

cies; from the Red Book of Ukraine (2009) – 22 species (11.9%); from the European Red List – 8 species of birds of the park fauna (4.3%).

Key words: Regional landscape park «Malyovanka», avifauna, rare species of birds.

Отримано: 14.10.2020

УДК 355.58(075.8)

DOI: 10.32626/2519-8955.2020-5.106-114

О. В. Мельник, к. т. н., доцент
e-mail: aleksandr9949@ukr.net

Н. Ю. Душечкіна, к. п. н., доцент
e-mail: nataxeta74@gmail.com

Н. М. Горбатюк, к. п. н., доцент
e-mail: natalyag@i.ua

Уманський державний педагогічний
університет імені Павла Тичини
вул. Садова, 2, м. Умань, 20300, Україна

ОТРУЙНІ РЕЧОВИНИ ЗАДУШЛИВОЇ ДІЇ ТА ЇХ ФІЗІОЛОГІЧНИЙ ВПЛИВ НА ЛЮДИНУ

У статті описано загальну характеристику отруйних речовин задушливої дії з приведенням їхньої хімічної, умовної назви та шифру. Розглядаються такі речовини, як: фосген, дифосген, трьохфтористий хлор та п'ятифториста сірка. Дана коротка історична довідка їхніх розробок, бойового застосування та наслідків випробувань. Зазначені фізичні, хімічні, токсичні властивості та фізіологічний вплив на організм людини. Повністю описаний біохімічний механізм токсичності отруйних речовин задушливої дії. Чітко показана симптоматика при ураженні зазначеними отруйними речовинами за різних концентрацій та експозицій. Приведені засоби та способи захисту, профілактики, надання першої медичної допомоги, терапії та їх знешкодження.

Ключові слова: хімічна промисловість, отруйні речовини, фосген, дифосген, фториди хлору та сірки, концентрація, дегазація, біохімічний механізм.

Постановка задачі. Сучасний розвиток хімічної промисловості, різноманітні аномальні природні явища спричинили техногенну та екологічну небезпеку для довкілля і людини. Більша частина мешканців держави може потрапити під вплив небезпечних природних явищ, техногенних аварій, зокрема під вплив можливого небезпечного хімічного отруєння. Крім того, технологічна діяльність потенційно небезпечних об'єктів України пов'язана з виробництвом, використанням, зберіганням, переробкою, транспортуванням отруйних речовин різного походження. Небезпечне функціонування таких об'єктів, насамперед, пов'язане з ймовірністю різних аварійних викидів, або ураження працюючого персоналу отруйними речовинами.

Слід зазначити, що група отруйних речовин задушливої дії, яка раніше застосовувалась для бойового забезпечення військ щоб нанести ураження військам супротивника, наприклад, фосген, дифосген може зустрічатись не тільки в процесі виробничої діяльності, а й в побуті, виробництво пестицидів, пластмас, барвників, безводних хлоридів металів. Крім того, наприклад, при попаданні хлорпікрину CNO_2Cl_3 (отруйна учбова речовина подразливої дії) на гарячі предмети (буржуйка, або пічка для обігріву в приміщеннях) утворюється бойова отруйна речовина фосген, що може призвести як до поодиноких, так і до масових випадків отруєння людей.

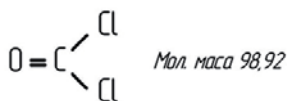
Тому є зрозумілим, що вивчення отруйних речовин задушливої дії, їх характеристик, фізіологічного та біохімічного механізму впливу на організм людини є досить актуальним завданням, вивченню якого необхідно приділяти достатню увагу, про що свідчить дана стаття.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. В сучасних підручниках, довідниках та навчальних посібниках «Цивільний захист» таких авторів як: Атаманюк В.Г. [2], Бухтояров В.И. [7], Егоров П.Т. [4], Стеблюк М.І. [6] розглядаються ОР задушливої дії без опису їхніх загальних характеристик, фізичних, токсичних та біохімічних властивостей, не розглядається їхнє історичне походження, можливості бойового застосування, хімічні формули, умовні назви та механізми впливу на фізіологію організму людини. Слід зазначити, що розуміння освітянами біохімічного механізму впливу на організм людини отруйних речовин задушливої дії, уміння правильного поводження з ними, уміле використання засобів індивідуального захисту, застосування необхідних розчинів та рецептур для проведення дегазації дасть змогу забезпечити надійний захист, зберегти життя та здоров'я людей при виникненні небезпек отруєння хімічними речовинами задушливої дії [5].

Тому, метою статті є аналіз отруйних речовин задушливої дії, зокрема фосгену, дифосгену та їх фізіологічний вплив на людину.

Викладення основного матеріалу. Загальна характеристика. Група отруйних речовин задушливої дії [1, 5] характеризується високою леткістю, при проникненні їх до організму інгаляційним шляхом специфічно уражається легенева тканина і виникає токсичний набряк легень. Такі властивості притаманні CG , DP , а також деяким фторовмісним сполукам. Внаслідок відносно невеликої токсичності, ні одна із отруйних речовин цієї групи на даний час не перебуває на озброєнні провідних держав світу. Проте деякі із них, зокрема фосген, розглядається в якості резервних отруйних речовин завдяки наявності великих виробничих потужностей.

РЕЧОВИНА CG.



Хімічна назва: дихлорангідрид вугільної кислоти; карбонілхлорид; хлорокис вуглецю.

Умовна назва та шифри: фосген; D-Stoff (Німеччина); CG (США, Великобританія); Palite (Франція).

Дихлорангідрид вугільної кислоти вперше був отриманий в 1811 році Дж. Деві (Англія), який і дав новій сполуці назву «фосген». З травня 1915 року фосген почав застосовуватись Німеччиною у суміші з хлором. В подальшому усіма країнами у збройних конфліктах застосовувався чистий фосген, яким споряджались в основному артилерійські боєприпаси. Усього в Першу світову війну було виготовлено 40 тис. т. фосгену.

В 1935 році фосген застосовувався італійською армією під час нападу на Ефіопію, японська армія застосовувала його під час війни з Китаєм (1937-1945 рр.).

В роки Другої світової війни на озброєнні іноземних армій перебували боєприпаси спорядженні фосгеном, призначені для ліквідації особового складу інгаляційним шляхом. У армії США вони кодувались одним зеленим кільцем і мали маркування «CGCAS».

В даний час фосген як отруйна речовина знятий з озброєння, проте виробничі потужності тільки в США перевищують 0,5 млн. т. в рік. Фосген застосовується у виробництві пестицидів, пластмас, барвників, безводних хлоридів металів.

Фізичні властивості. Фосген – безбарвний газ із запахом прілого сіна та гнилих яблук, густина відносно повітря перевищує 3,48 разів [1, 3]. Густина рідкого фосгену при температурі 0°C складає 1,4203 г/см³, обмежено розчинний у воді, з одночасним розкладанням. Вважають, що розчинність CG у воді при температурі 20°C становить 0,9%. В органічних розчинниках, дизельному паливі, в жирах та мастилах CG розчиняється добре.

Точка кипіння CG 8,2°C, тиск насиченої пари 1178 мм рт. ст. при температурі 20°C. Це зумовлює дуже високу летючість ОР, яка навіть у зимовий час достатня для створення уражаючих концентрацій. Максимальна концентрація CG при температурі 20°C складає 1400 мг/л, а при температурі 20°C становить 6370 мг/л. Речовина застигає у білу кристалічну масу при температурі мінус 118° С.

Токсичні властивості. Фосген [1] взаємодіє з нуклеофільними функціональними групами ліпідів та структурними білками мембран клітин, що утворюють стінки легеневих альвеол. Це призводить до місцевого підвищення проникності легеневих капілярів і альвеол, внаслідок чого, альвеоли заповнюються плазмою крові; нормальний газообмін в легенях порушується. Нестача кисню у легеневій тканині та підвищена розчинність вуглекислого газу у випареній плазмі сприяє подальшому підвищенню проникності стінок капілярів. При отруєннях важкого ступеню більш 30% плазми крові переходить у легені, які розбухають і збільшуються у вазі з 500-600 грамів у нормальних умовах до 2,5 кг. Дифузія кисню із легень у кровеносні капіляри поступово припиняється, кров збідається на кисень при одночасному збільшенні вмісту вуглекислого газу. Нестача кисню, втрата плазми, підвищений вміст білкових молекул збільшують в'язкість крові майже вдвічі. Ці зміни сповільнюють кровообіг і призводять до небезпечного переван-

таження серцевого м'язу та спаду кров'яного тиску. Токсичний набряк легень є причиною загибелі організму із-за припинення окислювально-відновних процесів у органах та тканинах.

Смертельний наслідок зазвичай настає на другу-третю добу. У випадку, коли «критичний» період минув, то стан ураженого поступово починає покращуватись, і через 2-3 тижні хворий виліковується. Проте у зазначений період можливі дуже небезпечні ускладнення із-за вторинних інфекційних захворювань.

Безпосередній вплив *CG* на клітинні мембрани капілярів і альвеол виключає можливість знаходження антидотів проти цієї отруйної речовини; лікування хворих симптоматичне.

Ознаки токсичного набряку легень проявляються після періоду прихованої дії, який триває в середньому 4-6 годин. В залежності від дози *CG*, стану та фізичного навантаження уражених період прихованої дії може зменшуватись до 2-3 годин або збільшуватись до 15 годин. Слід зазначити, що короткий латентний період є ознакою більш важкого ураження організму, який не може самостійно справитись з ОР і у короткий термін часу прогресуючі ознаки хвороби швидко проявляються. Небезпечним є те, що на протязі усього латентного періоду уражені не відчувають ніяких ознак отруєння, почувають себе цілком працездатними і, продовжуючи залишатись в отруєній атмосфері, можуть вдихнути декілька смертельних доз *CG*. Підступність отруйної речовини полягає в тому, що спочатку, починаючи від незначних концентрацій у повітрі 0,004 мг/л., відчувається її запах, згодом *CG* притуплює нюховий нерв, після чого перестають відчуватись навіть більш високі концентрації газу.

Отруєння клінічно починає проявлятися в кінці періоду прихованої дії симптомами якого є подразнення та печія у носоглотці, потяг до кашлю.

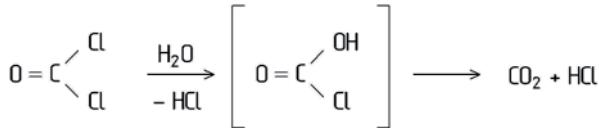
Вдихання *CG* з концентрацією 0,004 мг/л на протязі однієї години не призводить до отруєння, але впливає на смакові відчуття. За концентрації 0,5-0,6 мг/л та однохвилинній експозиції можуть виникати легкі отруєння, а при трьох-, п'ятихвилинній – отруєння важкого ступеню. Відносна токсичність при інгаляції $LC_{t_{50}}$ 3,2 мг·хв/л.

У випадку перебування людей в атмосфері *CG* з концентрацією понад 5 мг/л смерть може наступити через декілька секунд. У даному випадку набряк легень не розвивається, виникає миттєва форма гіпоксії внаслідок наповнення легень газом при майже повній відсутності у повітрі кисню.

Уражені непритомніють, настає параліч дихального центру, а згодом – смерть. Враховуючи фізичні властивості отруйних речовин та сприятливі топографічні і метеорологічні умови, створення високих концентрацій *CG* цілком можливе.

Фосген має кумулятивні властивості, в організмі постійно накопичуються його дози, що може призвести до важких отруєнь і навіть смерті.

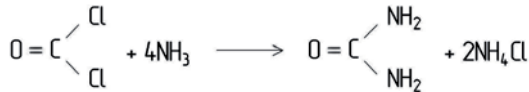
Хімічні властивості. Фосген розчинений у воді [1, 3], швидко гідролізується навіть при низькій температурі з утворенням карбонатної та хлоридної кислот:



За температури 0°C в 100 г воді за 20 с розкладається 1 г СГ. Луги сильно прискорюють реакцію:



Фосген енергійно реагує як з рідким, так із газоподібним амоніаком [1, 3] з утворенням нетоксичної мочевини і хлористого амонія:



Дану реакцію можна використовувати для дегазації СГ у місцях застою (низовини, закриті приміщення) за допомогою розпилення аміачної води.

Захист від СГ. Речовина фосген – нестійка ОР, яка заражає тільки атмосферу. Термін дії СГ влітку складає приблизно 30 хвилин, взимку – до 3 годин. Тривале зараження повітря можливе лиш у місцях його застою.

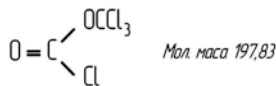
Фільтруючий протигаз надійно захищає органи дихання від СГ. Засоби захисту шкіри не використовуються.

У випадку застосування СГ усі уражені, повинні, у мінімальній короткій термін часу бути евакуйованими з осередку зараження незалежно від суб'єктивного стану здоров'я. Рекомендується зігрівання тіла та гарячий чай.

Лікування уражених передбачає боротьбу з наростаючим набряком легень, усунення кисневої недостатності та підтримка функцій серцево-судинної системи.

Для дегазації СГ придатні розчини амоніаку та амінів лугів.

ДИФОСГЕН DP



Хімічна назва: трихлорметиловий ефір хлорвуглецевої кислоти; трихлорметиловий ефір хлорметанової кислоти; трихлорметилхлорформіат; трихлорметилхлоркарбонат; хлорангідрид трихлорметилового ефіру вуглецевої кислоти.

Умовна назва та шифри: дифосген; DP (США); Perstoff (Німеччина); Superpalite, Diphosgen (Великобританія); Suralite Франція.

Дифосген був отриманий в 1847 році О. Кауром (Франція).

Вперше був застосований Німеччиною у червні 1916 році проти французьких військ під Верденом. Дифосген різноманітно використовувався в Першу світову війну, як самостійно так і у сумішах з хлорпірином та димоутворюючими сумішами. Всього

за роки Першої світової війни було вироблено біля 20 тис. т дифосгену, з яких 15,6 тис. т. припадає на частку Німеччини.

У роки Другої світової війни дифосген продовжував залишатись на озброєнні армій провідних країн світу.

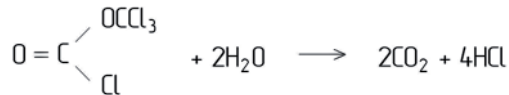
Під шифром *DP* дифосген перебував на озброєнні у армії США. В теперішній час він знятий з озброєння і виробництва, проте у випадку необхідності може бути легко отриманий із фосгена. Перед Другою світовою війною він розглядався як більш перспективною ОР, ніж фосген, призначений для ліквідації і виснаження супротивника.

Фізичні властивості. Дифосген [1,3] являє собою безбарвну легко рухоми рідину з запахом прилого сіна або гнилих фруктів, густина 1,6403 г/см³ при температурі 20°C, густина пари відносно повітря 6,9. Дифосген розчиняється у воді гірше фосгену, при цьому розкладаючись, проте в органічних розчинниках, паливі та мастильних матеріалах розчиняється добре. Температура кипіння 128°C, тиск насиченої пари при температурі 20°C 11,2 мм. рт. ст., максимальна концентрація при тій же температурі 120 мг/л. Внаслідок меншого у порівнянні із фосгеном тиску насиченої пари, дифосген довше зберігає свої уражаючі властивості, а його концентрація, що створюється за рахунок випаровування, достатня, щоб викликати важке отруєння. Температура замерзання мінус 57°C.

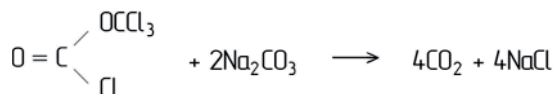
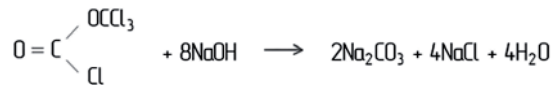
Токсичні властивості. За дією на організм *DP* подібний речовині *CG* [1]. Вдихання пари *DP* призводить до токсичного набряку легень, рідка ОР не всмоктується через шкіру. Ознаки подразнення, які виникають при потрапленні *DP* на шкіру, несуттєві і не набувають характеру опіку. Ознаки отруєння *DP* відповідають ознакам отруєння фосгену.

Межа подразнюючої дії *DP* на очі складає 0,005 мг/л. Непереносна концентрація – 0,075 мг/л при однохвилинній експозиції, смертельна – 0,5-0,7 мг/л при 15-хвилинній і 1 мг/л – при однохвилинній експозиції. Відносна токсичність при інгаляції LC_{50} 3,4 мг·хв/л.

Хімічні властивості. Хімічні властивості *DP* визначаються його будовою як хлорангідріда та складного ефіру вуглецевої кислоти. У більшості випадків дифосген веде себе у реакції подібно фосгену. Гідроліз при низьких температурах відбувається повільно, проте при кип'ятінні закінчується на протязі декількох хвилин [1, 3]:

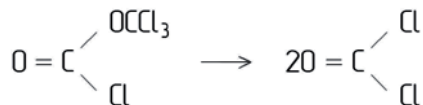


Луги або сода прискорюють процес:



Реакції *DP* та *CG* з аміаком та амінами цілком схожі. Дифосген енергійно взаємодіє з аміаком з утворенням мочевины; при застосуванні концентрованої аміачної води екзотермічна реакція закінчується на протязі декількох секунд.

При нагріванні *DP* розкладається на дві молекули *CG*:



Для повного розкладання потрібна температура 350°C. Проте в присутності активованого вугілля, окисів алюмінію та заліза, хлористого олова, трьоххлористого заліза та трьоххлористого алюмінію розкладання відбувається навіть при кімнатній температурі.

Захист від *DP*. Захист від *DP* подібний захисту від *CG*.

Фториди хлору та сірки. В роки другої світової війни в Німеччині досліджувалась можливість військового застосування ряду неорганічних сполук фтору [1], які показали високу токсичність. Особливу увагу було приділено фтористим міжгалогенним сполукам (в першу чергу трьохфтористому хлору) та фторидам сірки (зокрема, п'ятифтористій сірці), яка за токсичністю переважала фосген.

Трьохфтористий хлор ClF_3 під час війни виготовлявся в Німеччині на установці потужністю 1,5 тис. т в рік в якості запальної суміші. В теперішній час він виготовляється в промисловому масштабі в США та використовується як фторуючий засіб в синтезах неорганічних та органічних фторвмістких сполуках, як добавка до зварювального газу для підвищення температури полум'я, а також як сильний окисник, придатний для створення високих температур, наприклад при різанні металів. Він розглядається в якості компонента рідкого ракетного палива.

Трьохфтористий хлор уражає очі та дихальні шляхи, викликає опіки шкіри та некротичний розпад нижніх шарів тканин. Під дією пароподібного трьохфтористого хлору відбувається набрякання повік та інколи помутніння роговиці, опіки верхніх дихальних шляхів, гнійний бронхіт, ураження легень, коли людина вдихає заражене повітря, то воно викликає рефлекторний кашель з мокротинням. Отруєння переважно смертельне.

Трьохфтористий хлор [1, 3] – безкольоровий газ з трохи солодкуватим запахом, в зрідженому стані має зеленувато-жовтий окрас. Густина рідини при температурі 10°C 1,8662 г/см³, густина пари відносно повітря 3,2. У воді розкладається, температура кипіння 11,76°C, тиск насиченої пари 1064 мм. рт. ст., при температурі 20°C, максимальна концентрація пари при цій температурі 5369 мг/л. температура плавлення мінус 76,3°C.

Поведінка трьохфтористого хлору в хімічних реакціях відрізняється агресивністю, близькою до елементарного фтору. Є сильним окиснювачем.

Трьохфтористий хлор бурливо окислює органічні сполуки та матеріали. Досить, наприклад, попасти краплі ClF_3 на тканину, дерево, папір, щоб запалити їх.

П'ятифториста сірка S_2F_{10} застосовується в якості фторуєчого агента. По характеру фізіологічної дії нагадує фосген, проте у декілька разів токсичніша за нього. Навіть при короткочасному вдиханні повітря з високими концентраціями S_2F_{10} настає смерть.

Це безбарвна летка рідина з густиною $2,08 \text{ г/см}^3$ при температурі 0°C . практично нерозчинна у воді. Температура кипіння 29°C , температура плавлення мінус 92°C .

При кімнатній температурі S_2F_{10} хімічно досить інертна і майже не гідролізується водою. При підвищеній температурі веде себе як сильний окислювач, що викликає окислювальну деструкцію і фторування різних сполук.

Висновок. Таким чином, отруйні речовини задушливої дії становлять небезпеку не тільки при їх застосуванні, але і при тривалому зберіганні, транспортуванні та інших випадках, особливо, якщо з яких-небудь причин порушуються вимоги безпеки при роботі з ними. Тому вивчення отруйних речовин задушливої дії дозволить, у разі необхідності, надати першу медичну допомогу постраждалим, своєчасно приготувати та провести дегазацію об'єктів та приміщень, зберегти життя і здоров'я людей з проведенням необхідних профілактичних заходів.

Перспективи подальших досліджень. Подальшого дослідження потребує вивчення особливостей нейтралізації отруйних речовин задушливої дії новими дегазаційними рецептурами.

Список використаних джерел:

1. Александров В.Н., Емельянов В.И. Отравляющие вещества / под ред. Г.А. Сокольского. 2-е изд., переработ. и дополн. М.: Воениздат, 1990. 270, [2] с.
2. Атаманиук В.Г., Ширшев Л.Г., Екимов Н.И. Гражданская оборона. М.: Высшая школа, 1986. 207 с.
3. Глинка Н.А. Общая химия. М.: Госхимиздат, 1956. 730 с.
4. Егоров П.Т., Шляхов И.А., Алабин Н.И. Гражданская оборона. М.: Высшая школа, 1977. 303 с.
5. Мельник О.В. Цивільний захист: навчальний посібник. Бровари: ТОВ «АНФ ГРУП», 2014. 232 с.
6. Стеблюк М.І. Цивільна оборона. Київ: Знання, 2006. 487 с.
7. Учебник сержанта химических войск: утвержден нач. химических войск МО СССР / под ред. В.И. Бухтоярова. 2-е изд., переработ. и дополн. М.: Воениздат, 1988. 263, [1] с.: ил.

References:

1. Aleksandrov V.N., Emelianov V.Y. Otravliaiushchye veshchestva M.: Voenyzzdat, 1990 [in Russian].
2. Atamaniuk V.H., Shyrshhev L.H., Ekymov N.Y. Hrazhdanskaia oborona. M.: Vysshhaia shkola, 1986. [in Russian].
3. Hlynka N.L. Obshchaia khymyia. M.: Hoskhymyzzdat, 1956. [in Russian].
4. Ehorov P.T., Shliakhov Y.A., Alabyn N.Y. Hrazhdanskaia oborona. M.: Vysshhaia shkola, 1977. [in Russian].
5. Melnyk O.V. Tsyvilnyi zakhyst: navchalnyi posibnyk. Brovary: TOV «АНФ HRUP», 2014. [in Ukrainian].
6. Stebliuk M.I. Tsyvilna oborona. K.: Znannia, 2006. [in Ukrainian].

7. Uchebnyk serzhanta khymycheskykh voisk: utverzhdn nach. khymycheskykh voisk MO SSSR / pod red. V.Y. Bukhtoiarova. 2-e izd., pererabot. y dopoln. M.: Voennydat, 1988. [in Russian].

O. V. Melnyk, Cand. of Tech. Sc., Associate Professor
e-mail: aleksandr9949@ukr.net

N. Yu. Dushechkina, Cand. of Ped. Sc., Associate Professor

N. M. Horbatiuk, Cand. of Ped. Sc., Associate Professor
e-mail: natalyag@i.ua

Tychyna Uman State Pedagogical University
Sadova str., 2, Uman, 20300, Ukraine

TOTAL POISONOUS TOXIC SUBSTANCES AND THEIR PHYSIOLOGICAL EFFECTS ON HUMANS

The article describes the modern development of the chemical industry, presents various anomalous natural phenomena that can cause man-made and environmental hazards not only for the human environment. It is noted that most residents of the state may be affected by dangerous natural phenomena, man-made accidents, in particular under the influence of possible dangerous chemical poisoning. In addition, the negative impact of technological activities of potentially dangerous objects of Ukraine related to the production, use, storage, processing, transportation of toxic substances of various origins.

It is noted that a group of toxic substances of suffocating action, which was previously used for combat support of troops can be found not only in the process of production activities, but also in everyday life, production of pesticides, plastics, dyes, anhydrous metal chlorides. In addition, it is described that when chloropicrin gets on hot objects (stove, or stove for space heating), the poisonous substance phosgene is formed, which can lead to both mass and isolated cases of human poisoning.

The general characteristic of poisonous substances of suffocating action with their chemical, conditional name and cipher is given. Substances such as phosgene, diphosgene, chlorine trifluoride and sulfur pentafluoride are considered. A brief historical background of their development, combat use and test results is given. These physical, chemical, toxic properties and physiological effects on the human body. The biochemical mechanism of toxicity of toxic substances of suffocating action is completely described. Symptoms at the defeat of the specified poisonous substances at various concentrations and exposures are accurately shown. Means and methods of protection, prevention, first aid, therapy and their disposal are given.

The study of toxic substances of suffocating action will, if necessary, provide first aid to the victims, timely prepare and degassing of facilities and premises, save lives and health of people with the necessary preventive measures.

Key words: chemical industry, toxic substances, phosgene, diphosgene, chlorine and sulfur fluorides, concentration, degassing, biochemical mechanism.

Отримано: 21.10.2020