

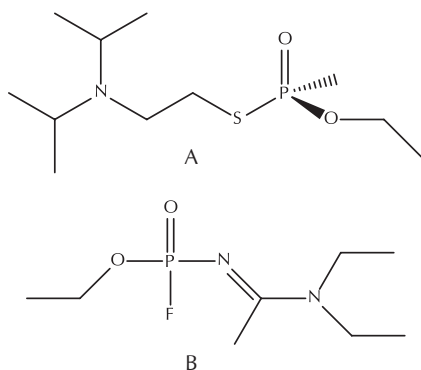


M. Kovačić*

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu
Zavod za polimerno inženjerstvo i organsku
kemijsku tehnologiju procesa, Savska cesta 16, 10 000 Zagreb

Sprječavanje proliferacije kemijskog naoružanja

Kemijsko oružje intenzivno je punilo novinske stupce u prvoj polovici protekle 2018., najprije atentatom na Kim Jong-Nama, najstarijeg sina Kim Jong-ila, pokojnog vođe Sjeverne Koreje u veljači. Zatim je u ožujku uslijedio pokušaj atentata na Sergeja i Juliju Skripal u engleskom Salisburyju, a sljedeći mjesec je sirijska vojska optužena za napad kemijskim oružjem na opkoljenu Doumu. U atentatima su upotrijebljeni organofosfatni bojni otrovi tipa VX i “novičok” (pridošlica) A-234, dok u sirijskom slučaju u konačnici nije ustanovljena uporaba organofosfata.¹ Organofosfatni bojni otrovi iznimno brzo inhibiraju enzim acetilkolinesterazu (AChE), sprječavajući pritom prijenos impulsa između živaca i mišića, što rezultira općom paralizom te u konačnici smrću uslijed dugotrajnog zastoja disanja.

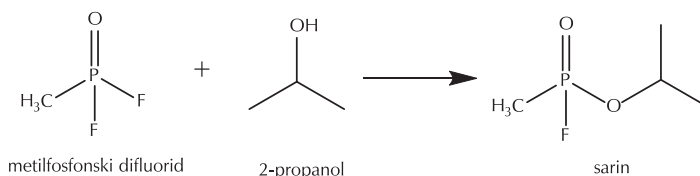


Slika 1 – Struktura bojnog otrova VX (A) te “novičoka” A-234 (B)

Toksičnost organofosforanih bojnih otrova je zaprepasujuća, naime smrtonosna doza za VX (LD_{50}) iznosi $40 \mu\text{g kg}^{-1}$, dok za “novičok” A-234 iznosi svega $0,22 \mu\text{g kg}^{-1}$.^{2,3} Oba bojna otrova zabranjena su Konvencijom o zabrani razvijanja, proizvodnje, gomilanja i korištenja kemijskog oružja i o njegovu uništenju, koja je stupila na snagu 1997. Od svojeg osnutka do danas, krovna Organizacija za zabranu kemijskog oružja (engl. *Organisation for*

the prohibition of chemical weapons, OPCW) nadgledala je uništenje 67 950 tona kemijskog oružja, tj. preko 96 % poznatih svjetskih zaliha.⁴ Unatoč uništenju gotovo svih zaliha, potrebno je usmjeravanje fokusa OPCW-a na suzbijanje ponovne pojave postojećih bojnih otrova te novih. Osobito su opasni bojni otrovi u tzv. binarnom obliku, odnosno obliku kojim se reakcijom dviju (relativno) neopasnih kemikalija neposredno proizvede bojni otrov. Primjerice, sarin se može dobiti reakcijom difluorirane metilfosfonske kiseline s 2-propanolom, prema reakciji na slici 2.⁵

U slučaju sarina, metilfosfonski difluorid pripada Popisu I dodatka o kemikalijama konvencije. Na Popisu I nalaze se kemikalije koje ponajprije služe kao prekursori za dobivanje bojnih otrova, stoga OPCW pozorno nadgleda proizvodnju i skladištenje metilfosfonskog difluorida te sličnih prekursora. Međutim dosad nepoznata binarna sredstva OPCW-u i sigurnosnim službama zadaju glavobolju. Smatra se kako su “novičoki” razvijeni ponajprije s ciljem upotrebe prekursora koji nisu navedeni u Popisu I, odnosno kako se temelje na komercijalno važnim kemikalijama, što otežava praćenje i kontrolu. U nekadašnjem Sovjetskom savezu intenzivno se radilo na razvoju novih bojnih otrova, novičoka, pod krinkom programa za razvoj organofosfatnih pesticida kodnog imena “Foliant”. Detalji o tajnom programu procurili su 1994. kada je dr. Vil S. Mirzayanov, nekadašnji šef odjela u ruskom Državnom istraživačkom institutu za organsku kemiju i tehnologiju, iznio detalje o tajanstvenom programu te strukturu triju novih organofosfatnih otrova razvijenih u sklopu programa.³ U okviru tog programa, navodno su ispitane sinteze i aktivnosti više desetaka, ako ne i stotinu tvari. Novičok A-234 upotrijebljen u napadu na Skripale najvjerojatnije je prokrijumčaren u UK u svojem binarnom obliku, kao tzv. novičok-7, dok je kao aplikator upotrijebljena falsificirana bočica parfema s modificiranim raspršivačem.^{3,6} Međutim tajni binarni bojni otrovi nisu isključivi razlozi za zabrinutost, postoje drugi problemi koje Konvencija trenutačno adekvatno ne pokriva. Naime, radi se o zlouporabi (i) iritanata tzv. (suzavaca), (ii) anestetika i neuroaktivnih farmaceutika te (iii) naprednih sustava za raspršivanje navedenih sredstava, konkretno višecjevnih bacača granata/raketa, oružja velikog kalibra te daljinski upravljanih kopnenih ili zračnih vozila.⁴ Suzavci



Slika 2 – Dobivanje sarina iz metilfosfonskog difluorida i 2-propanola

* Dr. sc. Marin Kovačić
e-pošta: mkovacic1@fkit.hr

nisu navedeni u tri popisa Konvencije, međutim postoje dokazi o prekomjernoj primjeni suzavaca s ozbiljnim posljedicama, u prostorima u kojima pojedinci nisu u mogućnosti pobjeći od njihova djelovanja. Tako je primjerice u studiji koja je obuhvatila podatke iz 11 zemalja u razdoblju od 1990. do 2015. zaključeno kako je 8,7 % od ukupnih ozljeda uzrokovanih suzavcem ozbiljnog karaktera, od čega je svega 27 % posljedica balističke traume, dok je većina izravna posljedica djelovanja suzavca.⁷ Nadalje, o opasnosti nekontrolirane primjene anestetika svjedoči talačka kriza u moskovskom kazalištu 2002., kada su ruske specijalne postrojbe upotrijebile aerosol nepoznatog sastava, najvjerojatnije smjesu analoga fentanila u halotanu kao tzv. kemijsko sredstvo za onesposobljavanje (engl. *incapacitating chemical agent*). Rezultat akcije je smrt 125 od 900 talaca uslijed zastoja disanja uzrokovanog udisanjem previsoke količine fentanilnih analoga, tj. predoziranja.⁸ Općenito su fentanil i njegovi analozi opasni sintetski opioidi, 50 do 100 puta snažnijeg učinka od morfija te podjednako višestruko veće toksičnosti. Stoga sintetski opioidi imaju znatan potencijal ne samo za zlouporabu kao narkotici već i kao bojni otrovi.^{9,10} Sintetski opioidi upotrijebljeni su već 1997. u rukama izraelske sigurnosne službe tijekom pokušaja atentata na Khaleda Mashala, donedavnog vođu palestinskog Hamasa, u jordanskoj prijestolnici Ammanu.¹¹ Dodatan razlog za zabrinutost kod fentanila i analoga je jednostavnost njihove nabavke, što je posljedica prakse neregulirane proizvodnje i prodaje u Kini.^{12,13} Među analogima fentanila svojom toksičnošću osobito se ističe karfentanil, metil-1-(2-feniletil)-4-[fenil(propanoil)amino]piperidin-4-karboksilat, koji se mogao kupiti *online* 2016. godine za manje od 3000 USD po kilogramu. Radi se o količini dovoljnoj za 50 milijuna smrtonosnih doza!¹²



Slika 3 – Pripadnici Royal Canadian Mounted Police u akciji presretanja prokrijumčarene pošiljke karfentanila

Stoga je pravodobna detekcija opasnih tvari s potencijalom za primjenu u ratovanju ili terorističkim napadima od iznimne važnosti, međutim konvergencijom znanosti to postaje sve teži, ako ne i nemoguć zadatak. Zakonodavna i sigurnosna tijela ne mogu dovoljno ažurno pratiti pojavu novih tvari, njihov potencijal za zlouporabu te nove načine distribucije. Međutim sami znanstvenici mogu doprinijeti suzbijanju problema u korijenu s pravodobnom identifikacijom potencijala za zlouporabu rezultata njihovih istraživanja. Osobito je poznat primjer Alfreda Nobela, izumitelja dinamita, koji se nadao kako će učinak njegova izuma na bojniom polju biti toliko razoran da će ratovanje učiniti besmislenim. Doduše, Nobel nije doživio prvi svjetski rat, u kojem bi se njegova nadanja ubrzo rasplinula. Međutim kroz povijest ostali su zapanjivi primjeri kemičara i inženjera koji su razvijali nove proizvode

sa smrtonosnim namjerama. Tako je Fritz Haber potpomogao razvoju korozivnih kemikalija kao bojnih otrova, Richard Kuhn je "usavršio" neurotoksičnost organofosfata, dok je Louis Fieser optimizirao formulaciju napalma kako bi se čim bolje priljepio na ljudsku kožu. Svjesno ili nesvjesno, velika odgovornost je na istraživačima. Stoga je važna implementacija relevantnih etičkih kodeksa, poput Haškog etičkog kodeksa u istraživačkoj i profesionalnoj praksi kemičara i kemijskih inženjera.^{14,15}

Literatura

1. URL: <https://www.opcw.org/media-centre/news/2018/07/opcw-issues-fact-finding-mission-reports-chemical-weapons-use-allegations> (4. prosinca 2018.).
2. National Research Council (US) Subcommittee on Guidelines for Military Field Drinking-Water Quality. Guidelines for Chemical Warfare Agents in Military Field Drinking Water. Washington (DC): National Academies Press (US); 1995. 3, Guidelines for Organophosphorus Nerve Agents.
3. P. R. Chai, B. D. Hayes, T. B. Erickson, E. W. Boyer, Novichok agents: a historical, current, and toxicological perspective, *Toxicol. Commun.* **2** (1) (2018) 45–48, doi: <https://doi.org/10.1080/24734306.2018.1475151>.
4. M. Crowley, L. Shang, M. Dando, Preventing chemical weapons as sciences converge, *Science* **362** (2018) 753–755, doi: <https://doi.org/10.1126/science.aav5129>.
5. E. Nepovimova, K. Kuca, Chemical warfare agent NOVICHOK – mini-review of available data, *Food Chem. Toxicol.* **121** (2018) 343–350, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fct.2018.09.015>.
6. URL: <https://www.independent.co.uk/news/uk/crime/salisbury-novichok-attack-poison-sergei-skripal-nerve-agent-killed-thousands-police-dawn-sturgess-a8647246.html> (4. prosinca 2018.).
7. R. J. Haar, V. Iacopino, N. Ranadive, S. D. Weiser, M. Dandu, Health impacts of chemical irritants used for crowd control: a systematic review of the injuries and deaths caused by tear gas and pepper spray, *BMC Public Health* **17** (2017) 831, doi: <https://doi.org/10.1186/s12889-017-4814-6>.
8. J. R. Riches, R. W. Read, R. M. Black, N. J. Cooper, C. M. Timperles, Analysis of clothing and urine from Moscow theatre siege casualties reveals carfentanil and remifentanil use, *J. Anal. Toxicol.* **36** (2012) 647–656, doi: <https://doi.org/10.1093/jat/bks078>.
9. L. Manral, N. Muniappan, P. K. Gupta, K. Ganesan, R. C. Malhotra, R. Vijayaraghavan, Effect of exposure to fentanyl aerosol in mice on breathing pattern and respiratory variables, *Drug. Chem. Toxicol.* **32** (2009) 108–113, doi: <https://doi.org/10.1080/01480540802587214>.
10. M. P. Prekupec, P. A. Mansky, M. H. Baumann, Misuse of novel synthetic opioids: a deadly new trend, *J. Addict. Med.* **11** (2017) 256–265. doi: <https://doi.org/10.1097/ADM.0000000000000324>.
11. URL: <https://www.telegraph.co.uk/news/worldnews/middleeast/palestinianauthority/9730669/Khaled-Meshaal-How-Mossad-bid-to-assassinate-Hamas-leader-ended-in-fiasco.html> (4. prosinca 2018.).
12. URL: <https://apnews.com/7c85cda5658e-46f3a3be95a367f727e6> (4. prosinca 2018.).
13. URL: <https://www.bbc.com/news/world-45564744> (4. prosinca 2018.).
14. URL: <https://www.opcw.org/hague-ethical-guidelines> (4. prosinca 2018.).
15. H. Frank, J. E. Forman, D. Cole-Hamilton, Chemical weapons: what is the purpose? The Hague ethical guidelines, *Toxicol. Environ. Chem.* **100** (2018) 1–5, doi: <https://doi.org/10.1080/02772248.2017.1326633>.