

DOI: <https://doi.org/10.17816/fm10727>

Тринитроароматические взрывчатые вещества: современное применение, токсикологическая характеристика, способы определения

Н.Г. Погосян¹, В.К. Шорманов¹, Л.Л. Квачахия¹, В.А. Омельченко²¹ Курский государственный медицинский университет, Курск, Российская Федерация;² Экспертно-криминалистический центр, Главное управление Министерства внутренних дел Российской Федерации по Краснодарскому краю, Краснодар, Российская Федерация

АННОТАЦИЯ

Такие распространённые в прошлом взрывчатые вещества, как тетрил и пикриновая кислота, утратили актуальность боевого применения, однако они активно используются в мирных целях как индивидуально, так и в сочетании с другими тринитроароматическими соединениями (например, тринитротолуолом). В результате их применения происходит загрязнение окружающей среды с последующей интоксикацией растений, животных и людей. Описаны также случаи отравлений взрывчатыми веществами в процессе их производства.

В симптомах отравления встречаются как общие расстройства, так и специфические явления, в частности окрашивание кожного покрова, нарушение физиологической эффективности НАДФН-зависимых ферментов, гено- и иммуно-токсичность.

В ходе исследования научной литературы установлена тенденция к разработкам химико-аналитических зондов. Рассматриваются различные варианты сенсорной поверхности прибора и способы детектирования соединений. В определении взрывчатых веществ распространено применение спектрометрии подвижности ионов, что весьма редко для химико-токсикологического анализа других групп соединений. Распространённые в анализе наркотических и психотропных веществ методы (газовая хроматография / сочетание методов высокоэффективной жидкостной хроматографии и масс-спектрометрии) применимы и для определения тринитроароматических взрывчаток, однако присутствие нитрогрупп в их структуре затрудняет подобные исследования. Решением проблемы является применение холодного ввода пробы непосредственно в колонку.

Несмотря на разнообразие разработанных методик и методов, возможность их применения для исследования биологических матриц изучена недостаточно. Необходимо проведение дополнительных исследований химико-токсикологического характера для установления оптимальных условий извлечения рассматриваемых веществ, параметров инструментального анализа, возможности хранения образцов и решения других проблем судебно-медицинской экспертизы.

Ключевые слова: тетрил; тринитротолуол; пикриновая кислота; определение.

Как цитировать:

Погосян Н.Г., Шорманов В.К., Квачахия Л.Л., Омельченко В.А. Тринитроароматические взрывчатые вещества: современное применение, токсикологическая характеристика, способы определения // *Судебная медицина*. 2023. Т. 9, № 3. С. 309–318. DOI: <https://doi.org/10.17816/fm10727>

DOI: <https://doi.org/10.17816/fm10727>

Trinitroaromatic explosives: Modern application, toxicological characterization, and methods of determination

Norayr G. Pogosyan¹, Vladimir K. Shormanov¹, Lekso L. Kvachakhiya¹,
Vladimir A. Omelchenko²

¹ Kursk State Medical University, Kursk, Russian Federation;

² Forensic Expert Center of the Main Directorate of the Ministry of Internal Affairs of Russia for the Krasnodar Territory, Krasnodar, Russian Federation

ABSTRACT

Explosives such as tetryl and picric acid, which were common in the past, now have lost their combat relevance. However, they are often used for peaceful purposes individually and in combination with other trinitroaromatic compounds (e.g., trinitrotoluene). As a result of their use, environmental pollution occurs, followed by intoxication of plants, animals, and people. Cases of explosive poisoning during their production are also described.

The symptoms of poisoning include both of general disorders and specific phenomena such as skin staining, impaired physiological efficiency of NADPh-dependent enzymes, genotoxicity, and immunotoxicity.

Previous scientific studies established a trend toward the development of chemical-analytical probes. Various options for the sensor surface of the device and methods for detecting compounds are considered. To determine the explosives, ion mobility spectrometry is widely used, which is very rare for the chemical-toxicological analysis of other groups of compounds.

Simultaneously, methods commonly used in the analysis of narcotic and psychotropic substances (gas chromatography/combination of high-performance liquid chromatography and mass spectrometry methods) are also applicable to determine trinitroaromatic explosives. However, the presence of nitro groups in their structure complicates such an analysis. This problem can be resolved by injecting cold samples directly to the column.

Despite the availability of various developed techniques and methods, the possibility of their application to study biological matrices remains insufficient.

Therefore, further studies of the chemical-toxicological nature should be conducted to establish the optimal conditions for extracting the substances in question, the parameters of instrumental analysis, and the possibility of storing samples and for solving other problems of forensic medical examination.

Keywords: tetryl; trinitrotoluene; picric acid; analysis.

To cite this article:

Pogosyan NG, Shormanov VK, Kvachakhiya LL, Omelchenko VA. Trinitroaromatic explosives: Modern application, toxicological characterization, and methods of determination. *Russian Journal of Forensic Medicine*. 2023;9(3):309–318. DOI: <https://doi.org/10.17816/fm10727>

Received: 24.05.2023

Accepted: 07.06.2023

Published: 03.08.2023

DOI: <https://doi.org/10.17816/fm10727>

三硝基芳香族炸药：现代应用、毒理学特征、测定方法

Norayr G. Pogosyan¹, Vladimir K. Shormanov¹, Lekso L. Kvachakhiya¹,
Vladimir A. Omelchenko²

¹ Kursk State Medical University, Kursk, Russian Federation;

² Forensic Expert Center of the Main Directorate of the Ministry of Internal Affairs of Russia for the Krasnodar Territory, Krasnodar, Russian Federation

简评

过去常见的特屈儿和苦味酸等爆炸物已不再具有军事用途，但仍被用于和平目的，或单独使用，或与其他三硝基芳香族化合物（如三硝基甲苯）混合使用。它们的使用造成环境污染，进而导致植物、动物和人类中毒。也有在制造过程中因爆炸物中毒的案例。

中毒症状包括全身症状和特殊现象，如皮肤染色、NADP依赖性酶的生理效率受损，以及基因毒性和免疫毒性。

对科学文献的研究显示了化学分析探针的发展趋势。研究考虑仪器传感表面的不同变体和化合物的检测方法。离子迁移谱法在爆炸物的测定中很常见，但在其他化合物的化学和毒理学分析中却非常罕见。分析麻醉和精神药物的常用方法（气相色谱法/高效液相色谱法和质谱法的组合）也适用于测定三硝基芳香族炸药，但其结构中硝基的存在使此类研究变得复杂。解决这一问题的方法是将样品直接冷注入色谱柱。

虽然已开发的技术和方法多种多样，但对其应用于生物基质检查的可能性研究不够。有必要进行更多的化学和毒理学研究，以确定提取有关物质的最佳条件、仪器分析参数、储存样本的可能性以及法医学鉴定的其他问题解决。

关键词：特屈儿；三硝基甲苯；苦味酸；测定。

引用本文：

Pogosyan NG, Shormanov VK, Kvachakhiya LL, Omelchenko VA. 三硝基芳香族炸药：现代应用、毒理学特征、测定方法. *Russian Journal of Forensic Medicine*. 2023;9(3):309–318. DOI: <https://doi.org/10.17816/fm10727>

收到：24.05.2023

接受：07.06.2023

发布日期：03.08.2023

ВВЕДЕНИЕ

Начало истории современных взрывчатых веществ условно можно связать с изобретением в середине XIX века нитроглицерина — первого взрывчатого вещества, превосходящего по мощности чёрный порох [1]. С этого момента взрывотехника получила бурное развитие, которое менее чем за 20 лет привело к появлению самого знаменитого соединения — тринитротолуола (тротил). В дальнейшем мощность всех других взрывчаток сравнивают с эталонной мощностью тринитротолуола [2].

В связи с появлением более мощных соединений актуальность боевого применения тротила, тетрила и других взрывчатых веществ постепенно снижается, тем не менее для них находят новые пути применения уже в мирных целях: для подрыва горных пород, получения детонационных наноалмазов, вскрытия ледовых затворов рек и т.п. В процессе проведения подобных работ остатки веществ, а также продукты их разложения и детонации могут накапливаться в объектах окружающей среды. Таким образом, возникает вероятность отравлений и связанная с этим необходимость проведения судебно-химических исследований.

Проблемы анализа данных веществ с точки зрения токсикологической химии изучены недостаточно, поэтому на сегодняшний день актуален вопрос определения подобных веществ в биологических матрицах. Из-за чрезмерного разнообразия структур взрывчатых веществ становится затруднительным изучение полного объёма научной информации относительно всех соединений. Таким образом, в рамках этой работы рассматривались тринитроароматические соединения, в частности тринитротолуол, тетрил и пикриновая кислота.

СОВРЕМЕННОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ТРИНИТРОАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Применение пикриновой кислоты в качестве взрывчатого вещества началось в конце XVIII века и привело к значительному повышению мощности артиллерии тех времён. Пикриновая кислота как химическое вещество обладает кислотными свойствами, что позволяет ей активно взаимодействовать с металлами (например, с железным корпусом снаряда) и образовывать с ними соли (пикраты), которые в свою очередь способствуют детонации снаряда в стволе орудия. Подобные боеприпасы могли использоваться только в течение короткого срока после их производства, пока масса пикратов не достигала критического значения, поэтому с изобретением тротила пикриновая кислота была заменена новым взрывчатым веществом [1].

Сегодня пикриновая кислота является основным используемым в производстве нитроароматических взрывчатых веществ компонентом [3], применяется также

в производстве красок в качестве аналитического реактива и в кожевенной промышленности.

Как указывалось выше, пикриновая кислота была полностью заменена тротилом, химическая инертность которого открывала широкую возможность изготавливать разнообразные взрывчатые смеси. До сих пор это соединение является основным бризантным взрывчатым веществом, применяемым для снаряжения почти всех видов боеприпасов, а в промышленности используется в основном в смеси с аммиачной селитрой [1].

Взрывчатым свойствам тротила и тетрила нашлось применение и в мирных целях. К примеру, с помощью них получают детонационные наноалмазы — углеродные наноструктуры с уникальными свойствами, сочетающимися в себе пассивное алмазное ядро с активной углеродной оболочкой [4, 5]. Эти структуры применяются в разных областях: для улучшения ракетного топлива, в стоматологических исследованиях, для получения полупроводников. Разрабатываются способы анодирования поверхности алюминия и его сплавов с использованием детонационных наноалмазов [6].

Разведку месторождений и добычу полезных ископаемых проводят взрывными работами с помощью промышленных взрывчатых материалов, в состав которых входят и нитроароматические вещества (тринитротолуол — в составе твёрдых однокомпонентных материалов и смесей, тетрил — во взрывчатых материалах с содержанием жидких нитрозэфиров) [7]. Взрывчатые вещества применяются также при тушении пожаров, расчистке и выравнивании местности, перфорации нефтяных скважин, детонационном способе обработки металлов и многих других видах работ [8].

ТОКСИКОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

Ввиду основного применения взрывчаток на открытых участках часть веществ остаётся в окружающей среде, загрязняя её. Далее соединения попадают в организмы растений и животных, а через них и в человека. Отравления тринитротолуолом возможны при вдыхании паров или пыли, а также через неповреждённую кожу [9].

Нитрогруппы, попадая в организм, подвергаются восстановлению с последовательным образованием нитрозо-, N-гидроксиламино- и аминифункциональных групп [10]. Эти реакции катализируются нитроредуктазами — НАДФН-зависимыми ферментами (никотинамидадениндинуклеотидфосфат восстановленными) [10–12], отвечающими за различные функции в клетках. Однако, будучи захваченными молекулами ксенобиотика, эффективно выполнять эти функции не могут, что приводит к патологическим нарушениям. Кроме того, образовавшийся гидроксиламин может

конъюгироваться ацетатом или сульфатом, что приведёт к появлению ковалентного аддукта ДНК. Как следствие, нитроароматические взрывчатки могут быть генотоксичными либо за счёт образования стабильных ковалентных аддуктов, либо за счёт окислительного повреждения ДНК [10].

Воздействие пикриновой кислоты через кожу может вызвать рвоту, диарею, головную боль, головокружение и тошноту [13]. Частым симптомом действия тетрила и тротила является дерматит [13, 14], что может быть связано с различной проникающей способностью веществ. Этому заключению способствует исследование характера распределения тетрила: он плохо всасывается через кожу, примерно 65% вводимой дозы остаётся в месте подкожной инъекции [11]. Установлено, что кровь является основным депо для этого соединения, за ней следуют мышцы, печень и почки [11]. Тринитротолуол в неизменённом виде достаточно плохо проникает через билипидный слой клеточной мембраны [15]. У работников цехов по производству тетрила часто встречалась желтоватая окраска открытых участков кожи и волос (исторически этих людей называли «канарейками») [16]. Изменение цвета кожи и волос может варьировать по оттенку до тёмно-оранжевого при воздействии солнечного света, а жирная кожа или сильный пот могут усилить этот эффект.

Под воздействием тетрила развиваются также нарушения дыхательной системы: кашель, одышка, боли в грудной области [16], при этом тяжёлых патологий не описано. Отмечается, что это может быть связано с развитием «устойчивости» организмов при частом слабом воздействии токсиканта [16].

Интересное исследование горметического эффекта от воздействия малых доз тринитротолуола проведено на примере дафнии большой [17]. Этот вид планктонных ракообразных в течение 3 недель подвергали влиянию до 0,22 мг/л вещества (токсический эффект проявляется от 0,97 мг/л) и в результате наблюдали увеличение скорости размножения, хотя более высокие концентрации тринитротолуола приводили к обратному эффекту [17]. Аналогичные результаты описаны в другом исследовании с участием дождевых червей [18], при этом отмечалось, что высокие (сублетальные) дозы тротила приводили к поражению нервной системы, вызывали метгемоглобинемию и ослабляли иммунитет навозных червей [18]. Образование метгемоглобина в патологических количествах отмечается и у людей [9].

Нитроароматические соединения могут негативно воздействовать на иммунную систему, при этом тетрил более иммунотоксичен, чем тринитротолуол [12]. Общая иммунотоксичность взрывчатых веществ и их метаболитов для млекопитающих в целом нарастает с увеличением их электроноакцепторной активности. По этой причине продукты деградации тринитротолуола менее токсичны, чем исходное соединение [12].

СПОСОБЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЗРЫВЧАТОГО ВЕЩЕСТВА

Обнаружение взрывчатых веществ имеет большое значение не только в токсикологических исследованиях, но и в целях обеспечения безопасности людей от террористического применения подобных веществ. По этой причине уже разработаны различные методы и методики анализа этих соединений — от базовых органолептических способов до перспективных разработок.

Общепризнано, что собаки обладают острым обонянием. В связи с этим были проведены исследования по определению чувствительности к некоторым веществам. В зависимости от целевого соединения предел обнаружения находился в диапазоне от 0,5 до 10 ppb (ppb — частей на миллиард) [19], при этом представленные в статье кривые чувствительности аналогичны полученным с помощью физического детектора, что свидетельствует о повторяемости получаемых результатов. Сначала в процессе дрессировки животному дают одорологическую (запаховую) смесь, состоящую из небольшого количества целевого компонента, распределённого в среде инертного носителя [20]. Затем собака должна испытать проверяемый объект и, если его запах совпадёт с запахом смеси, подать сигнал кинологу посредством лая, принятия какой-либо позы или иным заранее установленным способом. Однако таким способом можно судить лишь о наличии или отсутствии вещества. Стоит отметить также низкую надёжность такого высокочувствительного, но всё же органолептического метода, обладающего некоторой неопределённостью в своём механизме. Тем не менее данный метод вполне уместен для предварительного определения в условиях недоступности лабораторного инструментария.

Схожим по молекулярному механизму, но более точным и надёжным является способ применения белка реакционного центра бактерии (Bacterial reaction centre, BRC) в качестве биосенсора [21]. В результате взаимодействия образуется продукт с пиками поглощения при 345 нм и 415 нм [21], что позволяет проводить дальнейшие спектрофотометрические исследования. Подобные разработки призваны в первую очередь удешевить проведение исследований, т.к. более популярные на данный момент методы требуют достаточно дорогостоящего оборудования, а процесс выращивания необходимых бактерий значительно дешевле и доступнее. Кроме того, получаемый белок можно в дальнейшем иммобилизовать на поверхности зонда для изготовления спектроскопического электрохимического биосенсора.

Несмотря на достаточно хорошую оснащённость антитеррористических служб [22], в некоторых химических лабораториях до сих пор ощущается нехватка передового оборудования. По этой причине всё ещё остаются актуальными такие старые методы, как вольтамперометрия [23] и, конечно же, цветные химические реакции [19, 24].

Химические реакции для идентификации нитроароматических соединений основаны на образовании нитрит-иона при взаимодействии со щелочами с последующим определением реакцией Грисса (получение диазосоединения с сульфаниловой кислотой и дальнейшее азосочетание с 1-нафтиламином). Чувствительность такого способа составляет 0,05 мкг [19].

С течением времени метод значительно модифицировался. Например, венгерский химик L. Posvay предложил использовать уксуснокислый раствор сульфаниловой кислоты, а немецкий учёный P.N. Franchimont восстанавливал нитраминаы (присутствует в структуре тетрила) до нитрит-ионов под действием цинка и уксусной кислоты. Иногда вместо 1-нафтиламина использовали N,N-диметил-1-нафтиламин или N-(1-нафтил)-этилендиамин с целью повышения устойчивости конечного продукта реакции. Позже уксусная кислота была заменена на фосфорную или соляную. Применялась также реакция Яновского, в том числе модифицированная. В частности, набор для тестирования ЕТК (Earth Test Kit) на первом этапе предполагал нанесение на образец гидроксида калия в виде этанолдиметилсульфоксидного раствора. При наличии динитроароматического соединения с метарасположением нитрогрупп наблюдается окраска раствора в характерный цвет (фиолетовый для тринитротолуола [19]). Одновременно нитраминаы превращаются в нитрит-ионы и на следующем этапе обнаруживаются при помощи реакции Грисса (J.P. Griess).

Более современные исследования предлагают применение колориметрических зондов на основе наночастиц золота (Gold nanoparticles, AuNP) [25, 26]. Поверхность такого зонда модифицируется тирамом (тетраметилтирамдисульфид), который посредством атомов серы прикрепляется к золоту, а третичной аминогруппой связывает нитрогруппы тринитротолуола или тетрила, извлекая их из почвы или других объектов исследования. Далее полученный образец подвергается спектрофотометрии. Присоединение молекул взрывчатых веществ к поверхности зонда приводит к батохромному сдвигу в характеристической полосе поглощения. Предел обнаружения и предел количественного определения составляют 5 и 15 ppb соответственно [25].

В качестве активной поверхности подобных зондов могут выступать квантовые точки [27, 28], кремниевые наночастицы с полиаминовыми и тиольными группами на поверхности [29], а также другие компоненты (наноматериалы), флуоресцирующие при взаимодействии с молекулой аналита [30]. Кроме того, разработаны зонды с нефлуоресцентными способами детекции. Их активные поверхности могут содержать порфирины с добавлением фосфонатов [31] или иметь полидиациетиленовое покрытие [32].

Отмечается, что углеродные [33] и кремниевые [34] нанотрубки являются высокочувствительными

к структуре тетрила, а значит, могут использоваться для его электрохимического обнаружения. Предложен гибридный наносенсор, одновременно определяющий величину электрохимического тока и проводимость электронно-дырочного перехода под воздействием тринитротолуола [35].

Разработаны методы обнаружения с применением рамановской спектроскопии. Отмечается, что наилучшие спектры комбинационного рассеяния сигнала к шуму могут быть достигнуты при лазерном возбуждении на длине волны 514,5 нм вследствие высокой эффективности рассеяния [36]. Особенность структуры большинства взрывчатых веществ заключается в более высокой доле кислорода и азота по сравнению с невзрывчатыми соединениями. Эта особенность лежит в основе машинного обучения методом анализа основных компонентов (Principal component analysis, PCA) [36].

На сегодняшний день наиболее распространёнными способами химического анализа являются хроматографические методы в сочетании с различными детекторами, в частности газовая хроматография / сочетание методов высокоэффективной жидкостной хроматографии и масс-спектрометрии. К примеру, использование масс-спектрометрического детектора с определением соотношения изотопов (Isotope-ratio mass spectrometry, IRMS) позволяет дифференцировать образцы по источнику происхождения, что невозможно достичь более традиционными методами [37]. Однако, как и для других веществ, для нитроароматических соединений необходимо учитывать некоторые особенности их физико-химических свойств.

Нитрогруппы, присутствующие в структуре взрывчатого вещества как в сопряжённых, так и несопряжённых системах, значительно повышают полярность молекулы, что способствует чрезмерной адсорбции в колонке и приводит к плохой форме хроматографических пиков. Решением проблемы является применение холодного ввода пробы непосредственно в колонку [38]. Для подобного анализа необходимы чистая колонка и надёжный газовый хроматограф. Кроме того, взрывчатые вещества очень чувствительны к различным физическим воздействиям, что дополнительно усложняет методику их определения.

Для решения проблем пробоподготовки можно применять масс-спектрометрию DART (Direct Analysis in Real Time) с минимальной пробоподготовкой или без неё. Такой способ позволяет одновременно обнаруживать до пяти взрывчатых веществ, получая легкоидентифицируемые масс-спектры (описываются методики для твёрдых и жидких образцов) [39]. В анализе взрывчатых веществ активно применяется и газовая хроматография в сочетании со спектрометрией подвижности ионов (дифференциальная подвижность) [40, 41].

Менее изученными остаются некоторые перспективные методы, например иммуноферментный анализ [42],

а также определение по гашению хемилюминесценции бипиридинового комплексного иона рутения [43]. Предлагается использование устройств для струйной печати в качестве модификации вольтамперометрии [3].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На сегодняшний день исследованы возможности применения разнообразных физико-химических, инструментальных и иных способов определения взрывчатых веществ, в том числе для тринитротолуола, тетрила и пикриновой кислоты. Активно развивается направление по разработке аналитических зондов. Основная часть наиболее поздних исследований посвящена именно этим приборам. Актуальными остаются и широко распространённые хромато-спектрометрические методы. При этом недостаточно исследований, рассматривающих взрывчатые вещества с токсикологической точки зрения.

Поскольку абсолютное большинство работ, посвящённых изучению способов определения тринитроароматических взрывчатых веществ, используют в качестве объектов исследования небиологические матрицы, то их применение в химико-токсикологическом анализе затруднительно. Существующие методики не учитывают особенности изолирования веществ, связанных белковыми молекулами или иным образом распределённых в биоматериале.

По нашему мнению, необходимы дополнительные исследования химико-токсикологического характера для установления оптимальных условий извлечения рассматриваемых веществ, параметров инструментального анализа, возможности хранения образцов и решения других проблем судебно-медицинской экспертизы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Снеткова Е.А., Жаббарова М.В. История развития взрывчатых веществ // Инновационные научные исследования: сетевой журнал. 2021. № 2-1. С. 6–22. doi: 10.5281/zenodo.4567917
2. Храповский Г.М., Николаева Е.В., Шамов А.Г., Михайлов О.В. 2,4,6-Тринитротолуол и механизм его газофазной термодеструкции // Вестник технологического университета. 2018. Т. 21, № 1. С. 10–15.
3. Mohan J.M., Amreen K., Kulkarni M.B. Optimized ink jetted paper device for electroanalytical detection of picric acid // Colloids Surf B Biointerfaces. 2021. N 208. P. 112056. doi: 10.1016/j.colsurfb.2021.112056
4. Naryzhnyi S.Y., Kozlov A.S., Dolmatov V.Y., et al. Effect of modification of tetryl detonation nanodiamonds on combustion of model paste-like propellants // Combustion Explosion Shock Waves. 2021. Vol. 57, N 6. P. 678–684. doi: 10.1134/S001050822106006X
5. Panich A.M., Shames A.I., Mogilyansky D., et al. Detonation nanodiamonds fabricated from tetryl: Synthesis, NMR, EPR and XRD study // Diamond Related Materials. 2020. N 108. P. 107918. doi: 10.1016/j.diamond.2020.107918

ДОПОЛНИТЕЛЬНО

Источник финансирования. Авторы заявляют об отсутствии внешнего финансирования при проведении поисково-аналитической работы.

Конфликт интересов. Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

Вклад авторов. Авторы подтверждают соответствие своего авторства международным критериям ICMJE (все авторы внесли существенный вклад в разработку концепции, проведение поисково-аналитической работы и подготовку статьи, прочли и одобрили финальную версию перед публикацией). Наибольший вклад распределён следующим образом: В.К. Шорманов, Н.Г. Погосян — проведение поисково-аналитической работы и написание текста статьи; В.А. Омельченко, Л.Л. Квачахия — научное редактирование рукописи; В.К. Шорманов, Н.Г. Погосян, В.А. Омельченко, Л.Л. Квачахия — рассмотрение и одобрение окончательного варианта рукописи.

ADDITIONAL INFORMATION

Funding source. This article was not supported by any external sources of funding.

Competing interests. The authors declare that they have no competing interests.

Authors' contribution. All authors made a substantial contribution to the conception of the work, acquisition, analysis, interpretation of data for the work, drafting and revising the work, final approval of the version to be published and agree to be accountable for all aspects of the work. V.K. Shormanov, N.G. Pogosyan — conducting search, analytical work and writing the text of the article; V.A. Omelchenko, L.L. Kvachakhia — scientific editing of the manuscript; V.C. Shormanov, N.G. Pogosyan, V.A. Omelchenko, L.L. Kvachakhia — consideration and approval of the final version of the manuscript.

6. Dolmatov V.Y., Dorokhov A.O., Burkat G.K., et al. Electrochemical anodic oxidation of aluminum in the presence of a diamond blend obtained by detonation of tetryl // J Superhard Materials. 2022. Vol. 44, N 1. P. 29–36. doi: 10.3103/S1063457622010026
7. Рудомазин В.В., Телегина Е.А., Цветкова Е.А. Контроль оборота промышленных взрывчатых материалов и их потребность в горнодобывающей отрасли // Успехи в химии и химической технологии. 2021. Т. XXXV, № 12. С. 134–138.
8. Ильющенко А.Ф., Петюшок Е.Е., Рак А.Л., и др. Применение в промышленности высокоэнергетических взрывчатых материалов: справочное пособие / под ред. А.Ф. Ильющенко. Минск: Беларуская навука, 2017. 283 с.
9. Остапенко Ю.Н., Федоренко В.В., Евтюков А.Н., и др. ГБО как метод выбора при успешном лечении больного с острым пероральным отравлением тротилом. Клинический случай // Медицина экстремальных ситуаций. 2011. № 4. С. 91–95.
10. Penning T.M., Su A.L., El-Bayoumy K. Nitroreduction: A critical metabolic pathway for drugs, environmental pollutants, and

- explosives // *Chemical Res Toxicol*. 2022. Vol. 35, N 10. P. 1747–1765. doi: 10.1021/acs.chemrestox.2c00175
11. Myers S.R., Spinnato J.A. Tissue distribution and elimination of N-methyl-N-2,4,6-trinitroaniline (tetryl) in rats // *Arch Toxicol*. 2007. Vol. 81, N 12. P. 841–848. doi: 10.1007/s00204-007-0220-7
12. Miliukiene V., Čenas N. Cytotoxicity of nitroaromatic explosives and their biodegradation products in mice splenocytes: Implications for their immunotoxicity // *Zeitschrift Naturforschung C J Biosci*. 2008. Vol. 63, N 7-8. P. 519–525. doi: 10.1515/znc-2008-7-809
13. Troup H.B. Clinical effects of tetryl (CE powder) // *Br J Indust Med*. 1946. Vol. 3, N 1. P. 20–23. doi: 10.1136/oem.3.1.20
14. Williams H. Contact dermatitis within the explosives industry: A case report. Allergies in the workplace // *Curr Allergy Clin Immunol*. 2007. Vol. 20, N 3. P. 151–154.
15. Yang H., Li H., Liu L., et al. Molecular simulation studies on the interactions of 2,4,6-trinitrotoluene and its metabolites with lipid membranes // *J Physical Chemistry*. 2019. Vol. 123, N 30. P. 6481–6491. doi: 10.1021/acs.jpcc.9b03033
16. Alfaraj W.A., McMillan B., Ducatman A.M., Werntz C.L. Tetryl exposure: Forgotten hazards of antique munitions // *Ann Occup Environ Med*. 2016. N 28. P. 20. doi: 10.1186/s40557-016-0102-7
17. Stanley J.K., Perkins E.J., Habib T., et al. The good, the bad, and the toxic: Approaching hormesis in *Daphnia magna* exposed to an energetic compound // *Environ Sci Technol*. 2013. Vol. 47, N 16. P. 9424–9433. doi: 10.1021/es401115q
18. Gong P., Guan X., Inouye L.S., et al. Toxicogenomic analysis provides new insights into molecular mechanisms of the sublethal toxicity of 2,4,6-trinitrotoluene in *Eisenia fetida* // *Environ Sci Technol*. 2007. Vol. 41, N 23. P. 8195–8202. doi: 10.1021/es0716352
19. Marshall M., Oxley J.C., ed. Aspects of explosives detection. 1 ed. Amsterdam: Elsevier, 2008. 302 p.
20. Патент РФ на изобретение № 2736785/20.11.2020. Бюл. № 32. Федорков А.Н., Федоркова Е.А., Козлов А.С., Виноградова Т.А. Одорологическая добавка имитатора запаха циклических и гетероциклических нитросоединений. Режим доступа: <https://patenton.ru/patent/RU2736785C1>. Дата обращения: 13.03.2023.
21. Modafferi D. The interaction of tetryl, a nitroaromatic explosive, with bacterial reaction centres: Master's thesis. Quebec (Canada): Concordia University, 2018.
22. Кихтенко А.В., Елисеев К.В. Обнаружение взрывоопасных объектов: аппаратное обеспечение антитеррористических служб // *Российский химический журнал*. 2005. Т. XLIX, № 4. С. 132–137.
23. Prabu H.G., Talawar M.B., Mukundan T., Asthana S.N. Studies on the utilization of stripping voltammetry technique in the detection of high-energy materials // *Combust Explos Shock Waves*. 2011. Vol. 47, N 1. P. 87–95. doi: 10.1134/S0010508211010126
24. Патент РФ на полезную модель № 141655/10.06.2014. Бюл. № 16. Третьяков В.И., Лобачева Г.К., Павличенко Н.В., и др. Устройство дистанционного обнаружения взрывчатых веществ с использованием индикаторных растворов. Режим доступа: <https://www.fips.ru/cdfi/fips.dll/ru?ty=29&docid=141655&ki=PM>. Дата обращения: 15.03.2023.
25. Demircioğlu T., Kaplan M., Tezgin E. A sensitive colorimetric nanoprobe based on gold nanoparticles functionalized with thiram fungicide for determination of TNT and tetryl // *Microchemical J*. 2022. Vol. 176, N 6. P. 107251. doi: 10.1016/j.microc.2022.107251
26. Dasary S.S., Senapati D., Singh A.K., et al. Highly sensitive and selective dynamic light-scattering assay for TNT detection using p-ATP attached gold nanoparticle // *ACS Appl Mater Interfaces*. 2010. Vol. 2, N 12. P. 3455–3460. doi: 10.1021/am1005139
27. Peveler W.J., Roldan A., Hollingsworth N., et al. Multichannel detection and differentiation of explosives with a quantum dot array // *ACS Nano*. 2016. Vol. 10, N 1. P. 1139–1146. doi: 10.1021/acs.nano.5b06433
28. Koç Ö.K., Üzer A., Apak R. High quantum yield nitrogen-doped carbon quantum dot-based fluorescent probes for selective sensing of 2,4,6-trinitrotoluene // *ACS Applied Nano Materials*. 2022. Vol. 5, N 4. P. 5868–5881. doi: 10.1021/acsnam.2c00717
29. Salinas Y., Climent E., Martínez-Mañez R., et al. Highly selective and sensitive chromo-fluorogenic detection of the Tetryl explosive using functional silica nanoparticles // *Chem Commun (Camb)*. 2011. Vol. 47, N 43. P. 11885–11887. doi: 10.1039/C1CC14877J
30. Ma Y., Wang S., Wang L. Nanomaterials for luminescence detection of nitroaromatic explosives // *TrAC Trends Analytical Chemistry*. 2015. N 65. P. 13–21. doi: 10.1016/j.trac.2014.09.007
31. Venkatramaiah N., Pereira C.F., Mendes R.F., et al. Phosphonate appended porphyrins as versatile chemosensors for selective detection of trinitrotoluene // *Anal Chem*. 2015. Vol. 87, N 8. P. 4515–4522. doi: 10.1021/acs.analchem.5b00772
32. Kim T.H., Lee B.Y., Jaworski J., et al. Selective and sensitive TNT sensors using biomimetic polydiacetylene-coated CNT-FETs // *ACS Nano*. 2011. Vol. 5, N 4. P. 2824–2830. doi: 10.1021/nn103324p
33. Mohasseb A. Adsorption of tetryl on the surface of carbon nanocone: A theoretical investigation // *Int J New Chem*. 2019. Vol. 6, N 4. P. 215–223. doi: 10.22034/ijnc.2019.35796
34. Xie C., Liu B., Wang Z., et al. Molecular imprinting at walls of silica nanotubes for TNT recognition // *Anal Chem*. 2008. Vol. 80, N 2. P. 437–443. doi: 10.1021/ac701767h
35. Aguilar A.D., Forzani E.S., Leright M., et al. A hybrid nanosensor for TNT vapor detection // *Nano Letters*. 2010. Vol. 10, N 2. P. 380–384. doi: 10.1021/nl902382s
36. Hwang J., Choi N., Park A., et al. Fast and sensitive recognition of various explosive compounds using Raman spectroscopy and principal component analysis // *J Mol Structure*. 2013. N 1039. P. 130–136. doi: 10.1016/j.molstruc.2013.01.079
37. Chajistamatiou A., Angelis Y., Kiouisi P., et al. Discrimination of tetryl samples by gas chromatography: Isotope ratio mass spectrometry // *Forensic Chem*. 2019. N 12. P. 42–45. doi: 10.1016/j.forc.2018.11.006
38. Holmgren E., Ek S., Colmsjö A. Extraction of explosives from soil followed by gas chromatography/mass spectrometry analysis with negative chemical ionization // *J Chromatogr A*. 2012. N 1222. P. 109–115. doi: 10.1016/j.chroma.2011.12.014
39. Nilles J.M., Connell T.R., Sarah T.S., Durst H.D. Explosives detection using direct analysis in real time (DART) mass spectrometry // *Propellants Explosives Pyrotechnics*. 2010. Vol. 35, N 5. P. 446–451. doi: 10.1002/prep.200900084
40. Cagan A., Schmidt H., Rodriguez J.E., Eiceman G.A. Fast gas chromatography-differential mobility spectrometry of explosives from TATP to Tetryl without gas atmosphere modifiers // *Int J Ion Mobility Spectrometry*. 2010. Vol. 13, N 3. P. 157–165. doi: 10.1007/s12127-010-0054-5
41. To K.C., Ben-Jaber S., Parkin I.P. Recent developments in the field of explosive trace detection // *ACS Nano*. 2020. Vol. 14, N 9. P. 10804–10833. doi: 10.1021/acsnano.0c01579

42. Lan E.H., Dunn B., Zink J.I. Sol-Gel encapsulated anti-trinitrotoluene antibodies in immunoassays for TNT // *Chem Materials*. 2000. Vol. 12, N 7. P. 1874–1878. doi: 10.1021/cm990726y

43. Shaw A., Lindhome P., Calhoun R.L. Electrogenerated chemiluminescence (ECL) quenching of Ru(bpy)₃²⁺ by the explosives TATP and tetryl [abstract] // *J Electrochemical Soc*. 2013. Vol. 160, N 10. P. H782. doi: 10.1149/2.005311jes

REFERENCES

1. Snetkov EA, Zhabbarova MV. The history of explosives. *Innovative Sci Res: Online edition*. 2021;(2-1):6–22. (In Russ). doi: 10.5281/zenodo.4567917
2. Khrapkovskiy GM, Nikolayeva EV, Shamov AG, Mikhaylov OV. 2,4,6-Trinitrotoluene and the mechanism of its gas-phase thermal destruction. *Herald Technolog University*. 2018;21(1):10–15. (In Russ).
3. Mohan JM, Amreen K, Kulkarni MB. Optimized ink jetted paper device for electroanalytical detection of picric acid. *Colloids Surf B Biointerfaces*. 2021;(208):112056. doi: 10.1016/j.colsurfb.2021.112056
4. Naryzhnyi SY, Kozlov AS, Dolmatov, VY, et al. Effect of modification of tetryl detonation nanodiamonds on combustion of model paste-like propellants. *Combustion Explosion Shock Waves*. 2021;57(6):678–684. doi: 10.1134/S001050822106006X
5. Panich AM, Shames AI, Mogilyansky D, et al. Detonation nanodiamonds fabricated from tetryl: Synthesis, NMR, EPR and XRD study. *Diamond Related Materials*. 2020;(108):107918. doi: 10.1016/j.diamond.2020.107918
6. Dolmatov VY, Dorokhov AO, Burkat GK, et al. Electrochemical anodic oxidation of aluminum in the presence of a diamond blend obtained by detonation of tetryl. *J Superhard Materials*. 2022;44(1):29–36. doi: 10.3103/S1063457622010026
7. Rudomazin VV, Telegina EA, Tsvetkova EA. Control of the turnover of industrial explosive materials and their need for the mining industry. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii*. 2021;XXXV(12):134–138. (In Russ).
8. Ilyushchenko AF, Petyushik EE, Rak AL, et al. Application of high-energy explosive materials in industry: A reference manual. Ed. by A.F. Ilyushenko. Minsk: Belorusskaya navuka; 2017. 283 p. (In Russ).
9. Ostapenko YN, Fedorenko VV, Evtuykov AN, et al. Case of successful therapy of the patient with acute tetryl poisoning by hyperbaric oxygenation as a method of choice. *Med Extreme Situations*. 2011;(4):91–95. (In Russ).
10. Penning TM, Su AL, El-Bayoumy K. Nitroreduction: A critical metabolic pathway for drugs, environmental pollutants, and explosives. *Chemical Res Toxicol*. 2022;35(10):1747–1765. doi: 10.1021/acs.chemrestox.2c00175
11. Myers SR, Spinnato JA. Tissue distribution and elimination of N-methyl-N-2,4,6-tetranitroaniline (tetryl) in rats. *Arch Toxicol*. 2007;81(12):841–848. doi: 10.1007/s00204-007-0220-7
12. Miliukiene V, Čėnas N. Cytotoxicity of nitroaromatic explosives and their biodegradation products in mice splenocytes: Implications for their immunotoxicity. *Zeitschrift Naturforschung C J Biosci*. 2008;63(7-8):519–525. doi: 10.1515/znc-2008-7-809
13. Troup HB. Clinical effects of tetryl (CE powder). *Br J Indust Med*. 1946;3(1):20–23. doi: 10.1136/oem.3.1.20
14. Williams H. Contact dermatitis within the explosives industry: A case report. Allergies in the workplace. *Curr Allergy Clin Immunol*. 2007;20(3):151–154.
15. Yang H, Li H, Liu L, et al. Molecular simulation studies on the interactions of 2,4,6-trinitrotoluene and its metabolites with lipid membranes. *J Physical Chemistry*. 2019;123(30):6481–6491. doi: 10.1021/acs.jpcc.9b03033
16. Alfaraj WA, McMillan B, Ducatman AM, Werntz CL. Tetryl exposure: Forgotten hazards of antique munitions. *Ann Occup Environ Med*. 2016;(28):20. doi: 10.1186/s40557-016-0102-7
17. Stanley JK, Perkins EJ, Habib T, et al. The good, the bad, and the toxic: Approaching hormesis in *Daphnia magna* exposed to an energetic compound. *Environ Sci Technol*. 2013;47(16):9424–9433. doi: 10.1021/es401115q
18. Gong P, Guan X, Inouye LS, et al. Toxicogenomic analysis provides new insights into molecular mechanisms of the sublethal toxicity of 2,4,6-trinitrotoluene in *Eisenia fetida*. *Environ Sci Technol*. 2007;41(23):8195–8202. doi: 10.1021/es0716352
19. Marshall M, Oxley JC, editors. *Aspects of explosives detection*. 1 ed. Amsterdam: Elsevier; 2008. 302 p.
20. Patent RUS № 2736785/20.11.2020. Byul. № 32. Fedorkov AN, Fedorkova EA, Kozlov AS, Vinogradova TA. Odorological additive of the smell simulator of cyclic and heterocyclic nitro compounds. (In Russ). Available from: <https://patenton.ru/patent/RU2736785C1>. Accessed: 13.03.2023.
21. Modafferi D. The interaction of tetryl, a nitroaromatic explosive, with bacterial reaction centres [Master's thesis]. Quebec (Canada): Concordia University; 2018.
22. Kikhtenko AV, Yeliseyev KV. Detection of explosive objects: Hardware support of anti-terrorist services. *Rossiiskii khimicheskii zhurnal*. 2005;XLIX(4):132–137. (In Russ).
23. Prabu HG, Talawar MB, Mukundan T, Asthana SN. Studies on the utilization of stripping voltammetry technique in the detection of high-energy materials. *Combust Explos Shock Waves*. 2011;47(1):87–95. doi: 10.1134/S0010508211010126
24. Patent RUS № 141655/10.06.2014. Byul. № 16. Tretyakov VI, Lobacheva GK, Pavlichenko NV, et al. Device for remote detection of explosives using indicator solutions. (In Russ). Available from: <https://www.fips.ru/cdfi/fips.dll/ru?ty=29&docid=141655&ki=PM>. Accessed: 15.03.2023.
25. Demirciođlu T, Kaplan M, Tezgin E. A sensitive colorimetric nanoprobe based on gold nanoparticles functionalized with thiram fungicide for determination of TNT and tetryl. *Microchemical J*. 2022;176(6):107251. doi: 10.1016/j.microc.2022.107251
26. Dasary SS, Senapati D, Singh AK, et al. Highly sensitive and selective dynamic light-scattering assay for TNT detection using p-ATP attached gold nanoparticle. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2010;2(12):3455–3460. doi: 10.1021/am1005139
27. Peveler WJ, Roldan A, Hollingsworth N, et al. Multichannel detection and differentiation of explosives with a quantum dot array. *ACS Nano*. 2016;10(1):1139–1146. doi: 10.1021/acsnano.5b06433
28. Koç ÖK, Üzer A, Apak R. High quantum yield nitrogen-doped carbon quantum dot-based fluorescent probes for selective sensing of 2,4,6-trinitrotoluene. *ACS Applied Nano Materials*. 2022;5(4):5868–5881. doi: 10.1021/acsnm.2c00717
29. Salinas Y, Climent E, Martínez-Mañez R, et al. Highly selective and sensitive chromo-fluorogenic detection of the Tetryl explosive

- using functional silica nanoparticles. *Chem Commun (Camb)*. 2011;47(43):11885–11887. doi: 10.1039/C1CC14877J
- 30.** Ma Y, Wang S, Wang L. Nanomaterials for luminescence detection of nitroaromatic explosives. *TrAC Trends Analytical Chemistry*. 2015;(65):13–21. doi: 10.1016/j.trac.2014.09.007
- 31.** Venkatramiah N, Pereira CF, Mendes RF, et al. Phosphonate appended porphyrins as versatile chemosensors for selective detection of trinitrotoluene. *Anal Chem*. 2015;87(8):4515–4522. doi: 10.1021/acs.analchem.5b00772
- 32.** Kim TH, Lee BY, Jaworski J, et al. Selective and sensitive TNT sensors using biomimetic polydiacetylene-coated CNT-FETs. *ACS Nano*. 2011;5(4):2824–2830. doi: 10.1021/nn103324p
- 33.** Mohasseb A. Adsorption of tetryl on the surface of carbon nanocone: A theoretical investigation. *Int J New Chem*. 2019;6(4):215–223. doi: 10.22034/ijnc.2019.35796
- 34.** Xie C, Liu B, Wang Z, et al. Molecular imprinting at walls of silica nanotubes for TNT recognition. *Anal Chem*. 2008;80(2):437–443. doi: 10.1021/ac701767h
- 35.** Aguilar AD, Forzani ES, Leright M, et al. A hybrid nanosensor for TNT vapor detection. *Nano Letters*. 2010;10(2):380–384. doi: 10.1021/nl902382s
- 36.** Hwang J, Choi N, Park A, et al. Fast and sensitive recognition of various explosive compounds using Raman spectroscopy and principal component analysis. *J Molecular Structure*. 2013;(1039):130–136. doi: 10.1016/j.molstruc.2013.01.079
- 37.** Chajistamatiou A, Angelis Y, Kiousi P, et al. Discrimination of tetryl samples by gas chromatography: Isotope ratio mass spectrometry. *Forensic Chem*. 2019;(12):42–45. doi: 10.1016/j.forc.2018.11.006
- 38.** Holmgren E, Ek S, Colmsjö A. Extraction of explosives from soil followed by gas chromatography/mass spectrometry analysis with negative chemical ionization. *J Chromatogr A*. 2012;(1222):109–115. doi: 10.1016/j.chroma.2011.12.014
- 39.** Nilles JM, Connell TR, Sarah TS, Durst HD. Explosives detection using direct analysis in real time (DART) mass spectrometry. *Propellants Explosives Pyrotechnics*. 2010;35(5):446–451. doi: 10.1002/prep.200900084
- 40.** Cagan A, Schmidt H, Rodriguez JE, Eiceman GA. Fast gas chromatography-differential mobility spectrometry of explosives from TATP to Tetryl without gas atmosphere modifiers. *Int J Ion Mobility Spectrometry*. 2010;13(3):157–165. doi: 10.1007/s12127-010-0054-5
- 41.** To KC, Ben-Jaber S, Parkin IP. Recent developments in the field of explosive trace detection. *ACS Nano*. 2020;14(9):10804–10833. doi: 10.1021/acsnano.0c01579
- 42.** Lan EH, Dunn B, Zink JI. Sol-Gel encapsulated anti-trinitrotoluene antibodies in immunoassays for TNT. *Chem Materials*. 2000;12(7):1874–1878. doi: 10.1021/cm990726y
- 43.** Shaw A, Lindhome P, Calhoun RL. Electrogenerated chemiluminescence (ECL) quenching of Ru(bpy)₃²⁺ by the explosives TATP and tetryl [abstract]. *J Electrochemical Soc*. 2013;160(10):H782. doi: 10.1149/2.005311jes

ОБ АВТОРАХ

* Погосян Норайр Гургенович;

адрес: Российская Федерация, 305004, Курск, ул. Ямская, д. 18;
ORCID: 0000-0003-0276-1711;
eLibrary SPIN: 4214-2739;
e-mail: nulla1@ya.ru

Шорманов Владимир Камбулатович, д-р фарм. наук, профессор;

ORCID: 0000-0001-8872-0691;
eLibrary SPIN: 9160-9708;
e-mail: R-WLADIMIR@yandex.ru

Квачахия Лексо Лорикович, д-р фарм. наук, доцент;

ORCID: 0000-0001-5899-0420;
eLibrary SPIN: 8108-0811;
e-mail: lekso82@yandex.ru

Омельченко Владимир Александрович, канд. фарм. наук;

ORCID: 0000-0002-0504-3478;
eLibrary SPIN: 3400-2710;
e-mail: eku_adis@krn.mvd.ru

AUTHORS' INFO

* Norayr G. Pogosyan;

address: 18 Yamskaya street, 305004 Kursk, Russian Federation;
ORCID: 0000-0003-0276-1711;
eLibrary SPIN: 4214-2739;
e-mail: nulla1@ya.ru

Vladimir K. Shormanov, Dr. Sci. (Pharm.), Professor;

ORCID: 0000-0001-8872-0691;
eLibrary SPIN: 9160-9708;
e-mail: R-WLADIMIR@yandex.ru

Lekso L. Kvachakhiya, Dr. Sci. (Pharm.), Assistant Professor;

ORCID: 0000-0001-5899-0420;
eLibrary SPIN: 8108-0811;
e-mail: lekso82@yandex.ru

Vladimir A. Omelchenko, Cand. Sci. (Pharm.);

ORCID: 0000-0002-0504-3478;
eLibrary SPIN: 3400-2710;
e-mail: eku_adis@krn.mvd.ru

* Автор, ответственный за переписку / Corresponding author