



ВАХІТОВА

Любов Миколаївна — кандидат хімічних наук, провідний науковий співробітник відділу дослідження нуклеофільних реакцій Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України

СТВОРЕННЯ ЗАСОБІВ ДЕКОНТАМІНАЦІЇ КОМПОНЕНТІВ ХІМІЧНОЇ ЗБРОЇ

Стенограма доповіді на засіданні Президії
НАН України 17 квітня 2024 року

У доповіді наведено основні результати досліджень, проведених в Інституті фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України щодо питань хімічної безпеки, зокрема створення нових засобів деконтамінації компонентів хімічної зброї.

Вельмишановний Анатолію Глібовичу!

Вельмишановні члени Президії!

Вашій увазі пропонується доповідь про розробки Інституту фізико-органічної хімії та вуглехімії Національної академії наук України, які стосуються створення засобів деконтамінації компонентів хімічної зброї.

Почати, мабуть, варто з означення термінів. Насамперед, що таке деконтамінаційна система? Це реагент або суміш реагентів, які застосовують для знезараження (розкладання, нейтралізації, видалення) токсичних речовин, зокрема компонентів хімічної зброї — бойових отруйних речовин. Деконтамінаційну систему можна назвати також дегазаційною або дезактивуючою, адже поняття «деконтамінація», «дезактивація», «дегазація», «нейтралізація» є синонімічними, однак у випадку знезараження людей і тварин найчастіше використовують термін «індивідуальна деконтамінація». Слід зазначити, що у західних країнах термін «деконтамінація» є найбільш вживаним та загальноприйнятим, незалежно від масштабу чи способу знезараження.

Загалом можна виокремити три основні методи знищення бойових отруйних речовин:

1) розкладання, спалювання, утилізація в промислових умовах; ці процеси здійснюють у реакторах на спеціальних полігонах;

2) знезараження, дегазація, нейтралізація територій чи приміщень; їх здійснюють за допомогою дегазаційних розчинів і спеціального обладнання;

3) індивідуальна деконтамінація уражених людей і тварин, для чого використовують індивідуальні пакети та спеціальні екологічні розчини.

В Інституті фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України дослідження в галузі хімічної безпеки розпочалися ще за радянських часів. Тоді це були фундаментальні дослідження, які ми проводили спільно з провідними в СРСР інститутами, що вивчали проблеми хімічного, біологічного, радіаційного захисту. Засновниками цього напряму хімічної науки в нашому Інституті були кандидат хімічних наук Ю.С. Симаненко, доктор хімічних наук В.А. Савьолова і академік НАН України А.Ф. Попов. У цей період було напрацьовано базовий теоретичний матеріал щодо хімічних методів знезараження токсичних сполук.

Нового поштовху ця тематика набула на початку 2000-х років, коли Інститут брав участь у реалізації проекту за грантом НАТО. Тоді наші науковці отримали можливість актуалізувати знання щодо сучасних тенденцій у знищенні компонентів хімічної зброї, що дозволило відродити цей напрям фундаментальної науки і забезпечити регулярне фінансування цих робіт з боку НАН України, яке продовжувалося до 2014 р. Дослідження проводилися під керівництвом академіка НАН України Анатолія Федоровича Попова. На жаль, після початку російсько-української війни та вимушеної евакуації Інституту до Києва значна частина науковців, що займалися цією проблематикою, або виїхали за кордон, або залишилися на окупованій території, проте напрям продовжував розвиватися.

У своїй доповіді я розглядатиму лише ту частину результативних та перспективних досліджень нашого Інституту щодо знищення токсичних речовин, яка стосується деконтамінаційних систем на основі пероксида водню.

В останні 10 років ці прикладні науково-технічні роботи фінансувалися в рамках програм НАН України, і в 2023 р. було отримано нові практичні результати зі створення ефективних систем індивідуальної деконтамінації.

З даних, які є у відкритому доступі, можна зробити висновок, що розроблення систем для нейтралізації компонентів хімічної зброї не є пріоритетною тематикою для хімічної науки

в Україні. Зокрема, про це свідчить пошук за ключовими словами в базі Укрпатенту, а також аналіз наукових публікацій з цього питання. Саме відсутність уваги фундаментальної та прикладної науки до проблеми знищення субстратів-екотоксикантів зумовила сучасний стан розвитку хімічної безпеки в Україні, про що йтиметься далі.

Заради справедливості слід зазначити, що й зарубіжні науковці не приділяли особливої уваги проблематиці знищення хімічної зброї, — від 2000 р. було дуже мало публікацій експериментального характеру, здебільшого в літературі трапляються дописи у вигляді оглядів потенційної загрози.

Все змінилося після початку повномасштабної війни РФ проти України. У липні 2022 р. було оприлюднено політику НАТО щодо хімічного, біологічного, радіологічного та ядерного (ХБРЯ) захисту в контексті виявлення, знищення та ліквідації наслідків застосування ХБРЯ-агентів. Перед наукою було поставлено такі першочергові завдання:

- 1) розробки та інновації з питань знищення ХБРЯ;
- 2) створення сучасних технічних рішень;
- 3) колаборація та обмін ресурсами.

Зважаючи на актуалізацію наших розробок під час війни, ми дослідили сучасний стан проблематики знищення токсичних речовин в Україні. Для аналізу було використано публікації, оприлюднені починаючи з 2019 р., що містили у заголовках ключові слова «сучасні засоби» та «сучасний стан». Серед авторів знайдених робіт були авторитетні науковці профільних установ та кафедр токсикологічного профілю у закладах вищої освіти. Цю інформацію ми порівняли з даними, наведеними у стандартах та настановах НАТО, а також у статтях з відкритих зарубіжних джерел.

Почнемо з оснащення для виявлення бойових отруйних речовин. Сказати, що оснащення ЗСУ для відбору проб та проведення експрес-аналізу в польових умовах застаріле, — це практично нічого не сказати. Це навіть не вчорашній день, а минуле століття, що добре видно з рисунку, на якому наведено приклади прила-



Оснащення для виявлення бойових отруйних речовин у ЗСУ (*а* – військовий прилад хімічної розвідки ВПКХ; *б* – автоматичний газоаналізатор ГСП-1; *в* – військовий комплект хімічної розвідки ORM-17) та у підрозділах хімізахисту країн – членів НАТО (*г* – портативний детектор APD 2000; *д* – ручний детектор-спектрометр; *е* – спектроскопічний, елементний та ізотопний аналізатор First Defender™ RMX)

дів, які застосовують у військових підрозділах хімізахисту у нас і в країнах – членах НАТО, де замість індикаторних плівок давно вже користуються портативними аналізаторами, які після автоматичного відбору проб за лічені хвилини дають інформацію про формулу та кількість речовини, що спричинила зараження. Кажу про це не для того, щоб продемонструвати, «як у нас усе погано, а у них красиво», а з метою привернути увагу науковців Академії до науково-інженерних проблем, що потребують негайного вирішення, особливо в тій ситуації, в якій зараз перебуває наша країна.

Що стосується систем деконтамінації, то на оснащенні хімічних підрозділів країн НАТО їх налічується більше трьох десятків. Це усталені, всебічно випробувані, ефективні системи як для великомасштабної дегазації, так і для ін-

дивідуальної деконтамінації, які відповідають основним сучасним вимогам – універсальність, швидкодія, безпека і технологічність.

Водночас в Україні ситуація з наявністю систем деконтамінації характеризується двома серйозними проблемами:

1) відсутність промислових потужностей з виробництва засобів спеціальної обробки;

2) неготовність з боку відповідних структур до оновлення морально застарілого та прострошеного військового майна і техніки.

У вільному доступі у нас і досі реалізується індивідуальний протихімічний пакет ППП-11, який використовують уже понад 50 років. Ба більше, у навчальних посібниках, зокрема й виданих у 2022 р., ППП-11 наведено як єдиний приклад індивідуального протихімічного захисту.

Звичайно, можна припустити, що ця тема є засекреченою й інформації щодо засобів боротьби з наслідками хімічної атаки немає у відкритому доступі. Однак, як прозвучало на нашій зустрічі з представниками військ протихімічного захисту, ЗСУ й досі оснащені індивідуальними протихімічними пакетами ІПП-8, виробленими ще за часів СРСР. У літературі нам не вдалося знайти, з якою швидкістю вміст цього пакету розкладає бойові отруйні речовини та як він впливає на організм людини, але те, що він містить 0,9 % гідроксиду натрію, що найменше викликає побоювання щодо можливих досить серйозних опіків шкіри. Крім того, ми, як хіміки, можемо лише здогадуватися, які перетворення відбулися з речовинами, що входять до вмісту рідини з пакету ІПП-8, за більш як 50 років його зберігання. До того ж цей засіб призначений для повільної нейтралізації лише нервово-паралітичних фосфорорганічних сполук і не відповідає зазначеним вище сучасним вимогам до деконтамінаційних систем.

Розглянемо детальніше ці вимоги. По-перше, *універсальність* означає одночасну хімічну дію деконтамінаційної системи щодо різних класів бойових отруйних речовин. По-друге, *економічність і швидкодія* поєднує комерційну доступність та високу реакційну здатність реагентів. По-третє, *екологічність* пов'язана з високим рівнем екологічної безпеки як хімічного складу системи, так і продуктів розкладання екоотоксикантів. І по-четверте, *технологічність* передбачає простоту технологічних рішень і відсутність спеціальних умов для застосування.

Ці вимоги продиктовані насамперед фізико-хімічними властивостями бойових отруйних речовин, які цілеспрямовано закладали в них розробники хімічної зброї. Зазвичай основними перешкодами для деконтамінації є такі:

- схильність бойових отруйних речовин до реакцій з утворенням стійких і токсичних продуктів;
- гідрофобність, тобто нерозчинність цих речовин у водних розчинах;
- висока в'язкість для уповільнення процесу змішування з дезактиватором;

- присутність різних реактивних сайтів у кожній молекулі бойової отруйної речовини.

Саме ці властивості й зумовили основну мету фундаментальних досліджень Інституту за цим напрямом — *вивчення реакційної здатності супернуклеофільних та окисних систем для дизайну рецептур ефективних систем дезактивації субстратів-екотоксикантів*. Звичайно, з часом змінювалися певні акценти та напрями експериментальних пошуків, що зрештою дозволило більш чітко сформулювати сучасну тему досліджень — *створення універсальних дегазаційних систем для індивідуальної деконтамінації компонентів хімічної зброї*.

Чому ми зосередилися саме на індивідуальній деконтамінації, яка передбачає знезараження людини і тварин? Такий вибір пов'язаний насамперед з екологічними характеристиками деконтамінаційної системи, яку ми обрали для практичного втілення. Другою причиною було те, що нам здавалося, що впровадження у виробництво індивідуальних протихімічних пакетів є більш реалістичним завданням, ніж організація великотоннажного виробництва. І нарешті, саме цей напрям протихімічного захисту є вкрай актуальним, про що вже йшлося вище.

Екологічні властивості вибраної нами деконтамінаційної системи зумовлені застосуванням пероксиду водню як дезактиватора токсичних субстратів. Слід зазначити, що на перших етапах ми використовували в досліді водний розчин H_2O_2 , але, коли підійшли до вирішення завдань більш прикладного характеру, довелося застосовувати твердий пероксид водню. Під твердим пероксидом водню маються на увазі пероксосолювати — з карбамідом (гідроперит), з карбонатом натрію (персоль), перборати тощо. Експериментально було доведено, що водні розчини цих речовин діють за тими самими механізмами і з тими самими швидкостями, що й розчини пероксиду водню. Проте застосування пероксосолюватів значно подовжує строки зберігання засобів деконтамінації.

Крім того, пероксид водню завдяки двоїстості своєї природи одночасно є і реакційноздатним α -нуклеофілом у реакціях нуклеофільного заміщення у фосфорорганічних естерах, і

окисником для аналогів іприту. Тому він може бути універсальним агентом у рецептурах дегазаційних систем.

Пероксид водню у вигляді пероксид-аніона ефективно розкладає за нуклеофільним механізмом нервово-паралітичні фосфороорганічні сполуки (GD), такі як зарин і зоман, їхні компоненти та VX-гази, а також окиснює нейтральною молекулою шкірно-називні сполуки HD-типу та комбіновані отруйні VX-речовини.

Дослідження реакцій нуклеофільного розкладання фосфорорганічних сполук (параоксон, армін, метилпаратіон, гліфосат тощо) пероксид-аніоном демонструє потужний α -ефект (відношення $k_{\text{HO}_2}/k_{\text{HO}}$) при варіюванні характеристик середовища в досить широких межах.

Однак ці сильні сторони пероксиду водню не дозволяють повністю вирішити проблему поєднання окисних процесів з руйнуванням бойових отруйних речовин за нуклеофільним механізмом, оскільки, по-перше, H_2O_2 як окисник характеризується низькою реакційною здатністю, по-друге, максимальні швидкості окиснення та нуклеофільного заміщення спостерігаються за різних значень рН, а по-третє, водні реакційні системи за участю пероксиду водню нестабільні.

Для подолання цих недоліків дезактиватора ми вивчили кінетичні закономірності розкладання параоксону за нуклеофільним механізмом та окиснення метилфенілсульфіду в різних реакційних і каталітичних середовищах. Модельні субстрати параоксон та метилфенілсульфід було обрано як симулятори нервово-паралітичних та шкірно-називних бойових отруйних речовин. Саме ці субстрати найчастіше використовують зарубіжні науковці в аналогічних дослідженнях.

Одним із основних принципів при конструюванні екологічних систем дегазаційної дії є відмова від використання органічних розчинників та перехід до водного середовища. Очевидно, що це створює величезні проблеми для проведення реакцій розкладання гідрофобних субстратів економічно доступними гідрофільними нуклеофілами. Накопичений у нашому

Інституті досвід з вивчення гомогенного, гетерогенного та міжфазного каталізу нуклеофільних реакцій дозволив визначити для найбільш повної солюбілізації модельних субстратів такі середовища:

- 1) водно-спиртові;
- 2) детергентні водно-спиртові;
- 3) міцелярні розчини;
- 4) мікроемульсії.

У цих середовищах модельні субстрати демонструють підвищення розчинності (високі константи зв'язування). За реакційною здатністю найбільш придатними для нуклеофільного заміщення виявилися міцелярні системи, а для окиснення — мікроемульсії.

Для вирішення проблеми низької окисної здатності пероксиду водню незалежно від природи реакційного середовища ми досліджували його активацію монокарбонатом амонію та борною кислотою для отримання відповідних пероксоаніонів: монопероксокарбонат-аніона та монопероксоборат- і дипероксоборат-аніонів. Максимальні прискорення, зумовлені генерацією пероксоаніонів, становили: до 200 разів у разі активації NH_4HCO_3 (рН=8–9) і до 300 разів у разі активації $\text{B}(\text{OH})_3$ (рН=10,0–10,5).

Пероксоаніони не проявляють істотної нуклеофільної реакційної здатності щодо параоксону. Однак при активації пероксиду водню боратною кислотою спостерігається прискорення нуклеофільного процесу майже вдвічі, а при активації гідрокарбонатом амонію — в 1,3 раза порівняно зі швидкістю реакції за відсутності активатора.

У численних кінетичних експериментах було визначено умовні межі значень рН систем, у яких одночасно спостерігаються наближені до максимальних швидкості нуклеофільного заміщення та окиснення.

Отже, основними факторами, відповідальними за підвищення ефективності деконтамінації токсичних фосфорорганічних сполук та сульфідів у пероксидних системах, є такі:

- каталіз для утворення пероксоаніонів;
- каталіз катіонними ПАР;
- максимальна солюбілізація гідрофобного субстрату;

- регулювання рН деконтамінаційної системи;
- використання твердих джерел пероксиду водню;

- поліпшення реології засобів деконтамінації.

Застосування цих підходів при розробленні засобів знешкодження компонентів хімічної зброї дозволяє дотримуватися основної ідеології створення сучасної деконтамінаційної системи: активний універсальний агент + екологічно безпечний солюбілізатор (розчинник) для бойових отруйних речовин.

Отримані результати дали змогу розробити однокомпонентний засіб для нейтралізації нервово-паралітичних та шкірно-наричних бойових отруйних речовин — універсальну деконтамінаційну систему USD-1 (патент України UA116710, 2017 р.). Цей засіб являє собою суху суміш гідропериту, боратної кислоти і катіонної ПАВ. Перед застосуванням суміш змішують з водою і отриманим розчином обробляють шкіру людини, тварин, поверхні тощо.

Слід зазначити, що засіб USD-1 є більш ефективним для розкладання фосфорорганічних сполук та сульфідів за нуклеофільним механізмом — повне їх розкладання відбувається за 1–5 хв. Для більш-менш кількісного окиснення метилфенілсульфіду необхідно близько 30 хв. При цьому в суміші продуктів реакції є токсичний метилфенілсульфон у кількості до 5 %. Це пов'язано з тим, що під час розроблення цієї деконтамінаційної композиції перед нами стояло завдання з утилізації застарілих шкідливих пестицидів, основні представники яких належали до класу фосфорорганічних сполук.

Перехід до мікроемульсійного середовища значно підвищує селективність окиснення до метилфенілсульфоксиду та скорочує час його повного окиснення до 15–20 хв. Тому було створено двокомпонентну систему USD-2 (патент України 154475, 2023 р.) такого складу: твердий пероксид водню, який є нуклеофілом, окисником та біоцидом; сода харчова як катализатор; суміш детергентів, які використовують у косметичній та фармацевтичній промисловості; гліколі, спирти та гексан у кількості 1 % (найбільш токсичні компоненти системи); вода (близько 70 % деконтамінаційного розчину).

Ця система є більш ефективною порівняно з USD-1 завдяки більшій розчинності субстратів обох типів та високій швидкості окиснення сульфїду. Рецептатура системи USD-2 дуже подібна до аналогів, що є на оснащенні хімпідрозділів НАТО, і найбільш близька до системи DF-200, яка розроблена в Sandia National Laboratories Національного управління ядерної безпеки Міністерства енергетики США і виготовляється двома відомими американськими виробниками засобів деконтамінації: Envirofoam Technologies і Modec.

Як працює система USD-2? Перед застосуванням вміст пакета А (твердий компонент) та пакета Б (рідкий компонент) змішують у воді. При цьому формується детергентна мікроемульсія й утворюються активні пероксид- і пероксоаніони. При контакті з бойовою отруйною речовиною відбувається її розчинення та швидке розкладання за нуклеофільним та окисним механізмом. Велика кількість водного деконтамінаційного розчину дозволяє змивати продукти деконтамінації зі шкіри або з поверхонь, що знезаражуються.

При створенні деконтамінаційних систем одним з основних завдань є доведення їхньої ефективності. Оскільки в Україні немає можливостей для вивчення дії цих систем на швидкість розкладання справжніх бойових отруйних речовин, як-от зоман чи іприт, ми, звертаючись до світової практики, для дослідження швидкості процесів деконтамінації застосували речовини-симулятори.

Порівнюючи кінетику розкладання параоксону та метилфенілсульфіду в розроблених нами системах USD та у відомих системах, які перебувають на оснащенні військ НАТО, можна констатувати, що універсальна деконтамінаційна система USD-2 є ефективною для знищення хімічних бойових отруйних речовин.

Співрозмірність констант швидкості розкладання параоксону та окиснення метилфенілсульфіду в системі USD-2 та в системі DF-200 дозволяє за аналогією спрогнозувати час повного розпаду справжніх бойових отруйних речовин. Більше того, хімічна близькість за складом систем USD-2 та DF-200 дає під-

стави для припущення, що розроблена нами система може нейтралізувати й токсичні речовини інших класів, а також компоненти біологічної зброї — віруси, бактерії і навіть патогени, такі як SARS-CoV-2. Ми також показали, що система USD-2 ефективно знищує токсичні речовини практично на всіх поверхнях, які потенційно можуть виявитися зараженими.

Зараз ми разом із кафедрою промислової фармації Київського національного університету технологій та дизайну на волонтерських засадах продовжуємо дослідження за двома основними напрямками:

1) поліпшення реологічних властивостей деконтамінаційних композицій — вивчення впливу бентонітових глин, водорозчинних полімерів, неасоціативних та асоціативних загусників на реологію систем індивідуальної деконтамінації;

2) розроблення методів контролю за ступенем деконтамінації — оцінювання ефективності розкладання фосфорорганічних сполук шляхом дослідження інгібування холінестераз сироватки крові людини.

Через відсутність в Інституті необхідних приладів ліву частину досліджень ми виконуємо на обладнанні кафедри промислової фармації Київського національного університету технологій та дизайну, за що щиро вдячні

керівництву кафедри та університету, і маємо надію на подальшу плідну співпрацю.

Дослідження, пов'язані з практичною реалізацією наукових ідей та розробок, здійснюються на підприємстві нашого партнера ТОВ «Ковлар Груп», якому я також хочу висловити подяку за значний внесок цього підприємства у розвиток нашої інститутської науки.

Отже, в якому стані на сьогодні ми можемо запропонувати потенційному споживачу наші розробки систем деконтамінації USD-1 і USD-2? Наразі розроблено рецептури різних форм цих систем — від індивідуальної деконтамінації до масштабної дегазації; визначено ефективність розкладання симуляторів бойових отруйних речовин; розраховано екологічні характеристики систем; створено технічні умови на продукти, технологічні схеми виробництв, паспорти безпеки; виготовлено дослідні зразки.

Для подальшого руху вперед необхідно перевірити ефективність розроблених нами систем на справжніх бойових отруйних речовинах; отримати експериментальні дані щодо впливу складників цих систем на організм людини і тварин; одержати сертифікати та інші дозвільні документи на застосування розроблених засобів деконтамінації.

Дякую за увагу!

За матеріалами засідання підготувала О.О. Мележик

Lubov M. Vakhitova

L.M. Litvinenko Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1923-7895>

DEVELOPMENT OF MEANS FOR DECONTAMINATION OF CHEMICAL WEAPONS COMPONENTS

Transcript of scientific report at the meeting of the Presidium of the NAS of Ukraine, April 17, 2024

The report presents the main results of research conducted at the L.M. Litvinenko Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine on chemical safety issues, in particular, the development of new means for decontamination of chemical weapons components.

Cite this article: Vakhitova L.M. Development of means for decontamination of chemical weapons components. *Visn. Nac. Akad. Nauk Ukr.* 2024. (6): 89–95. <https://doi.org/10.15407/visn2024.06.089>