

Казанский государственный университет
Химический институт им. А.М.Бутлерова
Кафедра аналитической химии

**УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ
ДЛЯ ЛЕКЦИОННОГО КУРСА
«ХИМИЯ И ОБЩЕСТВО»**

Казань – 2008 г

Пособие печатается по решению кафедры аналитической химии
(протокол № 2 от 28 января 2008 г.)
и секции научно-методического совета
Казанского государственного университета

Составитель: профессор, д.х.н. Медянцева Э.П.

Учебно-методическое пособие для лекционного курса «Химия и общество»
/ Э.П.Медянцева. - Казань: Казанский государственный университет, 2008.- 58 с.

Учебно-методическое пособие предназначено студентам химического факультета для углубленного изучения отдельных разделов курса «Химия и общество», главная цель которого показать главенствующую роль химии в современном обществе. Представленный материал позволяет в более полном объеме осветить отдельные стороны многогранного влияния химической науки на жизнь современного общества, расширяет кругозор, обращает внимание на некоторые аспекты последствий развития промышленного производства химических веществ. Методическое пособие предназначено для студентов-химиков старших курсов, полезно студентам, планирующим связать свою профессиональную деятельность со школьной педагогической практикой, аспирантам.

Раздел 1. ПРОБЛЕМЫ ХИМИЧЕСКОГО РАЗОРУЖЕНИЯ В РОССИИ

За время «холодной войны» в России накоплено большое количество химического оружия (ХО) массового поражения. Суммарное количество отравляющих веществ составляло 40 тыс. т. В первую очередь, это фосген и отравляющие вещества кожно-нарывного действия, хранящиеся в емкостях, во-вторых, боеприпасы авиации и артиллерии, в основном, фосфорорганические отравляющие вещества (ФОВ), а также люизит и ипритно-люизитные смеси. Обладателями крупнейших запасов ХО являются Россия и США (более 31 тыс. т). Точный состав запасов ХО Индии и Южной Кореи остается неизвестным. По некоторым данным, южнокорейские запасы включают в себя отравляющие вещества нервно-паралитического и кожно-нарывного действия и их объем составляет несколько сотен тонн. Боеприпасы начинены бинарными химикатами. Албания располагает примерно 16 т отравляющих веществ (скорее всего, сернистым ипритом), хранящимся в канистрах. Согласно первоначальной декларации о своих запасах ХО, Ливия в 2004 г. располагала почти 24 т иприта и более чем 1000 т прекурсоров.

Учитывая большую поражающую способность ХО, возможность отдаленных последствий его действия на будущие поколения, активизацию международной террористической деятельности, что стало одной из главных угроз XXI века, Россия провозгласила химическое разоружение приоритетным направлением государственной политики. Следует отметить, что химическое разоружение, это процесс который имеет огромное международное значение и отвечает интересам национальной безопасности России. Арсеналы данного вида оружия массового уничтожения имелись только в РФ, в других республиках их не оказалось.

1.1. Конвенция о запрещении химического оружия (историческая справка)

Необходимость уничтожения ХО возникла параллельно с его созданием. Со временем эта проблема становилась все более напряженной. Первым способом уничтожения от отравляющих веществ, вернее избавления от него, был простой выпуск в атмосферу. Затем стали применять сжигание ХО на открытом воздухе и затопление в морях и океанах. С конца 1969 года началась разработка технологий промышленного уничтожения ХО.

13 января 1993 года в Париже была подписана Конвенция о запрещении разработки, накопления и применения химического оружия и его уничтожении. Минуло более 10 лет с момента вступления в силу этой

Конвенции. Конвенция была разработана международной Организацией по запрещению химического оружия. В настоящее время участниками этой организации являются 182 государства, дополнительно еще 6 государств подписали Конвенцию и являются, вследствие этого, потенциальными участниками организации.

Инициативу по заключению глобального соглашения о запрещении ХО и его уничтожении проявлял СССР еще в 80-х годов прошлого века. В 1989 году был подписан двусторонний Меморандум между СССР и США о взаимопонимании, предусматривающий добровольный обмен данными о запасах ХО, взаимные визиты и инспекции. В 1992 году Россия и США подписали двухстороннее Соглашение о безопасном, надежном и экологически чистом уничтожении ХО.

В 1997 году Россия ратифицировала Конвенцию. Принята целевая федеральная программа «Уничтожение запасов химического оружия в Российской Федерации». С учетом большой государственной важности этой программе присвоен статус президентской программы. Программой предусмотрено до 29 апреля 2012 года уничтожить запасы ХО в России.

Основное финансовое бремя по химическому разоружению несет Россия. Реальная международная помощь составляет лишь 20% от объема содействия, заявленного другими государствами участниками Конвенции. Объем международной помощи в 2007 году составил 4,39 млрд. руб., что на 1,71 млрд. руб. меньше показателя необходимой помощи, запланированной программой. Заявленное рядом государств (Великобритания, Германия, Ирландия, Италия, Канада, Нидерланды, Новая Зеландия, Норвегия, Бельгия, Польша, США, Чехия Швейцария, Швеция, Франция, Финляндия) международное содействие – неотъемлемая часть мер по реализации российской программы уничтожения ХО, обеспечивающее своевременное и полное выполнение Россией обязательств по Конвенции. Проблемы в сотрудничестве вынуждают нашу страну затрачивать дополнительные значительные незапланированные ресурсы, причем не только финансовые и материальные, но и человеческие. Особенно нужна зарубежная помощь России в 2008-2009 г.г., когда планируется создать основные производственные мощности для уничтожения оставшихся запасов ХО.

Уничтожение ХО осуществляется под контролем Организации по запрещению химического оружия в строгом соответствии с положениями Конвенции. В 2001 году в соответствии с Конвенцией было завершено уничтожение ХО 3 категории (неснаряженные корпуса боеприпасов), в 2002 – уничтожено 100% запасов ХО категории 2 (фосген). В апреле 2003 года выполнен первый этап программы по уничтожению ХО категории 1, в

результате чего уничтожено 400 т иприта, что составляет 1% запасов отравляющих веществ.

Результатом завершения второго этапа федеральной целевой программы (29 апреля 2007 г.) было уничтожение более 20% запасов ХО категории 1, т.е. 8456 тонн отравляющих веществ. При этом было уничтожено 3306 тонн люизита, 4007 тонн вещества типа Vх.

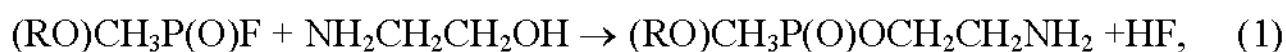
Из 24 объявленных объектов по производству ХО семь уже уничтожено, 14 объектов перепрофилировано на производство мирной продукции. На третьем этапе (до декабря 2009 г.) необходимо построить 4 объекта по уничтожению ХО и уничтожить 45% запасов ХО. Последний, четвертый этап должен быть завершён 29 апреля 2012 года.

Первым российским объектом, где уничтожали запасы ХО на первом этапе работ был п. Горный (Саратовская область), работы второго этапа обеспечивали новые предприятия по уничтожению ХО в г.Камбарка Удмуртской Республики и в п. Марадыковский Кировской области. Предусмотрено строительство и ввод в эксплуатацию новых объектов по уничтожению ХО: в 2008 г. – в г.Щучье Курганской области, в п.Леонидовка Пензенской области, в г.Почепе Брянской области, в 2009 г. – в г.Кизнере Удмуртской Республики.

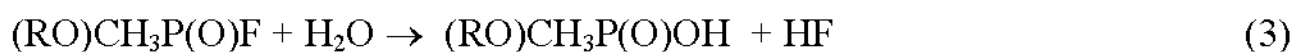
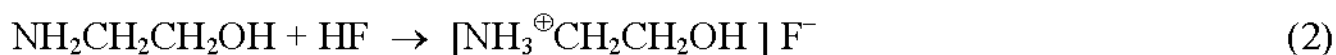
1.2. Химические процессы при детоксикации некоторых отравляющих веществ

Разложение химических веществ, входящих в состав ХО, представляет собой сложный химический процесс, в ходе которого должны получаться химически безопасные соединения, подлежащие дальнейшей переработке.

1. При детоксикации **фосфорорганических веществ** могут протекать следующие химические процессы. Для зарина (изопропилметилфторфосфонат) и зомана (пинаколилметилфторфосфонат) при использовании в качестве детоксикатора водного раствора моноэтаноламина значимыми являются следующие реакции:



где RO - $-OCH(CH_3)_2$ в случае зарина
и $-OCH(CH_3)(C(CH_3)_3)$ для зомана.



Реакции (1) и (3) протекают по механизму нуклеофильного замещения. При этом взаимодействие моноэтаноламина с фторангидридами (реакция 1) осуществляется по реакции этерификации с образованием связи Р-О-С, в отличие от хлорангидридов, с которыми моноэтаноламин образует в значимых количествах амиды. Необратимый характер реакций алкоголиза и гидролиза фторангидридов обусловлен тем, что образующийся фтористый водород быстро реагирует с моноэтаноламином и тем самым выводится из сферы реакции (реакция 2).

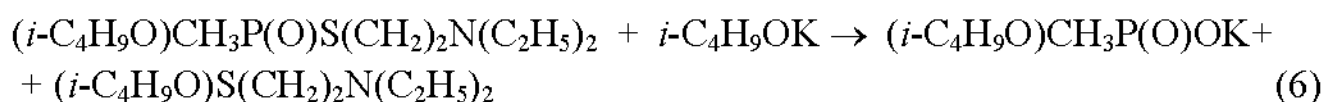
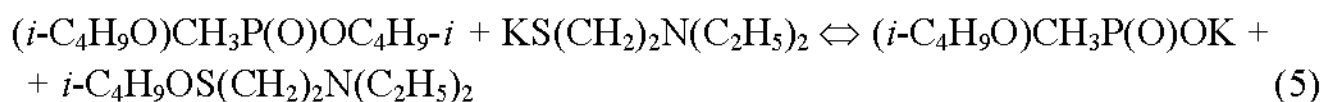
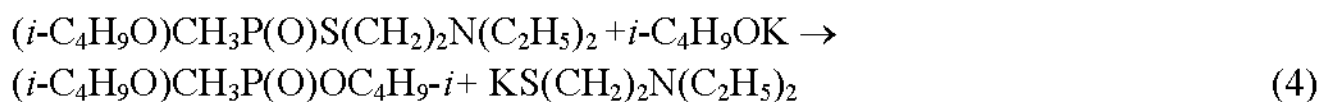
Реакции (1-3) не исчерпывают описание процессов в системе зарин (зоман) – моноэтаноламин – вода. Это только те реакции, которые вносят вклад в превращение фторангидридов и оказывают наибольшее влияние на изменение тепловых параметров системы.

Смертельная доза для зарина около 0,07 мг/л при экспозиции 1 мин., смертельная доза при проникновении через кожу около 2 мг/кг.

Трансформация в почве зарина обусловлена процессами гидролиза и микробиологической деструкции. По данным некоторых исследований, более 90% поступившего в почву зарина разлагается в течение 5 дней с образованием ряда токсичных производных метилфосфоновой кислоты.

Зоман в почве также гидролизует, но гораздо медленнее, чем зарин, до метилфосфоновой кислоты.

Для веществ типа Vx при использовании в качестве детоксикатора водного раствора изобутилата калия могут наблюдаться следующие химические реакции:



Большинство экспериментальных данных указывает на то, что с самого начала процесса разложения Vx, идет параллельное образование обоих продуктов (реакция 4). По мере увеличения концентрации О,О'-диизобутилметилфосфоната возрастает роль последовательного превращения (реакция 5) и оно становится основным после того, как ФОВ прореагировало

полностью, причем параллельная реакция (реакция б) идет более энергично, чем последовательная. Реакция (5) является, по-видимому, обратимой.

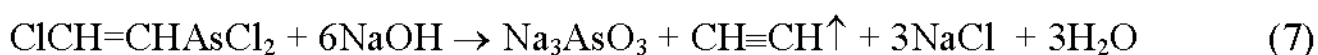
Вещества типа Vx могут участвовать в реакции гидролиза в почве в несколько стадий с образованием продуктов разной степени токсичности. Период полураспада Vx под действием почвенных вод при pH=5,3 составляет примерно 15 суток. Конечным продуктом гидролиза является метилфосфоновая кислота. Это вещество устойчиво к гидролизу и термическому разложению. Метилфосфоновая кислота была обнаружена в почве спустя 10 лет после заражения ее веществом Vx. ФОВ составляют 2/3 запасов отравляющих веществ, хранящихся на территории Российской Федерации.

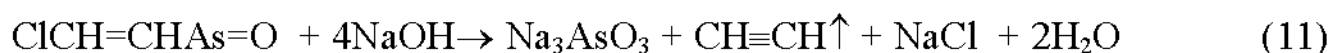
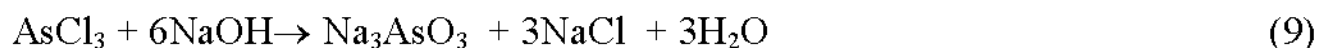
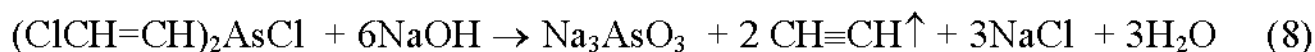
Уничтожение веществ типа Vx в корпусах боеприпасов происходит следующим образом: снаряженная авиационная бомба по транспортеру медленно передвигается вдоль технологической линии. На определенных участках боезапас

извлекают из укупорки,
рассверливают и вскрывают заливной узел,
заливают в бомбу необходимое количество реагента,
закрывают заливной узел и после проверки на герметичность направляют на промежуточный склад,
затем авиационная бомба с введенным реагентом поступает в хранилище, через три месяца после завершения реакции нейтрализации отравляющего вещества, боезапас снова поступает на технологическую линию,
из боеприпаса извлекают продукт реакции – реакцию массу,
которую направляют на уничтожение,
корпус боеприпаса поступает на вторичную переплавку.

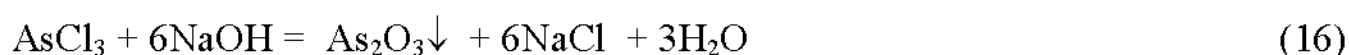
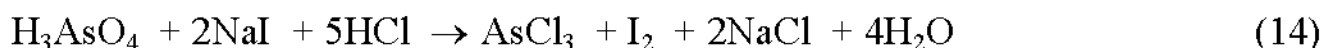
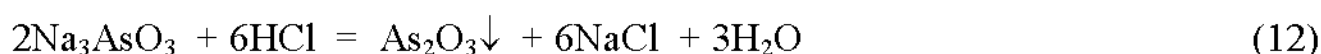
2. Одним из стойких отравляющих веществ, долгие годы наработываемых как потенциальное ХО, является люизит. Люизит (β-хлорвинилдихлорарсин) – отравляющее вещество первого поколения, обладающее общедовитым и кожно-нарывным действием. Техническому люизиту свойственно, кроме того, раздражающее действие на слизистые оболочки и органы дыхания. Смертельная доза при проникании через кожу 25 мг/кг.

Процесс гидролиза технического люизита осуществляют 20%-ным водным раствором гидроксида натрия:





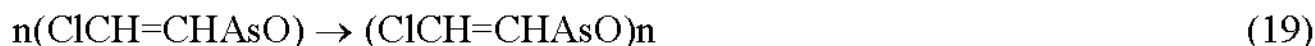
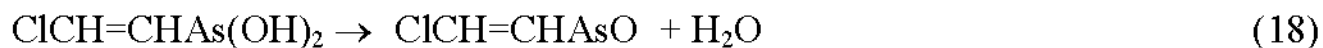
Анализ рынка мышьяксодержащей продукции показывает, что ежегодная мировая потребность в чистом металлическом мышьяке не превышает 1500 тонн. Наиболее востребованным сырьем является оксид мышьяка (III), который служит в качестве исходного вещества для получения широкого спектра продуктов хозяйственного назначения. Поэтому при переработке ХО на основе люизита наиболее перспективно превращение его в оксид мышьяка (III). В реакторе протекают следующие реакции:



В реакционную среду вводятся иодид-ионы, обеспечивающие быстрое восстановление мышьяка (V) в мышьяк (III). В реакции участвует второй восстановитель - аскорбиновая кислота. Этот восстановитель не может переводить мышьяк (V) в мышьяк (III), но он восстанавливает образующийся иод снова в иодид-ион. Таким образом, иодид калия, остающийся в растворимом состоянии в растворе, циркулирует в технологическом цикле, играя роль катализатора в процессе восстановления мышьяка (V) до мышьяка (III), причем расход его остается постоянным.

Процесс уничтожения люизита включает ряд стадий, причем одна из них – это обезвреживание порожних емкостей, в которых могут оставаться заметные количества токсиканта. В качестве способа обезвреживания этих

емкостей используют промывку их водой. При этом осуществляется реакция водного гидролиза люизита, включающая следующие стадии:



Полагают, что стадия (17) протекает в обычных условиях достаточно быстро. Две другие протекают гораздо медленнее, поэтому при выполнении контроля за процессом обеззараживания ориентируются на определение методом газовой хроматографии β -хлорвинилмышьяковистой кислоты. В других случаях исходят из того, что образуется соответствующий оксид (18).

Последние исследования, к сожалению, показывают, что в реакционной среде, даже после проводимых операций обезвреживания, полной деструкции вещества не происходит и в получаемых реакционных массах обнаруживаются признаки присутствия β -люизита.

Люизит, несмотря на плохую растворимость в воде (0,5 г/л), достаточно быстро гидролизуется в природных водах с образованием растворимой β -хлорвинилмышьяковистой кислоты и нерастворимого в воде β -хлорвиниларсиноксида, который гораздо более устойчив, чем сам люизит. Разложение β -хлорвиниларсиноксида происходит не только за счет гидролиза, но и за счет окисления до β -хлорвинилмышьяковой кислоты.

При попадании люизита в водоемы, вслед за процессами гидролиза начинаются обменные реакции β -хлорвинилмышьяковистой кислоты с карбонатами и гидрокарбонатами. Их малорастворимые соли выпадают в осадок. Натриевые же и калиевые соли разносятся водой на большие расстояния также, впоследствии, вступая в сложные обменные реакции. В присутствии в водах окислителей мышьяк (III) окисляется и переходит в менее токсичный мышьяк (V). Таким образом, в природных водах люизит превращается, в конечном итоге, в неорганические соединения мышьяка.

В почве люизит быстро гидролизуется в результате взаимодействия с почвенной влагой. В щелочных почвах люизит и β -хлорвиниларсиноксид могут медленно окисляться до β -хлорвинилмышьяковой кислоты. Микробиологическая деградация люизита приводит к образованию токсичных метаболитов, содержащих эпокси-связи и арсиновые группы.

В воздухе люизит лучше, чем другие отравляющие вещества поглощает УФ-излучение в диапазоне 200-350 нМ, что свидетельствует о возможности его фотолиза. В атмосфере люизит может разлагаться в результате фотохимических реакций с гидроксильными радикалами.

Качественный и количественный состав продуктов разложения люизита в атмосфере неизвестен.

Технологический процесс уничтожения артиллерийских боеприпасов, заряженных люизитом, включает практически такие же стадии, что и при уничтожении веществ типа Vх:

расснаряжение боеприпасов,
обработку корпусов боеприпасов,
химическую детоксикацию отравляющих веществ,
битумирование получаемой реакционной массы.

Кроме того, в технологический процесс уничтожения ХО входят стадии улавливания и очистки дымовых газов, обработки сточных вод, очистки вентиляционных выбросов, утилизация твердых и жидких отходов производства. Конечные битумные массы, отправляемые на полигон для захоронения, относятся к 3 и 4 классам опасности и характеризуются как умеренно и слабо опасные материалы. Завершающими стадиями процесса уничтожения химических боезапасов являются термодегазация остаточных количеств отравляющих веществ, сохранившихся в микропорах и лакокрасочном покрытии корпусов, приведение корпусов в состояние, исключающее возможность их повторного использования, а также уничтожение всех твердых и жидких отходов. Для этого корпуса подвергают термической обработке.

3. Иприт (горчичный газ, β, β' -дихлордиэтилсульфид) - $S(CH_2CH_2Cl)_2$ в почве подвергается гидролизу и окислению. Скорость гидролиза иприта в почве зависит от рН среды. В почвах с нейтральной и слабощелочной средой (черноземные почвы) гидролиз иприта ускоряется. Основными продуктами разложения иприта являются диэтилендисульфид (1,4-дитиан) и 2-хлорэтанол. На воздухе в обычных условиях иприт не окисляется, однако в почве и ее солевых растворах может подвергаться окислению с образованием 2,2'-дихлордиэтилсульфоксида и 2,2'-дихлордиэтилсульфона.

Смертельная концентрация 0,2 мг/л при экспозиции 15 мин., смертельная доза при проникновении через кожу 70 мг/кг («скрытый период» действия до 12 час. и более).

1.3. Биотехнологии уничтожения фосфорорганических отравляющих веществ

Для уничтожения остаточных количеств ФОВ весьма привлекательным оказалось использование реакций с участием определенных ферментов. Такой подход не требует применения высоких температур, избыточного давления, агрессивных сред. Установлено, что в качестве фермента, активного по отношению к ФОВ и пригодного к использованию в производственных условиях, возможно использование органофосфатгидролазы (ЕС 3.1.8.1). Этот фермент, является единственным, способным ускорять реакцию гидролиза вещества типа Vx, наряду с заринном, зоманом и другими субстратами, содержащими Р-Ф связь.

1.3.1. Активные формы органофосфатгидролазы

Наиболее активные формы органофосфатгидролазы реализуются при получении рекомбинантного фермента, использовании методов генной инженерии, применения генетических модификаций. Высокоактивный фермент с выходом, превышающим уровень его накопления в природных штаммах, возможно при использовании клеток бактерий *E.coli*, выделенных из различных микробных источников, для экспрессии гена органофосфатгидролазы. Такой рекомбинантный фермент проявляет свою каталитическую активность по отношению к различным ФОВ.

Методы генной инженерии использовались для улучшения субстратной специфичности фермента по отношению к ФОВ. Наибольших успехов в этом направлении достигли американские исследователи. Путем сайт-направленного мутагенеза активного центра фермента двойной заменой H254R и H257L удалось повысить эффективность действия указанного фермента по отношению к деметону С (аналог Vx) более, чем в 6,5 раз. Вместе с тем, такая замена привела к снижению эффективности действия фермента по отношению к диизопротилфторфосфату (ДФФ), аналогу зарину и зоману, в 115 раз. Генетические манипуляции привели к положительному эффекту по отношению к одному субстрату, и, в то же время, уменьшили активность фермента по отношению к другим.

В другом случае удалось осуществить генетическую замену L136Y, что привело к увеличению эффективности действия фермента по отношению к деметону С в 2,5 раза, а по отношению к ДФФ наблюдалось лишь незначительное снижение активности ($\approx 4\%$) от начального уровня. Однако оказалось, что при использовании аналогов ФОВ, наблюдаются другие

результаты, чем при действии непосредственно самих отравляющих веществ. Например, улучшение каталитических характеристик фермента по отношению к Vx составило всего лишь 33%.

Еще один подход к модификации фермента основан на генетическом введении на N- или C-конец молекулы белка дополнительной аминокислотной последовательности. Это позволяет придать ферменту новые свойства: возможность визуализации белка при введении в его структуру гибридного партнера, обладающего флуоресценцией или гидрофобностью. При введении гексагистидиновой последовательности (His₆) на N-конец молекулы органофосфатгидролазы удалось не только упростить процесс получения очищенного фермента, но и улучшить эффективность его каталитического действия к ДФФ (в 140 раз), Vx (в 2,2 раза), зарину (в 7 раз) при pH 7,5 по сравнению с немодифицированным ферментом, хотя оптимум pH модифицированного фермента по сравнению с немодифицированным смещается в сторону щелочных pH.

1.3.2. Применение органофосфатгидролазы для детоксикации фосфорорганических веществ

Сведения об использовании органофосфатгидролазы для ферментативного гидролиза ФОВ в составе сложных смесей ХО при его уничтожении отсутствуют. Результаты применения His₆-органофосфатгидролазы для гидролиза чистых отравляющих веществ служат основой для проведения испытаний фермента в реакциях гидролиза ФОВ в составе соответствующих реакционных масс.

Установлено, что при содержании зарина в реакционных массах на уровне 6×10^{-6} М, основной токсичный компонент может быть гидролизован за полчаса с помощью как модифицированного, так и немодифицированного фермента. При содержании 7×10^{-6} М вещества типа Vx за тот же интервал времени степень превращения основного токсичного вещества составила 93 и 81% при использовании His₆-органофосфатгидролазы и немодифицированного фермента соответственно. Таким образом, такой подход в настоящее время наиболее реален для технологии разложения ФОВ.

Наиболее перспективно использование проточных реакторов с иммобилизованными формами органофосфатгидролазы и ее генетических производных. В таком варианте проявляются все преимущества иммобилизованных ферментов: увеличение стабильности ферментного препарата к воздействию внешних факторов – pH среды, повышенной температуры, высоких концентраций субстратов или продуктов реакции,

присутствию органических растворителей, увеличение срока активной жизни фермента, возможность многократного применения, легкость отделения от продуктов реакции. Все это существенно снижает стоимость технологии в целом.

В качестве носителя в одном из предлагаемых вариантов использовали ковалентное связывание (с помощью глутарового альдегида) фермента с поверхностью носителя в виде порошка, гранул, мембран и трубок из нейлона. К проблемам реализации такого подхода следует отнести уменьшение каталитической активности фермента при иммобилизации (на два порядка и более).

Физическая иммобилизация фермента в матрице из трифенилметилагарозы не приводит к уменьшению активности фермента. Однако такая матрица обладает гидрофобностью, что приводит к сорбции гидрофобных субстратов, их повышенной концентрации и, в конечном итоге, к ингибированию иммобилизованного фермента.

Пока все испытания проводятся на фосфорорганических пестицидах - параоксоне или, в лучшем случае, ДФФ. В то же время перспективна иммобилизация микробных клеток с органофосфатгидролазной активностью, что способствует их стабильности и жизнеспособности. Для такой иммобилизации наиболее подходящим носителем оказался криогель поливинилового спирта. Этот полимер производится в крупных масштабах, он дешев, полимер из криогеля имеет макропористую структуру, что обеспечивает благоприятные условия для массопереноса.

1.3.3. Использование ферментных препаратов для получения средств индивидуальной защиты

Процесс ферментативного разложения ФОВ может быть использован для создания высокоэффективных средств индивидуальной защиты людей без чего невозможно проведение эффективных мероприятий по детоксикации ХО. Это еще одно перспективное направление использования ферментных препаратов. Разработки таких средств ведутся во многих научных центрах, связанных с проблемами защиты от токсичных веществ.

Наиболее эффективными в составе средств индивидуальной защиты являются сорбенты и химические катализаторы на основе оксидов металлов, комплексные соли металлов. Такие защитные материалы при контакте их с веществом Vx или зоманом в концентрации 10 г/м^2 вызывают их разложение на 59 и 98%, соответственно, за 24 часа. Однако использование этих катализаторов приводит к удорожанию защитных материалов, поскольку

эффективный гидролиз происходит только при содержании катализатора до 65 % от массы сорбента и высокой степени их измельчения (размер гранул до 250 мкм).

Альтернативу химическим катализаторам в составе защитных материалов могут составить ферменты, способные катализировать гидролиз токсичных веществ. Причем скорость разложения ФОВ под действием органофосфатгидролазы превышает скорость реакций, катализируемых химическими катализаторами, при меньших количествах фермента.

В США разработан фильтрующе-защитный самодезазирующийся материал на основе полиуретана, содержащего ковалентно иммобилизованную органофосфатгидролазу и частицы активного угля. Материал предназначен для детоксикации зарина, зомана и Vx в составе средств индивидуальной защиты. Реальное применение таких разработок известно только для защиты от фосфорорганических пестицидов. Другой вариант защитного фильтрующе-сорбирующего самодезазирующегося материала включает фосфорилфосфатазу и иодбензойную кислоту в составе одного из трех слоев для сорбции паров токсичных веществ и дегазации.

Еще один тип защитных ферментсодержащих средств разработанных компанией Reactive Surfaces Ltd (США) – это биокаталитические латексные краски, включающие органофосфатгидролазу, которые наносят на защищаемую поверхность (стены помещений, реакторы и т.д.). Смачивание поверхности, покрытой биоактивной краской, активизирует ферментативный катализ, хотя степень превращения ФОВ, все-таки, не достигает 100%. В России также есть разработки ферментсодержащего материала, предназначенного для использования его в составе средств индивидуальной защиты от ФОВ. Действие этого материала основано на одновременной сорбции и детоксикации (гидролизе) ФОВ под действием иммобилизованного фермента His₆-органфосфатгидролазы. Сорбент на основе акрилата использован для физической адсорбции фермента. Одновременно он обладает очень большой сорбционной емкостью и способен удерживать большие количества токсичных веществ. При концентрации рассматриваемых ФОВ 10 г/м² их нейтрализация на 100 % наступает за 3-7 час., гарантируя отсутствие паров токсичных веществ на протяжении не менее 96 час. Материал сохраняет свои защитные свойства при хранении в герметичной упаковке до 12 месяцев. Еще один вариант – ткань, содержащая органофосфатгидролазу, покрытая хитозановым гелем, обеспечивающим повышенную влагопоглощающую способность, использована для гидролиза следов ФОВ после удаления их с твердых поверхностей и кожи.

Использование ферментов, способных осуществлять гидролиз ФОВ является одним из перспективных направлений исследований в рамках проблемы детоксикации ФОВ. Наиболее интенсивно исследования в этой области ведутся в США, России, Великобритании и Австралии.

1.4. Аналитическое сопровождение обеспечения экологического мониторинга при уничтожении отравляющих веществ в рамках Конвенции о запрещении химического оружия

Одной из составляющих сопровождения работ по ликвидации ХО является химико-аналитический контроль, обеспечивающий количественное определение отравляющих веществ, продуктов их метаболизма и деструкции в окружающей и техногенной средах. На объектах по хранению и уничтожению ХО контролю подлежат воздух и почва в рабочей, промышленной и санитарно-защитной зонах, промышленные выбросы, природная и сточная воды, поверхности технологического оборудования и средств индивидуальной защиты, материалы строительных конструкций, реакционные массы и отходы производства, отравляющие вещества в боеприпасах и емкостях.

Все подлежащие контролю токсичные химические соединения суммированы в списках 1,2 и 3 приложения к тексту Конвенции. В эти списки включены токсичные химикаты, которые могут быть использованы в качестве ХО, продукты их деструкции и прекурсоры отравляющих веществ. Общее количество теоретически возможных соединений, охватываемых этими списками, превышает 1,5 млн. наименований. Эти химикаты являются преимущественно органическими соединениями, в состав которых входят фосфор, фтор, сера, мышьяк, хлор, азот.

Наиболее сложной при создании систем промышленного экологического мониторинга на объектах по уничтожению ФОВ представляется задача контроля их содержания на уровне санитарно-гигиенических нормативов. Это связано с тем, что ПДК для отравляющих веществ имеют достаточно малые значения, приближающие к пределу чувствительности современных аналитических методов (табл.1.1). В то же время аналитические методы и средства должны обеспечивать контроль на уровне 0,5 ПДК и менее. Только тогда можно говорить об эффективном контроле состояния объектов окружающей среды.

На действующих объектах по уничтожению ХО система производственного экологического мониторинга строится по двухуровневому

**Санитарно-гигиенические нормативы для фосфорорганических
отравляющих веществ**

Отравляющее вещество	ПДК в воздухе рабочей зоны, мг/м ³	ПДК (ОБУВ) в атмосферном воздухе населенных мест, мг/м ³	ПДК в воде водоемов, мг/м ³
Зарин	2×10^{-5}	7×10^{-7}	5×10^{-5}
Зоман	1×10^{-5}	5×10^{-7}	5×10^{-6}
Вещества типа Vx	5×10^{-6}	5×10^{-8}	2×10^{-6}

принципу: сначала проводится анализ по маркерам (нижний уровень), а затем в случае превышения фонового уровня загрязнения – количественное определение соединений, соответствующее данному маркеру (верхний уровень). Для мониторинга на нижнем уровне целесообразно применять экспресс-методики химического анализа, позволяющие обнаруживать наличие типичных маркеров в объектах окружающей среды с чувствительностью не ниже заданного предела. В случае отрицательных результатов предварительного анализа, делается вывод об отсутствии целевых веществ в пробе. Если этот анализ показал наличие контролируемого соединения, проба отправляется на количественный анализ.

**1.4.1. Методы, используемые для обнаружения
отравляющих веществ**

В настоящее время для осуществления аналитического контроля наиболее часто используются следующие инструментальные методы:

газовая хроматография с элемент-селективными детекторами – атомно-эмиссионным, пламенно-фотометрическим, термоионным азотно-фосфорным;

газовая хроматография с масс-селективными детекторами с электронной и химической ионизацией;

высокоэффективная жидкостная хроматография с масс-селективными детекторами;

спектроскопия ядерного магнитного резонанса;

инфракрасная спектрометрия с фурье-преобразованием;

капиллярный электрофорез;

На первом этапе с целью выявления группы, к которой относится токсичное вещество, скрининговый анализ осуществляется с помощью хроматографии с селективными детекторами. На последующих этапах проводится идентификация целевых соединений с применением уже спектрометрических детекторов. В процедуру идентификации результатов вовлекаются все полученные в ходе анализа хроматографические и спектральные данные.

На проведение одного анализа этими методами требуется от 40 мин. до 1 час., что не всегда отвечает требованиям экспрессности определений систем экологического мониторинга. Кроме того, большинство из этих методов не позволяет учесть проявление синергизма нескольких отравляющих веществ, присутствующих в одной пробе.

Титриметрические методы также используются в практике химического разоружения, в основном, для установления метрологических характеристик государственных стандартных образцов - ГСО отравляющих веществ и продуктов их деструкции. Поскольку в стандартных образцах содержание отравляющих веществ достаточно велико, это создает определенные трудности при их хранении и использовании, требует дополнительных мер безопасности при работе с ними. Титриметрически определяют и массовую долю основного вещества в продуктах разложения отравляющих веществ. Например, кислотно-основным титрованием можно определить содержание фосфоновых кислот, образующихся при деструкции ФОВ.

Разработки в этой области привели к получению миниатюрных сенсорных систем, классифицируемых по природе используемого физического первичного преобразователя и, соответственно, регистрируемого аналитического сигнала: электропроводимости системы, приращения массы, изменения характеристик поверхностных акустических волн и оптических параметров и т.д.

Химические сенсоры на основе полупроводниковых материалов. Принцип их действия основан на изменении проводимости широкозонных полупроводников на основе оксидов олова, цинка, титана, вольфрама, иридия и индия, легированных металлами с каталитическими свойствами (палладий, платина) в присутствии определяемых веществ, чаще всего, в анализируемых газах. Типичная конструкция такого сенсора включает полупроводник *p*-типа с двумя *n*-легированными областями и металлическими контактами. Чувствительность и селективность сенсора обеспечиваются изменением толщины активной зоны и типа катализатора, а также подбором рабочих условий (температуры) проведения определений. Предел обнаружения таких сенсоров находится в диапазоне 5-500 ppm (миллионных долей). Такие

металлооксидные сенсоры в настоящее время используются в устройствах типа «электронный нос». Серийные приборы имеют предел обнаружения несколько ниже – 10-100 ppm.

Оптико-волоконные химические сенсоры. В таких сенсорах чувствительным элементом являются стеклянные микроволокна, покрытые по торцу или боковой поверхности химически активным материалом. В качестве такого материала используют, например, флуоресцентные красители, иммобилизованные в полимерной матрице. При взаимодействии с летучими компонентами анализируемого объекта изменяется поляризуемость окружения красителей и в спектре флуоресценции красителя происходят изменения. Предел обнаружения таких сенсоров ниже 1 ppb (миллиардной доли).

Пьезокварцевые химические сенсоры. Действие таких сенсоров обусловлено их чувствительностью к изменению массы. Пьезокварцевые сенсоры подразделяются на два вида: *кварцевые кристаллические микровесы и сенсоры, использующие поверхностные акустические волны*. В таких сенсорах пьезокристалл имеет полимерное покрытие, по обе стороны которого располагаются электроды; его собственная резонансная частота, возбуждаемая переменным током (частотой 10 или 30 МГц), зависит и от его массы. Определяемые вещества адсорбируются на поверхности и изменяют резонансную частоту пьезокристалла. Выбор покрытий кристалла позволяет изменять селективность определений. При этом часто ориентируются на поглощающую способность селективных фаз, используемых в газовой хроматографии. Отбор паров ФОВ осуществляли путем прососа воздушного потока через сорбирующий материал сенсора. Предел обнаружения пьезокварцевых сенсоров может достигать 1 нг.

Сенсоры на основе поверхностных акустических волн чувствительны к состоянию поверхности звукопровода, по которому распространяются эти волны. Адсорбция вещества на поверхности звукопровода приводит к изменению параметров распространения акустических волн, что вызывает сигнал на выходе устройства. Для повышения избирательности действия сенсора на поверхность звукопровода наносится также слой вещества, обладающего адсорбционной способностью по отношению к определенным веществам. Такие сенсоры нашли применение как детекторы в хроматографии.

1.4.2. Биохимические методы

Среди большого числа известных биохимических реакций для обнаружения отравляющих веществ наибольшее практическое применение

нашла реакция ингибирования ферментов класса холинэстераз в ее различных модификациях под действием ФОВ. Используют ацетилхолинэстеразу из эритроцитов крови человека, пропионилхолинэстеразу из мозговой ткани тихоокеанского кальмара, бутирилхолинэстеразу сыворотки крови лошади. Высокая скорость ингибирования ацетилхолинэстеразы при действии ФОВ в сочетании с высокой каталитической активностью этого фермента к субстрату ацетилхолину позволили разработать чувствительные и специфичные методы определения фосфорорганических ингибиторов. Для регистрации аналитического эффекта применяют колориметрические, фотометрические, люминесцентные и электрохимические методы. Следует отметить, что существует много ингибиторов холинэстеразы (ХЭ), как фосфорорганических, так и другой природы, а также тяжелые металлы, что может завышать результаты количественного определения целевых веществ. Однако по отношению к ФОВ биохимический метод обладает высокой специфичностью.

В большинстве средств химической разведки и химического контроля, предназначенных для определения ФОВ и принятых в армиях РФ и зарубежных стран, используют биохимический метод на основе холинэстеразной реакции в различных вариантах.

1.4.2.1. Использование реакции холинэстеразного гидролиза для определения ингибиторов ферментов

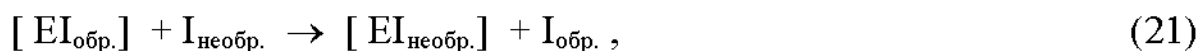
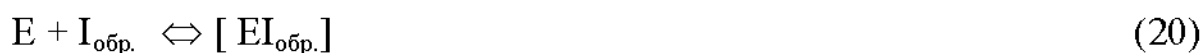
1. Наибольшее распространение получил метод Элмана. В качестве субстрата используют ацетилтиохолин, а активность фермента определяют по концентрации продукта гидролиза – тиохолина, которую находят по изменению окраски индикатора 5,5'-дитио-бис(2-нитробензойной кислоты), вступающего в реакцию тиольного обмена с тиохолином. Фотометрический метод определения имеет порог чувствительности 3×10^{-8} мг/мл по О-изопропилметилфторфосфонату (зарину), по зоману - 6×10^{-9} мг/мл. При определении веществ типа Vx, использовании ацетилхолинэстеразы и 4,4'-динитрофенилдисульфида в качестве индикатора при длине волны 412 нм, чувствительность определения достигает 2×10^{-9} мг/мл, что зафиксировано соответствующими нормативными документами.

2. При флуоресцентной регистрации аналитического сигнала сущность метода не меняется, а чувствительность определений улучшается.

7-Диэтиламино-3-(4-малеинмидофенил)-4-метилкумарин, используемый в качестве флуорогена, образует с тиохолином интенсивно флуоресцирующее соединение. Чувствительность определения параоксона (О,О'-диэтил-О-(p-

нитро)фенилфосфат – именно это соединение рассматривают чаще всего в качестве модельного соединения (ФОВ) таким способом составляет 2×10^{-11} мг/мл, что на 2,5-3 порядка лучше, чем при использовании метода Элмана.

3. **Бессубстратный вариант биохимического метода.** Еще одна модификация биохимического метода - использование в качестве индикатора флуоресцирующего соединения, обратимо взаимодействующего с ХЭ. При связывании в комплекс, количество свободного индикатора уменьшается, что ведет к снижению интенсивности флуоресценции. Необратимый ингибитор, в частности ФОВ, связываясь с ферментом, вытесняет индикатор из его комплекса с ХЭ и интенсивность флуоресценции увеличивается. В этом случае флуороген выступает в роли обратимого ингибитора. Для такой роли больше всего подходит акридиновый оранжевый, поскольку он имеет определенное структурное подобие с обратимыми ингибиторами ХЭ на основе соединений с четвертичным атомом азота. Эти процессы можно представить в виде следующей схемы:



где E – фермент, $I_{\text{обр.}}$ – обратимый ингибитор (флуорофор- индикатор), $I_{\text{необр.}}$ – необратимый ингибитор (ФОВ).

Чувствительность такого бессубстратного варианта анализа сопоставима с методом Элмана, однако продолжительность определения составляет всего 1-2 мин.

Существующие отечественные средства химической разведки, реализующие принципы биохимического метода анализа, представлены газоанализаторами ГСА-12, ГСА-13 и ГСА-14, а также газоанализатором «Ветерок». Аналитические возможности некоторых отечественных и зарубежных устройств представлены в табл.1.2. Биохимический метод на основе холинэстеразной реакции эффективен как для определения индивидуальных соединений, так и «интегральной» оценки степени опасности технологической и окружающей сред.

1.4.2.2. Биосенсоры для определения ингибиторов ферментов

Большинство вышеописанных приборов не отвечают требованиям по чувствительности определения ФОВ в атмосферном воздухе населенных

мест. Поэтому актуальной остается задача разработки новых способов определения этих токсикантов на уровне ПДК и ниже.

Таблица 1.2.

Технические средства химической разведки и экологического мониторинга
(на основе холинэстеразной реакции)

Название средства	Назначение	Основные технические характеристики	Принцип действия
1	2	3	4
Индивидуальное средство химического контроля ИСХК (Россия)	Контроль зараженности ФОВ для установления возможности снятия противогаса	Чувствительность $5 \cdot 10^{-6}$ мг/л; время отклика – 10 мин., масса комплекта – 20 г.	Сорбция паров вещества на поверхностный слой ферментного диска, затем анализ по холинэстеразной реакции
Войсковой комплект индивидуально-го химического контроля ВК КХХ (Россия)	Контроль зараженности воды и воздуха ФОВ.	Время отклика – не более 15 мин., масса комплекта – 85 г.	Колориметрическая модификация биохимического метода для определения ФОС.
Автоматический газоанализатор ГСА-12 (Россия)	Обнаружение в воздухе паров ФОВ.	Чувствительность по зоману (6-8) $\times 10^{-6}$ мг/л; по Vx $-(8-20) \times 10^{-7}$ мг/л; время непрерывной работы 8-24 час., отклика – 5-7 мин.	Ленточный оптико-электронный колориметр. Аналитический сигнал – скорость изменения окраски индикатора на тиольную группу.
Газосигнализатор биохимический ГСБ «Ветерок» (Россия)	Сигнализация о превышении ПДК зарина, зомана, Vx в воздухе рабочей зоны	Чувствительность по парам зомана $(2-6) \times 10^{-5}$ мг/м ³ ; по парам зомана $(1-3) \times 10^{-5}$ мг/м ³ ; по парам Vx – $(0,5-1,5) \times 10^{-5}$	Ленточный оптико-электронный колориметр. Принцип действия аналогичен ГСА-12 и другим подобным устройствам ГСА-13, ГСА-14.

1	2	3	4
		мг/м ³ ; время непрерывной работы 26 час., отклика –10 мин.	
Тест-набор ТН-01 (Россия)	Экспресс-обнаружение ФОВ в растворах и на поверхности оборудования при выполнении анализа на месте	Чувствительность по ФОВ: в растворах 3×10^{-6} мг/мл; на поверхности 5×10^{-5} мг/дм ² ; время отклика – 18 и 23 мин. соответственно	Колориметрическая модификация холинэстеразной реакции
Ферментные пластины (США)	Обнаружение ФОС в воздухе и воде	Чувствительность по ФОВ: в воде 2×10^{-6} мг/мл; в воздухе – 5×10^{-6} мг/л.	Набор из ферментного и субстратного дисков пропитанных соответственно ацетилХЭ в буфере и индоксилацетатом.
Индивидуальный детектор “The Button” (Нидерланды)	Контроль зараженности воздуха ФОВ	Чувствительность по ФОВ $(1-2) \times 10^{-5}$ мг/л; время отклика –5 мин.	ФОВ накапливается в ферментном диске при аспирации через него зараженного воздуха. Фермент – бутирилХЭ, субстрат – 2,6-дихлориндофенил-ацетат
Газоопределитель М-256 (США)	Обнаружение и групповая индикация ФОВ и других отравляющих веществ в парообразном состоянии (кожно-нарывного и	Чувствительность по ФОВ после 10 мин. экспозиции - 2×10^{-5} мг/л; время одного анализа - 15 мин.	Определение по колориметрической модификации холинэстеразной реакции, субстрат –2,6-дихлориндофенилацетат ФОВ

1	2	3	4
	общедовитого действия)		
Автоматический газосигнализатор L1A1 (Англия)	Экспресс-обнаружение ФОВ в воздухе и оповещение о химическом нападении	Чувствительность по ФОВ 2×10^{-6} мг/л; время непрерывной работы 12 час.	Принцип действия основан на холинэстеразной реакции, электрохимический детектор
Автоматический газосигнализатор ACAL (Нидерланды)	Экспресс-обнаружение ФОВ в воздухе и оповещение о химическом нападении	Чувствительность по ФОВ $1,5 \times 10^{-5}$ мг/л; время непрерывной работы 24 час.	Принцип действия основан на холинэстеразной реакции, электрохимический детектор

Одно из перспективных направлений – разработка биосенсоров, портативных устройств, содержащих физический и биологический преобразователь наблюдаемого отклика в соответствующий аналитический сигнал, функционально связанный с концентрацией определяемого вещества. И здесь холинэстеразная реакция оказалась незаменимой для определения ФОС. Именно на основе этой реакции (гидролиз субстратов в присутствии ХЭ и ее эффекторов - ингибиторов) сконструировано большое число биосенсоров. Практически все исследования в области изучения отклика холинэстеразной реакции в различных условиях так или иначе нашли отражение при разработке соответствующих биосенсоров.

Биосенсоры на основе иммобилизованной холинэстеразы. История разработки биосенсоров на основе ХЭ началась практически сразу же после того, как были получены первые иммобилизованные ферментные препараты. Это было связано, в первую очередь с тем, что большинство ингибиторов ХЭ – это потенциально опасные для жизни и здоровья вещества, к числу которых относятся и ФОВ. Известны биосенсоры на основе рН-селективных электродов, кондуктометрические, амперометрические. Последние разработки связаны с применением флуоресцентного способа регистрации аналитического сигнала.

Один из вариантов – использование в качестве флуорогенного субстрата N-метилендоксилацетата. Обнаружение ингибиторов ХЭ основано на том, что измеряют флуоресценцию N-метилендоксила – продукта

ферментативного гидролиза синтетического субстрата в отсутствие ингибитора и после действия ингибитора на фермент. Для повышения избирательности определения отравляющих веществ в воздухе необходима предварительная адсорбция вещества на сорбенте и последующая экстракция в соответствующий растворитель.

Более чувствительным биосенсором является оптический биосенсор, в котором используется иммобилизованная на волокнах кварца ацетилхолинэстераза электрического органа угря, меченная флуоресцеинизотиоцианатом (ФИТЦ). Активность фермента контролируется по рН-зависимости флуоресцентного сигнала комплекса ФИТЦ с ацетилхолинэстеразой на поверхности волокна. ДФФ в присутствии субстрата практически не влияет на отклик биосенсора, но в его отсутствие аналитический отклик под действием ДФФ полностью подавляется. Биосенсор определяет ДФФ, инсектициды эхотиофат и параоксон в области концентраций нМ-мкМ. Однако он очень чувствителен к кислым парам, что делает его непригодным для мониторинга атмосферного воздуха.

Принцип действия бесубстратного оптического биосенсора описан в разделе 1.4.2.1. Основная проблема при использовании такого типа биосенсоров – выбор флуорофора-ингибитора, который должен отвечать оопределенным требованиям: обладать хорошей растворимостью в водных средах, быть фото- и термостабильным, интенсивность его флуоресценции не должна зависеть от значения рН в интервале 6-9, флуорофор не должен флуоресцировать в спектральной области, в которой флуоресцируют ХЭ и сопутствующие белки. К таким соединениям можно отнести сульфаты хинидина и хинина, лактат 2-этокси-6,9-диаминоакридиния, N-метилакридин, флуоресценция которых тушится при взаимодействии с ХЭ.

Еще одна модификация принципа действия биосенсора основана на совмещении биокатализа при гидролизе специфического субстрата ХЭ – бутирилтиохолина, и действия флуорогена на тиольную группу – N-4-(7-диэтиламино-4-метилкумарин-3-ил)фенилмалеимида. В некоторых случаях возможно улучшить чувствительность определений ингибиторов ХЭ более чем на два порядка по сравнению с реакцией Элмана.

Еще одно из перспективных направлений развития новых биосенсоров с высокой индивидуальной чувствительностью – это разработка биосенсоров на основе полимеров с молекулярными отпечатками, называемых иногда искусственными антителами. Такие биосенсоры должны обеспечить избирательную сорбцию зарина, зомана и веществ типа Vx.

Биосенсоры на основе органофосфатгидролазы. Реакция разложения фторсодержащих ФОВ под действием рекомбинантной

органофосфатгидролазы положена в основу функционирования биосенсорной системы, в которой определение накапливающихся фторид-ионов – продуктов ферментативной реакции- осуществляется с помощью соответствующего ионселективного электрода. Диапазон рабочих концентраций при определении диизопропилфторфосфата (ДФФ) 25-5000 мкМ.

Органофосфатгидролаза, иммобилизованная на углеродных нанотрубках, была использована при создании вольтамперометрических детекторов для определения тиолов, образующихся при разложении вещества Vx. Модельное соединение деметон С по отношению к ФОВ возможно определять в интервале 1-85 мкМ.

Совместное использование органофосфатгидролазы и бутирилхолинэстеразы в составе биосенсорной системы позволяет определять ФОВ в присутствии других ингибиторов ХЭ в сложной смеси. Комбинация этих ферментов с дополнительно введенным еще одним ферментом– холиноксидазой - обеспечивает определение нанокolicеств ФОВ. Совместно иммобилизованные органофосфатгидролаза и ацетилхолинэстераза позволяют определять ФОВ в смесях. Присутствие в растворе до 10^{-5} М карбаматов не мешает анализу.

Для повышения чувствительности определений ФОС с помощью биосенсоров, органофосфатгидролазу модифицировали карбоксинафтолфлуоресцеином, спектр флуоресценции которого меняется в зависимости от рН. В то же время в ходе реакции ферментативного гидролиза происходит изменение рН. Такой подход может оказаться подходящим для определения большого числа соединений. ДФФ, в частности, можно определять в интервале концентраций 2-400 мкМ.

Для получения биосенсоров могут быть использованы как иммобилизованные клетки-продуценты органофосфатгидролазы, так и непосредственно иммобилизованный фермент.

Следует отметить, что большинство всех этих разработок на настоящий момент апробированы только на отдаленных аналогах отравляющих веществ – пестицидах.

В самом ближайшем будущем можно ожидать появление сенсорных устройств, интегрированных в портативные приборы специального назначения, связанные с проблемой санитарно-гигиенического контроля на объектах по уничтожению ХО.

1.4.3. Биоиндикация и биотестирование на территории зоны защитных мероприятий объектов по уничтожению химического оружия

Объекты, связанные с уничтожением запасов ХО представляют определенную угрозу для экологического состояния окружающей среды, поэтому необходима организация системы контроля и мониторинга состояния зараженности не только территории самого предприятия, но и определенной прилегающей к нему защитной зоны. Наряду с другими методами контроля, требуется разработка специфических методов биоиндикации и биотестирования, позволяющих с помощью биотестов оценивать токсичность среды на содержание в ней фтор-, сера-, хлор-, фосфорорганических соединений. Создание системы экологического мониторинга должно базироваться на результатах исследований закономерностей функционирования природных экосистем, изучения действия токсичных соединений на всех уровнях организации живого, как в условиях лабораторного (биотестирование), так и полевого эксперимента (биоиндикация).

Оценка токсичности почв. Для выявления зараженности почв эффективен комплексный водорослево-грибной анализ почв. Микроскопические водоросли и грибы – постоянные обитатели любого типа почв. Отклонения от нормального функционирования проявляются в снижении видового разнообразия водорослей, преобладании грибной массы над водорослевой, нарастании доли грибов с темно-окрашенным мицелием. В качестве экспрессного теста оценки токсичности почв может служить и биотест на жизнеспособность семян высших растений, произрастающих на анализируемой почве. Жизнеспособность семян определяется по окрашиванию их раствором красителя хлористого тетразолия. Этот метод опробован на примере злаковых (пшеница), крестоцветных (горчица) в почвенных вытяжках, а также на почвенных образцах, обработанных модельным токсикантом.

На ряде контрольных участков по изучению отклика почвенной микрофлоры было установлено превышение ПДК по мышьяку. Наиболее чувствительны к загрязнению почвы представители желтозеленых водорослей: *Pleurochoris magna*, *Botydiopsis eriensis*, *Monodus chodati*. Накопление мышьяка в почве вызывает видовые и количественные изменения характеристик фотопродных микробных сообществ. В почве зараженной соединениями мышьяка, размножаются цианобактерии, т.е. бактерии, неспособные к азотфиксации.

Оценка состояния атмосферного воздуха. Биоиндикатором состояния атмосферного воздуха может служить сосна обыкновенная. Для оценки химической нагрузки на *Pinus sylvestris* L. используют различные признаки: годовой прирост основного побега, длину листовую пластинки, размеры генеративных органов. На уровень загрязненности атмосферы указывает состояние хвои: изменение окраски (пожелтение), преждевременное увядание хвои и дефолиация, наличие некротических пятен. Форма и цвет некротического пятна являются специфическими откликами на определенный вид загрязнения, а доля пораженной поверхности хвоинки может служить количественной оценкой реакции фитоиндикатора. Могут быть использованы также морфологические и анатомические характеристики хвои сосны.

Хвоя сосны обладает способностью аккумулировать загрязняющие вещества, в частности, соединения металлов в виде аэрозолей за счет диффузионного осаждения последних в полостях воздушных каналов листовой пластинки. За время жизни хвои (4-6 лет) в ее массе накапливаются характерные для данной местности микроэлементы в количествах, доступных для аналитических определений.

От состояния чистоты атмосферного воздуха зависит видовой состав и обилие лишайников на стволах деревьев. Лишайники относятся к организмам чутко реагирующим на стрессовое воздействие. Повышенная реакция лишайников и их видовое разнообразие были положены в основу методики индикации загрязнений.

Разработана методика определения каталитической активности пероксидазы в лишайниках. В случае техногенного воздействия и во влажном климате активность пероксидазы значительно повышается. Лишайники действуют как губка. Загрязняющие вещества собираются в слоевище лишайника и при попадании влаги происходит изменение активности фермента.

Экологическое состояние атмосферного воздуха можно оценить по состоянию пыльцы древесных растений. Для этих целей можно использовать пыльцу сосны обыкновенной, лиственницы сибирской, яблони домашней, рябины, сирени обыкновенной, липы. Индикация по пыльце растений позволяет выявить динамику изменения экологического благополучия на данной территории.

Оценку токсичности атмосферного воздуха можно проводить с помощью микроскопических водорослей. Для отбора пробы воздух пропускают через специальные поглотители с дистиллированной водой. Тест-объекты – это *Chlorella vulgaris* Berjer, *Synechocystis aquatilis* Sauv., тест-

функция – изменение оптической плотности суспензии в опыте и контроле. Существует специальная шкала токсичности.

В последние годы приобретает популярность метод анализа загрязнения по флуктуирующей асимметрии морфологических признаков. Метод рекомендуется Центром экологической политики России. В качестве объектов-индикаторов использовали листья двух растений: березы повислой и рябины обыкновенной. Результатом расчета являются таблица попарных значений оценки отношения выборочных дисперсий и таблица соответствующих величин доверительной вероятности их различия.

Выявлены ответные реакции на воздействие поллютантов фосфорорганической природы. Для устойчивых продуктов гидролиза веществ типа Vx, зарина и зомана (метилфосфоновая кислота) установлены летальные концентрации (0,1 моль/л для проростков семян) и сублетальные концентрации (5×10^{-3} моль/л для высших растений).

Оценка состояния водной среды. Состояние водных систем и их изменение при антропогенном воздействии можно оценить по составу сообществ водных организмов – от рыб до водорослей. Первыми подвергаются воздействию окружающей среды водоросли. Смена сообщества водорослей может произойти даже за несколько часов при изменении условий среды. Именно эти характеристики – изменение численности и видовой принадлежности используются для биоиндикации. Биоиндикация по сообществам водорослей – дешевый экспрессный метод, не связанный с химическими реактивами.

В условиях биотестирования установлено, что несмотря на значительное снижение биологической активности ФОВ, обусловленное реакцией их детоксикации, опасность гибели обитателей водоемов остается достаточно высокой. Это показано на примере действия продуктов детоксикации зомана на хирономиды, беззубку, прудовика малого и лягушку озерную. Установлено, что зоман негативно влияет на генетическую активность организмов и может являться слабым мутагеном.

В последние годы получают развитие работы, направленные на создание генетических методов в микробиологии, которые позволяют конструировать микроорганизмы с наведенными свойствами и признаками, например, с повышенной чувствительностью к определенному токсичному веществу.

Включение в программу экологического мониторинга объектов по хранению и уничтожению ХО методов биоиндикации и биотестирования позволяет получить оперативную концентрацию об их состоянии, на ранних стадиях выявлять изменения в природном комплексе на территории объектов и во всей защитной зоне.

Обращаясь к реалиям XXI века, следует отметить, что химическое оружие было исключено из военной доктрины России, а склады с его запасами - переведены из армии «на гражданку» для уничтожения. Сведения о прохождении этого процесса стали открытыми для всего общества.

Руководителем Государственной комиссии по химическому разоружению является в настоящее время бывший премьер России, а теперь - полномочный представитель президента в Приволжском федеральном округе Сергей Кириенко. Другой бывший премьер - Сергей Степашин, руководитель Счетной палаты, обеспечивает всесторонний, в том числе и международный, контроль за всеми денежными потоками, связанными с финансированием данной проблемы.

Поскольку все арсеналы ХО массового уничтожения оказались сосредоточенными только на территории РФ, то ни одна из других республик бывшего СССР не взяла на себя обязательств по содействию в его ликвидации.

США уничтожают свое ХО с опережением графика. Первые 25 процента они ликвидировали уже к концу 2001 г. Однако в дальнейшем процесс уничтожения несколько замедлился и к 2005 г. ими было уничтожено несколько более 1/3 (33,34 %) запасов ХО. К 2005 г. они также ликвидировали 42 процента боеприпасов. Согласно официальным американским оценкам, после 2007 г. не уничтоженными может остаться до 10 процентов американских запасов.

Следует отметить, что выход советского химического оружия из подполья случился весной 1987 года, когда М.С.Горбачев проинформировал мировое сообщество о факте его существования в нашей стране. 19 апреля 1989 года Госкомиссия Совета министров СССР по военно-промышленным вопросам утвердила концепцию ликвидации ХО. Так страна встала на путь заключения международных договоренностей по химическому разоружению. С началом перестройки в СССР активизировалось сближение по всем направлениям международных отношений, в том числе и по вышеуказанному вопросу. Парижская конвенция (ООН 1993) по химическому разоружению явилась естественным результатом проделанной тогда работы.

Эта деятельность М.С.Горбачева была высоко оценена международным сообществом. В знак признания огромных заслуг М.С.Горбачева как выдающегося реформатора, политика мирового масштаба, внесшего уникальный вклад в изменение к лучшему самого характера международного развития, он был удостоен Нобелевской премии мира (15 октября 1990 г.).

Раздел 2. НОБЕЛЕВСКИЕ ПРЕМИИ И УРОВЕНЬ РАЗВИТИЯ СОВРЕМЕННОЙ ХИМИЧЕСКОЙ НАУКИ

ВВЕДЕНИЕ

Вторая часть методического пособия посвящена самой высокой и престижной награде в мире научных наград за выдающиеся научные достижения и открытия в области химии и смежных с ней областях науки. Это относится к отдельным разделам физики, биологии, медицины, так или иначе связанным с развитием химической науки или, наоборот, химии, оказавшей несомненное влияние на развитие некоторых разделов других естественных наук. В наибольшей степени это относится к биологии. Имена Нобелевских лауреатов – это имена исследователей, с которыми мы связываем современный уровень развития науки.

10 декабря 2001 года исполнилось 100 лет со дня вручения первых Нобелевских премий, что было широко отмечено мировой научной общественностью. С другой стороны, это событие позволило взглянуть на проблемы развития современной науки, оценить основные положительные стороны этого динамического процесса, увидеть место современной химии в решении научных проблем и ее влияние на темпы развития и обеспечение современного уровня жизни.

2.1. Завещание Альфреда Нобеля

Жизнь Альфреда Нобеля, незаурядного ученого, тесно связана с определенными достижениями в области химии, непосредственно, с развитием химии взрывчатых веществ. Следует отметить, что Нобель большую часть своей жизни провел в России, он любил творчество русских писателей, в частности, И.С.Тургенева.

Альфред Бернхард Нобель родился 21 октября 1833 года в Стокгольме (Швеция), где и провел свои первые детские годы. В 1942 году его семья переехала в Санкт-Петербург, где его отец владел производствами токарных станков и мин. Альфред получил образование, главным образом, от репетиторов. От своего отца он получил основы фундаментального технического образования, а также, очевидно, унаследовал и способности к изобретательству.

К 16 годам он не только проявил свой интерес к химии, но был уже достаточно опытным химиком и успешно владел кроме шведского и русского также английским, французским и немецким языками. Это позволило ему

успешно изучать химию во Франции (Париж, 1850 г.), а затем 4 года работать в США.

Затем Нобель вернулся в Санкт-Петербург и работал на фабрике своего отца, вплоть до ее банкротства, которое было связано с окончанием Крымской войны, т.к. отпала необходимость в снабжении Российской армии боеприпасами в прежних объемах.

В 1859 году Нобель вернулся в Швецию, где занялся исследованиями по получению и применению нитроглицерина. Большое влияние на успешное выполнение этих работ оказали исследования русских ученых-химиков Н.Н.Зинина и В.Ф.Петрушевского (изобретения в сфере артиллерии, применение нитроглицерина в подвижных минах и т.д.).

Наиболее распространенным взрывчатым веществом в то время был черный порох, который легко взрывался. Это привело к гибели младшего брата Альфреда Эмиля. Наблюдалась целая серия взрывов, приведших к человеческим жертвам, в том числе был разрушен завод Нобеля в Гамбурге. А.Нобель продолжает экспериментировать с нитроглицерином, чтобы сделать его менее опасным при применении. Так он установил, что нитроглицерин может адсорбироваться кизельгуром (диатомитом), который использовался как упаковочная среда, и становится более безопасным при хранении и переработке. Это приводит к получению более совершенного взрывчатого вещества – динамита, а затем и детонирующего капсюля на основе фульмината ртути. Нобель получает патент на динамит в 1867 году в Британии, в 1868 году – в США. Продолжение экспериментов в этой области позволяет ему разработать более мощную форму динамита на основе желатина и получить новый патент. Нобель изобрел и один из первых бездымных порохов – балластит.

Изобретения в области взрывчатых веществ позволили с меньшими затратами и большей безопасностью осуществлять крупные строительные проекты того времени: прокладку Альпийского туннеля, Коринфского канала, расчистку русла Дуная и т.д. Динамит применялся и на Бакинских нефтяных промыслах, принадлежащих семье Нобеля. К концу жизни Нобель был владельцем 93 заводов, обладателем 350 патентов на изобретения. Его участие в прибылях предприятий, производящих взрывчатые вещества по всему миру, большой пакет акций Бакинских нефтяных промыслов, принадлежащих семейству Нобелей в России, позволили ему составить огромное состояние. И хотя А.Нобель изобрел самые совершенные на то время взрывчатые вещества и его заводы производили их, он был явным пацифистом и считал, что его изобретения помогут покончить с войнами.

А.Нобель тяготел к уединению, был одинок и далек от развлечений. Одно время он занимался литературным творчеством, писал пьесы, романы, стихи, но затем охладел к творчеству. Живя во Франции, Нобель продал патент на бездымный порох итальянцам, что привело к конфликту с французскими властями, его даже обвинили в краже. В 1891 году Нобель покинул Францию и поселился в Италии в Сан-Ремо. Живя в одном из самых живописнейших мест Италии на Итальянской Ривьере, в последние годы жизни он в маленькой лаборатории работал над получением синтетического каучука и искусственного шелка.

В предпоследний год жизни А.Нобель составляет новое последнее завещание. В нем он большую часть своего состояния завещает для создания специального фонда, прибыль от деятельности которого предлагает использовать для престижной премии носящей его имя.

Умер Альфред Нобель 10 декабря 1896 года в Сан-Ремо в Италии.

К концу своей жизни А.Нобель владел колоссальным по тем временам капиталом – 33 млн. шведских крон. Из них только 1,5 млн. отходило его родным и близким. Неудивительно, что родственники были возмущены, поскольку все остальное он завещал для создания специального фонда. Однако, после долгих переговоров с душеприказчиками, в 1900 году 29 июня, король Швеции Оскар II утвердил Устав Нобелевского фонда и порядок присуждения премий.

Завещание А.Нобеля печатается с сокращениями.

*«Я, нижеподписавшийся, Альфред Бернхард Нобель, обдумав и решив, настоящим объявляю мое завещание по поводу имущества, нажитого мною к моменту смерти. Все остающееся после меня реализуемое имущество необходимо распределить следующим образом: капитал мои душеприказчики должны перевести в ценные бумаги, создав фонд, проценты с которого будут выдаваться в виде премии тем, кто **в течение предшествующего года принес наибольшую пользу человечеству**. Указанные проценты следует разделить на пять равных частей, которые предназначаются:*

*первая часть тому, кто сделал наиболее важное открытие или изобретение в области **физики**;*

*вторая – тому, кто совершил крупное открытие или усовершенствование в области **химии**;*

*третья – тому, кто добился выдающихся успехов в области **физиологии или медицины**;*

*четвертая – создавшему наиболее значительное **литературное произведение**, отражающее человеческие идеалы;*

пятая – тому, кто выполнит наибольшую или лучшую работу за братство народов, упразднение или сокращение численности существующих армий и содействие и организацию мирных конгрессов (премия мира).

Премии в области физики и химии должны присуждаться Королевской Шведской академией наук, по физиологии или медицине – Каролинским институтом в Стокгольме, по литературе – Академией (языкознания) в Стокгольме, премия мира – комитетом из 5 человек, избираемым Норвежским Стортингом.

Мое особое желание заключается в том, чтобы на присуждение премии не влияла национальность кандидата, чтобы премию получали наиболее достойные, независимо от того, скандинавы они или нет. Сие завещание является последним и окончательным, оно имеет законную силу и отменяет все мои предыдущие завещания, если таковые обнаружатся после моей смерти».

*Париж, 27 ноября 1895
Альфред Бернхард Нобель*

Нобелевские премии присуждаются ежегодно за исключением нескольких лет, связанных с Первой и Второй мировыми войнами, начиная с 1901 года. Нобелевские премии стали самыми престижными в мире. В 1969 году Шведский национальный банк в дополнение к пяти видам премий Нобеля учредил премию имени Альфреда Нобеля в области экономики. Она присуждается на тех же условиях, что предусмотрены в Уставе Нобелевского фонда, и предназначена для тех, кто является автором научно-математических разработок, способствующих подъему экономики.

Сообщения о новых лауреатах публикуются до 21 октября – дня рождения Нобеля. Награждения проходят 10 декабря – в день его смерти в Стокгольме (по пяти направлениям) и Осло (премия мира). Следует отметить, что Комитеты по присуждению премий независимы от государства. Премией награждают только прижизненно.

Лауреат получает премию лично. Кроме того, он обязан прочитать так называемую Нобелевскую лекцию или в дни празднеств, до или после вручения премии в течение шести месяцев. Церемония награждения происходит в торжественной обстановке. Сам король Швеции вручает стоя, сидящему перед ним лауреату, золотую медаль, диплом и денежный чек. Деньги лауреаты получают в Нобелевском фонде.

Величина премии непостоянна, она меняется и зависит от доходов Нобелевского фонда. В 1901 году размер каждой премии составлял 42 тысячи американских долларов. В последнее десятилетие каждая премия

составляла около 1 млн. долларов США или несколько выше. Она выдается полностью только в том случае, если избран единственный лауреат, в других случаях она делится на несколько частей и каждый получает 1/2, 1/3 или 1/4.

В случае не избрания лауреата по определенной номинации сумму премии резервируют для вручения в следующем году. В этом случае в один год могут быть присуждены две премии, если же и в следующем году премия не будет присуждена, то сумма поступает в ведение фонда.

В случае отказа от премии со стороны лауреата, деньги возвращаются в фонд. Часто причиной отказа являются чисто политические мотивы. Например, под угрозой невозвращения в СССР от Нобелевской премии по литературе в 1958 году был вынужден отказаться советский писатель Б.Пастернак, которому она была присуждена за роман «Доктор Живаго», опубликованный в Италии.

Одно и то же лицо может получать премии более одного раза. Мария Склодовска-Кюри получила Нобелевские премии по физике в 1903 году и по химии в 1911 году; Л.Полинг – премия по химии в 1954 году и Премия мира в 1962 году; Ф.Сенгер – премии по химии в 1958 и 1980 годах.

Основные положения завещания Нобеля неукоснительно соблюдаются, за исключением принципа награждать премией за выдающиеся успехи в «предшествующем году». Этот принцип быстро стал неработоспособным. Дело в том, что значение того или иного научного достижения становится очевидным только по прошествию иногда достаточно многих лет. Это относится как к научным открытиям, так и к литературным трудам. Премии по литературе и премия мира являются наиболее спорными. Премия мира оказывается чаще других отклоняемой и зарезервированной.

2.2. Нобелевские премии по химии

История науки и ее современное содержание, несомненно, связаны с именами Нобелевских лауреатов и их работами. В становлении современной науки велика роль ученых раннего периода (18-19 века), а также ряда ученых 20 века, хотя и не удостоенных этой самой престижной премией. К таким «упущенным наградам» относят работы некоторых отечественных ученых. Это - Д.И.Менделеев (периодический закон), Е.К.Завойский (парамагнитный резонанс), П.Н.Лебедев (давление света), В.П.Ипатьев (каталитические реакции при высоких температурах и давлении), В.И.Векслер (принцип автофазировки для элементарных частиц), А.С.Попов («беспроволочный телеграф» - радио), Л.И.Мандельштам, Г.С.Ландсберг (комбинационное рассеяние света) и другие.

Д.И.Менделеев открыл периодический закон химических элементов еще в 1869 году, и к началу 20 века это его достижение стало обще признанным. Но одним из поводов для не избрания Менделеева Д.И. лауреатом, было положение о присуждении Нобелевских премий за работу, выполненную в предыдущем году. Однако уже в 1906 году этот принцип был забыт при присуждении французскому химику А.Муассону премии за выделение в свободном виде самого агрессивного элемента фтора, идентифицированного еще в 1771 г., и создание электродуговой печи, позволяющей достигнуть температур до 3500⁰ С (1892 г.). В случае с Д.И.Менделеевым сыграла свою роль конкуренция со стороны заслуг А.Муассона, а также недостаточная поддержка со стороны Российской Академии наук. Конечно, Д.И.Менделеев, ввиду неоспоримости значимости его Периодического закона, стал бы лауреатом в последующие годы, но в начале 1907 года он скончался.

Ниже приведены основные имена и достижения Нобелевских лауреатов в области химии (табл.2.1.) Следует отметить, что некоторые премии достаточно трудно назвать премиями по химии, настолько тесно они связаны со смежными с химией областями науки. Однако все они представляют несомненный интерес для химиков.

Таблица 2.1.

Нобелевские лауреаты по химии

Год присуждения	Лауреаты	Достижения лауреата - за что присуждена премия
1	2	3
1901	Я.Х.Вант-Гофф, Нидерланды	Открытие законов химической динамики и осмотического давления в растворах
1902	Э.Г.Фишер, Германия	Синтезы аминокислот (выяснение их структуры) и синтезу пуринов
1903	С.А.Аррениус, Швеция	Развитие теории электролитической диссоциации
1904	У.Рамзай, Британия	Открытие инертных газов, входящих в состав воздуха (гелий, неон, криптон и т.д.)
1905	И.Ф.В.А. фон Байер, Германия	Синтез алкалоидов и органических красителей (индиго и другие)
1906	А.Муассон, Франция	Выделение фтора и разработка дуговой печи для достижения высоких температур
1907	Э.Бухнер, Германия	Открытие внеклеточной ферментации (спиртового брожения)
1908	Э.Резерфорд,	Развитие теории радиоактивного распада

1	2	3
	Британия	
1909	В.Ф.Оствальд, Германия	Развитие основных законов катализа, фундаментальных принципов, определяющих условия химического равновесия и скорости химических реакций
1910	О.Валлах, Германия	Открытие строения и синтез ациклических соединений (терпенов)
1911	М.Склодовска-Кюри, Франция	Открытие радия и полония, выделение радия и изучение природы его соединений.
1912	Ф.В.Гриньяр и П.Сабатье, Франция	Открытие реактива, носящего имя Гриньяра и метода гидрогенизации органических соединений в присутствии металлических катализаторов
1913	А.Вернер, Швейцария	Развитие теории координационных соединений
1914	Т.У.Ричардс, США	Точное определение атомных весов (массы) многих химических элементов
1915	Т.М.Вильштеттер Германия	Установление формулы хлорофилла (исследование растительных пигментов)
1916- 1917	Награда не присуждалась	
1918	Ф. Габер, Германия	Синтез аммиака из составляющих его элементов
1919	Награда не присуждалась	
1920	В.Г.Нернст, Германия	Работы по термохимии (тепловые эффекты реакций)
1922 (за 1921)	Ф.Содди, Британия	За вклад в химию радиоактивных веществ и исследование изотопов
1922	Ф.У.Астон, Британия	Масс-спектрометрия и открытие изотопов у нерадиоактивных элементов.
1923	Ф.Прегль, Австрия	Открытие метода микроанализа органических веществ
1924- 1925	Награда не присуждалась	
1926 (за 1925)	Р.А.Зигмонди, Австрия	Разработка методов современной коллоидной химии
1926	Т.Сведберг, Швеция	Работы по дисперсным системам
1928 (за 1927)	Г.О.Виланд, Германия	Исследование состава желчных кислот и родственных соединений

1	2	3
1928	А.О.Р.Виндаус, Германия	Изучение состава стероинов и их связи с витаминами
1929	А.Харден, Британия и Х.фон Эйлер-Хельпин, Швеция	Исследование ферментации сахара и ферментов, участвующих в этом процессе
1930	Г.Фишер, Германия	Изучение строения гемина и хлорофилла, синтез гемина
1931	К.Бош и Ф.Бергиус, Германия	За разработку методов высокого давления (синтез аммиака и гидрогенизация угля)
1932	И.Ленгмюр, США	Развитие теории химии поверхностных явлений
1933	Награда не присуждалась	
1934	Г.К.Юри, США	Открытие дейтерия
1935	Ф.Жолио и И.Жолио-Кюри, Франция	Синтез новых радиоактивных элементов
1936	П.И.В.Дебай, Нидерланды	Исследование дипольных моментов и дифракции рентгеновых лучей и электронов в газах.
1937	У.Н.Хоуорс, Британия, П.Каррер, Швейцария	Исследование углеводов и витамина С. Исследование каротиноидов и флавинов, а также витаминов А и В ₂ .
1939 (за 1938)	Р.Кун, Австрия/ Германия	Исследование каротиноидов и витаминов
1939	А.Ф.И.Бутенандт, Германия; Л.С.Ружичка, Швейцария	Исследование половых гормонов (эстрон, тестостерон, прогестерон и др.). За исследование полиметиленов и высших терпенов
1940- 1943	Награда не присуждалась	
1944 (за 1943)	Г.де Хевеши, Венгрия/Швеция	Использование изотопов в качестве индикаторов при химических процессах
1945 (за 1944)	О.Ган, Германия	Открытие явления расщепления ядер тяжелых атомов
1945	А.И.Виртанен	Открытия в области агрохимии и химии пищевых продуктов, за метод консервации растительных кормов
1946	Д.Б.Самнер,	Открытие способности ферментов

1	2	3
	Д.Г.Нортроп и У.М.Стэнли, США	кристаллизоваться. Получение в чистом виде ферментов и вирусов
1947	Р.Робинсон, Британия	Исследование биологически важных веществ растительного происхождения, особенно алкалоидов
1948	А.В.К.Тиселиус, Швеция	Исследования в области электрофореза и адсорбционного анализа, исследование белков сывороток
1949	У.Ф.Джиок, США	Изучение свойств веществ при сверхнизких температурах (криогеника)
1950	О.П.Х.Дильс и К.Альдер, Германия	Открытие и усовершенствование метода диенового синтеза
1951	Э.М.Макмиллан и Г.Т.Сиборг, США	Открытия в области химии трансурановых элементов
1952	А.Д.П.Мартин и Р.Л.М.Синг, Британия	Изобретение метода распределительной хроматографии
1953	Н.Штаудингер, Германия	Открытия в области строения и синтеза полимеров (макромолекулярных цепей)
1954	Л.К.Полинг, США	Развитие теории химической связи и ее приложение к пониманию структуры комплексных соединений
1955	В.дю Виньо, США	Синтез полипептидного гормона
1956	С.Н.Хиншелвуд, Британия и Н.Н.Семенов, СССР	Развитие теории цепных реакций, исследование их механизма.
1957	А.Тодд, Британия	Изучение нуклеотидов и нуклеотидных коферментов (составы клеточных белков)
1958	Ф.Сенгер, Британия	Исследование структуры белков, и прежде всего, инсулина.
1959	Я.Гейровский, ЧССР	Изобретение и усовершенствование полярографических методов анализа
1960	У.Ф.Либби, США	Определение возраста объектов в археологии, геологии, геофизике с использованием углерода-14.
1961	М.Калвин, США	Исследование процессов фотосинтеза в растениях
1962	М.Ф.Перуц и Д.К.Кендрю, Великобритания	Исследование структуры глобулярных белков (миоглобин, гемоглобин)

1	2	3
1963	К.Циглер, Германия и Д.Натта, Италия	Открытия в области химии и технологии «высокополимеров», получение стереорегулярных полиолефинов.
1964	Д.К.Ходжкин, Британия	Определение методом рентгеноструктурного анализа строения витамина В ₁₂ .
1965	Р.Б.Вудворд, США	Органический синтез стероидов, хлорофилла и других природных веществ.
1966	Р.С.Малликен, США	Фундаментальные работы по теории молекулярных орбиталей
1967	М.Эйген, Германия Р.Д.Р.Норриш и Д.Портер, Британия	Исследование сверхбыстрых химических реакций путем смещения равновесия с помощью коротких импульсов энергии.
1968	Л.Онсагер, США	Развитие фундаментальных основ термодинамики необратимых процессов.
1969	Д.Х.Р.Бартон, Британия и О.Хассель, Норвегия	Развитие концепции конформации и ее применение в химии
1970	Л.Ф.Лелуар, Аргентина	Открытие нуклеотидов сахаров и их роли в биосинтезе углеводов
1971	Г.Герцберг, Канада	Исследование электронной структуры и геометрии свободных радикалов
1972	К.Б.Анфинсен, С.Мур и У.Х.Стайн, США	Исследование последовательности аминокислот в рибонуклеазе. Выявление связи между химической структурой и каталитической активностью активного центра рибонуклеазы.
1973	Э.О.Фишер, Германия и Д.Уилкинсон, Британия	Пионерские работы в области химии металлоорганических комплексов (сэндвич-соединений).
1974	П.Д.Флори, США	Фундаментальные достижения в области физической химии макромолекул
1975	Д.У.Корнфорт, Британия, В.Прелог, Швейцария	Работы по стереохимии энзим-катализируемых реакций и стереохимии других органических молекул
1976	У.Н.Липскомб, США	Исследование структуры борводородов, как примера изучения природы химической связи.
1977	И.Р.Пригожин, Бельгия	Вклад в теорию диссипативных структур (систем).
1978	П.Митчелл, Британия	Объяснение переноса биологической энергии,

1	2	3
		разработка хемиосмотической теории
1979	Х.Браун, США и Г.Виттиг, Германия	Использование бор- и фосфорсодержащих соединений, как важнейших реагентов в органическом синтезе
1980	П.Берг, США; У.Гилберт, США и Ф.Сенгер, Британия	Фундаментальные исследования в области биохимии нуклеиновых кислот. Определение последовательности оснований в нуклеиновых кислотах
1981	К.Фукуи, Япония и Р.Хофман, США	Применение квантовой механики к кинетике реакций – механизмы химических реакций.
1982	А.Клуг, Южная Африка / Британия	Достижения в области кристаллографической электронной микроскопии, выявление структур комплексов нуклеиновая кислота-протеин.
1983	Г.Таубе, США	Изучение механизмов реакций с переносом электронов, особенно в металлокомплексах
1984	Р.Б.Меррифилд, США	Методология химического синтеза на твердой матрице (синтез пептидов на полимерных носителях).
1985	Х.А.Хауптман и Д.Карле, США	Прецизионные методы определения структуры кристаллов
1986	Д.Хершбах, Я.Ли, США и Д.С. Полани, Канада	Изучение молекулярных пучков
1987	Д.Крам, Ч.Педерсен, США и Ж.-М. Лен, Франция	Получение и применение молекул со структурно-специфическими взаимодействиями (синтез краун-эфиров)
1988	И.Дайзенхофер, Р.Хубер и Х. Михель, Германия	Определение трехмерной структуры фотосинтетического реакционного центра (у пурпурных бактерий)
1989	С.Олтмен, Т.Р.Чек, США	Открытие ферментативной активности рибонуклеиновых кислот
1990	Э.Д.Кори, США	Развитие теории и методологии органического синтеза
1991	Р.Эрнст, Швейцария	Развитие спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) высокого разрешения
1992	Р.А.Маркус, США	Развитие теории реакций с переносом электронов в химических системах
1993	К.Муллис, США и М.Смит, Канада	Изобретение метода полимеразной цепной реакции (ПЦР) и установление побочно-

1	2	3
		направленного мутагенезиса олиго-нуклеотидного типа
1995	П.Крутцен, Голландия; М.Молина, Мексика/США, Ш.Роуленд, США	Работы по химии атмосферы, образования и разложения озона
1996	Р.Керл, США, Х.Крото, Британия и Р.Смолли, США	Открытие фуллеренов (новые структурные формы углерода)
1997	П.Бойер и Д.Уокер, США, Й.Х.Скоу, Дания	Выявление механизма синтеза аденозинтрифосфата (АТФ). Пионерское открытие ион-транспортирующего энзима (натрий-калиевого насоса)
1998	У.Кон, США и Д.Э.Попл, Британия	Фундаментальный вклад в методы квантовой химии
1999	А.Зевайл, США	За основополагающие работы в области фемтохимии (фемтосекундная спектроскопия)
2000	А.Д.Хигер, США, А.МакДиармид, США и Х.Ширакава, Япония	Открытие и исследование электропроводящих полимеров
2001	У.Ноулз, США и Р. Нойори, Япония; Б.Шарплесс, США	Работы по хирально катализируемым реакциям гидрирования и окисления
2002	Д.Фенн, США, К.Танака, Япония, К.Вютрих, Швейцария	Разработка мягких ионизационных методов масс-спектрометрического анализа биологических макромолекул. Разработка спектроскопии ЯМР для определения трехмерной структуры биологических макромолекул в растворах.
2003	П.Агре и Р.МакКиннон, США	Открытие водных каналов, структурные и механистические исследования ионных каналов
2004	А.Цихановер и А. Гершко, Израиль и И.Роуз, США	Открытие деградации белков, опосредованных убиквитином
2005	Р.Груббс, Р.Шрок, США; И.Шовен,	Развитие метода метатезиса (изменение места, перестановка) в органическом синтезе

1	2	3
	Франция	
2007	Г.Эртл, Германия	Исследование процессов на поверхности твердого тела, в частности, процессов получения аммиака из атмосферного азота и водорода на поверхности металлических катализаторов.

Следует отметить, что Нобелевских лауреатов по химии среди граждан России очень мало. Практически один – это Семенов Николай Николаевич (Нобелевская премия 1956 года). Правда есть еще лауреаты, которые имеют русские корни. Это Г.Браун (премия 1979) и Пригожин И. (премия 1977).

2.3. История Нобелевской премии 2007 года по химии

Нобелевскую премию по химии 2007 г. получил немецкий химик Герхард Эртл, профессор Института Фрица Хабера Общества Планка в Берлине. Так высоко оценил Нобелевский комитет вклад Г.Эртла в науку о поверхности – в области адсорбции и катализа. Колоссальный цикл работ, которые выполнил Г.Эртл, дает очень важные представления о структуре поверхности. История этой Нобелевской премии весьма интересна, как с точки зрения истории, так и развития химической науки.

Химия поверхности – основа большинства промышленных и природных процессов. Поверхностные химические реакции протекают повсюду:

а) при каталитической очистке выхлопных газов монооксид углерода окисляется на платине;

б) фреоны, используемые, например, в системах кондиционирования, сокращают озоновый слой при взаимодействии с ним на поверхности крошечных кристаллов льда;

в) образование ржавчины происходит при взаимодействии железа с кислородом,

г) поверхностные реакции протекают также в процессе производства полупроводниковых материалов;

д) минеральные удобрения содержат аммиак, или производят из аммиака, который получается при взаимодействии азота и водорода на поверхности железа;

е) производство лекарственных препаратов, полимеров, нефтепереработка и нефтехимия основаны на каталитических процессах, протекающих на поверхности твердой фазы.

И это лишь небольшой перечень очень важных для человека химических поверхностных явлений.

Процессы, протекающие на поверхности твердого тела, чрезвычайно сложны. Трудно отделить собственно химические реакции от физических и физико-химических явлений. Изучение поверхностных явлений настолько важно, что достижения в этой области были удостоены нескольких Нобелевских премий.

Первую Нобелевскую премию в области химии поверхности присудили в 1912 году Поллю Сабатье за разработанный им метод гидрогенизации органических соединений в присутствии мелкодисперсных металлов. Мелкодисперсные металлы – это как раз и есть катализаторы, в отсутствие которых этот процесс был бы невозможен. Позже было отмечено, что при гидрогенизации происходит адсорбция молекулы водорода на поверхности металла, где она диссоциировала на атомы.

Спустя шесть лет, в 1918 году, Нобелевскую премию получил немецкий химик Фриц Хабер за разработанный им каталитический процесс получения аммиака из атмосферного азота и водорода (процесс Хабера-Боша), используемый в промышленности до сих пор.

В 1932 году американский химик Ирвинг Ленгмюр также был награжден Нобелевской премией за открытия и исследования в области химии поверхности. Ленгмюр установил, какие силы принимают участие в процессе адсорбции отдельных атомов и молекул, который является неотъемлемой стадией любых химических реакций на поверхности. Он вывел знаменитое уравнение изотермы адсорбции, которое известно, как уравнение Ленгмюра.

Долгое время после работ Ленгмюра существенных успехов в изучении химии поверхности не было. Это связано с тем, что любая поверхность никогда не бывает физически и химически чистой, а кроме того, сложно получить поверхность контролируемого состава и строения, т.е. морфологии. До 60-х годов XX века не было экспериментальных методов для прямого наблюдения за молекулярными процессами на поверхности. Лишь с появлением соответствующего оборудования и инструментов стало возможно исследовать молекулярные поверхностные явления.

Герхард Эртли создал методологию изучения поверхностных процессов. Он открыл тонкие молекулярные механизмы важнейших химических реакций. Прежде всего он досконально изучил каталитическую реакцию получения аммиака в результате взаимодействия атмосферного азота и

водорода. Он показал, что водород располагается на поверхности таких металлов как палладий, платина, никель, которые как раз используются в роли катализаторов. Он разработал подробную модель строения поверхности железо-азот и описал протекание процесса адсорбции азота на железной поверхности. Эти исследования оказались весьма полезны для фундаментальных представлений катализа и для развития химической индустрии, в основе которой лежит гетерогенный катализ.

Другой очень важный процесс, изученный Эртлом, - «дожигание» автомобильного топлива, т.е. окисление СО до углекислого газа в присутствии катализатора (платины). Используя микрофотографии, полученные на электронном микроскопе, он объяснил особенности протекания реакции во времени (нелинейную кинетику).

Результаты исследования Г.Эртли привели к развитию не только фундаментальной науки, но и технологий получения многих жизненно важных для человека соединений.

2.4. Нобелевские премии по физике и развитие химии

Уровень развития химии во многом определяется уровнем развития физики. Многим своим достижениям химия обязана физике. В этом плане представляют интерес и Нобелевские премии по физике. Ниже (табл.2.2) приведены выборочные сведения о некоторых Нобелевских лауреатах по физике, открытия которых наиболее тесно связаны с последующими химическими достижениями или используются химиками в настоящее время для развития химических наук.

Таблица 2.2.

Нобелевские лауреаты по физике (печатаются выборочно)

№ п/п	Год присуждения	Лауреаты	Достижения лауреата - за что присуждена премия
1	2	3	4
1	1901	В.К.Ренген, Германия	Открытие рентгеновых лучей
2	1902	Х.А.Лоренц, П.Зееман, Нидерланды	Исследования влияния магнетизма на процессы излучения (эффект Зеемана)
3	1903	А.А.Беккерель, П.Кюри, М.Склодовски-Кюри, Франция	Открытие спонтанной радиоактивности, исследование явления радиации

1	2	3	4
4	1904	Д. У. Стретт, Британия	Открытие аргона и плотностей наиболее важных газов.
5	1905	Ф. Э. А фон Ленард, Германия	Открытие фотоэлектрического эффекта
6	1906	Д. Д. Томсон, Британия	Исследования прохождения электричества через газы.
7	1907	А. А. Майкельсон, США	Разработка высокоточных оптических приборов и определение с их помощью скорости света
8	1908	Г. Липпман, Франция	Открытие цветной фотографии
9	1909	Г. Маркони, Италия, К. Ф. Браун, Германия	Открытие беспроводного телеграфа
10	1910	И. Д. Ван-дер-Ваальс, Нидерланды	Изучение состояния газов и жидкостей
11	1913	Х. Камерлинг-Оннес, Нидерланды	Изучение свойств материи при низких температурах, получение жидкого гелия
12	1914	М. фон Лауэ, Германия	Открытие дифракции рентгеновых лучей кристаллами
13	1917	Ч. Г. Баркла, Британия	Открытие характеристического рентгенового излучения элементов
14	1918	М. Планк, Германия	Открытие квантовой химии и энергии кванта
15	1919	Й. Штарк, Германия	Открытие эффекта Доплера и расщепления спектральных линий в электрическом поле (эффект Штарка)
16	1921	А. Эйнштейн, Германия/Швейцария	Открытие закона фотоэлектрического эффекта
17	1922	Н. Х. Д. Бор, Дания	Изучение строения атомов и испускаемого ими излучения
18	1923	Р. Э. Милликен, США	Изучение элементарного заряда электричества и фотоэлектрического эффекта
19	1926 (за 1925)	Д. Франк и Г. Л. Герц, Германия	Открытие законов столкновения электрона с атомом
20	1927	А. Х. Комптон, Ч. Т. Р. Вильсон, Британия	Открытие эффекта Комптона и создание метода для визуализации следов заряженных частиц (туманная камера)
21	1929	Л. В. де Бройль, Франция	Открытие волновой природы электронов.

1	2	3	4
22	1930	Ч.В.Раман, Индия	Исследования рассеяния света и открытие эффекта, названного его именем
23	1933 (за 1932)	В.К.Гейзенберг, Германия	Создание квантовой механики, что привело к открытию аллотропических форм водорода
24	1933	П.А.М.Дирак, Британия, Э.Шредингер, Австрия	Разработка новых видов атомной энергии (математическая атомная теория)
25	1935	Д.Чедвик, Англия	Открытие нейтрона
26	1936	В.Ф.Гесс, Австрия, К.Д.Андерсон, США	Открытие космического излучения; открытие позитрона
27	1937	К.Д.Дэвиссон, США, Д.П.Томсон, Англия	Открытие явления дифракции электронов кристаллами
28	1938	Э.Ферми, Италия/США	Доказательство существования новых радиоактивных элементов, открытие ядерных реакций
29	1939	Э.О.Лоуренс, США	Изобретение циклотрона, результаты по получению искусственных радиоактивных элементов
30	1944 (за 1943)	О.Штерн, Германия/США	Развитие метода молекулярных пучков и открытие магнитного момента протона
31	1944	И.А.Раби, США	Разработка метода резонанса для обнаружения магнитных свойств атомных ядер
32	1945	В.Паули, Австрия	Открытие принципа запрета, названного его именем
33	1947	Э.В.Эплтон, Британия	Исследования физики верхних слоев атмосферы, открытие слоя Эплтона
34	1949	Х.Юкава, Япония	Предсказание существования мезонов.
35	1951	Д.Д.Кокрофт, Англия; Э.Т.С.Уолтон, Ирландия	Пионерские работы по превращению атомных ядер под воздействием искусственно ускоренных атомных частиц
36	1952	Ф.Блох, Швейцария/ США, Э.М.Перселл, США	Разработка методов ядерно-магнитных измерений (метод ЯМР)
37	1954	М.Борн и В.Боте, Германия	Фундаментальны работы по квантовой механике, статистическая

1	2	3	4
			интерпретация волновой функции
38	1955	У.Ю.Лэмб и П.Куш, США	Открытие тонкой структуры спектра водорода, определение магнитного момента электрона
39	1956	У.Б.Шокли, Д.Бардин, У.Х.Браттейн, США	Исследование полупроводников и открытие транзисторного эффекта.
40	1958	П.А.Черенков, И.М.Франк и И.Е.Тамм, СССР	Открытие и объяснение эффекта Черенкова
41	1959	Э.Д.Сегре и О.Чемберлен, США	Открытие антипротона
42	1960	Д.А.Глазер, США Чемберлен	Изобретение пузырьковой камеры
43	1961	Р.Хофштедтер, США, Р.Мессбауэр, Германия	Пионерские исследования рассеяния электронов в атомных ядрах, исследования резонансного поглощения гамма-излучения и эффекта, названного именем Мессбауэра
44	1962	Л.Д.Ландау, СССР	Теории конденсированной материи, прежде всего жидкого гелия.
45	1963	Ю.П.Вигнер, М.Гепперт-Майер, США; Й.Х.Д.Йенсен, Германия	Открытие принципов фундаментальных симметрий; открытия, связанные с оболочечной структурой ядер
46	1964	Ч.Х.Таунс, США; Н.Г.Басов, А.М.Прохоров, СССР	Фундаментальные работы в области квантовой электроники, что привело к созданию осцилляторов и усилителей, основанных на принципах мазеров-лазеров
47	1966	А.Кастлер, Франция	Открытие оптических методов для изучения радиочастотных колебаний в атомах
48	1967	Х.А.Бете, США	Вклад в теорию ядерных реакций, особенно процессов образования энергии в звездах
49	1969	М.Гелл-Манн, США	Открытия, связанные с классификацией элементарных частиц и их взаимодействиями
50	1970	Х.Альвен, Швеция; Л.Э.Ф.Неель, Франция	Открытия в магнитогидродинамике и ее приложение в физике плазмы; открытия в области анти- и ферромагнетизма

1	2	3	4
			(магнитная память в компьютерах)
51	1971	Д.Габор, Британия	Изобретение и развитие голографии
52	1972	Д.Бардин, Л.Н.Купер и Д.Р.Шриффер, США	Совместно созданная теория сверхпроводимости (БКШ-теория)
53	1974	М.Райл, Э.Хьюиш, Британия	Пионерские исследования по радиоастрофизике: техника апертурных синтезов и открытие пульсаров
54	1975	О.Н.Бор, Б.Р.Моттelson, Дания; Л.Д.Рейнуотер, США	Развитие теории структуры атомного ядра
55	1976	Б.Рихтер и С.Тинг, США	Открытие тяжелой новой элементарной частицы – (пси-частицы)
56	1978	П.Л.Капица, СССР; Р.В.Уилсон, А.А.Пензиас, США	Открытия в области физики низких температур; открытие космического микроволнового фонового излучения
57	1979	С.Вайнберг, Ш.Л.Глэшоу, США и А.Салам, Пакистан	Развитие теории объединенного слабого и электромагнитного взаимодействий между элементарными частицами.
58	1981	Н.Бломберген и А.Л.Шавлов, США; К.М.Сигбан, Швеция	Развитие лазерной спектроскопии и электронной микроскопии высокого разрешения
59	1983	С.Чандрасекар, США; У.А.Фаулер, США	Теоретические исследования структуры и эволюции звезд; исследования ядерных реакций, важных для образования химических элементов во Вселенной.
60	1984	К.Руббиа, Италия; С.ван дер Меер, Нидерланды	Открытие частиц поля W и Z – переносчиков слабых взаимодействий.
61	1986	Э.Руска, Германия; Г.Бинниг, Германия, и Г.Рорер, Швейцария	Фундаментальные работы по электронной спектроскопии, создание электронного и сканирующего электронного микроскопов.
62	1988	Л.М.Ледерман, М.Шварц, Д.Стейнбергер, США	Развитие метода нейтринного излучения, демонстрацию дублетной структуры лептонов открытием мюон-нейтрино
63	1990	Д.А.Фридман и Г.Кендалл, США, Р.Э.Тейлор, Канада	Пионерские исследования глубокого неэластичного рассеяния электронов на протонах и связанных нейтронах
64	1993	Р.Халс, Д.Тейлор мл.,	Открытие двойных пульсаров, что

1	2	3	4
		США	обеспечило новые возможности изучения гравитации
65	1994	Б.БрокХауз, Канада и К.Шалл, США	Совершенствование нейтронной спектроскопии, техники нейтронной дифракции
66	1995	М.Перл, Ф.Рейнс, США	Вклад в физику лептонов, открытие тау-лептона, детектирование нейтрино
67	1996	Д.Ли, Д.Д.Ошеров и Р.Ричардсон, США	Открытие сверхтекучести гелия-3.
68	2000	Ж.И.Алферов, Россия; Г.Кремер, Д.С.Килби, США	Развитие полупроводниковых гетероструктур, используемых в высокоскоростной электронике и оптоэлектронике, участие в создании интегральных схем
69	2002	М.Косибя, Япония; Р.Дэвис мл., США; Р.Джаккони, США	Пионерское изучение астрофизики – детектирование космических нейтрино, открытие космических источников рентгенового излучения
70	2003	А.А.Абрикосов, Россия/США, В.Л.Гинзбург, Россия, А.Леггетт,США	Пионерские работы в теорию сверхпроводников и сверхтекучих жидкостей (суперфлюиды)
71	2005	Р. Глаубер и Д. Холл, США и Т. Хэнш, Германия	Развитие квантовой теории когерентности, развитие лазерного высокоточного спектроскопирования и техники прецизионного расчета светового сдвига в оптических стандартах частоты
72	2006	Д. Мазер и Д.Смут, США	Открытие анизотропии и чернотельной структуры энергетического спектра космического микроволнового фонового излучения

Следует отметить, что Нобелевских лауреатов по физике среди граждан России больше, чем по химии. Это – П.А.Черенков, И.Е.Тамм, И.М.Франк (Нобелевская премия 1958 г.), Л.Д.Ландау (премия 1962), Н.Г.Басов, А.М.Прохоров (премия 1964), П.Л.Капица (премия 1978), Ж.И.Алферов (премия 2000 г.) А.А.Абрикосов, В.Л.Гинзбург (премия 2003 г.)

Есть еще лауреаты, которые имеют русские корни. Это Габор Д. (премия 1971 г.), Глазер Д.А. (премия 1960 г.), Глешоу Ш. (премия 1979 г.).

2. 5. Нобелевские премии по физиологии и медицине, связанные с достижениями химических наук

Если развитие химии во многом обязано достижениям в физике, то для многих биологических, медицинских и фармацевтических наук химия стала инструментом, успехи в которой определяют уровень их развития. В связи с этим представляют интерес Нобелевские премии по физиологии и медицине. В табл.2.3. приведены данные о некоторых лауреатах, работы которых в той или иной степени обусловлены химическими методами и приемами исследования. Данные приведены выборочно.

Приведенные данные показывают, что без соответствующего развития химической науки, многие достижения в области физиологии и медицины были бы невозможны. В то же время все основные фундаментальные положения современной физиологии и медицины нашли отражение и признание научного мира в виде Нобелевских премий.

Таблица 2.3.

Нобелевские премии по физиологии и медицине
(печатается выборочно)

№ п/п	Год присуждения	Лауреат, гражданство	Достижения лауреата – за что присудили премию
1	2	3	4
1	1904	И.П.Павлов, Россия	Работы по физиологии пищеварения.
2	1908	И.И.Мечников, Россия/Франция, и П.Эрлих, Германия	Работы по изучению иммунитета.
3	1910	А.Коссель, Германия	Изучение химии клеток, благодаря исследованиям протеинов, включая нуклеины
4	1922	О.Мейергоф, Германия	Открытие соотношения между потреблением кислорода и метаболизмом молочной кислоты в мышцах
5	1923	Ф.Г.Бантинг, Д.Д.Маклеод, Канада	Получение и внедрение в практику инсулина
6	1924	В.Эйнтховен, Нидерланды	Открытие механизма электрокардиограммирования.
7	1929	Х.Эйкман, Нидерланды, Ф.Г.Хопкинс,	Открытие антигневрического витамина (витамина В ₁); открытие «витаминов роста»

1	2	3	4
		Британия	
8	1930	К. Ландштейнер, США	Открытие групп крови
9	1931	О.Г. Варбург, Германия	Открытие природы и характера действия дыхательного фермента
10	1933	Т.Х. Морган, США	Открытие функций хромосом как носителей наследственности
11	1936	Г.Х. Дейл, Британия, и О. Леви, Германия	Открытие химической природы передачи нервных импульсов
12	1937	А. Сент-Дьерди, США	Открытие биологических процессов горения (пищи), прежде всего с участием витамина С и каталитической роли фумаровой кислоты
13	1943	Х.К.П. Дам, Дания и Э.А. Дойзи, США	Открытие витамина К; открытие химической природы витамина К
14	1945	А. Флеминг, Э.Б. Чейн и Х.У. Флори, Британия	Открытие пенициллина и его терапевтического эффекта при лечении различных инфекционных заболеваний
15	1947	К.Ф. Кори и Г.Т. Кори, США; Б.А. Усай, Аргентина	Открытие процессов каталитического превращения гликогена; открытие участия гормона в метаболизме сахара
14	1948	П. Мюллер, Швейцария	Открытие высокой эффективности ДДТ, как контактного яда против членистоногих
15	1952	З. Ваксман, США	Открытие стрептомицина – первого антибиотика, эффективно действующего против туберкулеза
16	1953	Х.А. Кребс, Англия и Ф.А. Липман, США	Открытие цикла лимонной кислоты; открытие кофермента А и его роли в обмене веществ
17	1955	А.Х.Т. Теорелль, Швеция	Открытие природы и механизма окислительных ферментов
18	1959	С. Очоа и А. Корнберг, США	Открытие механизма биологического синтеза рибонуклеиновой и дезоксирибонуклеиновой кислот
19	1962	Ф. Крик, Германия;	Открытие молекулярной структуры

1	2	3	4
		Д. Уотсон, США и М. Уилкинс, Британия	нуклеиновых кислот и ее значение для передачи информации в живой материи
20	1963	Д.К.Эклс, Австралия; А.Л.Ходжкин и Э.Ф.Хаксли, Британия	Открытие ионных механизмов возбуждения и торможения в периферических и центральных частях мембран нервных клеток
21	1964	К.Э.Блох, США и Ф.Линен, Германия	Открытие механизма и регулирования метаболизма холестерина и жирных кислот.
22	1965	Ф.Жакоб, А.М.Львов и Ж.Л.Моно, Франция	Открытие генетического контроля синтеза ферментов и вирусов.
23	1968	Р.У.Холли, Х.Г.Корана и М.У.Ниренберг, США	Расшифровка генетического кода и его роли в синтезе белков
24	1971	Э.У.Сазерленд, США	Открытие механизма действия гормонов.
25	1972	Д.М.Эдельман, США и Р.Р.Портер, Британия	Открытия, касающиеся химической структуры антител
26	1975	Д.Балтимор, Р.Дульбекко, Х.М. Темин, США	Открытие, связанное с взаимодействием опухолевых вирусов и генетическим материалом клеток.
27	1977	Р.Гиймен, Франция и Э.В.Шалли, США; Р.С.Ялоу, США	Открытия, связанные с образованием пептидного гормона мозга; усовершенствование радиоиммунологических методов определения пептидных гормонов.
28	1978	Д.Натанс, В.Арберт, Х.О.Смит, США.	Открытие ферментов рестрикции и методов их использования для изысканий в молекулярной генетике.
29	1979	А.М.Кормак, США и Г.Н.Хаунсфилд, Британия	Разработка компьютерной томографии.
30	1982	С.Бергстрем и Б.Самуэльсон, Швеция; Д.Р.Вейн,	Работы по изучению простагландинов и родственных им биологически активных веществ

1	2	3	4
		Британия	
31	1985	М.С.Браун, Д.Л.Голдстайн, США	Раскрытие механизма регуляции холестерина обмена в организме
32	1986	С.Коэн, Р.Леви-Монтальчини, США	Открытия, имеющие значение для раскрытия механизмов регуляции роста клеток и органов
33	1988	Д.У.Блэк, Великобритания; Г.Б. Элайон и Д.Х.Хитчингс, США	Освоение и применение новых терапевтических (противоопухолевых и противовирусных) препаратов
34	1991	Э.Неер, Б.Закман, Германия	Открытия, относящиеся к функции каналов единичных ионов в клетках
35	1992	Э.Г.Фишер, Э.Д.Кребс, США	Открытие роли обратимого фосфорилирования белков как биологически регулирующего клеточного метаболизма
36	1994	А.Гилман, М.Родбелл, США	Открытие G-белков (белки-посредники) и их роли в передаче сигналов в клетках
37	1998	Р.Ферчготт, Л.Игнарро, Ф.Мурад, США	Открытие роли оксида азота (NO) как сигнальной молекулы в сердечно-сосудистой системе
38	2001	Л.Хартуелл, США и Т.Хант, П.Нерс, Британия	Открытие генетических и молекулярных механизмов регуляции клеточного цикла
39	2003	П.Лотербур, США и П.Мэнсфилд, Британия	Открытия, связанные с «изображением» магнитного резонанса
40	2005	Б. Маршалл и Р. Уоррен, Австралия	Открытие влияния бактерии <i>Helicobacter pylori</i> на возникновение гастрита и язвы желудка и двенадцатиперстной кишки
40	2006	Э.Файр и К.Мелло, США	Открытие механизма РНК-интерференции (подавления экспрессии генов двухцепочечной РНК

Среди лауреатов по физиологии и медицине двое русских – Иван Петрович Павлов (премия 1904 г.) и Илья Ильич Мечников (премия 1908 г.).

Несколько лауреатов имеют русские корни. Это - Ваксман З. (премия 1952 г.), Вейн Д. (премия 1982 г.), Коэн С. (премия 1986 г.), Львов А.М. (премия 1965 г.), Натанс Д. (премия 1978 г.), Чейн Э.Б. (премия 1945 г.).

2.6. Проблемы дальнейшего развития Нобелевского движения

XX век закончился. Следует отметить, что начиная с середины XX века, было много прогнозов о том, какие глобальные проблемы естествознания получат конкретное решение до конца века. Однако в химии и физике революционных событий не произошло. И хотя число публикаций по химии и физике растет, число открытий по сравнению с началом века уменьшается. Анализ Нобелевских премий по химии показывает, что Нобелевские премии в конце XX века стали менее значимы, а средства и трудности, связанные с получением научных результатов все время увеличиваются. Вероятность новых больших открытий становится все меньше и меньше.

Нобелевские премии с самого начала века присуждались за наивысшие достижения в химии. Нобелевские премии 1901-1913 г.г. определяли новые направления развитие химической науки. Это были новые синтезы, новые вещества и новые теории. Характерно, что Нобелевскую премию получал, чаще всего, один человек, а не авторский коллектив.

Число крупных достижений, удостоенных Нобелевских премий, в середине века по-прежнему достаточно велико. Не все премии равнозначны, но число значимых работ достаточно велико. К числу таких бесспорных достижений относятся работы, отмеченные в 1918, 1922, 1932, 1953-1954, 1956, 1958-1959, 1963, 1965-1966, 1968, 1974, 1977. Именно эти достижения лежат в основе современной химии, именно этими результатами мы пользуемся до сих пор.

Работы, отмеченные Нобелевскими премиями после 1981 года достаточно хороши. Причем каждый химик знает достаточно хорошо работы лишь немногих ученых из этого списка, наиболее близкие ему по специальности. Но можно найти и другие исследования такого же уровня, не получившие премий.

Больше половины Нобелевских премий второй половины XX века вручены уже одновременно двум или трем ученым. Это показывает, что научные достижения получают в результате исследований нескольких ученых, часто идущих параллельными или почти параллельными путями к достижению цели, а достижения одного дополняются результатами другого. Именно в результате таких комплексных исследований чаще всего и

получается цельная картина явления. Кроме того, из 17 Нобелевских премий 1981-1997 гг. семь связано с биохимией и молекулярной биологией. Это могли быть премии в другой номинации, т.е. за достижения по физиологии и медицине. Это говорит, с одной стороны, о том, что современные науки все в большей степени приобретают междисциплинарный характер, а с другой – о том, что собственные, чисто химические достижения, возможно, не так уж и значимы и предпочтения отдаются достижениям в смежных науках. Такая тенденция проявилась еще раньше: премия по химии 1929 года была дана А.Хардену и Х.фон Эйлер-Хельпину за исследование ферментации сахара и ферментов, участвующих в этом процессе, а в 1931 г.- премия по физиологии и медицине О.Г.Варбургу за открытие природы и характера действия дыхательного фермента.

Весьма показательна и история одной из последних Нобелевских премий. Это премия 2006 года. Ее лауреат – Роберт Корнберг создал молекулярный портрет работы РНК-полимеразы, взаимодействующей с ДНК. Он создал реальную картину процесса транскрипции (транскрипция – процесс биосинтеза молекул РНК на ДНК-матрице). Р.Корнберг получил Нобелевскую премию за фундаментальные исследования, которые привели к лучшему пониманию механизмов работы этого фермента на молекулярном уровне. В то же время Нобелевскую премию 2006 года по физиологии и медицине Эндрю Файр и Крейг Мело получили за открытие механизма РНК-интерференции (подавления экспрессии генов двухцепочечной РНК). В этом процессе ключевую роль играет тот же фермент – ДНК-зависимая РНК-полимераза. Как видим, эти два исследования очень тесно связаны друг с другом. Следует отметить, что отец Роберта Корнберга, Артур Корнберг, совместно с Северо Очоа, тоже был лауреатом Нобелевской премии 1959 года как раз в области физиологии и медицины за открытие механизмов биологического синтеза кислот: рибонуклеиновой и дезоксирибонуклеиновой.

Дальнейший анализ данных о Нобелевских премиях за указанный период позволяет сделать еще несколько выводов. В частности, четыре премии даны за развитие механизмов химических реакций, три – за развитие методов исследования. Это неплохие работы, но не великие открытия. Нобелевская премия 1995 года присуждена трем ученым за работы по атмосферной химии (в частности, изучение образования и разложения озона). Но атмосферной химией занимается много ученых в разных странах, и выделение трех из них, возможно, не совсем справедливо. За последние 20 лет только несколько работ присуждены, действительно за выдающиеся достижения. Это – Нобелевская премия 1987 года – синтез краун-эфиров, 1993 – открытие

полимеразно-цепной реакции, нашедшей, кстати, уже реальное практическое применение в медицине, 1996 – открытие фуллеренов, 1999 – открытие фемтосекундной спектроскопии. И даже в такой малой выборке не все безусловно.

2.7. Новые научные премии

Беспрецедентный пример Альфреда Нобеля, тот высокий престиж, который имеет премия его имени в научном мире, нашли свое продолжение в настоящее время. Норвежская академия наук, Министерство образования и науки Норвегии и фонд Фреда Кавли учредили три новые премии – за выдающиеся достижения в области астрофизики, нанотехнологии и нейронауки. Премии фонда Ф.Кавли размером 1 млн. долларов в каждой номинации будут присуждаться раз в два года.

Основатель новой премии - Фред Кавли (США), считает, что в XXI веке развитие астрофизики, нанотехнологии и нейронауки приведет к существенному прогрессу и изменению качества жизни человека. «Одна из них, - говорит он, - занимается самым большим, другая – самым маленьким, а третья – самым сложным». Пришла пора ответить на вопросы о том, какова природа космоса, каково прошлое и будущее Вселенной? Как возникают тяжелые нейродегенеративные заболевания? Могут ли открытия в области наномира, нанотехнологий, основанных на «молекулярных кирпичиках» принести нам возможность создания синтетической жизни?

Предприниматель и бизнесмен Ф.Кавли, основатель фонда, родившийся в Норвегии, основал свое первое предприятие еще во время Второй мировой войны, затем он переехал в Канаду, а позднее в США. Здесь он открыл новую компанию, которая является в настоящее время крупнейшим поставщиком сенсоров для авиационной и автомобильной промышленности и обладателем множества технологических патентов.

Отбор лауреатов возложен на специально созданные комитеты. На деньги созданного в 2000 году фонда Ф.Кавли были уже созданы исследовательские институты в пятнадцати ведущих университетах мира. Первые лауреаты будут объявлены в июне 2008 года, награждения пройдут в Осло.

2.8. Химическая история о Нобелевских медалях

Известна история о том, как знания по химии смогли помочь одному из Нобелевских лауреатов - Нильсу Бору (Нобелевская премия 1922 г. по физике) спасти свою награду от конфискации в годы Второй мировой войны.

Перед оккупацией Дании гитлеровскими войсками, Нильс Бор растворил в царской водке золотые Нобелевские медали – свою собственную, Джеймса Франка (лауреат Нобелевской премии за 1925 год) и Макса Лауэ (лауреат Нобелевской премии 1914 года). Сам Нильс Бор бежал в Англию. Раствор простоял в большой бутылки на полке в лаборатории Бора до освобождения Дании. В 1945 году Бор выделил из раствора золото, а Нобелевский комитет отчеканил медали для лауреатов заново.

* * *

Престиж фундаментальной науки падает в глазах молодежи. Связано это с невысокой зарплатой научных работников, трудностью достижения успеха в настоящее время: на получение эффективного результата теперь приходится затрачивать значительно больше усилий и времени чем даже в начале и середине XX века. И в то же время – познание мира это увлекательный процесс, а освоение фундаментальной науки повышает общий интеллектуальный уровень человека, нации и человечества в целом.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Сайфуллин Р.С., Водопьянова С.В., Сайфуллин А.Р. Достижения естественных наук и эра нобелевских лауреатов. – Казань: Изд-во «Фэн» АН РТ. – 2005. – 364 с.
2. Крылов О.В. Конец химии? Химия и жизнь.- 2002.- №8. – С.8-11.
3. Зими́на Т. Молекулярно-поверхностный детектив: слежка за молекулой азота.- Наука и жизнь.- 2007.- №11.- С.19-20.
4. Российский химический журнал. –2007.- Т.LI, №2. – 140 с.
5. ГОСТ 12.1.005-88 «Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны». М., 1988, 25 с.
6. МВИ массовой концентрации зарина в атмосферном воздухе населенных мест ферментативным методом. МВИ № 031-01-143-05. М.: ГосНИИОХТ, 2005, 25 с.
7. МВИ массовой концентрации зомана в атмосферном воздухе населенных мест ферментативным методом. МВИ № 031-01-144-05. М.: ГосНИИОХТ, 2005, 24 с.
8. МВИ массовой концентрации вещества типа Vx в атмосферном воздухе населенных мест ферментативным методом. МВИ № 031-01-142-05. М.: ГосНИИОХТ, 2005, 23 с.
9. Клюев Н.А. Эколого-аналитический контроль стойких органических соединений в окружающей среде. – М.: Джеймс, 2000.- 48 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Раздел 1. ПРОБЛЕМЫ ХИМИЧЕСКОГО РАЗОРУЖЕНИЯ В РОССИИ	3
1.1. Конвенция о запрещении химического оружия (историческая справка)	3
1.2. Химические процессы при детоксикации некоторых отравляющих веществ	5
1.3. Биотехнологии уничтожения фосфорорганических отравляющих веществ	11
1.3.1. Активные формы органофосфатгидролазы	11
1.3.2. Применение органофосфатгидролазы для детоксикации фосфорорганических веществ	12
1.3.3. Использование ферментных препаратов для получения средств индивидуальной защиты	13
1.4. Аналитическое сопровождение обеспечения экологического мониторинга при уничтожении отравляющих веществ в рамках Конвенции о запрещении химического оружия	15
1.4.1. Методы анализа, используемые для обнаружения отравляющих веществ	16
1.4.2. Биохимические методы анализа	18
1.4.2.1. Использование реакции холинэстеразного гидролиза для определения ингибиторов ферментов	19
1.4.2.2. Биосенсоры для определения ингибиторов ферментов	20
1.4.3. Биоиндикация и биотестирование на территории объектов по уничтожению химического оружия и защитной зоны	26
Раздел 2. НОБЕЛЕВСКИЕ ПРЕМИИ И УРОВЕНЬ РАЗВИТИЯ СОВРЕМЕННОЙ ХИМИЧЕСКОЙ НАУКИ	30
ВВЕДЕНИЕ	30
2.1. Завещание Альфреда Нобеля	30
2.2. Нобелевские премии в области химии	34
2.3. История Нобелевской премии 2007 года по химии путь	42
2.4. Нобелевские премии по физике и развитие химии	44
2.5. Нобелевские премии по физиологии и медицине, связанные с достижениями химических наук	50
2.6. Проблемы дальнейшего развития Нобелевского движения	54
2.7. Новые научные премии	56
2.8. Химическая история о Нобелевских медалях	56
РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА	57
ОГЛАВЛЕНИЕ	58

