



© И.С.БАДЮГИН, 2009
УДК 615.916:546.18

Зажигательные и токсические свойства фосфора. Уроки Львовской аварии

БАДЮГИН И.С., полковник медицинской службы в отставке

Казанская государственная медицинская академия

Badyugin I.S. – Incendiary and toxic characteristics of phosphorus. Lessons of Lvov emergency. The article presents the analyze of cause of the accident of freight train by the 16th of July 2007 on Lvov railway, when 15 cisterns with yellow phosphorus have went off the rails. At the moment of the accident there was broken gasproofing of 6 cisterns, from which liquid phosphorus has started to supervene. In firefighting have taken part 450 firemen, 3 firetrains, 80 units of other techniques. The fire was put out for 5 hours. 58 military servicemen and 6 journalists have got hurt. Besides fire hazard, it was formed a nidus of infection for 80–90 km². 2484 persons were exposed to phosphorus fume. 184 from them were sent to hospital, 800 were evacuated, 1500 children were sent to sanatoriums. In the article were observed clinical forms of phosphorus affect, organizational aspects of delivery of health care in conditions of mass destruction in fire hazard of phosphorus.

Key words: railway accident, clinical forms of phosphorus affect, organizational aspects of delivery of health care in conditions of mass destruction in fire hazard of phosphorus.

В обзорах литературы об опасностях химических производств не описаны аварии с возгоранием фосфора. Напротив, все авторы обращают внимание на исчезновение острых отравлений в связи с запретом на использование фосфора в производстве спичек и маркировке циферблатов измерительных приборов [2, 7, 13].

Однако потребности в получении фосфора сохранились. Сохранились и условия для возникновения на производстве химических интоксикаций, изучаемых в профпатологии [1, 11, 19].

Наступившее в последние годы резкое потепление климата заставило по-новому взглянуть на экстремальные свойства фосфора. 16 июля 2007 г. в 16 ч 55 мин на 12-м км перегона Ожидов – Красное Львовской железной дороги произошла крупная авария товарного поезда. Эшелон в составе 58 вагонов следовал из Казахстана в Польшу транзитом через Россию и Украину. 15 цистерн товарного эшелона содержали желтый фосфор. С рель-

сов сошли только цистерны с фосфором. В момент аварии была нарушена герметизация шести цистерн, из которых стал выливаться горящий жидкий фосфор.

В день аварии температура воздуха в тени достигала 40 °С. Температура рельсовых путей на солнце была равна 50 °С, что выше допустимой нормы на семь градусов. Внутри цистерн температура была выше уровня самовоспламенения фосфора (34 °С) и превращения его в жидкое состояние (44,1 °С).

Экс-министр транспорта Украины В.Бондарь 20 июля заявил: «Халатно проигнорированы инструкции по температурному режиму перевозки опасных грузов. Желтый фосфор в летний период можно перевозить только в ночное время»¹. Кроме того, организаторы транспортировки понадеялись на защитное действие одной герметизации и не оборудовали в цистернах систему охлаждения.

¹Украинские Интернет-сайты, 20 июля 2007 г.



Горящий фосфор, вылившийся из б цистерн, создал большую площадь возгорания, возник высокий фронт огня, который закрывал весь горизонт. В тушении огня участвовали 450 пожарных. В их распоряжении находились 3 пожарных поезда, 80 единиц другой техники. Действиями группы ликвидаторов руководил вице-премьер Украины генерал армии А.Кузьмук. Огонь был ликвидирован в течение 5 ч.

Министр по делам чрезвычайных ситуаций Н.Шуфрич признал позднее: «Наши ликвидаторы не знали, что они гасят химическое вещество»². По этой причине пожарные у фронта огня работали без индивидуальных средств противохимической защиты (противогазы БКФ, респираторы «Астра-2» и др.). Как сообщил 21 июля на пресс-конференции во Львове начальник Военно-медицинского клинического центра полковник медицинской службы С.Петрук, 17-го июля были госпитализированы 58 военнослужащих-ликвидаторов и 6 журналистов, находившихся с ними рядом. На 21-е июля выписаны 8 человек, 7 готовились к выписке, остальные оставались в реанимационном отделении³.

Помимо очага возгорания сформировался очаг заражения аэрозольными продуктами окисления фосфора. Он охватил территорию площадью 80–90 км². В зону поражения попали 14 населенных пунктов, в которых проживает около 11 000 человек. Воздействию фосфорного дыма подверглись 2484 человека. Из них были госпитализированы 184, эвакуированы 800 человек, 1500 детей были направлены в украинские здравницы. 178 госпитализированных жителей сел, среди которых было 52 ребенка, получили легкую степень интоксикации оксидами фосфора. Шести пострадавшим был поставлен диагноз: отравление средней тяжести.

В очаге распространения токсичного аэрозоля работала группа сотрудников НИИ проблем военной медицины МО Украины во главе с начальником института, профессором полковником медицинской службы В.Варусом⁴. совме-

стно с Министерством охраны окружающей среды группа провела медицинскую разведку в очаге поражения оксидами фосфора, определила границы района с превышением содержания компонентов фосфорного дыма. Например, в населенных пунктах Ангеливка и Лесное на следующие сутки после ликвидации пожара концентрация фосфорного ангидрида в воздухе была 3,5 мг/м³ при уровне ПДК 1 мг/м³. Следует отметить, что содержание продуктов горения фосфора после ликвидации очага возгорания резко снижается в течение 2 ч.

Группой сотрудников НИИ проблем военной медицины был составлен прогноз ближайших медико-санитарных последствий аварии. Перед НИИ поставлена задача определения долговременного прогноза путем изучения всех историй болезни пострадавших от аварии.

Через 2 нед, отремонтировав поврежденные цистерны, Украина вернула в Казахстан несгоревшую часть фосфорного груза.

В военном деле в качестве зажигательного оружия и воспламеняющих устройств в боеприпасах приняты на вооружение белый фосфор и пластифицированный белый фосфор [14]. Они могут применяться и как дымообразующие вещества. Зажигательное оружие многократно использовалось в локальных войнах, и его применение против гражданского населения было запрещено Протоколом Женевской конференции ООН (1980).

При температуре 1600 °С фосфор представляет собой пар, состоящий из молекул с двойным атомом (P=P). При снижении высоких температур двухатомная молекула фосфора P₂ превращается в четырехатомную P₄. Являясь химическим элементом пятой группы таблицы Менделеева, фосфор может быть пентавалентным (при избытке окислителя) и трехвалентным (при его недостатке).

Фосфор обладает способностью к перестройке своих межатомных связей, благодаря чему образуются аллотропные модификации в форме белого (желтого), красного (фиолетового) и черного фосфора. Существование названных форм объясняется особенностями строения

²Цит. по выступлению корреспондента «Газеты 24» Р.Корж в Киевском бюро Радио «Свобода» 25 июля 2007 г.

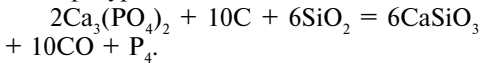
³Украинские Интернет-сайты, 21 июля 2007 г.

⁴Там же.

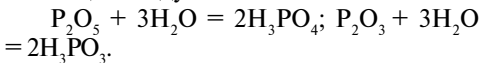


кристаллической решетки фосфора [11, 15]. У белого фосфора межатомные связи изогнуты, что является причиной его высокой химической активности. При длительном нагревании белого фосфора в режиме высоких температур изогнутые межатомные связи частично или полностью выпрямляются. В результате образуются устойчивые модификации красного и черного фосфора.

В промышленности свободный белый фосфор получают прокаливанием фосфата кальция с углем и песком при температуре 1500 °С:



При сжигании и обильном доступе воздуха белый фосфор превращается в оксиды, которые обладают способностью поглощать воду:



Хотя фосфорные кислоты являются твердыми веществами, они хорошо растворяются в воде и останавливают процесс горения фосфора.

Белый фосфор — это кристаллическое бесцветное вещество при температуре 15 °С и ниже, мягкое воскообразное вещество с плотностью 1,8 г/см³ — при температуре 15–44,1 °С, жидкость — при температуре 44,1–280,5 °С. Пары фосфора в 4,3 раза тяжелее воздуха. Фосфор хорошо растворяется в жирах, органических растворителях и жидкостях биологической среды. Максимальная концентрация в воде при 15 °С — 0,3 мг/100 мл. При хранении на свету белый фосфор желтеет, не меняя других свойств. Самовоспламеняется на воздухе при 34 °С. Пламя достигает температуры 1300 °С, выделяя едкий белый дым. Из-за опасности самовоспламенения белый фосфор необходимо хранить под водой в герметичных стеклянных емкостях темного цвета без доступа воздуха и температуре ниже 30 °С. Заводские и транспортные хранилища фосфора должны быть обустроены системами герметизации и охлаждения [16].

Белый фосфор входит в класс чрезвычайно токсичных химических веществ. При его поступлении в обожженные ткани или при заглатывании фосфорной

пыли летальные дозы колеблются в пределах 1,4–2,1 мг/кг. Ингаляция паров в концентрации 0,01 мг/л (10 мг/м³) вызывает смертельный исход. ПДК в воздухе рабочей зоны равна 0,03 мг/м³ [4, 19]. При горении белого фосфора в условиях свободного доступа воздуха его пары, оксиды и кислоты образуют едкий белый дым, способный вызвать токсический отек легких. ПДК фосфорных оксидов и кислот в воздухе рабочей зоны равны 1 мг/м³. При горении белого фосфора в условиях недостатка кислорода образуется фосфористый водород, или фосфин (H₃P). Его ингаляция вызывает тяжелое поражение головного мозга и расстройства обмена веществ. ПДК фосфина в воздухе рабочей зоны составляет 1 мг/м³. В литературе имеются указания на возможность отравления фосфином на подводных лодках и торпедных катерах.

Индикация фосфора проводится после его окисления по образующимся оксидам. Для определения границ распространения в воздухе оксидов фосфора используют метод газовой хроматографии. В практике судебно-медицинской экспертизы количественное определение фосфора в различных пробах проводится путем перевода оксидов в пирофосфат магния и определения последнего хроматографическими методами.

Исследователи обращают внимание на предельные сроки открытия фосфора. При температуре лабораторных помещений, равной 20 °С, эти сроки не превышают 2 ч [4]. Поэтому можно считать, что стойкость фосфора и его оксидов на местности при температуре 20 °С также не превышает 2 ч.

Во время Львовской аварии были отмечены эпизоды повторных возгораний фосфора после его тушения. Это было вызвано быстрым высыханием воды и пожарной пены в условиях жаркой погоды.

Красный (фиолетовый) фосфор (плотность 2,3 г/см³) имеет непостоянную температуру плавления в пределах 500–600 °С, что зависит от доли белого фосфора, находящегося в его составе. На воздухе воспламеняется при 240 °С. В органических жидкостях растворяется



незначительно. В составе красного фосфора содержится 0,1–1,0% белого фосфора, чем объясняется и его умеренная токсичность. Красный фосфор получил широкое применение в промышленности. Черный фосфор – наиболее устойчивая аллотропная модификация, имеющая вид кристаллического вещества. Он не ядовит, самопроизвольно не воспламеняется. Применяется в научных исследованиях.

Клинические формы поражения фосфором имеют сходство с поражающим действием других видов зажигательных веществ. В очаге возгорания фосфора могут возникнуть:

- фосфорные ожоги кожного покрова, которые могут привести к ожоговой болезни;
- поражения дыхательных путей, вызванные фосфорным дымом;
- энтеральные отравления фосфорной пылью;
- сочетанные поражения фосфором при проникновении в организм различными путями;
- комбинированное поражение от зажигательного и токсико-резорбтивно-го действия фосфора;
- микстовое поражение при проникновении фосфора в раневые ткани.

Фосфорные ожоги кожного покрова – главная клиническая форма поражений, возникающих вблизи места аварии. Они отличаются упорным течением с последующим образованием глубоких рубцов. Через раневые поверхности основная масса фосфора медленно проникает в организм.

Клинику микстового поражения фосфором огнестрельных ран впервые описал в 1944 г. в своей работе «Боевое поражение фосфором» С.Н.Голиков, который был во время войны начальником токсико-терапевтической группы: «При переходе границы с Восточной Пруссией против наших частей были применены фосфорные разрывные пули. Пораженные были сосредоточены в одном из медсанбатов, куда немедленно прибыла наша токсикологическая группа. Мы увидели дымящиеся и явно пахнущие чесноком глубокие рваные раны, которые светились в темноте. Здесь очень хорошо

себя проявила имевшаяся в наших укладках антифосфорная (купоросная) паста, которую мы закладывали в раны»⁵.

Существует упорное мнение о том, что фосфорные ожоги относятся к ожогам химического типа. Можно предположить, что при температуре воздуха меньше, чем температура самовозгорания фосфора, он будет действовать на человека как химическое вещество, оказывая лишь некробиотическое действие на ткани. Но температура тела всегда выше 34 °С. Поэтому, попадая на кожу, фосфор воспламеняется, пламя же достигает температуры 1300 °С. Фосфорные ожоги – суть термические ожоги кожного покрова, которые возникают в течение 2–3 мин при интенсивности теплового излучения 2–5 кал/см² и выше.

Химическое местное и токсико-резорбтивное действия фосфора вызывают дистрофические изменения и реализуются в течение первых часов и суток по мере проникновения несгоревшего фосфора в глубину тканей. Поражение фосфором вправе называть комбинированным воздействием зажигательных и токсико-резорбтивных свойств.

После воздействия фосфора на кожный покров с площадью по отношению к поверхности тела 6–8% и более в первые 1–2 ч возникает *ожоговый шок*, специфическая картина которого определена его способностью вызывать жировую дистрофию паренхиматозных органов, включая сердечную мышцу. Поэтому эректильная фаза шока менее выражена, чем от воздействия одного термического фактора. Происходит умеренное возбуждение ожогового раненого, у него отмечают небольшой подъем артериального давления, учащение пульса. Картину торпидной фазы характеризуют угнетение психики, снижение АД, замедление пульса. Могут быть галлюцинации. Появляются диссеминированные точечные кровоизлияния, происходит ступение крови и гемолиз эритроцитов, снижается объем выделяемой мочи. В ней находят свежие эритроциты, продукты гемолиза, белок, цилиндры, появляются мелкие капли жира [1, 4].

⁵Цит. по А.Т.Селивановой, 1999 [17].



Летальность при ожоговом токсическом шоке достигает 64,5% [12], тогда как при термических поражениях, не осложненных интоксикацией, она не превышает 35,4% [18].

Ингаляционные поражения при вдыхании фосфорного дыма сочетаются, как правило, с ожогами лица. На термическое поражение дыхательных путей указывает обструктивный тип нарушения функций дыхания, лихорадка, воспалительные изменения формулы крови [3, 10].

Комбинированное воздействие термического и токсического факторов является особенностью поражения дыхательных путей фосфорным дымом. Ожоги лица и верхних дыхательных путей вызывают сверхсильное возбуждение тройничного нерва. Воздействие фосфорных оксидов на нижние отделы дыхательных путей становится причиной ноцицептивных раздражений рецепторов вагуса. По механизму кольцевых взаимосвязей возникает патологическая экзальтация симпатического центра мозгового ствола и симпатических нервов легких, которая вызывает избыточную концентрацию катехоламинов, серотонина, гистамина и других медиаторов болевых и воспалительных процессов. В их присутствии повышается активность гиалуронидазы, происходит деполимеризация гиалуроновой кислоты, увеличивается проницаемость сосудов легких, куда устремляется межклеточная жидкость, плазма крови, освободившаяся в результате снижения диуреза. Этим завершается формирование токсического отека легких при поражении фосфорным дымом.

Жировая дистрофия при интоксикации фосфором вызывает отслоение сурфактанта в альвеолах и клеточного эпителия в бронхах, что приводит к их закупорке и возникновению инфарктных очагов поражения легких.

Энтеральные отравления белым фосфором определяются по жалобам на резкие боли в животе, возникновению рвоты, иногда с кровью. Рвотные массы обладают специфическим запахом чеснока и фосфоресцируют в темноте. Их необходимо собрать в отдельную, плотно укупоренную посуду и в течение первого часа направить на лабораторное

исследование. Интоксикация фосфором сопровождается поносами, вздутием живота. При тяжелых отравлениях клиника начинается с жалоб на боли в области сердца. Могут быть судороги и галлюцинации. Геморрагический синдром проявляет себя кишечным кровотечением. Рано появляющаяся желтизна кожного покрова указывает на тяжесть поражения печени и выраженный характер гемолиза эритроцитов. В крови и моче определяются капельки жира.

Фосфор вызывает тяжелую гипоксию и жировую дистрофию, от которых страдают более всего печень, головной мозг, щитовидная железа и надпочечники. Важное значение для прогноза и лечения имеет почасовое определение уровня снижения диуреза, поскольку фосфор вызывает токсическую нефропатию.

Оказание первой помощи в очаге возгорания фосфора и *квалифицированной медицинской помощи* на догоспитальном этапе представляет определенные трудности. Первая помощь в очаге возгорания фосфора организуется так же, как при ожогах, полученных от различных видов зажигательного оружия [9].

Авария на Львовской железной дороге является важным прецедентом, изучение которого необходимо для прогнозирования, ликвидации подобных ситуаций в будущем и уточнения требований регламентирующих документов [16, 19]. Было бы полезно обсудить и конкретизировать порядок взаимодействия службы медицины катастроф и военно-медицинской службы при массовом поражении населения в очаге возгорания фосфора. Служба медицины катастроф МЧС РФ и медицинская служба ВС РФ не располагают в настоящее время штатным формированием, которое было бы способно на догоспитальном этапе осуществить сложную специальную обработку пораженных фосфором, оказать квалифицированную медицинскую помощь ожоговым раненым и пострадавшим с энтеральными и ингаляционными интоксикациями фосфором. Возникает необходимость осуществить маневр силами и средствами лечебных учреждений. В качестве варианта мы предлагаем объединить на период



ликвидации последствий возгорания фосфора госпиталь «Защита» МЧС РФ с медицинским отрядом специального назначения медицинской службы военного округа. Такое формирование должно выполнять функции *госпиталя химической защиты* (ГХЗ), который будет иметь: приемно-сортировочное отделение с сортировочной площадкой; *отделение специальной обработки* (ОСО); ожоговое отделение; реанимационное отделение для лечения ожогового шока; токсико-терапевтическое отделение для оказания квалифицированной медицинской помощи при энтеральных и ингаляционных отравлениях фосфором, а также лабораторное отделение и отделение медицинского снабжения.

Отделение специальной обработки ГХЗ становится местом одновременного проведения сортировки, специальной обработки и оказания неотложной врачебной помощи. Организация проведения специальной обработки при поражении фосфором выходит за пределы обычных представлений о ее проведении при химических авариях [5].

Первичное выявление флюоресценции фосфора в пораженных тканях, удаление остатков фосфора в затемненном помещении под водой, повторный контроль на свечение, обработка зараженных мест растворами медного купороса требует выделения дополнительного времени на их проведение. Пострадавшие одновременно со специальной обработкой должны получить профильную неотложную медицинскую помощь в дополнительно развертываемых в ОСО перевязочной и процедурной, укомплектованных врачебно-сестринскими бригадами.

Ожоговым раненым, поступившим в ОСО, в его перевязочной вводят анальгетики. Одежду и бинты на обожженных местах разрезают ножницами под струей воды. Ожоговые раны промывают 5% раствором медного купороса.

Медь относится к группе тиоловых ядов. При передозировке ее местное прижигающее и общее нейро-, гемо- и нефротическое действие устраняется с помощью одного из дитиоловых антидотов (унитиол, дикаптол, берлитион) [2, 12].

Медный купорос можно заменить окислителями (раствор перманганата калия 0,1%, раствор перекиси водорода 3%). При их применении образуются фосфорные кислоты, которые в течение последующего часа необходимо нейтрализовать 5% раствором гидрокарбоната натрия.

После обработки ожогов раствором медного купороса раненых переводят в затемненную комнату, где установлены ванночки различной емкости для погружения мест ожогов в воду. При обширных ожогах используют обычную гигиеническую ванну. Затем создается полное затемнение. При обнаружении свечения фосфор извлекают пинцетом под водой. После дополнительной проверки обожженных мест на свечение раненых переводят из ванной комнаты в перевязочную ОСО, где им накладывают влажную высушающую повязку с 5% раствором медного купороса. Все ожоговые раненые получают подкожные инъекции противостолбнячной сыворотки с анатоксином. В зависимости от степени тяжести состояния лиц с ожоговой травмой направляют в реанимационное или в ожоговое отделение ГХЗ.

При обнаружении признаков энтерального отравления фосфором врачебно-сестринская бригада в процедурной ОСО проводит промывание желудка больному. Применяется 1% раствор медного купороса по 500 мл несколько раз до исчезновения в промывных водах запаха чеснока. Рвотные массы и промывная жидкость проверяются в темной комнате на свечение и направляются на лабораторное исследование. По окончании промывания больные получают адсорбенты, слабительные и их переводят в токсико-терапевтическое отделение ГХЗ для продолжения лечения, где 2–3 раза через полчаса они получают 1% раствор медного купороса по 10 мл внутрь.

При ингаляционных отравлениях фосфорным дымом проводится обработка лица и полоскание горла 1% раствором медного купороса. После контроля свечения области лица, полости рта и глотки больные получают бронхолитические и сердечные средства, после чего их направляют в токсико-терапевтическое отделение ГХЗ.



Удаление фосфора из организма, оказание протившоковой, ожоговой и токсико-терапевтической помощи должно привести к ожидаемому улучшению состояния пострадавших, что позволит в течение 2–3 дней эвакуировать их в лечебные центры госпитальной базы. Временное создание ГХЗ в условиях возникновения крупного очага возгорания фосфора отвечает принципу двухэтапного

медицинского обеспечения в условиях локальных войн и очагов катастроф [6, 8].

Несмотря на отдельные, вполне понятные недочеты, на Украине успешно справились с ликвидацией крупного очага возгорания фосфора. Опыт украинских коллег требует более подробного изучения и принятия мер по предупреждению и ослаблению последствий подобных аварий.

Литература

1. Артамонова В.Г., Шталов Н.Н. Профессиональные болезни. — М.: Медицина, 1996. — 432 с.
2. Бадюкин И.С. Экстремальная токсикология. — М.: ГЭОТАР-Медиа, 2006. — С. 416.
3. Бердыходжин М.Т. Клиника, диагностика и профилактика заболеваний органов дыхания у рабочих фосфорного производства // Вопросы гигиены труда и профзаболеваний. — Алма-Ата, 1972. — 266 с.
4. Бережной Р.В., Грибов В.М., Деньковский А.Р. и др. Руководство по судебно-медицинской экспертизе отравлений. — М.: Медицина, 1980. — 410 с.
5. Воронцов И.В., Простокишин Г.П., Смирнов И.А., Кондрашов В.А. Организация специальной обработки пораженных при ликвидации медико-санитарных последствий химических аварий. — М.: Изд-во ВЦМК «Защита», 2004. — 117 с.
6. Гайдар Б.В., Иванцов В.А., Сидельников В.О. и др. К вопросу о необходимости сокращения этапов медицинской эвакуации в условиях локальных войн и вооруженных конфликтов // Воен.-мед. журн. — 2004. — Т. 325, № 6. — С. 4–7.
7. Головки А.И., Шилов В.В., Гребенюк А.Н. и др. Токсикологические проблемы медицины катастроф. — СПб: Изд. НИИХ СПбГУ, 2000. — 110 с.
8. Дубицкий А.Е., Семенов И.А., Чепкий Л.П. Медицина катастроф. — Київ: Видавництво «Здоров'я», 1993. — 464 с.
9. Защита от оружия массового поражения / Под ред. В.В.Мясникова. — М.: Военное издательство, 1989. — 374 с.
10. Клячкин Л.М. Клиника и лечение ожоговой болезни. — Саратов, 1979. — 44 с.
11. Корбридж Д. Фосфор: Пер. с англ. — М.: Наука. — 216 с.
12. Лужников Е.А., Костомарова Л.Г. Острые отравления. — М.: Медицина, 2000. — 434 с.
13. Маршалл В. Основные опасности химических производств: Пер. с англ. — М.: Мир, 1987. — 671 с.
14. Неорганические соединения 5–8 групп / Под ред. В.А.Филова. — Л.: Химия, 1989. — 592 с.
15. Поиков В.А., Пузаков С.А. Общая химия. — М.: ГЭОТАР-Медиа, 2007. — 976 с.
16. Руководство по медицинским вопросам профилактики и ликвидации последствий аварий с опасными грузами на железнодорожном транспорте. — М.: Транспорт, 1996. — 886 с.
17. Селиванова А.Т. Островки памяти. — СПб, 1999. — 264 с.
18. Сидельников В.О., Баткин А.А., Парамонов Б.А. и др. Современные принципы патогенетической терапии ожогового шока. — Воен.-мед. журн. — 2003. — Т. 324, № 12. — С. 34–39.
19. Указания по военной токсикологии. — М.: 2000. — 300 с.