолической дисфункции левого желудочка ($p = 0,001$);

средняя емкость полости левого желудочка была значительно ниже, чем в контрольной группе ($p = 0,001$);

дилатация правого желудочка (наблюдалась только в группе, подвергшейся воздействию сернистого иприта) [54].

Последствия воздействия сернистого иприта на репродуктивную функцию мужчин. Могут быть вызваны как прямым калечащим действием пара и капель сернистого иприта на гениталии мужчины, так и его гонадотоксическим действием, проявляющемся через различные временные интервалы. Прямое поражение гениталий сернистым ипритом отличается сильной болезненностью. В течение нескольких часов у пораженного развиваются эритема и отек полового члена и мошонки, начинается формирование субэпидермальных волдырей. При разрыве крупных волдырей происходит потеря значительных участков кожи. В течение нескольких дней на пораженной поверхности формируется некротический слой (эшар). Даже мелкие волдыри быстро эрозируют и образуют болезненные, долго не заживающие, мокнущие язвы. Эти поражения обычно заканчиваются гипер и/или гипопигментацией с формированием рубцовой ткани, приводящей пораженного сернистым ипритом к инвалидности [55] (рисунок 34).



Рисунок 34 – Калечащее действие сернистого иприта на гениталии мужчины
(А – образование волдырей на половом члене и мошонке через 4 ч после атаки ипритными боеприпасами – везикулезно-буллезная стадия поражения. Б – гиперпигментация, депигментация кожи в паховой области, и уретра, стенозированная в результате разрастания рубцовой ткани. Пациенту проведена вентральная меатомия – расширение мочевого протока путем его рассечения. Ипритное поражение гениталий получено несколько лет назад) [55]



Рисунок 35 – Механизмы влияния сернистого иприта на репродуктивную систему мужчин [57]

Отдаленное воздействие сернистого иприта половые органы мужчин в значительной

⁵³ Эктазия коронарных артерий – редкая, до конца не изученная патология коронарных артерий, заключающаяся в увеличении их диаметра >1,5 раза от «базового». Вне рассматриваемой ситуации наиболее часто эктазия встречается в правой коронарной артерии, реже в огибающей и передней межжелудочковой, наиболее редкий вариант – поражение всех трех коронарных артерий. Ввиду значительного замедления дистального кровотока в пораженных артериях, существует большой риск развития тромбов.

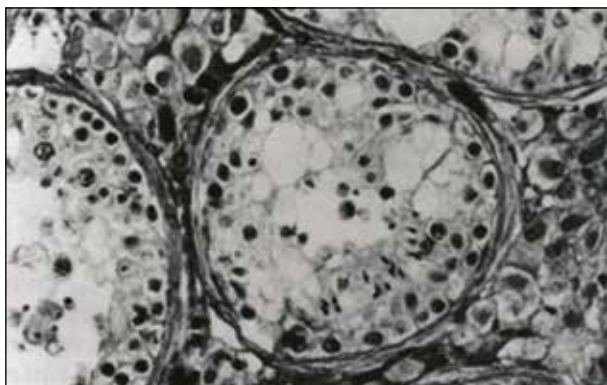


Рисунок 36 – Биопсия яичка у пациента с азооспермией, подвергшегося воздействию иприта (трубочка яичка выстлана только клетками Сертоли, сперматоциты отсутствуют. Группы клеток Лейдига присутствуют в интерстициальной ткани) [55]

степени связано с воспалительными реакциями и окислительным повреждением в месте повреждения тканей. Механизм отдаленного влияния сернистого иприта на репродуктивную систему мужчин представлен на рисунке 35.

Наиболее рано наступающее отдаленное проявление гонадотоксического действия сернистого иприта – снижение либидо. Через три года после химической атаки, на

снижение либидо жаловались 25 % участников боевых действий, еще через год наблюдения их количество увеличилось до 52 % [56]. Распространенность сексуальной дисфункции у иранских ветеранов, отравленных сернистым ипритом, через 17–25 лет после войны составляло 65,9 %; в то время как у раненых огнестрельным оружием – 33,0 %. Ее основным проявлением в обеих группах регистрировалась эректильная дисфункция [6].

Через три года после контакта с сернистым ипритом у ветеранов, страдающих бесплодием, обнаружена почти полная атрофия семенного эпителия и интактных интерстициальных клеток. Кроме того, при биопсии яичка у бесплодных пациентов с азооспермией (в эякуляте отсутствуют сперматозоиды) наблюдалась только клетки Сертоли (рисунок 36)⁵⁴.

По данным, собранным А. Harchegani с сотр. из разных источников [57], азооспермия у иранских военнослужащих наблюдалась уже через три месяца после воздействия сернистого иприта (таблица 5).

Накопленные к 2018 г. клинические наблюдения и результаты экспериментальных исследований показывают, что отдаленное гонадотоксическое действие сернистого иприта, проявляющееся атрофией яичек, сексуальной дисфункцией, нарушением сперматогенеза и

Таблица 5 – Гонадотоксическое действие сернистого иприта [57]

Время после экспонирования	Клинические находки у ветеранов ирано-иракской войны
1 нед.	Снижение уровня свободного сывороточного тестостерона (СТ) и дегидроэпиандростерона (ДГЭА) в сыворотке крови
3–5 нед.	Увеличение уровней фолликулостимулирующего гормона (ФСГ) и лютеинизирующего гормона (ЛГ) в сыворотке крови
5 нед.	Снижение уровня свободного сывороточного тестостерона (СТ) и дегидроэпиандростерона (ДГЭА) в сыворотке крови
3 мес.	Нарастание олигоспермии (33 %)
3 года	Снижение уровня свободного сывороточного тестостерона (СТ), неправильный сперматогенез
Несколько лет	Бесплодие (23,3 %); низкое качество спермы (38,7 %); увеличение абортов (13,6 %) половая дисфункция (9 %); снижение либидо (30 %); преждевременное семяизвержение (23,6 %); снижение уровня мужских половых гормонов в сыворотке, рост женских: ФСГ (57,6 %); ЛГ (66,3 %)
8 лет	Снижение либидо (33,3 %), эректильная дисфункция (9 %), преждевременное семяизвержение (23 %)
10 лет	Аномальная сперма (38 %); сперма с аномальной морфологией (54 %); низкая подвижность сперматозоидов (48 %)
20 лет	Выявляются малоподвижные сперматозоиды (48,4 %) с поврежденной ДНК и неправильной морфологией (53,8 %), объем спермы снижен (16,5 %), количество сперматозоидов в эякуляте значительно ниже нормы (23,1 %), вязкость спермы аномальна (17,6 %)

⁵⁴ Клетки Сертоли – несперматогенные клетки сперматогенного эпителия. Ответственны за метаболическую и структурную поддержку развивающихся сперматозоидов. Клетки Лейдига – основной источник мужского полового гормона тестостерона.

ухудшением качества сперматозоидов, вызвано нарушением продукции половых гормонов (гонадотропины: ФСГ, ЛГ, СТ, ДГЭА)⁵⁵ через влияние на ось «гипоталамус-гипофиз-семенник» (рисунок 37).

Костный мозг. В качестве алкилирующего агента сернистый иприт особенно токсичен для быстро пролиферирующих клеток, таких как лимфоидные клетки и клетки костного мозга. Его токсическое действие зависит от дозы. Лейкоцитоз наблюдается в течение первых нескольких суток после воздействия. На третьи и четвертые сутки количество лейкоцитов начинает снижаться, лейкопения достигает своего минимального уровня примерно на девятые сутки. Она сопровождается уменьшением мегакариоцитов и, наконец, всего эритроидного ряда. Биопсия костного мозга показывает гипоклеточный мозг и его атрофию (резкое снижение клеточности, двойные ядра и кариорексис в предшественниках эритроцитов и др.). Если остаются стволовые клетки, то восстановление клеточного мозга возможно. Но тяжелая лейкопения является зловещим признаком, приводящим к вторичным инфекциям и более высокому уровню смертности у таких пациентов. Все жертвы сернистого иприта с количеством лейкоцитов в крови 200 кл/мм³ или менее умерли вскоре после отравления. Также сообщалось об апластической анемии⁵⁶ у семи ветеранов через 6–12 мес. после воздействия сернистого иприта [35].

Последствия воздействия сернистого иприта на центральную нервную систему и психику военнослужащего. Во время химического нападения военнослужащий, поняв, что применяется химическое оружие, не в состоянии правильно оценить угрозу,

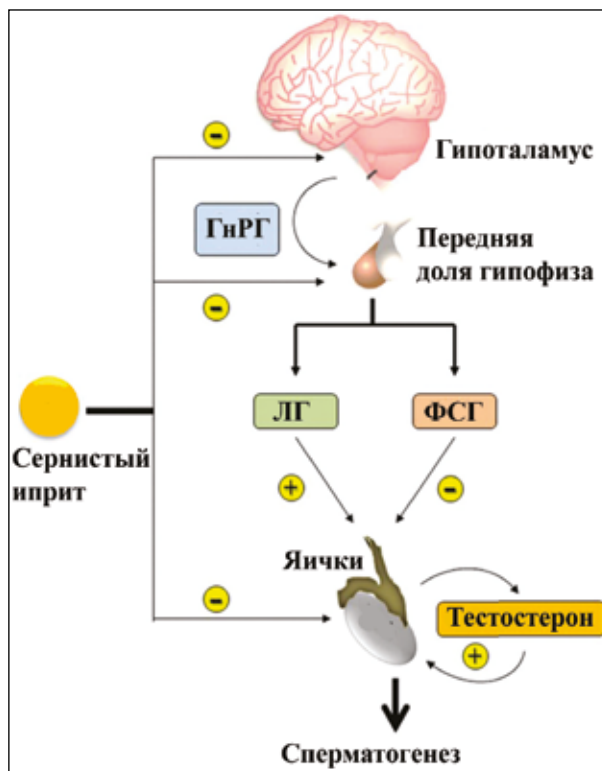


Рисунок 37 – Патологическое влияние сернистого иприта на ось «гипоталамус-гипофиз-семенник», нарушающее секрецию репродуктивных гормонов и сперматогенез [57]

паникует, и использует все имеющиеся у него антидоты одновременно (амилнитрит, атропин) даже находясь в средствах защиты [7].

Поражение сернистым ипритом ЦНС у военнослужащих на этапах медицинской эвакуации проявляется угнетенным депрессивным состоянием, вялостью, сонливостью. Они зам-

⁵⁵ ГнРГ (гонадотропин-рилизинг-фактор) – вызывает усиление секреции передней долей гипофиза гонадотропных гормонов – ФСГ и ЛГ.

ФСГ (фолликулостимулирующий гормон) – гонадотропный гормон передней доли гипофиза, который вырабатывается под воздействием гонадотропного рилизинг-гормона гипоталамуса. У женщин репродуктивного возраста ФСГ выделяется циклически, а в предпубертатном возрасте (7–13 лет), в менопаузе; у мужчин – в постоянном режиме. У женщин гормон стимулирует рост фолликула в яичнике и выработку в нем эстрогенов. Для овуляции необходимо совместное воздействие ФСГ и лютеинизирующего гормона (ЛГ). У мужчин ФСГ стимулирует рост семенных канальцев и клеток Сертоли (образуют стенку семенных канальцев), стимулирует начальный период сперматогенеза.

ЛГ (лютеинизирующий гормон) – секретируется гонадотропными клетками передней доли гипофиза. Совместно с другим гипофизарным гонадотропином – ФСГ, ЛГ необходим для нормальной работы репродуктивной системы. В женском организме ЛГ стимулирует секрецию яичниками эстрогенов, а пиковое повышение его уровня инициирует овуляцию. В мужском организме ЛГ стимулирует интерстициальные клетки Лейдига, вырабатывающие тестостерон.

СТ (сывороточный тестостерон) – андрогенный гормон, ответственный за вторичные половые признаки у мужчин. Важнейшим источником тестостерона являются клетки Лейдига семенников. Поддерживает сперматогенез, обладает анаболическим эффектом, главным образом в отношении костей и мышц. Необходим для поддержания либидо и потенции. Синтез тестостерона контролируется ЛГ.

ДГЭА (дегидроэпиандростерон) – стероидный гормон. Производится из холестерина в надпочечниках, в частности, в слое сетчатой коры надпочечников. Основной предшественник мужских и женских половых гормонов. Из него образуется тестостерон и дигидротестостерон, андростендион и эстрадиол.

⁵⁶ Апластическая анемия – угнетение функции кроветворения красного костного мозга (эритроцитопоза, лейкопоза и тромбоцитопоза), приводящее к пангемоцитопении.

кнуты, молчаливы, апатичны, предпочитают уединение, безучастны к окружающему, иногда часами лежат молчаливо. При тяжелых поражениях может наступить шокоподобное состояние. Возбуждение со спутанным сознанием и судорогами встречается редко. Обычно это признак очень тяжелого отравления ипритом, предвещающий неблагоприятный исход в ближайшие часы [37].

Нейропсихиатрическая оценка 1428 иранских ветеранов через 3–9 лет после воздействия сернистого иприта выявила у них тревожное состояние (15 %), депрессию (46 %), различные расстройства личности (31 %), склонность к психозам (3 %) [20]. Депрессию можно считать наиболее опасным психиатрическим осложнением химической войны, приводящим к самоубийствам среди бывших военнослужащих. Самоубийства стали одной из основных причин смерти среди ветеранов ирано-иракской войны в возрасте до 40 лет [9].

Психологические последствия (посттравматическое стрессовое расстройство, ПТСР) среди пострадавших от сернистого иприта могут сохраняться в течение двух поколений. Клинические особенности ПТСР у лиц, переживших химическое нападение во время ирано-иракской войны, включают широкий спектр симптомов, таких как генерализованная и длительная усталость, мышечное напряжение и сокращение, чувство давления в голове и шее, тремор, повышенное потоотделение, периодическая анорексия, ощущение дискомфорта в животе, легкая диарея, учащенное мочеиспускание, учащенное сердцебиение, тахикардия, одышка, давление в груди, головокружение, чувство вины, депрессия, нарушения сна, раздражительность, затруднение концентрации и вспышки гнева. ПТСР поражает не только ветеранов войны, но и их семьи (жен и детей). Ситуация, когда военнослужащий ощутил себя мишенью для химического оружия, является чрезвычайно травмирующим событием в его жизни с долгосрочными неблагоприятными последствиями для психического здоровья. Независимо от примененного ОВ, у выживших жертв химического оружия остается сильный страх перед возможностью вновь стать его жертвами [6].

Канцерогенность сернистого иприта. Статистически значимой связи между возникновением рака и острым воздействием сернистого иприта на ветеранов ирано-иракской войны не установлено. Исследователи пришли к выводу, что длительное воздействие сернистого иприта на химических предприятиях может вызвать рак легких; однако они не нашли достаточных доказательств канцерогенеза при

однократном воздействии его высоких доз, полученных в условиях боевых действий [20, 24].

Причины смерти пораженных сернистым ипритом и патологоанатомические изменения у погибших. Из 65 иранских военнослужащих, проходивших лечение в европейских клиниках, наблюдавшихся J.L. Willems, восемь умерли⁵⁷ [43, 44]. Смерть наступала между 6 и 15 сутками после воздействия иприта. Один пациент умер через 185 суток. Он длительное время находился на искусственной вентиляции легких из-за тяжелого бронхита, осложненного серией локальных пневмотораксов. Большинство пациентов вернулись в Иран в довольно хорошем состоянии после 2–10 недель лечения. Длительность госпитализации определялась в основном временем, необходимым для заживления глубоких поражений кожи. Несмотря на достижения в медицине, накопленные со времен Первой Мировой войны, летальность в данном случае составила 14 % [58].

Большинство пострадавших умирает от поражений легких, осложненных инфекцией, бронхопневмонией, иммуносупрессией и сепсисом. Когда смертельный исход отравления наступает не после вдыхания иприта, механизм смерти менее ясен. В исследованиях на животных, в которых сернистый иприт вводился другими путями, кроме ингаляционных, животные погибли через 3–7 сут после воздействия; у них не было признаков легочного повреждения и сепсиса. Механизм смерти не был установлен, но результаты вскрытия напоминали те, которые наблюдались после облучения [58].

Патологоанатомическая картина разнообразна и зависит от путей поступления иприта в организм человека, продолжительности болезни и других обстоятельств⁵⁸. При осмотре трупа обычно обнаруживаются буллезные и язвенно-некротические очаги поражения кожи различной локализации, в том числе на чувствительных участках, поражение глаз в виде гнойного конъюнктивита и язвенного кератита. При вскрытии органов дыхания обнаруживают катарально-гнойный трахеобронхит, фибринозно-гнойные пленки в трахее и бронхах (псевдомембранозный процесс), очаговую или сливную бронхопневмонию. Со стороны сердца — нарушения миокарда: сердечная мышца дряблая на ощупь, гистологически обнаруживаются дистрофические изменения (исчезновение поперечной исчерченности, гомогенизация

⁵⁷ Всего в европейских клиниках в 1984–1986 гг. проходило лечение 170 иранских военнослужащих, получивших поражение сернистым ипритом [44].

⁵⁸ Более подробно см. в работах [37, 59].

и зернистый распад саркоплазмы). Печень полнокровна, гистологически определяется зернистая и жировая дистрофия клеток.

Характерны дегенеративные изменения костного мозга: кровоизлияния и опустошение, обеднение элементами кроветворных клеток, в них обнаруживаются кариорексис, кариолиз, цитолиз. Селезенка дряблая на ощупь, гистологически определяется опустошение лимфоидных элементов, распад клеток, кариолиз, цитолиз. В ЖКТ отмечаются полнокровие слизистых оболочек, гиперемия, кровоизлияния, местами изъязвления. При пероральных поражениях — флегмонозно-язвенные очаги в пищеводе и желудке, кровоизлияния и очаги некроза в кишечнике.

В головном мозгу при гистологическом исследовании обнаруживаются диффузные дистрофические изменения ганглиозных клеток: вакуолизация цитоплазмы, кариолиз; сморщивание и повышенная аргирофильность в других клетках, набухание и десквамация эндотелия сосудов. Аналогичные изменения выявляются в симпатических нервных узлах и ганглиях.

Приведенные данные показывают, что несмотря на Женевский протокол 1925 г., на

ограниченные возможности по применению химического оружия, имевшиеся у Ирака (2,54 тыс. т ОВ), и далеко не самые современные ОВ (сернистый иприт, табун, зарин/циклозарин), медицинские последствия их применения на ирано-иракском фронте растянулись на десятилетия, искалечив судьбы десятков тысяч людей уже в мирное время. Поразительно и то, что такое «старое» и доступное ОВ, как сернистый иприт, синтезированное впервые в первой половине XIX в., вновь, как и в Первую Мировую войну, оказался «королем газов». Слишком рано еще сбрасывать со счетов возможность получения отдельными государствами и террористическими группами химического оружия и ведения против Российской Федерации химической войны не разрозненными террористическими актами, а в форме масштабных боевых действий с применением химического оружия в тактических, оперативных и стратегических целях. В свою очередь это требует дальнейшего развития средств и методов противохимической защиты, и формирования у врачей навыков и знаний, необходимых для сохранения жизней жертвам химического оружия.

*Тема ирано-иракской химической войны
будет продолжена в 2020 году.*

Информация о конфликте интересов

Авторы заявляют, что исследования проводились при отсутствии любых коммерческих или финансовых отношений, которые могли бы быть истолкованы как потенциальный конфликт интересов.

Сведения о рецензировании

Статья прошла открытое рецензирование двумя рецензентами, специалистами в данной области. Рецензии находятся в редакции журнала.

Благодарности

Авторы выражают свою признательность доктору технических наук Станиславу Вениаминовичу Петрову, главному научному сотруднику 27 НЦ МО РФ и Игорю Владимировичу Рыбальченко, доктору химических наук, профессору, ведущему научному сотруднику 27 НЦ МО РФ за помощь, оказанную при подготовке этой работы.

Список источников

1. Супотницкий М.В., Шило Н.И., Ковтун В.А. Химическое оружие в ирано-иракской войне 1980–1988 годов. 1. Подготовка Ирака к химической войне // Вестник войск РХБ защиты. 2019. Т. 3. № 1. С. 40–64.
2. Супотницкий М.В., Шило Н.И., Ковтун В.А. Химическое оружие в ирано-иракской войне 1980–1988 годов. 2. Применение химического оружия в боевых действиях // Вестник войск РХБ защиты. 2019. Т. 3. № 2. С. 150–174.
3. Javed Ali. Chemical Weapons and the Iran-Iraq War: A Case Study in Noncompliance // The

Nonproliferation Review/Spring. 2001. P. 43–58.

4. The Chemical Weapons Programme. United Nations Monitoring, Verification and Inspection Commission (UNMOVIC) Compendium. N.Y. 2001.

5. Razoux P. The Iran-Iraq War. Belknap Press: An Imprint of Harvard University Press, 2015.

6. Darchini-Maragheh E., Balali-Mood M. Delayed Complications and Long-term Management of Sulfur Mustard Poisoning: Recent Advances by Iranian Researchers (Part I of II). Iran. J. Med. Sci. 2018. V. 43. № 2. P. 103–124.

7. Impact and implication of chemical weapons use in the Iran-Iraq war. Director Central Intelligence. Interagency Intelligence Memorandum. NI IIM 88-10004C. Top Secret. April 1988. Approved for release 08.10.2010.
8. Hashemian A., Khoshnood K., Desai M.M. et al. Anxiety, depression, and posttraumatic stress in Iranian survivors of chemical warfare // *JAMA*. 2006. V. 296. № 5. P. 560–566.
9. Razavi S.M., Karbakhsh M., Salamati P. Preventive measures against the mustard gas: a review // *Medical J. Islamic Republic of Iran*. 2013. V. 27. № 2. P. 83–90.
10. Eghtedardoost M., Mohammad Z.H., Askari N. et al. The delayed effect of mustard gas on housekeeping gene expression in lung biopsy of chemical injuries // *Biochem. Biophys. Reports*. 2017. V. 11. P. 27–32.
11. Ковтун В.А., Голипад А.Н., Мельников А.В. с соавт. Химический терроризм как силовой инструмент проведения внешней политики США и стран Запада // *Вестник войск РХБ защиты*. 2017. Т. 1. № 2. С. 3–13.
12. Ковтун В.А., Колесников Д.П., Супотницкий М.В., Шило Н.И. Сирийская «химическая война» // *Вестник войск РХБ защиты*. 2018. Т. 2. № 3. С. 7–39.
13. Karami Ali. Long Legacy // *CBRNe WORLD*. 2012. August. P. 30–40.
14. Salamati P., Razavi S.M., Shokraneh F. et al. Mortality and injuries among Iranians in Iraq-Iran war: A systematic review // *Arch. Iran Med*. 2013. V. 16. № 9. P. 542–550.
15. Урланис Б.Ц. История военных потерь. СПб. 1998.
16. Криворучко А.П., Рошупкин В.Т. Багдадский вояжд: взлет и падение. Политический портрет Саддама Хусейна на региональном и глобальном фоне. М. 2008.
17. Watson A.P., Griffin G.D. Toxicity of vesicant agents scheduled for destruction by the chemical stockpile disposal program // *Environmental Health Perspectives*. 1992. V. 98. P. 259–280.
18. Okumura T., Taki K., Suzuki K. et al. The Tokyo subway sarin attack: acute and delayed health effects in survivors // *Handbook of Toxicology of Chemical Warfare Agents*. Second Edition / Ed. Gupta R.C. Academic Press is an imprint of Elsevier. 2015. P. 27–35.
19. Kumura T., Suzuki K., Fukuda A. et al. The Tokyo Subway Sarin Attack: Disaster Management, Part 2: Hospital Response // *Academic Emergency Medicine*. 1998. V. 5. № 6. P. 618–624.
20. Balali-Mood M. Early and Delayed Effects of Sulfur Mustard in Iranian Veterans After the Iraq-Iran Conflict // In: *Handbook of Toxicology of Chemical Warfare Agents*. Second Edition / Ed. Gupta R.C. Academic Press is an imprint of Elsevier. 2015. P. 37–46.
21. Rajavi Z., Safi S., Javadi M.A. et al. Clinical practice guidelines for prevention, diagnosis and management of early and delayed-onset ocular injuries due to mustard gas exposure // *J. Ophthalmic. Vis. Res*. 2017. V. 12. № 1. P. 65–80. https://doi.org/10.4103/jovr.jovr_253_16
22. Hefazi M., Maleki M., Mahmoudi M. et al. Delayed complications of sulfur mustard poisoning in the skin and the immune system of Iranian veterans 16–20 years after exposure // *Int. J. Dermatol*. 2006. V. 45. P. 1025–1031.
23. Nohara M., Segawa K. Ocular symptoms due to organophosphorus gas (sarin) poisoning in Matsumoto // *British J. Ophthalmology*. 1996. V. 80. P. 1023–1027.
24. Razavi S.M., Razavi M.S., Pirhosseinloo M., Salamati P. Iraq-Iran chemical war: calendar, mortality and morbidity // *Chinese J. Traumatology*. 2014. V. 17. № 3. P. 165–169. <https://doi.org/10.3760/cma.j.isn.1008-1275.2014.03.008>
25. Ghabili K., Agutter P.S., Ghanei M. et al. Mustard gas toxicity: the acute and chronic pathological effects // *J. Appl. Toxicol*. 2010. V. 30. P. 627–643. <https://doi.org/10.1002/jat.1581>
26. Shakarjian M.P., Heck D.E., Gray J.P. et al. Mechanisms mediating the vesicant actions of sulfur mustard after cutaneous exposure // *Toxicological Sciences*. 2010. V. 114. P. 5–19.
27. Calabresi P., Chabner B. Antineoplastic Agents // In: Goodman and Gilman's The Pharmacological Basis of Therapeutics / Eds. Gilman A., Rall T., Nies A., Taylor P. New York: McGraw-Hill, 1990. P. 1209–1219.
28. Хлопин Г.В. Военно-санитарные основы противогазового дела. М. 1930.
29. Franke S. Lehrbuch der Militärchemie. Band 1. Deutscher Militärverlag. Berlin. 1967.
30. Де-Лазари А. Н. Химическое оружие на фронтах Мировой войны 1914–1918 гг.: Краткий исторический очерк / Науч. ред. и коммент. М.В. Супотницкого. М. 2008.
31. Notes on German shells (second edition). General Staff (Intelligence), General Headquarters, 1st May, 1918. London. 1918.
32. Майер Ю. Отравляющие вещества и их боевое применение. Часть II. М. 1928.
33. Майер Ю. Отравляющие вещества и их боевое применение и их боевое применение. Часть I. Свойства, физиологическое действие, боевое назначение. М. 1927.
34. Foroutan S.A. Medical notes on chemical warfare, part II // *Kowsar. Med. J*. 1997. V. 1: P. 159–177 [in Persian].
35. Balali-Mood M., Hefazi M. Comparison of early and late toxic effects of sulfur mustard in Iranian veterans // *Basic Clin. Pharmacology Toxicology*. 2006. V. 99. P. 273–282.
36. Эдере III., Истэн М. Химическое оружие и его токсическое действие. М. 1939.
37. Каракчиев Н.И. Токсикология ОБ и защита от оружия массового поражения. Ташкент. 1973.
38. Freitag L., Firusian N., Stamatis G., Greschuchna D. The role of bronchoscopy in pulmonary complications due to mustard gas inhalation // *Chest*. 1991. V. 100. P. 1436–1441.
39. Razavi M.S., Salamati P., Saghafeini M., Abdollahi M. A review on delayed toxic effects of sulfur mustard in Iranian veterans // *Daru*. 2012. V. 20. P. 51. <https://doi.org/10.1186/2008-2231-20-51>
40. Firoozabadi M.D., Sheikhi M.F. Rahmani H. et al. Risks of on-pump coronary artery bypass grafting surgery in patients with chronic obstructive pulmonary disease due to sulfur mustard // *Postep. Derm. Alergol*. 2017. V. 5, № 5. P. 429–432. <https://doi.org/10.5114/ada.2017.71107>
41. Emad A., Rezaian G.R. The diversity of effects of sulfur mustard gas inhalation on respiratory system 10 years after a single heavy exposure: analysis of 197 cases //

- Chest. 1997. V. 112. P. 734–738.
42. Le H.Q., Knudsen S.J. Exposure to a First World War blistering agent // *Emerg. Med. J.* 2006. V. 23. P. 296–299.
 43. Willems J.L. Clinical management of mustard gas casualties // *Ann. Med. Milit Belg.* 1989. 3s:14, 15.
 44. Willems J.L. Clinical management of mustard gas casualties. Heymans Institute of Pharmacology University of Ghent Medical School, Royal School of the Medical Services Leopoldskazerne. Belgium. Ghent, 1989.
 45. Shahriar K. Victims of Chemical Weapons in Iran. Society for Chemical Weapons Victims Support. Tehran. 2005.
 46. Balali-Mood M., Navaeian A. Clinical and paraclinical findings in 233 patients with sulphur mustard poisoning // In: *Proceedings of the Second World Congress on New Compounds in Biological and Chemical Warfare* / Ed. Heyndrickx B. Rijksuniversiteit: Ghent. 1986. P. 464–473.
 47. Balali-Mood M., Hefazi M. The pharmacology, toxicology, and medical treatment of sulphur mustard poisoning // *Fundam. Clin. Pharmacol.* 2005. V. 19. P. 297–315.
 48. Tianyi Gu. Mechanism and treatment of sulfur mustard-induced cutaneous injury // *Chinese J. Traumatology.* 2014. V. 17. № 6. P. 345–350. <https://doi.org/10.3760/cma.j.issn.1008-1275.2014.06.010>
 49. Ghasemi H., Ghazanfari T., Ghassemi-Broumand M. et al. Long-term ocular consequences of sulfur mustard in seriously eye-injured war veterans // *Cutan. Ocul. Toxicol.* 2009. V. 28. P. 71–77.
 50. Darchini-Maragheh E., Abrishami M., Moshiri M. et al. Longterm complications of sulphur mustard poisoning: Ocular electrophysiological assessment in 40 Iranian veterans / Ed. Balali-Mood M. 12th Iranian Congress of Toxicology. 2013. May 15–17. Sari, Iran.
 51. Balali-Mood M., Balali-Mood B. Sulphur mustard poisoning and its complications in Iranian veterans // *Iran J. Med. Sci.* 2009. V. 34. P. 155–171.
 52. Shoeibi N., Balali-Mood M., Abrishami M. Sulfur mustard exposure and non-ischemic central retinal vein occlusion // *Iran J. Med. Sci.* 2016. V. 41. P. 59–63.
 53. Karbasi-Afshar R., Mohammadifard M., Azdaki N. et al. Sulfur mustard exposure and cardiovascular effects: a review // *Trauma. Mon.* 2017. V. 22. <https://doi.org/10.5812/traumamon.34011>
 54. Darvishi B., Panahi Y., Ghanei M., Farahmand L. Investigating prevalence and pattern of long-term cardiovascular disorders in sulphur mustard-exposed victims and determining proper biomarkers for early defining, monitoring and analysis of patients' feedback on therapy // *Basic Clin. Pharmacology Toxicology.* 2017. V. 120. P. 120–130. <https://doi.org/10.1111/bcpt.12666>
 55. Panahi Y., Ghanei M., Ghabili K. et al. Acute and chronic pathological effects of sulfur mustard on genitourinary system and male fertility // *Urology J.* 2013. V. 10. P. 837–846.
 56. Ahmadi K., Ranjbar-Shayan H., Rezazade M., Ahmadizadeh M.-J. Sexual dysfunction among combat veterans injured by chemical warfare // *Int. J. Sex. Health.* 2014. V. 26. P. 93–99.
 57. Harchegani A., Niha M., Milad M. et al. Cellular and molecular mechanisms of sulfur mustard toxicity on spermatozoa and male fertility // *Toxicol. Res.* 2018. V. 7. P. 1029–1035. <https://doi.org/10.1039/c8tx00062j>
 58. Medical aspects of Chemical Warfare / Eds. Tuorinsky S.D., Lenhart M.K. Walter Reed Army Medical Center. Washington. 2008.
 59. Вайль С.С., Пожарийский Ф.И. Патологическая анатомия поражений боевыми ОВ. М. 1940.

Об авторах

Федеральное государственное бюджетное учреждение «27 Научный центр» Министерства обороны Российской Федерации, 105005, Российская Федерация, г. Москва, Бригадирский переулок, д. 13.

Супотницкий Михаил Васильевич. Главный специалист, канд. биол. наук, ст. науч. сотр.

Шило Наталья Игоревна. Научный сотрудник отдела.

Ковтун Виктор Александрович. Начальник центра, канд. хим. наук, доц.

Контактная информация для всех авторов: 27nc_1@mil.ru

Контактное лицо: Супотницкий Михаил Васильевич; 27nc_1@mil.ru

Chemical Weapons in the Iran-Iraq War (1980–1988)

3. Medical Consequences of Chemical Warfare

M.V. Supotnitskiy, N.I. Shilo, V.A. Kovtun

*Federal State Budgetary Establishment «27 Scientific Centre»
of the Ministry of Defence of the Russian Federation. Brigadirskii Lane 13,
Moscow 105005, Russian Federation*

The third article in the series is dedicated to the medical consequences of the chemical warfare between Iran and Iraq during the war (1980–1988). The UN official documents and materials, declassified CIA documents, as well as other open Western and Iranian sources have been used during its preparation. The chemical war against the Islamic Republic of Iran was waged in the conditions of the increased power of chemical weapons, when the Iraqi army had the opportunity to carry out multiple massive chemical aviation strikes at operational depth and to use multiple launch rocket systems for the massive use of toxic substances in the tactical zone. The mortality from sulfur mustard reached 30 % in some sections of the front, that was impossible during the First World War. The unpreparedness of the Iranian army to chemical warfare led to the serious irretrievable losses among the Iranian military during the war (25 thousand people) and to the grave long-term consequences for the health of the survivors (at least 100 thousand people), despite of the relatively small amount of poisonous substances used by Iraq (2.54 thousand tons). As in World War I, sulfur mustard turned out to be the «king of gases» in this war. The Iranian scientists find out that even after the curing of acute lesions in hospitals the pathological process caused by the action of poisonous substances does not stop. It enters the phase of delayed effects, manifested with the age of the patient. There are the irreversible obstructive processes in the lungs («mustard lung»). In 2014 about 45 thousand Iranians suffered from late respiratory complications caused by sulfur mustard. There are the eczemoid dermatitis, vitiligo, psoriasis and discoid lupus erythematosus. There are the delayed ulcerative keratitis and various lesions in the neurological tissues of the eye and in the ocular fundus of the vascular system. There are other pathologies as well. The article contains a large number of photographs, diagrams and images, never published in Russian medical literature before.

Keywords: *veterans; sarin; mustard lung; Iran-Iraq war; delayed complications; post-traumatic stress disorder; sulfur mustard; tabun; toxic effect; chemical weapons; cyclosarin.*

For citation: *Supotnitskiy M.V., Shilo N.I., Kovtun V.A. Chemical Weapons in the Iran-Iraq War (1980–1988). 3. Medical Consequences of Chemical Warfare // Journal of NBC Protection Corps. 2019. V. 3. № 3. P. 255–289. <https://doi.org/10.358.25/2587-5728-2019-3-3-255-289>*

Conflict of interest statement

The authors declare that the research was conducted in the absence of any commercial or financial relationship that could be construed as a potential conflict of interest.

Peer review information

The article has been peer reviewed by two experts in the respective field. Peer reviews are available from the Editorial Board.

Acknowledgments

The authors express their sincere gratitude to Stanislav Veniaminovich Pertov, Chief Researcher at the «27 Scientific Centre» of the Ministry of Defence of the Russian Federation, Doctor of Technical Sciences, and Igor Vladimirovich Rybalchenko, Doctor of Chemical Sciences, Leading Researcher at the «27 Scientific Centre» of the Ministry of Defence of the Russian Federation, for their kind help and advice.

References

1. Supotnitskiy M.V., Shilo N.I., Kovtun V.A. Chemical Weapons in the Iran-Iraq War (1980-1988). 1. Iraq Preparing for Chemical War // Journal of NBC Protection Corps. 2019. V. 3. № 1. P. 40–64 (in Russian).
2. Supotnitskiy M.V., Shilo N.I., Kovtun V.A. Chemical Weapons in the Iran-Iraq War (1980-1988). 2. Combat Use of Chemical Weapons // Journal of NBC Protection Corps. 2019. V. 3. № 2. P. 150–174 (in Russian).
3. Javed Ali. Chemical Weapons and the Iran-Iraq War: A Case Study in Noncompliance // The Nonproliferation Review/Spring. 2001. P. 43–58.
4. The Chemical Weapons Programme. United Nations Monitoring, Verification and Inspection Commission (UNMOVIC) Compendium. N.Y. 2001.
5. Razoux P. The Iran-Iraq War. Belknap Press: An Imprint of Harvard University Press, 2015.
6. Darchini-Maragheh E., Balali-Mood M. Delayed Complications and Long-term Management of Sulfur Mustard Poisoning: Recent Advances by Iranian Researchers (Part I of II). Iran. J. Med. Sci. 2018. V. 43. № 2. P. 103–124.
7. Impact and implication of chemical weapons use in the Iran-Iraq war. Director Central Intelligence. Interagency Intelligence Memorandum. NI IIM 88-10004C. Top Secret. April 1988. Approved for release 08.10.2010.
8. Hashemian A., Khoshnood K., Desai M.M. et al. Anxiety, depression, and posttraumatic stress in Iranian survivors of chemical warfare // JAMA. 2006. V. 296. № 5. P. 560–566.
9. Razavi S.M., Karbakhsh M., Salamati P. Preventive measures against the mustard gas: a review // Medical J. Islamic Republic of Iran. 2013. V. 27. № 2. P. 83–90.
10. Eghtedardoost M., Mohammad Z.H., Askari N. et al. The delayed effect of mustard gas on housekeeping gene expression in lung biopsy of chemical injuries // Biochem. Biophys. Reports. 2017. V. 11. P. 27–32.
11. Kovtun V.A., Golipad A.N., Melnikov A.V., Mosin N.I., Klimentyev Yu.A., Makarov M.L., Povalikhin A.P. Chemical Terrorism as a Coercive Instrument of Foreign Policy of the US and the West // Journal of NBC Protection Corps. 2017 V. 1 № 2 P. 3–13 (in Russian).
12. Kovtun V.A., Kolesnikov D.P., Supotnitskiy M.V., Shilo N.I. Syrian «Chemical War» // Journal of NBC Protection Corps. 2018 V. 2. № 3 P. 7–39 (in Russian).
13. Karami Ali. Long Legacy // CBRNe WORLD. 2012. August. P. 30–40.
14. Salamati P., Razavi S.M., Shokraneh F. et al. Mortality and injuries among Iranians in Iraq-Iran war: A systematic review // Arch. Iran Med. 2013. V. 16. № 9. P. 542–550.
15. Urlanis, B.Ts. History of war losses. St. Petersburg: Poligon, 1994 (in Russian).
16. Krivoruchko A.P., Roschupkin V.T. The Chief of Baghdad: rise and fall. The political portrait of Saddam Hussein. M., 2008 (in Russian).
17. Watson A.P., Griffin G.D. Toxicity of vesicant agents scheduled for destruction by the chemical stockpile disposal program // Environmental Health Perspectives. 1992. V. 98. P. 259–280.
18. Okumura T., Taki K., Suzuki K. et al. The Tokyo subway sarin attack: acute and delayed health effects in survivors // Handbook of Toxicology of Chemical Warfare Agents. Second Edition / Ed. Gupta R.C. Academic Press is an imprint of Elsevier. 2015. P. 27–35.
19. Kumura T., Suzuki K., Fukuda A. et al. The Tokyo Subway Sarin Attack: Disaster Management, Part 2: Hospital Response // Academic Emergency Medicine. 1998. V. 5. № 6. P. 618–624.
20. Balali-Mood M. Early and Delayed Effects of Sulfur Mustard in Iranian Veterans After the Iraq-Iran Conflict // In: Handbook of Toxicology of Chemical Warfare Agents. Second Edition / Ed. Gupta R.C. Academic Press is an imprint of Elsevier. 2015. P. 37–46.
21. Rajavi Z., Safi S., Javadi M.A. et al. Clinical practice guidelines for prevention, diagnosis and management of early and delayed-onset ocular injuries due to mustard gas exposure // J. Ophthalmic. Vis. Res. 2017. V. 12. № 1. P. 65–80. https://doi.org/10.4103/jovr.jovr_253_16
22. Hefazi M., Maleki M., Mahmoudi M. et al. Delayed complications of sulfur mustard poisoning in the skin and the immune system of Iranian veterans 16–20 years after exposure // Int. J. Dermatol. 2006. V. 45. P. 1025–1031.
23. Nohara M., Segawa K. Ocular symptoms due to organophosphorus gas (sarin) poisoning in Matsumoto // British J. Ophthalmology. 1996. V. 80. P. 1023–1027.
24. Razavi S.M., Razavi M.S., Pirhosseinloo M., Salamati P. Iraq-Iran chemical war: calendar, mortality and morbidity // Chinese J. Traumatology. 2014. V.17. № 3. P. 165–169. <https://doi.org/10.3760/cma.j.issn.1008-1275.2014.03.008>
25. Ghabili K., Agutter P.S., Ghanei M. et al. Mustard gas toxicity: the acute and chronic pathological effects // J. Appl. Toxicol. 2010. V. 30. P. 627–643. <https://doi.org/10.1002/jat.1581>
26. Shakarjian M.P., Heck D.E., Gray J.P. et al. Mechanisms mediating the vesicant actions of sulfur mustard after cutaneous exposure // Toxicological Sciences. 2010. V. 114. P. 5–19.
27. Calabresi P., Chabner B. Antineoplastic Agents // In: Goodman and Gilman's The Pharmacological Basis of Therapeutics / Eds. Gilman A., Rall T., Nies A., Taylor P. New York: McGraw-Hill, 1990. P. 1209–1219.
28. Khlopin G.V. Basic Military and Sanitary Principles of Chemical Defence. Moscow, 1930.
29. Franke S. Lehrbuch der Militärchemie. Band 1. Deutscher Militärverlag, Berlin. 1967.
30. De-Lazari A.N. Chemical weapons on the fronts of the World War 1914-1918: A brief historical essay / Sci. Ed. Supotnitskiy M.V. Moscow, 2008 (in Russian).
31. Notes on German shells (second edition). General Staff (Intelligence), General Headquarters, Ist May, 1918. London. 1918.
32. Mayer Yu. Chemical agents and their combat use. Part II. Moscow, 1928 (in Russian).
33. Mayer Yu. Chemical agents and their combat use. Part I. Moscow, 1927 (in Russian).
34. Foroutan S.A. Medical notes on chemical warfare, part II // Kowsar. Med. J. 1997. V. 1. P. 159–177 [in Persian].
35. Balali-Mood M., Hefazi M. Comparison of early and late toxic effects of sulfur mustard in Iranian veterans // Basic

Clin. Pharmacology Toxicology. 2006. V. 99. P. 273–282.

36. Edere Ch., Easten M. Chemical Weapons and Their Toxic Effects. Moscow, 1939 (in Russian).

37. Karakchiev N.I. Toxicology and WMD protection. Tashkent, 1973 (in Russian).

38. Freitag L., Firusian N., Stamatis G., Greschuchna D. The role of bronchoscopy in pulmonary complications due to mustard gas inhalation // Chest. 1991. V. 100. P. 1436–1441.

39. Razavi M.S., Salamati P., Saghafeina M., Abdollahi M. A review on delayed toxic effects of sulfur mustard in Iranian veterans // Daru. 2012. V. 20. P. 51. <https://doi.org/10.1186/2008-2231-20-51>

40. Firoozabadi M.D., Sheikhi M.F., Rahmani H. et al. Risks of on-pump coronary artery bypass grafting surgery in patients with chronic obstructive pulmonary disease due to sulfur mustard // Postep. Derm. Alergol. 2017. V. 5, № 5. P. 429–432. <https://doi.org/10.5114/ada.2017.71107>

41. Emad A., Rezaian G.R. The diversity of effects of sulfur mustard gas inhalation on respiratory system 10 years after a single heavy exposure: analysis of 197 cases // Chest. 1997. V. 112. P. 734–738.

42. Le H.Q., Knudsen S.J. Exposure to a First World War blistering agent // Emerg. Med. J. 2006. V. 23. P. 296–299.

43. Willems J.L. Clinical management of mustard gas casualties // Ann. Med. Milit Belg. 1989. 3s:14, 15.

44. Willems J.L. Clinical management of mustard gas casualties. Heymans Institute of Pharmacology University of Ghent Medical School, Royal School of the Medical Services Leopoldskazerne. Belgium. Ghent, 1989.

45. Shahriar K. Victims of Chemical Weapons in Iran. Society for Chemical Weapons Victims Support. Tehran. 2005.

46. Balali-Mood M., Navaeian A. Clinical and paraclinical findings in 233 patients with sulphur mustard poisoning // In: Proceedings of the Second World Congress on New Compounds in Biological and Chemical Warfare / Ed. Heyndrickx B. Rijksuniversiteit: Ghent. 1986. P. 464–473.

47. Balali-Mood M., Hefazi M. The pharmacology, toxicology, and medical treatment of sulphur mustard poisoning // Fundam. Clin. Pharmacol. 2005. V. 19. P. 297–315.

48. Tianyi Gu. Mechanism and treatment of sulfur mustard-induced cutaneous injury // Chinese J. Traumatology. 2014. V. 17. № 6. P. 345–350. <https://doi.org/10.3760/cma.j.isn.1008-1275.2014.06.010>

49. Ghasemi H., Ghazanfari T., Ghassemi-Broumand M. et al. Long-term ocular consequences of sulfur mustard in seriously eye-injured war veterans // Cutan. Ocul. Toxicol. 2009. V. 28. P. 71–77.

50. Darchini-Maragheh E., Abrishami M., Moshiri M. et al. Longterm complications of sulphur mustard poisoning: Ocular electrophysiological assessment in 40 Iranian veterans / Ed. Balali-Mood M. 12th Iranian Congress of Toxicology. 2013. May 15–17. Sari, Iran.

51. Balali-Mood M., Balali-Mood B. Sulphur mustard poisoning and its complications in Iranian veterans // Iran J. Med. Sci. 2009. V. 34. P. 155–171.

52. Shoeibi N., Balali-Mood M., Abrishami M. Sulfur mustard exposure and non-ischemic central retinal vein occlusion // Iran J. Med. Sci. 2016. V. 41. P. 59–63.

53. Karbasi-Afshar R., Mohammadifard M., Azdaki N. et al. Sulfur mustard exposure and cardiovascular effects: a review // Trauma. Mon. 2017. V. 22. <https://doi.org/10.5812/traumamon.34011>

54. Darvishi B., Panahi Y., Ghanei M., Farahmand L. Investigating prevalence and pattern of long-term cardiovascular disorders in sulphur mustard-exposed victims and determining proper biomarkers for early defining, monitoring and analysis of patients' feedback on therapy // Basic Clin. Pharmacology Toxicology. 2017. V. 120. P. 120–130. <https://doi.org/10.1111/bcpt.12666>

55. Panahi Y., Ghanei M., Ghabili K. et al. Acute and chronic pathological effects of sulfur mustard on genitourinary system and male fertility // Urology J. 2013. V. 10. P. 837–846.

56. Ahmadi K., Ranjbar-Shayan H., Rezazade M., Ahmadizadeh M.-J. Sexual dysfunction among combat veterans injured by chemical warfare // Int. J. Sex. Health. 2014. V. 26. P. 93–99.

57. Harchegani A., Niha M., Milad M. et al. Cellular and molecular mechanisms of sulfur mustard toxicity on spermatozoa and male fertility // Toxicol. Res. 2018. V. 7. P. 1029–1035. <https://doi.org/10.1039/c8tx00062j>

58. Medical aspects of Chemical Warfare / Eds. Tuorinsky S.D., Lenhart M.K. Walter Reed Army Medical Center. Washington. 2008.

59. Vayle S.S., Pozhariysky F.I. Pathological anatomy of warfare gases exposures. Moscow, 1940 (in Russian).

Authors

Federal State Budgetary Establishment «27 Scientific Centre» of the Ministry of Defence of the Russian Federation. Brigadirskii Lane 13, Moscow 105005, Russian Federation.

Mikhail Vasilyevich Supotnitskiy. Senior Researcher. Chief Specialist. Candidate of Biological Sciences.

Natalya Igorevna Shilo. Researcher. Scientific Editor.

Viktor Aleksandrovich Kovtun. Head of the Centre. Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor.

Contact information for all authors: 27nc_1@mail.ru

Contact person: Supotnitskiy Mikhail Vasilyevich; 27nc_1@mail.ru

Более 20000 человек посетили фан-зону международного конкурса на лучший экипаж РХБ разведки «Безопасная среда»



Знакомство Министра обороны РФ генерала армии С.К. Шойгу с экспозицией войск РХБ защиты в Конгрессно-выставочном центре «Патриот»

В Конгрессно-выставочном центре «Патриот», размещенном на территории ФГАУ Военно-патриотического парка культуры и отдыха Вооруженных Сил Российской Федерации (далее – ВС РФ) «Патриот», во все дни проведения V Армейских международных игр «АрМИ-2019» для гостей и участников был создан великолепный клуб болельщиков (фан-зона).

Зона болельщиков конкурса на лучший экипаж разведки «Безопасная среда», организованная войсками радиационной, химической и биологической защиты (далее – РХБ защиты) ВС РФ, стала одной из самых популярных на международном конкурсе. Ее посетили свыше 20 000 человек.

3 августа, после церемонии открытия АрМИ-19 и клуба болельщиков, фан-зону посетил Министр обороны РФ генерал армии



Лекция по истории применения химического оружия в годы Первой Мировой войны



Интервью с Героем Российской Федерации Г.В. Цацориным



Большой интерес вызвала выставка у будущих защитников нашей Родины



Будущие огнеметчики

С.К. Шойгу, который принял участие в показе мастер-класса «Химия в быту».

Также фан-зону посетили представители Министерств обороны Венесуэлы, Ирана, Египта и Кореи, органов государственной власти, ветеранских организаций, военно-патриотических клубов, «Юнармии», студенты высших учебных заведений и учащиеся общеобразовательных школ, организованные группы из Военного института физической культуры и спорта, волонтерского центра «Звезда», музея техники Вадима Задорожного, участники ликвидации последствий аварии на ЧАЭС, офицеры пилотажной группы «Стрижи», военнослужащие и их семьи, и другие.

Для посетителей были организованы показы видеороликов об исторических страницах войск РХБ защиты с рассказом об истории развития, динамике, современном состоянии и перспективах их развития. Полковником медицинской службы запаса М.В. Супотницким была прочитана лекция на тему «Химическое оружие в Первой Мировой войне».

Проводились беседы по истории развития армейского международного конкурса «Безопасная среда».

В кластере РХБ разведки гости знакомились с экспозицией, посвященной развитию противогазов со времен Первой Мировой войны и до современных образцов, а также с макетами современных



и перспективных разведывательных химических машин (РХМ-6; РХМ-8; РХМ-9) и с образцом принятой на вооружение в 2018 году машины УАЗрхб.

В кластере огнеметно-зажигательного вооружения все желающие получили информацию об истории развития огнеметов (ТПО-55, ЛПО, РПО-А, РПО-ПДМ-А) и постреляли из макетов огнеметов на тренажере «Янычар».

Участники мероприятия познакомились с порядком поступления и обучения в Военной академии РХБ защиты имени Маршала Советского Союза С.К. Тимошенко, преподаватели которой готовят лучших специалистов конкурса «Безопасная среда».

Были проведены мастер-классы «Химия в быту» и по надеванию современных противогазов.

В каждом конкурсе победители награждались памятными призами и были внесены в книгу рекордов фан-зоны.

Кроме того, гости и участники мероприятий в фан-зоне смогли ознакомиться с обширной территорией Военно-патриотического парка культуры и отдыха ВС РФ «Патриот», заглянуть в павильоны и выставочные зоны, побывать внутри объектов парка, а также посмотреть зрелищное состязание «Танковый биатлон».

Для посетителей были организованы встречи с участником первой чеченской войны, командиром взвода радиационной и химической разведки, Героем Российской Федерации, Почетным членом Союза ветеранов войск РХБ защиты ВС РФ подполковником Г.В. Цацориным, участником конкурса «Безопасная среда» капитаном И.А. Голубковым, а также ветеранами войск РХБ защиты ВС РФ.

Таким образом, основной целью мероприятий, проводимых в фан-зоне «Безопасная среда», явилось формирование интереса молодежи к всеармейскому конкурсу, популяризация службы в войсках РХБ защиты, развитие патриотизма, а также привитие любви к Родине.

*Младший научный сотрудник 27 НЦ МО РФ
Соляник Нелли Павловна*

Представители войск РХБ защиты ВС РФ приняли участие в торжествах, посвященных 630-летию блаженной памяти благоверного великого Московского князя Дмитрия Донского



Участники научно-практической конференции



Праздничный концерт

Торжественная церемония по благословению Святейшего Патриарха Московского и всея Руси Кирилла состоялась 24 сентября 2019 года в Зале Церковных Соборов Храма Христа Спасителя.

Организатором мероприятия выступил Фонд имени великой княгини Евдокии Московской и храм в честь преподобной Евфросинии Московской в Котловке города Москвы при поддержке Правительства Москвы.

Открылись мероприятия научно-практической конференцией «Дмитрий Донской. Государь. Воин». В ней приняли участие представители войск радиационной, химической и биологической защиты Вооруженных Сил Российской Федерации (далее – РХБ защиты ВС РФ), Русской православной церкви, ветеранских, патриотических и молодежных объединений, известные историки, кандидаты и доктора наук, сотрудники Института российской истории РАН.

С приветственным словом к собравшимся обратился представитель войск РХБ защиты ВС РФ Александр Смирнов. Он отметил, что без знания своих корней, истории и отдельных исторических личностей нельзя осознать, что такое быть русским и что такое Россия. Он пожелал участникам мероприятия плодотворной работы и заинтересованного обсуждения вопросов, связанных с нравственным и героико-патриотическим воспитанием российских граждан.

В ходе конференции было отмечено, что правление Дмитрия Донского было высоко оценено как его современниками, так и потомками. Именно при нем Московское княжество

стало главным центром объединения разрозненных русских земель.

Им были одержаны значительные военные победы. Главная и самая значительная из них – победа над войсками Мамая на Куликовом поле.

Имя Дмитрия Донского за несколько столетий стало символом русской воинской славы. В годы Великой Отечественной войны в честь Дмитрия Донского была названа танковая колонна, созданная по инициативе Московской патриархии на пожертвования верующих и переданная в 1944 году танковым войскам СССР. В 2002 году учрежден орден «За Служение Отечеству» в память святого великого князя Дмитрия Донского и преподобного Сергия Радонежского. На русском флоте именем князя в разное время были названы парусные линейные корабли 1771 и 1809 годов постройки, винтовой фрегат, океанский броненосный крейсер и атомная подводная лодка.

В завершение мероприятия состоялась торжественный праздничный концерт в виде музыкально-литературной композиции мастеров искусств – Большого театра, хора имени М.Е. Пятницкого и других известных исполнителей.

Концерт завершился торжественной церемонией награждения кадетов «Центра Федора Ушакова».

*Младший научный сотрудник 27 НЦ МО РФ
Соляник Нелли Павловна*

Выпуск офицеров Военной академии РХБ защиты им. Маршала Советского Союза С.К. Тимошенко



Выход выпускников на установленные места для вручения дипломов



Доведение поздравления Министра обороны РФ в адрес выпускников



Вручение дипломов и нагрудных знаков об окончании академии

21 июня на Сусанинской площади г. Костромы прошла торжественная церемония вручения дипломов и аттестатов выпускникам Военной академии РХБ защиты им. Маршала Советского Союза С.К. Тимошенко (далее – ВА РХБ защиты).

Более 250 выпускников ВА РХБ защиты, в том числе представители 12 иностранных государств, получили свои дипломы и нагрудные знаки об окончании академии.

В этом году 9 выпускников окончили ВА РХБ защиты с золотыми медалями, около 40 – с дипломом с отличием. В их числе – представители иностранных государств, которые отправятся служить на родину.

В торжественном мероприятии принял участие начальник войск РХБ защиты ВС РФ генерал-лейтенант И.А. Кириллов.

Поздравить выпускников пришли ветераны Великой Отечественной войны, предста-

вители государственных и исполнительных органов власти, Федеральной службы Войск национальной гвардии, руководящий состав академии, родные и близкие.

В адрес выпускников прозвучало поздравление Министра обороны Российской Федерации генерала армии Сергея Шойгу.

«Уверен, что вы станете образцом выполнения воинского долга, приумножите славные боевые традиции Вооруженных Сил Российской Федерации. Для этого у вас есть все необходимое: современное вооружение и техника, богатые знания и навыки, – обратился с напутственным словом к выпускникам начальник войск РХБ защиты ВС РФ генерал-лейтенант Игорь Кириллов, – Примите искренние пожелания крепкого здоровья, благополучия, благотворной деятельности на благо нашей великой Родины, России».

Многие родители, присутствовавшие на Сусанинской площади, с гордостью наблюдали за своими детьми.

После вручения дипломов состоялась церемония прощания с Боевыми Знаменами, перед которой начальник войск РХБ защиты ВС РФ генерал-лейтенант Игорь Кириллов поблагодарил командиров и преподавателей академии за новое поколение российских офицеров.

Молодые офицеры исполнили прощальную строевую песню и в последний раз прошли торжественным маршем, подбрасывая вверх монеты «на удачу».

Завершилось мероприятие выступлением военного оркестра и артистов эстрады.

*Младший научный сотрудник 27 НЦ МО РФ
Соляник Нелли Павловна
Фотографии Владимира Бакалина*

Участие представителей войск РХБ защиты ВС РФ в торжественном мероприятии, посвященном 95-летию со дня рождения Героя Советского Союза В.К. Пикалова в Музее Героев



*Герой Советского Союза
Пикалов Владимир Карпович*



*Презентация общественной награды –
памятного знака «Орден Пикалова. За заслуги»*

15 сентября 2019 г. исполнилось 95 лет со дня рождения Владимира Карповича Пикалова – участника Великой Отечественной войны 1941–1945 гг., Героя Советского Союза, одного из руководителей ликвидации последствий Чернобыльской катастрофы, начальника Химических войск СССР. В московском Музее Героев состоялось праздничное мероприятие, посвященное этой дате.

В торжествах приняли участие представители войск радиационной, химической и биологической защиты Вооруженных Сил Российской Федерации (далее – РХБ защиты ВС РФ), 12 Главного Управления Министерства обороны РФ, Росгвардии, Межрегиональной общественной организации взаимопомощи «Содружество офицеров», Региональной общественной организации «Костромское землячество», образовательных учреждений, ветеранских и молодежных организаций ВС РФ, члены семей военнослужащих.

Мероприятие проводилось для воспитания у подрастающего поколения чувства любви к Родине, к службе в ВС РФ, содействия проявлению у них заинтересованности в изучении исторического наследия своей Родины, в сохранении памяти о воинской славе России, ее героях.

Жизненный путь В.К. Пикалова осветил кандидат военных наук, участник ликвидации

последствий аварии на ЧАЭС, кавалер ордена Красной звезды, ордена Мужества, автор ряда книг о деятелях войск РХБ защиты ВС РФ и Чернобыльской катастрофе полковник Владимир Николаевич Малеев.

Представители Межрегиональной общественной организации «Содружество офицеров» – Александр Васильевич Зимин и Александр Петрович Каширин – вручили памятные знаки «Орден Пикалова. За заслуги»: знаки №1 и 2 получили внучка В.К. Пикалова Мария Александровна Пикалова, а также сын соратника юбиляра Г.А. Жукова – Юрий Григорьевич Жуков – за сохранение памяти о заслуженных деятелях войск РХБ защиты ВС РФ.

Памятным знаком «100 лет войскам РХБ защиты» был награжден ветеран Сергей Юрьевич Мещеряков.

Внучка генерал-полковника В.К. Пикалова – Мария Александровна поблагодарила всех присутствующих за добрую память о дедушке, который ее многому научил в жизни.

После осмотра экспозиции, посвященной деятельности В.К. Пикалова, состоялось фотографирование участников торжественного мероприятия.

*Младший научный сотрудник 27 НЦ МО РФ
Соляник Нелли Павловна*

Памяти героев огнеметчиков – защитников Москвы (митинг-реквием в деревне Акулово)

*«Не смять богатырскую силу,
Могуч наш заслон огневой.
Мы выроем немцу могилу
В туманных полях под Москвой...»*



Мемориал погибшим воинам



Внос Знамени Победы

Митинг-реквием «Свеча памяти», посвященный подвигу 32 Краснознаменной стрелковой дивизии (сд) 5 армии Западного фронта и 26 отдельной Краснознаменной роты тяжелых фугасных огнеметов (орфо) в боях за Москву в ноябре-декабре 1941 года, состоялся 22 июня 2019 года возле мемориала в деревне Акулово Одинцовского района Московской области.

В мероприятии, которое проводится в Акулово каждый год, приняли участие представители администрации Кубинки, представители войск РХБ защиты ВС РФ, Союза ветеранов войск РХБ защиты ВС РФ, представители региональной общественной организации «Костромское землячество», представители Совета ветеранов Кубинки, поискового отряда «Вечный огонь», юнармейцы, руководители различных организаций и учреждений, а также учащиеся Акуловской СОШ и жители Кубинки.

Перед началом мероприятия исполнялись песни времен Великой Отечественной войны, а также послевоенные песни о мире и о России.

Митинг-реквием начался с исполнения Государственного гимна Российской Федерации и вноса Знамени Победы знаменной группой, одетой в форму солдат времен Великой Отечественной войны.

К собравшимся обратились депутат Одинцовского городского округа А.Н. Шудыкин, руководитель Кубинской администрации

Е.С. Степаненко, председатель Совета ветеранов г.п. Кубинка Г.Н. Юрьев, президент Союза ветеранов войск РХБ защиты Вооруженных Сил Российской Федерации генерал-майор Е.Г. Старков, вице-президент фонда поддержки офицеров запаса России «Офицерское братство» генерал-лейтенант В.Д. Манченко, генерал-лейтенант Б.Н. Алексеев и другие.

Далее ведущие представили краткую историческую справку о 26 орфо.

В начале декабря 1941 г. 26-я орфо под командованием лейтенанта Михаила Степановича Собоцкого занимала огневые позиции в боевых порядках стрелковых подразделений 32-й сд (5 армия, Западный фронт). Рота действовала повзводно, имея задачу во взаимодействии со стрелковыми подразделениями и артиллерией не допустить продвижения танков и пехоты противника к Кубинке.

1-й огнеметный взвод под командованием лейтенанта И.В. Швагера подготовил позиции в боевом порядке 1-го стрелкового батальона 113-го стрелкового полка на переднем крае обороны по западной окраине Дютково (юго-западнее Кубинки), имея задачу не допустить продвижения танков и пехоты противника в направлении Большие Семенычи, Кубинка.

2-й огнеметный взвод под командованием лейтенанта И.Ф. Швеца занимал позиции в глубине обороны дивизии по опушке леса севернее



Почетный караул



Участники митинга-реквиема

Акулово, имея задачу задержать пехоту и танки противника в случае их вклинения в нашу оборону по шоссе на Кубинку.

3-й взвод роты в этом бою не участвовал.

Утром 1 декабря в районе Дютьково противник перешел в наступление на позиции подразделений 1-го стрелкового батальона. Около роты гитлеровцев вышло на тщательно замаскированные огнеметные позиции 1-го огнеметного взвода. Когда противник приблизился на 50–60 м, было произведено огнеметание группой в 20 огнеметов. Огнеметным залпом было уничтожено 60 гитлеровцев. Наступавшая рота начала в панике разбегаться. По отступающему противнику вели интенсивный огонь стрелковые подразделения. Атака была отбита. На этом участке противник больше активности не проявлял.

В это же время на другом участке в глубину обороны 32-й стрелковой дивизии прорвалась значительная группа пехоты и танков противника. 35 танков и 2 батальона мотопехоты, обойдя огневой вал на южной окраине Акулово и овладев ею, наступали в направлении Кубинки. Продвигаясь вдоль шоссе, противник вышел к опушке леса севернее Акулово на позицию 2-го огнеметного взвода 26-й орфо. Когда головные танки и группа автоматчиков вошли в сферу действия огнеметов огнеметного отделения сержанта Е.А. Синькова, подрывник красноармеец С.Д. Верещагин по команде командира отделения произвел огнеметание из всех 20 огнеметов, стоявших на позиции отделения. Три танка с экипажами, а также значительная часть наступавших автоматчиков были сожжены. Кроме того, противнику был нанесен урон ружейно-пулеметным огнем. Оставшиеся танки отошли назад.

Таким образом была предотвращена попытка противника выходом на автостраду Смоленск-Москва прорвать оборону РККА на центральном участке Западного фронта.

В том же районе 1 декабря огнеметчики 2-го огнеметного взвода залпом из 6 огнеметов выжгли

противника из захваченных им окопов, которые были снова заняты нашими стрелковыми подразделениями. В последующие дни до 5 декабря огнеметчики вели бои совместно с подразделениями 113-го стрелкового полка, отражая новые атаки противника в направлении Кубинки. Успех огнеметчиков в этих боях был обусловлен тем, что огнеметные позиции не были своевременно обнаружены наступающим противником и не были подавлены его артиллерийско-минометным огнем. Поэтому огнеметание удавалось осуществить внезапно, значительным количеством огнеметов.

Действия огнеметчиков 26-й орфо были отмечены в приказе командующего войсками ЗФ: «...В районе Дютьково и Акулово с большим боевым эффектом были использованы фугасные огнеметы, которыми уничтожено четыре танка и до роты автоматчиков. Огнем фугасных огнеметов не только была отражена атака противника, но последний в панике бежал, оставив на поле боя оружие, снаряжение и много обожженных трупов...».

После доклада командующему войсками Западного фронта о боевом эффекте огневых заграждений и ФОГ на фронте 5 армии, начальник химической службы Западного фронта генерал-майор К.Н. Шальков, начальник химической службы 5 армии полковник Ш.З. Брегадзе, командир огнеметного взвода 26-орфо (действовавшего в районе Дютьково) были вызваны к Председателю Государственного комитета обороны СССР И.В. Сталину для доклада по вопросу о действиях огнеметчиков и использовании огневых заграждений.

Верховный главнокомандующий подробно расспросил, как были отбиты атаки у Акулово и Дютьково, сколько танков и пехоты было при этом уничтожено и как вели себя огнеметчики в бою. В заключении беседы он сказал: «Огнеметчики сделали большое дело. За это следует награждать». За мужество и героизм, проявленные в этом бою, пятнадцать бойцов и командиров роты были награждены орденами. Орденом Красного



Выставка огнеметно-зажигательного вооружения из коллекции музея истории войск РХБ защиты

Знамени были награждены командир роты лейтенант М.С. Собоцкий, военком роты старший политрук А.А. Анисимов, командиры взводов лейтенанты И.В. Швагер и И.Ф. Швец, заместитель политрука Г.И. Алпатов, командиры отделений Е.А. Синьков и А.В. Бастриков, красноармейцы С.Д. Верещагин, В.Ф. Денисов, С.А. Панов и М.П. Петров. Орденом Красной Звезды были награждены помощник командира 2-го взвода Г.В. Мелешин, красноармейцы М.Р. Верещагин, К.Н. Синдряков и М.С. Тимешков. 26-я орфо первой из частей Химических войск получила орден Красного Знамени. В наградном листе командира роты отмечено: «...Второй взвод этой роты Фогами сжег три танка противника, остальные танки повернули обратно, сжег экипаж одного танка, уничтожил, а частью разогнал взвод автоматчиков...Первый взвод находившийся на ОП в районе Дютково первым открыл огонь из Фога по идущей в атаку роте автоматчиков, частью сжег, а частью разогнал ее. Немцы побросав оружие обратились в бегство и больше не предпринимали атак на этом участке...».

Опыт боевых действий 26-й орфо был обобщен и направлен Главным военно-химическим управлением Красной армии во все Химические войска в виде указаний: «...В результате изучения опыта боевых действий 26 роты дать исчерпывающие указания своим ротам о их боевой деятельности с учетом конкретной тактической обстановки...поставив в качестве основной цели всемерную активизацию огнеметных и зажигательных средств...»

Участники митинга-реквиема почтили минутой молчания память погибших героев – защитников Москвы и возложили цветы к памятнику погибшим. На мемориале в Акулово похоронено и перезахоронено 211 известных и 10 безвестных воинов, погибших в период боевых действий 1941–1942 гг.

Митинг завершился исполнением государственного гимна Российской Федерации и

выносом Знамени Победы знаменной группой, одетой в полевую форму солдат времен Великой Отечественной войны.

По периметру мемориального комплекса была развернута выставка стрелкового оружия времен Великой Отечественной войны, найденного на полях сражений участниками подмосковных поисковых групп. Выставку представлял кубинский военно-исторический клуб «Вечный огонь».

Живейший интерес вызвала выставка образцов огнеметно-зажигательного вооружения из коллекции музея истории войск РХБ защиты 27 НЦ МО РФ. Участники мероприятия получили возможность ознакомиться с принципами действия как струйных огнеметов времен Великой Отечественной войны, так и современных, узнать подробнее о действиях огнеметных подразделений в современных вооруженных конфликтах. Коллекцию представлял директор нештатного музейного образования войск РХБ защиты 27 НЦ МО РФ В.В. Попов.

Выставка вызвала живейший интерес посетителей. Один из зрителей, сильно заинтересовавшийся струйными пехотными огнеметами, даже признался, что вообще раньше никогда про такое оружие не слышал.

А рядом, возле постамента, где установлены два ФОГа, даже завязался небольшой военно-исторический спор. Двое молодых людей среднего школьного возраста заспорили друг с другом – как же их таскали, ведь тяжелые же! То ли в траншеях устанавливали, то ли на тележках возили... К консенсусу не пришли.

Главные же «фигуранты» боя возле деревни Акулово – два тяжелых фугасных огнемета «ФОГ-1» – установлены на постаменте на самом мемориале воинам 32 Краснознаменной стрелковой дивизии.

После митинга все желающие могли ознакомиться с Музеем боевой славы, развернутом в Акуловской средней школе. Большая часть его экспозиции посвящена боевому пути 32 Краснознаменной стрелковой дивизии и участию 26 отдельной Краснознаменной роты тяжелых фугасных огнеметов в боях за Москву, в первую очередь в районе Акулово. На стенах – исторические фотографии, карты и схемы боевых действий для наглядности. В отдельных витринах под стеклом хранятся наиболее интересная часть. Проржавевшие винтовочные и пулеметные патроны, осколки боеприпасов, неразорвавшиеся снаряды, гранаты и мины, остатки снаряжения, простреленные солдатские каски – материальные свидетельства жестоких боев, развернувшихся осенью-зимой 1941–1942 гг. на подмосковной земле. В роли экскурсоводов выступали сами учащиеся школы. Мероприятие завершилось обедом – «солдатской» гречневой кашей с тушенкой.

*Научный сотрудник 27 НЦ МО РФ Н.И. Шилов
Фотографии М.В. Сунотницкого и Н.И. Шилов*

Межведомственное учение на Смоленской атомной электростанции



Проверка готовности межведомственного учения



Ликвидация последствий диверсии



*Беспилотные летательные аппараты для
проведения радиационной разведки*

В период с 18 по 20 июня 2019 г. состоялось межведомственное учение по обеспечению комплексной безопасности объекта атомной энергетики на Смоленской АЭС.

В учении были задействованы военнослужащие соединений и подразделений войск радиационной, химической и биологической защиты Вооруженных Сил Российской Федерации (далее – РХБ защиты ВС РФ), подразделения радиоэлектронной борьбы и войсковой ПВО Западного военного округа, подразделений Федеральной службы войск национальной гвардии Российской Федерации и Министерства Российской Федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации стихийных бедствий, сотрудники Федеральной медико-биологической службы России, сотрудники Смоленской АЭС, МВД и Концерна «Росэнергоатом».

Всего к учениям было привлечено свыше 600 военнослужащих, гражданского персонала и более 200 единиц военной и специальной техники.

«Цель этого масштабного мероприятия – проверить готовность к ликвидации последствий диверсий на атомной электростанции, отработать практические навыки, необходимые для обеспечения безопасности персонала станции и жителей, проживающих в районе условного заражения, а также решить основные вопросы организации взаимодействия между участниками противоаварийного реагирования», – подчеркнул начальник войск РХБ защиты генерал-лейтенант Игорь Анатольевич Кириллов.

В ходе учения были отработаны вопросы прикрытия расчетами войск ПВО объекта атомной энергетики от воздушного нападения, борьбы с беспилотными летательными аппаратами и диверсионно-разведывательными группами противника.

Также межведомственная группировка войск выполнила комплекс мероприятий по ликвидации последствий условной аварии на АЭС: проведение воздушной и наземной радиационной разведки, специальной обработки боевой техники и личного состава, дезактивации местности, дорог общего пользования, проведения эвакуационных мероприятий.

Всего же в ходе учений были проведены полная дезактивация более 100 единиц техники, а также санитарная обработка свыше 500 военнослужащих и персонала АЭС.

*Младший научный сотрудник 27 НЦ МО РФ
Соляник Нелли Павловна
Фотографии Евгения Келя*

Памяти Кунцевича Анатолия Демьяновича

6 августа 2019 г. исполнилось 85 лет со дня рождения Кунцевича Анатолия Демьяновича, академика Академии наук СССР, Героя Социалистического труда, Лауреата Ленинской премии СССР, заместителя начальника Химических войск Министерства обороны СССР, генерал-лейтенанта.

Анатолий Демьянович родился 6 августа 1934 г. в селе Свислочь, Осиповичского района Могилевской области Белоруссии. Отец был парработником, а мать – художником на стеклозаводе. В 1958 г. Анатолий Демьянович окончил инженерный факультет ВАХЗ. Службу офицером начал в Дальневосточном военном округе. В период 1958–1961 гг.

в должности инженера, а потом – начальника отдела воинской части в ПриВО занимался уничтожением немецких химических бомб с табуном. С 1961 по 1983 гг. служил в 33 ЦНИИИ. Прошел путь от инженера-испытателя до начальника института.

Анатолий Демьянович участвовал в проведении научных работ по оптимизации управления химическими процессами в нестационарных условиях и установил критерии оценки полимерных материалов для технических целей. Обосновал «координационный эффект» в реакциях нуклеофильного замещения, закономерности «жидкостной» и «диффузионной» стадий реакций в сложных системах. В 1980 г. проводил экспертизу американских химических боеприпасов в Афганистане. Участвовал в экспертизе на Кубе по подозрению в применении США новых видов оружия и в переговорах по химическому разоружению. В 1981 г. за большие заслуги в развитии и освоении вооружения и военной техники А.Д. Кунцевичу было присвоено звание Героя Социалистического Труда, в декабре 1981 г. он был избран членом-корреспондентом, а в 1987 г. – действительным членом (академиком) Академии наук СССР.

В 1983–1991 гг. – заместитель начальника Химических войск МО СССР. С 1986 по 1989 гг. – главный специалист Оперативной группы Политбюро ЦК КПСС по ликвидации аварии на Чернобыльской АЭС. В 1987–1990 гг. руководил делегациями на переговорах по химическому разоружению. Был инициатором создания международной Организации по запрещению химического оружия. Участвовал в ис-



следованиях последствий применения ХО США во Вьетнаме.

Завершив службу в рядах Вооруженных Сил, А.Д. Кунцевич приступил к организации Центра экотоксиметрии при Институте химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, который он создал и возглавил в 1991 г. Основная цель Центра – координация работ, связанных с расследованием возможных случаев применения химического оружия, обеспечение работы международных инспекций, разработка предложений по охране окружающей среды в части контроля за суперэкоотоксикантами и другими опасными веществами, выполнение научных работ, связанных с

экологическими проблемами химического оружия. С 1992 по 1994 гг. – первый председатель Комитета по конвенционным проблемам химического и бактериологического оружия при Президенте РФ.

Автор и соавтор около 100 изобретений, 300 научных трудов, 15 образцов вооружения и техники, принятых на снабжение в армии и ряда технологий, внедренных в промышленном производстве.

Внес большой вклад в решение ряда фундаментальных и прикладных задач, направленных на защиту войск и населения от оружия массового поражения. Под его руководством разработан ряд образцов оружия и средств защиты (индивидуальные дегазационные пакеты, приборы и машины специальной обработки, полидегазирующие рецептуры и вещества). За создание комплекса специальной техники в 1990 г. А.Д. Кунцевичу присуждена Ленинская премия. Кроме того, под его руководством были начаты работы по поиску комбинированных лекарственных препаратов, обладающих противовирусной и антибактериальной защитой.

Анатолий Демьянович скоропостижно скончался 29 марта 2002 г., находясь в служебной командировке в Сирии.

На родине Анатолия Демьяновича в Белоруссии в г. Речица его именем названа улица. В п. Шиханы Саратовской области в 33 ЦНИИИ МО РФ А.Д. Кунцевичу установлен бюст, на госпитале размещена мемориальная доска. Анатолий Демьянович вписал свою страницу в историю страны, ее еще долго будут читать благодарные ему потомки.

Памяти Архангельского Глеба Ивановича

8 октября 2018 г. ушел из жизни Глеб Иванович Архангельский, ветеран Вооруженных Сил Российской Федерации, действительный член Академии военных наук, доктор технических наук, профессор, заслуженный специалист ВС СССР, полковник в отставке.

Глеб Иванович родился 17 декабря 1934 г. в селе Уразовка Горьковской области. Службу в Советской Армии начал в 1952 г., поступив в Военную академию химической защиты. Во время учебы являлся Сталинским стипендиатом. После окончания академии был на-



правлен в Научно-исследовательский институт гигиены Министерства обороны СССР. В 1957–1994 гг. последовательно занимал должности от старшего техника до заместителя начальника Центра военно-технических проблем биологической защиты научно-исследовательского института микробиологии Министерства обороны по научной работе.

В 1975 г. он успешно защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата технических наук, а в 1993 г. – доктора технических наук. В 1994 г. ему присвоено ученое звание профессор.

С 1994 г., после завершения службы в рядах Вооруженных Сил, Г.И. Архангельский продолжил работу в Центре военно-технических проблем биологической защиты научно-исследовательского института микробиологии Министерства обороны России в должности ведущего научного сотрудника.

Глеб Иванович известен как ведущий специалист Минобороны России в области аэриобиологии. Ему принадлежит ведущая роль в становлении и развитии методологии испытаний средств и методов биологической защиты.

Под руководством Г.И. Архангельского проводились комплексные исследования по военно-техническим направлениям биологической защиты войск и населения России. Он внес значительный вклад в исследования по получению исходных данных для прогнозирования мероприятий биологической защиты. Длительное время являлся непосредственным организатором и руководителем полигонных испытаний средств

и методов биологической защиты.

Г.И. Архангельский являлся одним из авторов Экспертной системы, позволяющей делать заключение о причастности той или иной страны к проведению работ по созданию биологического оружия, подготовил более 200 научных трудов, а также монографий, учебников и изобретений. Среди публикаций следует отметить соавторство и редактирование учебника «Защита от биологического оружия» – одного из основных руководящих документов для специалистов в области защиты от биологического оружия.

Под руководством Г.И. Архангельского сформирована научная школа в области биологической защиты войск и населения. Глеб Иванович подготовил трех докторов и 11 кандидатов наук.

На протяжении длительного времени он являлся членом диссертационного совета при ФГБУ «48 ЦНИИ» Минобороны России.

Военную службу и научную работу Глеб Иванович успешно сочетал с просветительской и общественной деятельностью. С отличием закончил Уральскую государственную консерваторию по классу вокала. Песни в его исполнении были подлинным украшением вечеров отдыха и конкурсов художественной самодеятельности. В кругу сотрудников научных организаций Г.И. Архангельский известен как автор стихов. В его многочисленные сборники также включены бытовые рифмы и персональные обращения к коллегам по службе и работе.

Вклад Г.И. Архангельского был оценен наградами и почетными званиями, ему присвоено звание «Заслуженный специалист Вооруженных Сил СССР». Награжден орденом «За службу Родине в Вооруженных Силах СССР» 3 степени, медалью «За трудовую доблесть» и многими другими медалями.

На доме, где жил Глеб Иванович в военном городке филиала ФГБУ «48 ЦНИИ» Минобороны России (г. Екатеринбург), установлена мемориальная доска, в библиотеке филиала имеются именные стеллажи с его книгами.

Память о Г.И. Архангельском навсегда останется в сердцах его друзей и коллег.

Махлай Александр Александрович (к 75-летию со дня рождения)

Александр Александрович Махлай родился 17 сентября 1944 г. в селе Архангельское Высокопольского района Херсонской области в семье рабочего. С 1961 г. по 1965 г. – учеба в Днепропетровском медицинском институте, затем – перевод на военно-медицинский факультет при Куйбышевском медицинском институте. В 1967 г., получив диплом военного врача, в звании лейтенанта, он был направлен в Вирусологический центр НИИ микробиологии Министерства обороны. Будучи целеустремленным, вдумчивым, организованным человеком, умеющим видеть перспективу, основательно выполняющим каждое порученное ему дело, он прошел ступени научного роста от младшего научного сотрудника до начальника Вирусологического центра, члена и председателя диссертационного совета. А.А. Махлай возглавил центр в 1990 г., когда начались наиболее трудные, переломные годы его существования, связанные с распадом СССР, Советской Армии, становлением нового Российского государства и формированием его Вооруженных Сил. Работая в сложных экономических условиях, требовавших от руководителя самостоятельности и решительности, А.А. Махлай сумел обеспечить жизнедеятельность уникального научного Центра, сберечь основной состав опытных научных кадров. В период руководства Центром усилиями А.А. Махлая были сохранены и упрочены связи с родственными научными учреждениями и на новом, более совершенном, юридически оформленном уровне продолжено взаимодействие с государственной санитарно-эпидемиологической службой. Совершенствовалась научно-методическая база. Началась активная компьютеризация подразделений и служб. В целях заботы о военнослужащих и гражданских сотрудниках проводилось благоустройство закрытого военного городка, жилой фонд пополнился пятью новыми домами, сохранена и действовала вся социально-культурная и бытовая инфраструктура.

В этот период он, как ученый и организатор научно-исследовательской деятельности Вирусологического центра, внес весомый вклад в разра-



ботку, изучение и внедрение новых, не имеющих мировых аналогов защитных иммунобиологических препаратов и лекарственных средств. Результаты его работы нашли отражение в 68 научных публикациях и изобретениях, опубликованных в открытой печати. В дальнейшем они использовались при разработке и реализации в Минобороны России федеральной целевой программы «Национальная система химической и биологической безопасности Российской Федерации на 2009–2011 гг.».

А.А. Махлай в 1979 г. защитил кандидатскую, а в 1996 г. – докторскую диссертации, в 1998 г. получил

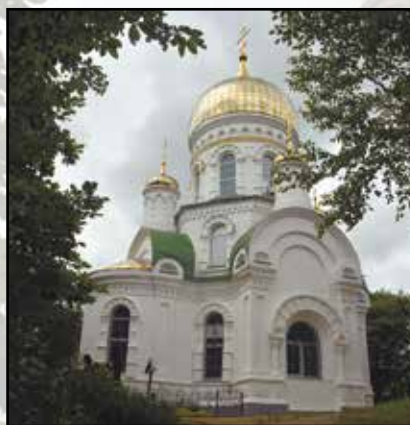
ученое звание профессора. В 1982 г. за цикл работ в области разработки средств защиты от потенциальных агентов биологического оружия, выполненных совместно с коллективом авторов, был удостоен звания Лауреата Государственной премии СССР. За заслуги в создании и испытании медицинских средств защиты против возбудителей особо опасных инфекционных болезней, проявленные при этом личное мужество и героизм Указом Президента Российской Федерации от 21.10.1996 г. № 1478 ему было присвоено звание Героя Российской Федерации. Разработанные под его руководством препараты позволяют свести к минимуму возможный риск для населения и экономики страны в случае появления экзотических заболеваний на территории России и предотвратить их эпидемическое распространение.

В том же 1996 г. за разработку и внедрение новой генерации противоастматических лекарственных средств он вместе с группой сотрудников Вирусологического центра, а также ученых коллектива НИИ пульмонологии и Всероссийского научного центра по безопасности биологически активных веществ, удостоен Государственной премии Совета Министров Российской Федерации в области науки и техники за 1996 г.

После увольнения в запас генерал-майор медицинской службы А.А. Махлай продолжает заниматься научной деятельностью в одной из научно-исследовательских организаций Министерства обороны Российской Федерации.

Наша замечательная Россия

Свято-Троицкий Николаевский мужской монастырь



В 1894 г. Синод благословил иеромонаха Алексея (Осколкова) основать первую обитель в Камчатской епархии, включавшей тогда Приамурский край. В 1896 г. последовал императорский Указ об учреждении в Приамурском крае мужского монастыря. В помощь иеромонаху Алексею для основания обители прислали двух иноков с Валаама: иеромонаха Сергия (Павел Озеров) и иеродиакона Германа (Вукола Богданов). Отцы Сергий и Герман настолько идеально поставили дело устройства обители, что она стала знаменитой не только в Сибири, но и по всей России. К 1914 г. монастырь построил Храм в честь Небесного Покровителя всей Сибири Святителя Иннокентия, Часовню в честь Казанской иконы Божией Матери и в память восшествия на Всероссийский Престол императора Николая Александровича, Храм Иверской иконы Божьей матери, братские кельи, больницу, паровую мельницу, электростанцию, типографию и др. Обитель стали называть Новым Валаамом. По своему духовному значению для Дальнего Востока она имела все возможности стать третьей Лаврой русской православной церкви. Но исторические катаклизмы XX в. не дали этим планам сбыться. С 1995 г. началось восстановление монастыря. На фотографии сверху – деревянный храм в честь Святителя Николая чудотворца, внизу слева – бывшая трапезная монастыря, в центре – Храм-часовня Преображения Господня, заложена купцом Чистяковым в память сыне, погибшем на русско-японской войне. Справа – братский корпус. Монастырь подчиняется общежительному уставу Троицко-Сергиевой Лавры. Добраться до монастыря можно поездом от Владивостока до станции Ружино, оттуда автобусом до поселка Горные ключи.

Фотографии М.В. Супотницкого



Сайт журнала



РИНЦ

