СИСТЕМА ЭКОЛОГИЧЕСКОГО НОРМИРОВАНИЯ РАКЕТНО-КОСМИЧЕСКОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ КОСМОДРОМА БАЙКОНУР

СИСТЕМА ЭКОЛОГИЧЕСКОГО НОРМИРОВАНИЯ РАКЕТНО-КОСМИЧЕСКОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ КОСМОДРОМА БАЙКОНУР

СИСТЕМА ЭКОЛОГИЧЕСКОГО НОРМИРОВАНИЯ РАКЕТНО-КОСМИЧЕСКОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ КОСМОДРОМА БАЙКОНУР

Под редакцией
академика НАН РК,
д.т.н., проф.
Наурызбаева М.К.

Алматы-2017

УДК 504.05:629.78
ББК 20.18:39.62
С 40

Рекомендовано к изданию Научно-техническим советом РГП «Научно-исследовательский центр «Ғарыш-Экология»

Авторский коллектив:
Ж.Жубатов, Б.Н.Кенесов, А.Д.Товасаров, В.А.Козловский, С.Е.Батырбекова / Под редакцией академика НАН РК, д.т.н., проф. Наурызбаева М.К.

Рецензенты:
Чалов Т.К. – доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории ионообменных смол и мембран, АО «Институт химических наук им. А.Б.Бектурова»
Кадирбеков К.А. – доктор химических наук, профессор, первый заместитель генерального директора ТОО «Казатомпром-Сорбент»

С 40. Система экологического нормирования ракетно-космической деятельности космодрома Байконур – Алматы, 2017. – 146 с.

ISBN 978-601-80618-1-3

В книге привдены результаты научных исследований, направленных на проведение комплексной оценки экологической устойчивости территории Казахстана, подвергаемой воздействию ракетно-космической деятельности.

Книга рассчитана на широкий круг читателей, интересующихся экологическими проблемами космической деятельности – студентов, магистрантов, докторантов и преподователей высших учебных заведений, сотрудников научно-исследовательских институтов, предприятий, а также официальных лиц, ответственных за принятия решений при планировании, организации и осуществлении жизненного цикла ракетно-космической техники и формировании национальной стратегии устойчивого развития.

УДК 504.05:629.78
ББК 20.18:39.62

ISBN 978-601-80618-1-3

© Коллектив авторов, 2017
© Типография “Асыл кітап”, 2017

ВВЕДЕНИЕ

Космическая отрасль на рубеже XX-XXI вв. является одной из наиболее приоритетных и наукоемких областей человеческой деятельности, определяя в значительной мере политический престиж современного государства, его экономическую, научно-техническую и оборонную мощь. Открываются и реализуются новые, перспективные возможности для общества, государства и всего человечества в целом. Однако по мере появления все более мощных космических ракетных систем, увеличения частоты запусков, накопления опыта эксплуатации стало очевидным возникновение новых проблем, вызовов, рисков: технических, экологических, военных, политических, социальных и других. Экологические проблемы фактически были упущены и недооценены. Большую часть прогнозов специалисты посвящали и продолжают посвящать позитивным целевым воздействиям, при этом обратные процессы и негативные последствия, как правило, рассматриваются поверхностно и неполно, в то время как ракетно-космическая деятельность (РКД) оказывает существенное влияние на окружающую природную среду (ОПС) и не только локально, но и в значительно больших масштабах. Последствия негативного воздействия ракетно-космической деятельности вызывают серьезное беспокойство ученых и общественности, как на региональном, так и на глобальном уровнях.

Договором аренды космодрома «Байконур» и последующими Соглашениями между Правительствами Республики Казахстан и Российской Федерации по экологии и природопользованию на территории комплекса «Байконур» в условиях его аренды Российской Федерацией были определены организационные условия экологического нормирования ракетно-космической деятельности (РКД). В то же время, полное отсутствие контроля воздействия пусков ракет-носителей (РН) на окружающую среду до середины 90-х годов прошлого столетия привело к тому, что более 50 лет на территорию Казахстана осуществлялся практически бесконтрольный сброс токсичных веществ. Отсутствовал экосистемный подход в оценке воздействия ракетно-космической техники на окружающую среду. На фоне недостаточной эффективности имеющихся методик анализа оставались скудными сведения о механизме трансформации гептила в почве и ее про-

дуктах. В результате загрязнение почвы оценивалось только по предельно-допустимой концентрации (ПДК) несимметричного диметилгидразина (гептила, НДМГ) без учета продуктов его химической трансформации и без оценки устойчивости природной среды. Методики определения НДМГ в объектах окружающей среды были основаны главным образом нафотоколориметрии и не отличались селективностью. Очистка почвы от химического загрязнения в местах проливов гептила осуществлялась недостаточно эффективными способами, оказывающими негативное влияние на жизнедеятельность почвенной микрофлоры.

Экологическое нормирование ракетно-космической деятельности означает регламентирование ее антропогенного воздействия на экосистемы. Экологическое нормирование РКД имеет ряд специфических особенностей, связанных с многофакторным, крупномасштабным и повторяющимся характером воздействия РКД на экосистемы. Кроме того, особые условия природопользования для ракетно-космического комплекса «Байконур» заключаются в разрешении сбросов высокотоксичных компонентов ракетного топлива (КРТ) на территорию Казахстана в выделенные районы падения (РП) для приема отработанных ступеней при пусках ракет-носителей.

Данная монография описывает современную систему экологического нормирования ракетно-космической деятельности космодрома «Байконур», основанную на последних результатах научных исследований. Описано поведение компонентов ракетного топлива в объектах окружающей среды и образующихся продуктов трансформации, их предельно-допустимые концентрации, современные методики анализа, технологии детоксикации загрязненных почв, а также система критериев экологической устойчивости.

ГЛАВА 1
ПОВЕДЕНИЕ НДМГ И ПРОДУКТОВ ЕГО ТРАНСФОРМАЦИИ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Для экологического нормирования ракетно-космической деятельности большую важность имеет информация о характере загрязнения объектов окружающей среды в результате РКД, особенно перечень содержащихся в них токсичных соединений, их концентрации и площадь загрязнения. Как известно, несимметричный диметилгидразин является сильным восстановителем и, попадая в окружающую среду, реагирует с природными окислителями, прежде всего, с кислородом воздуха [1,2]. При окислении НДМГ образуется множество химических соединений, идентификации которых уделялось существенное внимание ученых всего мира, особенно в последние 20 лет.

1.1 Идентификация продуктов трансформации НДМГ

Как известно, несимметричный диметилгидразин является сильным восстановителем и активно вступает в реакцию с окислителями [1,2]. Попадая в окружающую среду, НДМГ активно реагирует с природными окислителями, прежде всего, с кислородом воздуха. При окислении НДМГ образуется множество химических соединений, идентификации которых уделялось существенное внимание ученых всего мира, особенно в последние 20 лет.

1.1.1 Лабораторные эксперименты

Ранние лабораторные исследования процессов окисления 1,1-диметилгидразина –[37] выполнялись в различных модельных системах, главным образом в воде и воздухе. Лабораторные эксперименты по идентификации продуктов трансформациив основном были ограничены отсутствием эффективной приборной базы в лабораториях, работающих в данном направлении.

Авторы работы [8] изучали процесс трансформации 1,1-диметилгидразина на модельных сорбентах. Твердые образцы обрабатывали 10% водным раствором 1,1-ДМГ и хранили откры-

тыми при комнатной температуре. Продукты трансформации экстрагировали из твердых образцов смесью ацетон: дихлорметан (1:1) при воздействии ультразвука. Полученные экстракты анализировали на ГХ-МС. Анализ полученных масс-спектров с использованием библиотек масс-спектров позволил обнаружить диметилгидразонацетальдегида (ДМГАА), N-нитрозодиметиламин (НДМА), диметиламиноацетонитрил (ДМААН), N,N-диметилформамид, N-этилформамид, 1-метил-1Н-1,2,4-триазол (МТА), 1,1',4,4'-тетраметил-2-тетразен (ТМТ), диметил-1Н-1,2,4-триазол (ДМТА), N,N,N',N'-тетраметилдиаминометан, бис-(диметилгидразон) этандиальдегида, гуанидин. Даже спустя 4 года после процедуры загрязнения, авторы обнаруживали концентрации четырех наиболее стабильных продуктов трансформации (1-метил-1Н-1,2,4-триазол, диметил-1Н-1,2,4-триазол, гуанидин и N,N-диметилформамид) в почвенных экстрактах на уровне 60 мг/л.

В 2007 г. авторы работы [9] обнаружили другой значимый продукт трансформации 1,1-диметилгидразина в воде и почве– 1-формил-2,2-диметилгидразин (ФДМГ). Идентификацию проводили на ЖХ-МС, сравнивая полученные масс-спектры и времена удерживания с чистым синтезированным ФДМГ. Структуру подтверждали результатами анализа на ЯМР. Авторы сделали важное открытие, что ФДМГ разлагается с образованием 1,1-ДМГ в процессе подщелачивания и отгонки кислотных вытяжек из загрязненных почв. Данное открытие позволило объяснить присутствие неустойчивого 1,1-ДМГ в пробах почвы, загрязненных 30 и более лет назад. Позже ФДМГ был обнаружен в образцах почвы загрязненных 1,1-ДМГ с использованием ГХ-МС в сочетании с твердофазной микроэкстракцией (ТФМЭ)[10].

В работе [11] при анализе почвенно-водных суспензий, загрязненных чистым 1,1-ДМГ, методом ЖХ-МС обнаружены следующие продукты трансформации: диметиламин, метилгидразин, диметилгидразон формальдегида, триметилгидразин, N-нитрозодиметиламин, N,N-диметилэтиледиамин, 1-метил-1Н-1,2,4-триазол, 1-формил-2,2,-диметилгидразин, N,N-диметилгидразин карбоновой кислоты, 1,5,5-триметилформазан, 1-метил-1,6-дигидро-1,2,4,5-тетразин, N,N-диметиламиногуанидин.

В работе [12] идентифицированы продукты трансформации 1,1-ДМГ в модельных образцах почвы, загрязненных чистым 1,1-ДМГ, с использованием статического парофазного отбора газовой фазы над образцом при различных температурах и последующего ее анализа на ГХ-МС. В ходе исследования установлено, что трансформация1,1-ДМГ в почве приводит к образованию диметилгидразонов формальдегида и ацетальдегида, тетраметилгидразина, триметиламина, 1-метил-1Н-пиразола, 1-метил-1Н-1,2,3-триазола, N,N-диметилформамида, диметиламиноацетонитрила и N-нитрозодиметиламина.

В работе[10] изучены образцы почвы, загрязненные 1,1-ДМГ, с использованием ГХ и твердофазной микроэкстракции из газовой фазы над образцом (ТФМЭ). Метод ТФМЭ показал высокую эффективность и обеспечил обнаружение следовых концентраций продуктов трансформации 1,1-ДМГ. В ходе исследования с использованием библиотек масс-спектров NIST'05 и Wiley7thedition идентифицированы 36 возможных продуктов трансформации 1,1-ДМГ (таблица 1.1), из которых 27 соединений идентифицированы с крайне высокой достоверностью. В целом, в результате данного исследования обнаружены 13 новых метаболитов.

Авторы работы[13] для идентификации продуктов окисления НДМГ в воде пероксидом водорода впервые применили метод масс-спектрометрии высокого разрешения Orbitrap в сочетании с ионизацией электрораспылением. Главным преимуществом данного метода по сравнению с ранее используемой газовой хроматографией с масс-спектрометрическим детектированием является возможность обнаружения нелетучих и термически нестабильных продуктов трансформации НДМГ. По точным массам молекулярных ионов авторам удалось идентифицировать 255 различных молекулярных формул, которые могут соответствовать продуктам трансформации НДМГ. Данные формулы соответствуют иминам, пиперидинам, пирролидонам, дигидропиразолам, дигидроимидазолам, триазолам, аминотриазинам и тетразинам. Несмотря на то, что используемый метод не позволяет идентифицировать структурные формулы, полученные в работе [13] данные свидетельствуют о том, что реальное количество продуктов трансформации НДМГ существенно больше, чем известных.

Таблица 1.1. Обнаруженные с использованием ТФМЭ в качестве пробоподготовки соединения в загрязненных 1,1-ДМГ модельных почвах, характерных для Центрального Казахстана [10]

No.	Соединение	RT, мин	CAS номер	Основные ионы, m/z (относительная интенсивность, %)
Соединения с достоверностью идентификации масс-спектра (библиотека NIST)> 85%				
1	Trimethylamine	4.20	75-50-3	58(100); 59 (46); 42 (35); 30 (13)
2	Acetaldehyde	4.656	75-07-0	44(100); 43(51); 42(13); 41(5)
3	Methylformate	5.06	107-31-3	60 (100); 43(4)
4	Tetramethylhydrazine	5.66	6415-12-9	88(100); 73 (89); 44(73); 42(63)
5	Formaldehydedimethylhydrazone	6.90	2035-89-4	72(100); 71(71); 42(61); 57(15)
6	2-Butanone	7.14	78-93-3	43(100); 72(26); 57(4); 40(3)
7	Acetonitrile	7.57	75-05-8	41(100); 40(52); 39(19); 38(11)
8	Acetaldehydedimethylhydrazone	9.30	7422-90-4	86(100); 44(51); 42(48); 85(34)
9	1,1’,4,4’-Tetramethyltetrazene	15.60	6130-87-6	116(100); 43(53); 72(42); 42(32)
10	Pyrazine	18.45	290-37-9	80(100); 53(32); 52(10); 51(9)
11	Dimethylaminoacetonitrile	18.90	926-64-7	83(100); 84(59) 58(51); 42(51)
12	1-Methyl-*1H*-pyrazole	19.10	930-36-9	82(100); 81(46); 54(22); 42(13)
13	N-Nitrosodimethylamine	20.63	62-75-9	74(100); 42(37); 43(15); 41(4)
14	1,3-Dimethyl-*1H*-pyrazole	20.77	694-48-4	96(100); 95(86); 81(21); 68(14)
15	N,N-Dimethylformamide	20.90	68-12-2	73(100); 44(42); 42(19); 72(9)
16	1,4-Dimethyl-*1H*-pyrazole	21.65	1072-68-0	95(100); 96(75); 68(20); 42(15)
17	Dimethylcyanamide	21.81	1467-79-4	69(100); 70(53); 42(13); 53(8)
18	1,5-Dimethyl-*1H*-pyrazole	22.40	694-31-5	96(100); 95(57); 68(14); 53(12)
19	N,N-Dimethylacetamide	22.80	127--19-5	44(100); 87(75); 43(45); 72(24)
20	1-Methyl-*1H*-1,2,4-triazole	25.60	6086-21-1	83(100); 56(29); 84(5); 40(4)
21	1,3-Dimethyl-*1H*-1,2,4-triazole*	26.16	16778-76-0	97(100); 56(48); 42(11); 98(5)
22	1-Formyl-2,2-dimethylhydrazine**	26.50	3298-49-5	59(100); 43(73); 42(36); 88(6)
23	1-Methyl-*1H*-imidazole	27.60	616-47-7	82(100); 81(20); 54(17); 42(14)
24	Formamide	29.56	75-12-7	45(100); 43(55); 44(27); 42(15)
25	Benzylalcohol	29.95	100-51-6	79(100); 108(93); 107(67); 77(65)
26	*1H*-Imidazole	34.07	288-32-4	68(100); 41(26); 40(14); 67(9)
27	*1H*-1,2,4-Triazole	35.60	288-88-00	69(100); 42(28); 40(4); 41(4)
Соединения, идентифицированные с вероятностьюот 50 до 85% (библиотека NIST)				
28	Dimethyldiazene	4.264	503-28-6	43(100); 58(38); 42(22); 57 (4)
29	Ethanamine, 2,2'-oxybis[N,N-dimethyl-]	12.67	3033-62-3	58(100); 42(26); 72(26); 115(5)
30	Methyldimethylcarbamate	18.31	7541-16-4	72(100); 88(67); 103(63); 44(27)
31	Propiolactam	20.46	930-21-2	71(100); 42(59); 43(19); 41(3)
32	4-Amino-3-penten-2-one	21.28	1118-66-7	84(100); 99(95); 42(61); 43(32)
33	2-Methyl-*2H*-tetrazole	22.55	16681-78-0	56(100); 57(7); 41(6); 43(6)
34	Methanal-N-methyl-N-formylhydrazone	22.72	61748-05-8	59(100); 57(40); 43(23); 86(20)
35	3-Methyl-*1H*-1,2,4-triazole	34.90	7170-01-6	83(100); 42(56); 56(34); 44(25)
36	4-Methyl-*4H*-1,2,4-triazole	39.24	10570-40-8	83(100); 42(21); 59(7); 55(6)
* - вещество идентифицировано обработкой его масс-спектра ** - идентифицирован сравнением с масс-спектром синтезированного соединения Примечание: все данные МС получены в интервале массовых чисел между 34 и 150				

1.1.2 Обследование мест падений

В течение долгого времени анализы образцов почв с мест падения ракет-носителей на наличие продуктов трансформации были ограничены отсутствием эффективных методик анализа [14]. До 2007 года образцы почв, отобранные с мест падения в Центральной Казахстане крайне редко анализировали на наличие N-нитрозодиметиламина, 1,1',4,4'-тетраметил-2-тетразена и 1-метил-1Н-1,2,4-триазола. МТА обнаруживали в большинстве образцов с места падения, тогда как ТМТ – только в образцах, отобранных через небольшое время после пролива топлива. НДМА обнаруживали главным образом в почвах, обработанных химическими окислителями.

Обследование трех мест падения первых ступеней ракет-носителей в 2009-2010 г.г. включало широкомасштабный скрининг образцов почвы на наличие возможных продуктов трансформации НДМГ [15]. Места падения появились в результате запусков ракет-носителей «Протон» в 2003, 2006 и 2008 г.г. Анализ проводили в соответствии с подходом, описанным в работе [10], основанном на ТФМЭ-ГХ-МС с некоторыми изменениями. Экстракцию проводили из газовой фазы над образцом почвы (2,0 г) в 20 мл виале волокном 85 мкм Карбоксен / полидиметилсилоксан при 40°С в течение 30 мин без перемешивания. Десорбцию проводили в испарителе ГХ, оснащенном прямым лайнером с внутренним диаметром 0,7 мм при 240°С в течение 10 мин. Для идентификации продуктов трансформации МС детектирование проводили в режиме полного сканирования ионов.

Результаты идентификации продуктов трансформации 1,1-ДМГ, полученные при анализе образцов почв с трех мест падения, входящих в данное исследование, представлены в таблице 1.2.

Таблица 1.2. Результаты качественного анализа на наличие продуктов трансформации НДМГ в почвах с мест падения, обследованных в 2009 и 2010 годах [15].

№ п/п	RT, мин	Соединение	2009		2010		
			МП 1	МП2	МП 1	МП 2	МП 6
1	4,491	ацетонитрил	+	+	+	+	+
2	11,692	диметиламиноацетонитрил	+	-	+	-	-
3	12,039	1-метил-1Н-пиразол	+	+	+	+	+
4	13,587	1,3-метил-1Н-пиразол	+	+	+	+	+
5	13,985	N-нитрозодиметиламин	+	+	+	+	+
6	14,323	N,N-диметилформамид	+	-	+	+	+
7	14,928	1,4-диметил-1Н-пиразол	+	+	+	+	+
8	15,450	диметилцианамид	+	-	-	-	-
9	15,630	5-амино-1,3-диметил-1Н-пиразол	+	+	-	-	-
10	15,934	1,5-диметил-1Н-пиразол	+	+	+	+	+
11	16,455	2-метил-2Н-тетразол	-	+	+	+	-
12	16,724	3,4,5-триметил-1Н-пиразол	+	+	+	+	+
13	17,284	1,3,5-триметил-1Н-пиразол	+	+	+	+	-
14	17,425	2,5-диметил-2Н-тетразол	-	-	+	+	+
15	18,373	2-метил 1,2,3-оксадиазол	+	-	+	-	+
16	18,797	[1,3,4]-оксадиазол	-	-	+	+	+
17	18,880	4-ацетил-3-метил-1Н-пиразол	+	-	-	-	-
18	19,580	4-бензиламин	+	-	-	-	-
19	19,602	N-метил-N-нитро-метанамин	-	-	-	-	+
20	19,650	4-ацетил-1,5-диметил-1Н-пиразол	+	-	-	-	-
21	19,706	тетразоборолин, 5-этил-1,4-диметил	+	+	-	+	-
22	20,188	1-метил-1Н-1,2,4-триазол	+	+	+	+	+
23	20,584	1-этил-1Н-1,2,4-триазол	+	-	+	+	+
24	20,773	1,3-диметил-1Н-1,2,4-триазол	+	+	+	+	+
25	21,395	2-метил-пропаннитрил-2,2’-азобис	+	-	-	-	-
26	21,450	1-формил-2,2-диметилгидразин	+	-	-	-	-
27	21,652	4-метил-4Н-1,2,4 триазол	+	+	+	+	+
28	23,290	4,5-диметил-4-имидазолин-2-он	-	+	-	+	+
29	23,335	1Н-пиразол	-	+	+	+	+
30	24,164	1-метил-1Н-1,2,4-триазол-3-амин	-	+	-	+	+
31	25,357	1-метил-2-амино-1Н-имидазол	+	-	-	+	-
32	26,528	2,4-диметилбензоламин	-	-	-	+	-

Как видно из полученных данных, основные продукты трансформации 1,1-ДМГ (пиразолы, триазолы и N-нитрозодиметиламин) обнаруживаются во всех местах падения, где замечены проливы топлива. Образование других продуктов трансформации, возможно, зависит от характеристик мест падения (химический и механический состав почвы, содержание влаги, сезон года, количество пролитого топлива и т.д.). В последующих исследованиях показано, что многие из обнаруженных

продуктов трансформации более или менее легко биодеградируют в природных условиях [16].

Следует отметить, что в почвах всех мест падения обнаружены примерно одинаковые продукты трансформации НДМГ. Однако диметиламиноацетонитрил был обнаружен только в наиболее свежем месте падения (МП 1, 2008). Сопоставительный анализ результатов качественного анализа по идентификации продуктов трансформации 1,1-ДМГ в рамках лабораторных и полевых исследований (таблица 1.3) подтвердил большинство результатов, полученных в раннее выполненных лабораторных экспериментах [10,12]. Тем не менее, в ходе обследования мест падения не были обнаружены триметиламин, ацетальдегид, метилформиат, тетраметилгидразин, диметилгидразоны формальдегида и ацетальдегида, а также тетраметилтетразен, что, по всей видимости, вызвано их невысокой устойчивостью (предыдущие исследования показали, что данные соединения могут сохраняться в почве только в первый месяц после пролива топлива), летучестью и более длительными промежутками времени с момента загрязнения почв до времени их отбора и анализа (2-9 лет).

Таблица 1.3. Сравнительный анализ результатов качественной иденификации продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина в модельных и реальных образцах [15]

№ п/п	Название соединения	CAS No.
Соединения, обнаруженные в ходе лабораторных и полевых испытаний		
1	ацетонитрил *	75-05-8
2	пиразин	290-37-9
3	диметиламиноацетонитрил	926-64-7
4	1-метил-1Н-пиразол *	930-36-9
5	N-нитрозодиметиламин *	62-75-9
6	1,3-диметил-1Н-пиразол *	694-48-4
7	N,N-диметилформамид	68-12-2
8	1,4-диметил-1Н-пиразол *	1072-68-0
9	диметилцианамид	1467-79-4
10	1,5-диметил-1Н-пиразол *	694-31-5
11	N,N-диметилацетамид	127-19-5
12	1-метил-1Н-1,2,4-триазол *	6086-21-1
13	1,3-диметил-1Н-1,2,4-триазол *	16778-76-0
14	1-формил-2,2-диметилгидразин	3298-49-5
15	2-метил-2Н-тетразол	16681-78-0
16	3-метил-1Н-1,2,4-триазол	7170-01-6
17	4-метил-4Н-1,2,4-триазол *	10570-40-8

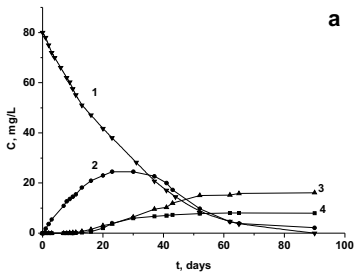
Соединения, обнаруженные только в ходе полевых испытаний		
18	5-амино-1,3-диметил-1Н-пиразол	3524-32-1
19	3,4,5-триметил-1Н-пиразол	11072-91-9
20	1,3,5-триметил-1Н-Пиразол	1072-91-9
21	2,5-диметил-2Н-тетразол	16681-78-0
22	2-метил 1,2,3-оксадиазол	3451-51-2
23	[1,3,4]-оксадиазол	288-99-3
24	4-ацетил-3-метил-1Н-пиразол	105224-04-2
25	п-толуидин	106-49-0
26	N-метил-N-нитро-метанамин	4164-28-7
27	4-ацетил-1,5-диметил-1Н-пиразол	21686-05-5
28	тетразоборолин, 5-этил-1,4-диметил	20534-01-4
29	1-этил-1Н-1,2,4-триазол	16778-70-4
30	2-метил-пропаннитрил-2,2'-азобис	78-67-1
31	N-этилиден-1-пирролидинамин	60144-27-6
32	4,5-диметил-4-имидазолин-2-он	1072-89-5
33	1Н-пиразол	288-13-1
34	1-метил-1Н-1,2,4-триазол-3-амин	49607-51-4
35	1-метил-2-амино-1Н-имидазол	6646-51-1
Соединения, обнаруженные только в ходе лабораторных исследований		
36	триметиламин **	75-50-3
37	ацетальдегид **	75-07-0
38	метил формиат **	107-31-3
39	тетраметилгидразин **	6415-12-9
40	диметилгидразон формальдегида **	2035-89-4
41	2-бутанон	78-93-3
42	диметилгидразон ацетальдегида **	7422-90-4
43	1,1,4,4-тетраметил-2-тетразен **	6130-87-6
44	1-метил-1Н-имидазол	616-47-7
45	формамид	75-12-7
46	бензиловый спирт	100-51-6
47	1Н-имидазол	288-32-4
48	1Н-1,2,4-триазол	288-88-00
49	диметилдиазен	503-28-6
50	этанамин, 2,2'-оксибис [N,N-диметил-]	3033-62-3
51	метилдиметилкарбамат	7541-16-4
52	пропиолактам	930-21-2
53	4-амино-3-пентен-2-он	1118-66-7
54	метаналь-N-метил-N-формилгидразон	61748-05-8
Примечание: * - соединения, обнаруженные в почвах всех мест падения, где зафиксирован пролив ракетного топлива ** - летучие либо малоустойчивые соединения, наличие которых в реальных образцах может быть установлено лишь в первое время после пролива 1,1-ДМГ		

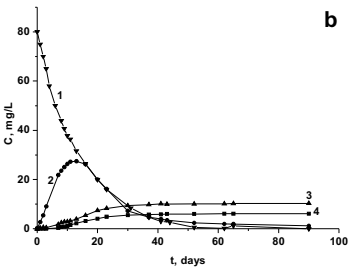
Для проверки и подтверждения образования других продуктов трансформации 1,1-ДМГ, необходимы дальнейшие исследования других мест падения, характеризующихся ранее не изученными типами почв, сезоном падения, количеством пролитого топлива и окислителя.

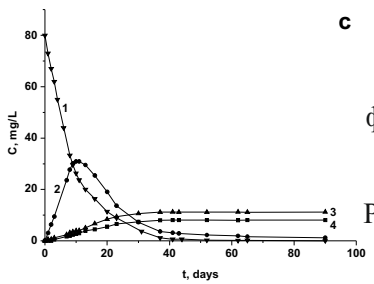
1.2 Изучение процессов трансформации НДМГ в объектах окружающей среды

НДМГ является химически высокоактивным вещество и, как было показано выше, его трансформация приводит к образованию множества соединений различного класса. Задача установления действующих механизмов трансформации в таких сложных системах является вопросом, требующим приложения множества усилий. Ученые выдвигают множество теоретических предположений по механизмам реакций трансформации НДМГ [2], однако эксперимент является наиболее достоверным способом их установления.

В работе [17] провели попытку описать механизмы образования основных продуктов трансформации 1,1-ДМГ в воде и почве. В ходе экспериментов в приготовленные водные вытяжки из различных почв вносили чистый 1,1-ДМГ, после чего в течение 90 дней анализировали с использованием точного и специально оптимизированного для данного эксперимента метода на основе ВЭЖХ с диодно-матричным детектированием. Полученные данные представлены на рисунке 1.1.







a – Дистиллированная вода; b – водные экстракты из песка; c – водные экстракты из тяжелого суглинка; 1 – НДМГ; 2 – диметилгидразон формальдегида; 3 – 1-формил-2,2-диметилгидразин; 4 – 1-метил-*1H*-1,2,4-триазол.

Рисунок 1.1 – ТрансформацияНДМГ в водных экстрактах из почв [17]

В ходе экспериментов, установлено что, разложение 1,1-ДМГ представляет собой ряд последовательных и параллельных химических реакций. Диметилгидразон формальдегида является основным продуктом процессов трансформации 1,1-ДМГ и образования конечных продуктов – 1-метил-*1H*-1,2,4-триазола и 1-формил-2,2-диметилгидразина (рисунок 1.2).

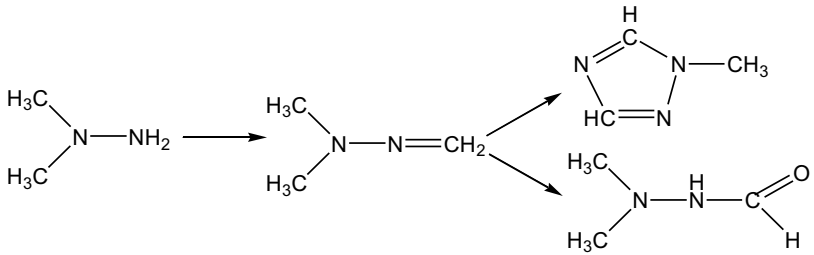


Рисунок 1.2 – Схема трансформации 1,1-диметилгидразина, предложенная в работе[18]

Данные результаты были позже подтверждены [18] при изучении процессов трансформации НДМГ в почвах с использованием анализа газовой фазы над образцом загрязненной почвы методом ГХ-МС. В дополнении, авторами предложена гипотеза, что образование 1,3-диметил-1Н-1,2,4-триазола включает также промежуточную стадию, продуктом реакции которой является диметилгидразон ацетальдегида. Однако, данное предположение требует дальнейшее экспериментальное подтверждение.

По мнению ученых, работающих в данной области, кислород является основных окислительным реагентом в процессе трансформации диметилгидразина в воде и почве [18,19]. Однако, способностью ускорить химическую трансформацию обладают множество соединений, присутствующих в почве и воде; некоторые из которых могут выполнять роль катализатора. Такие свойства установлены для ионов переходных металлов (Mn^{2+}, Fe^{3+} и Cu^{2+})[20].

В работе [13] при помощи метода масс-спектрометрии высокого разрешения в сочетании с электрораспылением изучена кинетика окисления НДМГ пероксидом водорода в водном растворе в течение 45 дней. Показано, что в первые часы после

добавления окислителя преобладают процессы образования соединений со структурными формулами CHN, однако затем их отклик начинает снижаться, а отклик кислородсодержащих соединений (CHNO) – увеличиваться. Средняя молекулярная масса соединений, присутствующих в растворе, в ходе процесса окисления увеличиваласьс 60 до 104, после чего снижалась до 92. На основании полученных результатов авторы сделали вывод, что трансформация НДМГ протекает по радикальному механизму. Среди основных промежуточных соединений авторы выделили диметилцианамид и диметилгидразон формальдегида. Используя фактор RDBE (ringdoublebondequivalents), отражающий условное количество двойных связей в структуре, авторы заключили, что большинство конечных продуктов трансформации НДМГ имеет циклическую структуру.

1.3 Распределение, миграция и накопление НДМГ и продуктов его трансформации в окружающей среде

Изучение распределения НДМГ и продуктов его трансформации на местах падения первых ступеней ракет-носителей в Центральном Казахстане необходимо для оценки рисков, связанных с проливами ракетного топлива. Обследование почв на местах падения проводят несколькими способами:

– точечное (отбор случайных образцов в эпицентре места падения);

– точечное с отбором проб с различной глубины в выбранных точках;

– сеточное (отбор образцов с узлов сетки);

– сеточное трехмерное (в каждом узле сетки проводится отбор глубинных проб).

Первые два способа позволяют установить максимальные концентрации загрязнителей на месте падения. Последние два способа позволяют получить концентрационное распределение загрязнителей и установить площадь загрязнения. Отбор глубинных образцов позволяет получить данные о глубине проникновения загрязнителей по почвенному горизонту.

1.3.1 Распределение НДМГ в районах падения РН

Первые и наиболее масштабные обследования мест падения были проведены в 2002-2005 годах и посвящены изучению распределения НДМГ.Обследованы зоны падения Ю-01 (районы падения 191,192), Ю-02 (РП 148), Ю-03 (РП 71,30), Ю-24 (РП 25,15), Ю-30 (РП 307, 306, 310). Для отбора глубинных проб на местах падения первых ступеней были заложены шурфы (рисунок 1.3), а для изучения распределения – разбиты сетки (рисунок 1.4). Кроме небольших сеток на местах падения были также разбиты сетки по всей территории районов падения первых ступеней ракет-носителей с расстоянием между точками около 2 км. Это было сделано для установления возможного загрязнения ракетным топливом за пределами мест падения.

Рисунок 1.3 - Послойный отбор проб в шурфе на месте падения в РП 25,15 (Карагандинская область)

В ходе обследования районов падения НДМГ был обнаружен только в почвахс мест падения. За пределами мест падения, включая территории некоторых населенных пунктов, НДМГ обнаружен не был. В ходе исследований было показано, что

Рисунок 1.4 – Сеточный отбор проб почв на месте падения в РП 148 (Карагандинская область)

Рисунок 1.5- Место падения вторых ступеней ракет-носителей в РП 310 (Восточно-Казахстанская область)

горизонтальная миграция НДМГ в почве протекает очень медленно, что вызвано его сильной адсорбцией частицами почвы. Миграция НДМГ вглубь почвенного горизонта протекает более интенсивно главным образом вместе с дождевыми и талыми водами, что вызвано высокой растворимостью НДМГ в воде.

Главным недостатком проведенного исследования была недостаточная эффективность, селективность и точность используемой методики определения НДМГ, основанной на кислотной экстракции, щелочном отгоне, дериватизации с п-нитробензальдегидом или п-диметиламинобензальдегидом с последующим измерением оптической плотности полученного раствора либо его хлороформенного экстракта. Как было показано в работе [9], в процессе экстракции кислотой и щелочного отгона из 1-формил-2,2-диметилгидразина возможно образование НДМГ, что может приводить к получению завышенных результатов его определения. Кроме того, как было показано ранее, НДМГ является сильным восстановителем и быстро окисляется кислородом воздуха с образованием множества более стабильных продуктов. Поэтому более важным является определение продуктов его трансформации с использованием более эффективных методов.

1.3.2 Распределение продуктов трансформации НДМГ на местах падения первых ступеней РН

В 2009-2010 г.г. проведено обследование пяти мест падения, расположенных в наиболее интенсивно используемом районе 25,15 (рисунок 1.6) [15]. В эпицентрах двух мест падения были разбиты трехмерные сетки размерами 100х100 (размер ячейки 10 м), 10х10 м (размер ячейки 2 м) и 2х2 м (размер ячейки 0,5 м). В каждой точке при помощи кернов были отобраны четыре глубинные пробы до глубины 40 см (толщина каждого горизонта 10 см). В трех точках на каждом месте падения при помощи буров Эдельмана были отобраны послойные пробы до глубины 250 см (через каждые 20 см). Для анализа отобранных образцов почвы было использовано два подхода, основанных на твердофазной микроэкстракции и экстракции органическим растворителем с последующим анализом экстрактов на газовом хроматографе с масс-спектрометрическим детектированием. Для оценки масштабов загрязнения на местах падения использованы отклики наиболее

стабильного основного продукта трансформации НДМГ – 1-метил-1Н-1,2,4-триазола. Для построения карт распределения МТА использовали метод интерполяции Барнса и его реализация в программном пакете gri (http://gri.sourceforge.net).

Полученные данные (рисунки 1.7-1.8) позволили сделать вывод, что загрязнение почвы продуктами трансформации НДМГ присутствует только в эпицентрах мест падения. Пятна проливов ракетного топлива могут иметь самый различный размер – от 10 см до 2 м в диаметре. Так как первая ступень РН «Протон» имеет 6 топливных баков с 1,1-ДМГ и 6 двигательных установок, на месте падения могут быть несколько больших (более 20 см) и множество небольших пятен пролитого топлива.

Рисунок 1.6 – Расположение мест падения, обследованных в 2009-2010 г.г., на картах Google (http://gri.sourceforge.net).

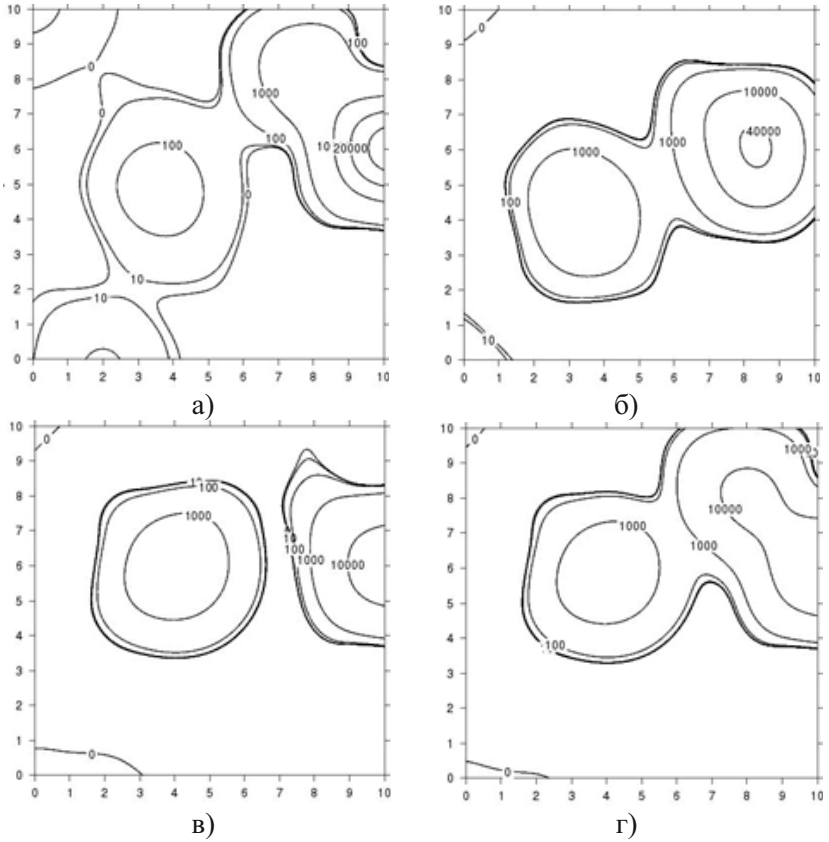


Рисунок 1.7 – Распределение 1-метил-1Н-1,2,4-триазола на месте падения 1 на различной глубине: а) 0-10 см; б) 10-20 см; в) 20-30 см; г) 30-40 см [15]

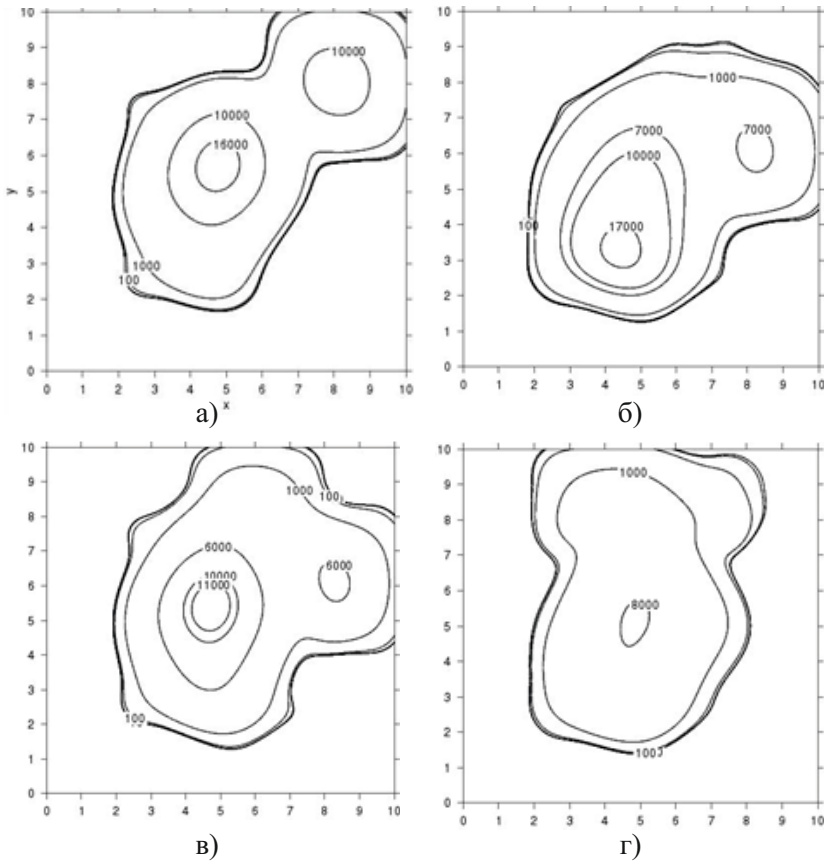


Рисунок 1.8 – Распределение 1-метил-1Н-1,2,4-триазола на месте падения 2 на различной глубине: а) 0-10 см; б) 10-20 см; в) 20-30 см; г) 30-40 см [15]

Диаграмма вертикального распределения МТА (рисунок 1.9) показывает, что наибольшие концентрации МТА сосредоточены на глубине более 30 см. Это свидетельствует о том, что МТА способен мигрировать на глубину, где накапливается и сохраняется в течение длительно времени. Следует отметить, что при вертикальном движении МТА на глубину ширина его зоны расширяется, что приводит к увеличению площади загрязненной территории. Это можем быть вызвано другими характеристиками

глубинных почв по сравнению с поверхностными, прежде всего менее развитой поверхностью и меньшим содержанием органического углерода, для которых характерен больший миграционный потенциал загрязнителей. Из полученных данных можно сделать вывод, что оценивать площадь загрязнения следует не только по поверхностным почвам, а по глубинным.

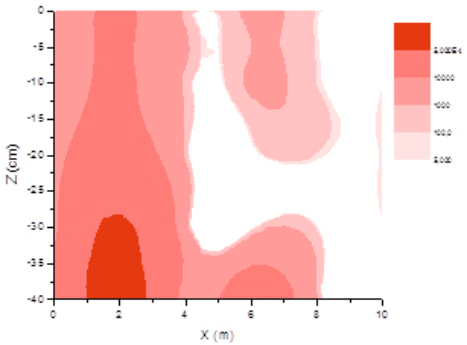


Рисунок 1.9 – Отклик МТА в разрезе, проходящем через эпицентр места падения 2 (обследование 2009 года)

Большинство других обнаруженных продуктов трансформации ведут себя аналогичным образом (таблица 1.4). Их концентрации в поверхностном слое почвы существенно ниже, чем на глубине 10-40 см. Это может быть вызвано их испарением с поверхностного слоя под воздействием высоких температур в летний период и сильных степных ветров. В эпицентре другого места падения (МП 2) максимальный отклик был зафиксирован на глубине 30-40 см (таблица 1.5), что может быть вызвано большим «возрастом» данного места падения, а также другими характеристиками почвы. В ходе данного исследования продукты трансформации НДМГ были обнаружены на глубине до 120 см (таблица 1.6), что свидетельствует об их способности мигрировать по почвенному профилю.

По результатам количественного определения продуктов трансформации 1,1-ДМГ, максимальные концентрации МТА составили 57,3, 44,9 и 13,3 мг/кг, 1-этил-1Н-1,2,4-триазола – 5,45, 3,66 и 0,66 мг/кг, 1,3-диметил-1Н-1,2,4-триазола – 24,0, 17,8 и 4,9 мг/кг на местах падения 1, 2 и 6, соответственно. 4-Метил-4Н-1,2,4-триазол был обнаружен только на местах падения 2 и 6, где его максимальные концентрации составили 4,2 и 0,66 мг/кг, соответственно.

Таблица 1.4 – Отклик продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина в образцах почвы, отобранных с различной глубины на МП 1 (точка 22)

t_r, мин	Соединение	Глубина, см			
		0-10	10-20	20-30	30-40
4.81	ацетонитрил	0.53	1.9	**2.15**	0.47
12.12	диметиламиноацетонитрил	н/о	**119.2**	80.7	0.3
12.39	1-метил-1Н-пиразол	4.2	19.9	**38.5**	29.8
13.93	1,3-диметил-1Н-пиразол	0.93	5.9	**8.37**	7.1
14.36	N-нитрозодиметиламин	2.6	6.6	**11.1**	10.4
14.58	диметилформамид	н/о	44.7	**68.1**	61
15.22	1,4-диметил-1Н-пиразол	н/о	4.85	**7**	5.9
15.45	диметилцианамид	н/о	**6.5**	3.9	н/о
15.63	5-амино-1,3-диметил-1Н-пиразол	0.73	19.6	**26**	11.9
16.21	1,5-диметил-1Н-пиразол	н/о	1.6	**2.5**	2.1
16.94	триметилпиразол	0.82	9.3	**17.5**	12.4
18.53	1-метил-2-амино-1Н-имидазол	н/о	1.5	**3.77**	1.58
18.63	2-метил-1,3,4-оксодиазол	0.59	1.4	**1.4**	0.53
18.88	4-ацетил-3-метил-1Н-пиразол	н/о	3.7	**5.4**	2.8
19.58	4-бензиламин	н/о	**1.1**	1.07	н/о
19.65	4-ацетил-1,5-диметил-1Н-пиразол	н/о	1.2	**1.31**	0.72
19.99	тетразоборолин, 5-этил-1,4-диметил	н/о	**2.2**	0.96	н/о
20.43	1-метил-1Н-1,2,4-триазол	32.9	52	**83.1**	67.9
20.73	не идентифицирован	2.4	3.3	**6.37**	4.49
20.92	1,3-диметил-1Н-1,2,4-триазол	4.3	4.96	**9.7**	6.85
21.395	пропаннитрил, -2,2'-азобис (2-метил)	2.14	2	**2.2**	1.5
21.45	1-формил-2,2-диметилгидразин	н/о	0.56	**0.89**	н/о
21.63	не идентифицирован	н/о	0.64	**0.7**	н/о
21.85	метил-1Н-1,2,4-триазол	**2.1**	1.66	1.5	0.65
22.07	не идентифицирован	н/о	0	**0.49**	н/о
22.12	не идентифицирован	0.62	0.75	**1.05**	н/о
25.54	не идентифицирован	н/о	8.9	**16.2**	1.27
26.69	2-амино-4-метилпиррол-3-карбонитрил	0.53	**0.95**	0.63	н/о
29.94	не идентифицирован	н/о	0.54	**0.99**	н/о
Примечание: максимальный отклик каждого соединения выделен жирным шрифтом					

Таблица 1.5 – Отклик продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина в образцах почвы, отобранных с различной глубины на МП 2 (точка 10)

t_r, мин	Соединение	Глубина, см			
		0-10	10-20	20-30	30-40
4,81	ацетонитрил	н/о	н/о	0,6	**0,92**
12,39	1-метил-1Н-пиразол	8,56	47,7	128,7	**135,1**
13,92	1,3-диметил-1Н-пиразол	5,77	18,5	45,1	**50,6**
14,36	N-нитрозодиметиламин	0,44	1,73	3,3	**3,5**
15,22	1,4-диметил-1Н-пиразол	2,6	8,3	20,27	**24,5**
15,63	5-амино-1,3-диметил-1Н-пиразол	н/о	н/о	2	**3,5**
16,21	1,5-диметил-1Н-пиразол	1,43	5	**10,1**	9
16,94	триметилпиразол	1,1	6	**13**	**13**
16,87	2-метил-2Н-тетразол	0,82	2,37	5,1	**6,4**
17,54	триметилпиразол	н/о	0,8	2,6	**2,8**
19,99	тетразоборолин, 5-этил-1,4-диметил	52,3	198	486,2	**577**
20,42	1-метил-1Н-1,2,4-триазол	19,9	24,6	62,5	**86,4**
20,92	1,3-диметил-1Н-1,2,4-триазол	1,2	1,32	4,2	**6,4**
21,07	не идентифицирован	1,2	0,65	2,3	**3**
21,42	не идентифицирован	н/о	н/о	1,6	**2,3**
21,85	метил-1Н-1,2,4-триазол	4,2	7	17,2	**20,3**
23,29	4,5-диметил-4-имидазолин-2-он	3,7	9,6	23,2	**26,3**
23,36	не идентифицирован	0,2	0,7	2,2	**2,6**
23,54	1Н-пиразол	0,14	0,54	1,48	**1,6**
23,95	не идентифицирован	н/о	н/о	1,1	**1,7**
24,36	3-амино-1-метил-1Н-1,2,4-триазол	0,4	0,62	1,38	**1,66**
24,55	не идентифицирован	0,2	0,78	2,1	**2,7**
24,70	не идентифицирован	0,04	0,11	**0,27**	**0,27**

Таблица 1.6 – Отклик продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина в образцах почвы, отобранных с различной глубины на МП 6 (точка Ш3) [15]

t_r, мин	Соединение	Площадь пика, $x10^{-6}$							
		0-20	20-40	40-60	60-80	80-100	100-120	120-140	140-160
12,03	1-метил-1Н-пиразол	н/о	10	**14**	12	0,4	0,2	н/о	н/о
13,61	1,3-метил-1Н-пиразол	1	5	5	**42**	0,1	н/о	н/о	н/о
14,02	N-нитрозодиметиламин	н/о	2	**3**	**3**	0,4	н/о	н/о	н/о
18,78	[1,3,4]-оксадиазол	0,07	0,2	**0,5**	0,2	0,06	н/о	н/о	н/о
19,08	3-метил-1Н-пиролизидин	н/о	**0,3**	**0,3**	**0,3**	0,07	н/о	н/о	н/о
20,10	1-метил-1Н-1,2,4-триазол	2	**9**	8	4	1	0,1	н/о	н/о
20,50	1-этил-1Н-1,2,4-триазол	0,1	0,6	**0,9**	0,5	н/о	н/о	н/о	н/о
20,70	1,3-диметил-1Н-1,2,4-триазол	0,4	**1**	0,9	0,6	0,1	0,06	н/о	н/о
21,63	4-метил-4Н-1,2,4 триазол	1	0,2	**2**	**2**	0,7	н/о	н/о	н/о
23,09	N-этилден-1-пиродинамин	0,08	0,7	**2**	1	0,2	н/о	н/о	н/о
23,33	1Н-пиразол	0,1	0,7	**1**	**1**	0,3	н/о	н/о	н/о
24,16	1-метил-1Н-1,2,4-триазол-3-амин	0,1	0,5	**1**	0,9	0,3	0,1	н/о	н/о
Примечание: максимальный отклик каждого соединения выделен жирным шрифтом									

Заключение

Таким образом, площадь загрязнения мест падения первых ступеней РН «Протон» продуктами трансформации НДМГ составляет около 100 $м^2$ в самом его эпицентре.За пределами данной площади загрязнение не установлено. Продукты трансформации способны мигрировать на глубину до 120 см, однако для этого требуется значительное время. Наибольшие концентрации продуктов трансформации НДМГ, как правило, зарегистрированы на глубине 20-60 см, однако данный показатель может варьироваться в зависимости от типа, влажности и физических свойств почв, особенностей рельефа и других условий. В поверхностном слое почвы, как правило, обнаруживаются лишь полулетучие продукты трансформации, что вызвано быстрым испарением и биотрансформацией летучих соединений.

Литература

1. Зрелов В.Н., Серегин Е.П. Жидкие ракетные топливаМосква: “Химия,” 1975.

2. Ушакова В.Г., Шпигун О.Н., Старыгин О.И. Особенности химическитх превращений НДМГ и его поведение в объектах окружающей среды // Ползуновский Вестник. - 2004. - Is. 4. - P. 177184.

3. Urry W.H., Olsen A.L., Bens E.M., Kruse H.W., Ikoku C., Gaibel Z. Autoxidation of 1,1-DimethylhydrazineUS. Naval Ordnance Test Station, 1965.

4. Slonim A.R., Gisclard J.B. Hydrazine degradation in aquatic systems // Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology. - 1976. - Vol. 16, Is. 3. - P. 301309.

5. Mathur M.A., Sisler H.H. Oxidation of 1,1-dimethylhydrazine by oxygen // Inorganic Chemistry. - 1981. - Vol. 20, Is. 2. - P. 426429.

6. Sisler H.H., Mathur M.A., Jain S.R., Greengard R. Studies of the chloramination of dimethylamine and 1,1-dimethylhydrazine // Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development. - 1981. - Vol. 20, Is. 1. - P. 181185.

7. Ou L.T., Street J.J. Microbial enhancement of hydrazine degradation in soil and water // Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology. - 1987. - Vol. 39, Is. 3. - P. 541548.

8. Буряк А.К., Татаурова О.Г., Ульянов А.В. Исследование продуктов трансформации несимметричного диметилгидрази-на на модельных сорбентах методом газовой хроматографии/масс спектро-метрии // Масс-спектрометрия. - 2004. - Vol. 1, Is. 2. - P. 147152.

9. Smolenkov A.D., Rodin I.A., Shpak A. V., Shpigun O.A. 1-Formyl-2,2-dimethylhydrazine as a new decomposition product of 1,1-dimethylhydrazine // International Journal of Environmental Analytical Chemistry. - 2007. - Vol. 87, Is. 5. - P. 351359.

10. Kenessov B.N.B.N., Koziel J.A.J. a., Grotenhuis T., Carlsen L. Screening of transformation products in soils contaminated with unsymmetrical dimethylhydrazine using headspace SPME and GC-MS // Analytica chimica acta. - Elsevier B.V., 2010. - Vol. 674, Is.

11. P. 3239.11Родин И.А., Москвин Д.Н., Смоленков А.Д., Шпигун О.А. Превращения несимметричного диметилгидразина в почвах // Журнал физической химии. - 2008. - Vol. 82, Is. 6. - P. 10391044.

12. Кенесов Б.Н. Идентификация летучих продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина в почвах методом

парофазного извлечения в сочетании с хромато-масс-спектрометрией // Известия НАН РК. Серия химическая. - 2008. - Is. 5. - P. 4853.

13. Ulyanovskii N.V., Kosyakov D.S., Pikovskoi I.I., Khabarov Y.G. Characterisation of oxidation products of 1,1-dimethylhydrazine by high-resolution orbitrap mass spectrometry // Chemosphere. - Elsevier Ltd, 2017. - Vol. 174. - P. 6675.

14. Nauryzbayev M.K., Batyrbekova S.E., Tassibekov K.S., Kenessov B.N., Vorozheikin A.P., Proskuryakov Y.V. Ecological problems of central Asia resulting from space rocket debris // History and Society in Central and Inner Asia, Toronto Studies in Central and Inner Asia. - 2005. - P. 327349.

15. Kenessov B., Alimzhanova M., Sailaukhanuly Y., Baimatova N., Abilev M., Batyrbekova S., Carlsen L., Tulegenov A., Nauryzbayev M. Transformation products of 1,1-dimethylhydrazine and their distribution in soils of fall places of rocket carriers in Central Kazakhstan // Science of the Total Environment. - 2012. - Vol. 427428. .

16. Carlsen L., Kenessov B.N., Batyrbekova S.Y. A QSAR/QSTR study on the environmental health impact by the rocket fuel 1,1-dimethyl hydrazine and its transformation products. // Environmental health insights. - 2008. - Vol. 1. - P. 1120.

17. Алимжанова М.Б., Кенесов Б.Н., Батырбекова С.Е., Carlsen L., Наурызбаев М.К. Трансформация несимметричного диметилгидразина в водных экстрактах почв // Известия НАН РК. Серия химическая. - 2009. - Is. 1. - P. 8792.

18. Алимжанова М.Б. Продукты трансформации 1,1-диметилгидразина и их определение хроматографическими методами. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук 2010.

19. Батырбекова С.Е. Системный анализ объектов окружающей среды, подверженных негативному влиянию деятельности космодрома “Байконур”. Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наукАлматы, 2009.

20. Алимжанова М.Б., Досжан Г.Н., Кенесов Б.Н., Батырбекова С.Е., Наурызбаев М.К. Изучение процессов трансформации 1,1-диметилгидразина в воде в присутствии катионов железа (III), меди (II) и марганца (II) // Вестник КазНУ. Серия химическая. - 2009. - Is. 2. - P. 139144.

ГЛАВА 2
РАЗРАБОТКА И ВНЕДРЕНИЕ ЭКОЛОГО-ГИГИЕНИЧЕСКИХ НОРМАТИВОВ (ПРЕДЕЛЬНО ДОПУСТИМЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ) ДЛЯ КОМПОНЕНТОВ ЖИДКИХ РАКЕТНЫХ ТОПЛИВ И ПРОДУКТОВ ИХ ТРАНСФОРМАЦИИ В ПОЧВЕ

Экологическое нормирование антропогенных воздействий является одной из главных задач, от решения которой зависит экологическая безопасность государства и разработка природоохранных мероприятий. Основная цель нормирования - регламентация антропогенных воздействий до экологически обоснованного, социально и экономически приемлемого уровня, при котором не должно происходить существенных структурно-функциональных изменений в окружающей среде. Это в полной мере относится и к эколого-гигиеническому нормированию в области ракетно-космической деятельности, и в частности, к регламентации загрязнений окружающей среды компонентами ракетного топлива.

Хорошо известно, что несимметричный диметилгидразин (НДМГ), торговое название гептил, - это высокотоксичное соединение обладающее выраженным ингаляционным и кожно-резорбтивным действием. Помимо общетоксического эффекта, он может оказывать мутагенный, гонадотоксический и эмбриогенный эффект. НДМГ включен в список канцерогенных для человека веществ (группа 2 А). По физико-химическим свойствам он является летучим веществом с высокими растворимостью в воде и реакционной способностью. И, что очень важно, НДМГ при трансформации в почве образует ряд токсичных соединений, часть из которых превосходит его по токсичности. Например, у продуктов его трансформации - гидразина и метилгидразина, показатели острой токсичности в 2 раза выше, чем у гептила, а канцерогенная опасность N-нитрозодиметиламина выше на порядок [1-7].

Ранее для оценки негативного воздействия проливов ракетного топлива на окружающую среду использовали информацию о степени превышения ПДК гептила в почве (ПДК 0,1 мг/кг). Однако концентрации гептила в песчаных и серо-бурых пустынных почв, характерных для районов падения отделяющихся частей первой ступени РН «Протон» в Центральном Казахстане в

результате окисления, испарения, сорбции, миграции и трансформации довольно быстро снижаются (особенно из поверхностного слоя, в течение нескольких суток [7]. Однако, как было установлено, в почвах мест падения содержатся более тридцати продуктов трансформации НДМГ, большинство из которых являются токсичными соединениями. Все они представляют постоянную угрозу неблагоприятного воздействия на различные компоненты экосистемы вследствие повторного вовлечения в биогеохимический круговорот.

Это обстоятельство значительно затрудняет эколого-гигиеническую оценку опасности проливов компонентов топлива на почву, особенно в местах аварийного падения ракет, и в целом ущерб, наносимый окружающей среде. В соответствие с Критериями оценки экологической обстановки территорий, утвержденных приказом Министра энергетики Республики Казахстан от 16.03.2015 года № 202, при ухудшении состояния окружающей среды химическое загрязнение почвы оценивается по сумме коэффициентов (частное от деления массовой доли загрязняющих веществ и его ПДК) концентраций отдельных компонентов неприродных химических веществ разного класса опасности. Но оценка экологической обстановки в районах, подверженных загрязнению гептилом, возможна только при условии наличия ПДК для токсичных продуктов его трансформации.

С этой целью в данной работе были разработаны нормативы предельно допустимых концентрации для компонентов жидких ракетных топлив и продуктов их трансформации в почве. При разработке норматив ПДК в почве принимали как максимальное количество химического вещества, которое не должно вызывать прямого или опосредованного отрицательного влияния на здоровье человека.

Для нормирования были отобраны наиболее опасные продукты распада гептила, которые обнаруживались при экологическом обследовании почв, загрязненных НДМГ: гидразин, монометилгидразин (ММГ), N-нитрозодиметиламин (НДМА), тетраметилтетразен (ТМТ), диметиламин (ДМА), триметиламин (ТМА), N,N-диметилформамид (ДМФА), 1-метил-1Н-1,2,4-триазол (МТА) [7-13].

Все нормативы ПДК для компонентов жидкого ракетного топлива в почве создавались в рамках научных исследований по

республиканской бюджетной программы 002 «Прикладные научные исследования в области космической деятельности» и 076 «Прикладные научные исследования в области космической деятельности, транспорта и коммуникаций». В 2008 году разработаны ПДК для НДМА и ТМТ, в 2010 - для ДМА, в 2011 году - для ДМФА, в 2012 году - для МТА, в 2013 году - для гидразина, в 2014 году - для ТМА и в 2015 году - для МГ. В 2009 году научно обоснована ПДК для ракетного керосина Т-1 в почве [14, 15].

Методология экспериментального обоснования гигиенических нормативов в почве [16] включает анализ литературных данных о влиянии НДМГ и продуктов трансформации на почвенно-растительную систему, на состояние объектов среды обитания, качество жизни и здоровья населения, сведения о физико-химических свойствах и токсичности соединений. В эксперименте изучена стабильность (устойчивость) исследуемых веществ и процессы трансформации НДМГ и продуктов его трансформации в почве. Дана оценка каждому показателю вредности: общесанитарному – изменение биологических свойств (микробного состава и ферментативной активности) искусственно загрязняемых почв; миграционно-воздушному; миграционно-водному, а также транслокационному (переход веществ в растения) и фитотоксичности. По наименьшему показателю вредности с учетом всех описанных выше данных устанавливается ПДК.

В химической части экспериментальных исследований отрабатывались методики выполнения измерений веществ методом газовой хроматографии с использованием пламенно-ионизационного и масс-спектрометрического детекторов.

2.1 Разработка нормативов ПДК гидразина и монометилгидразина в почве

Гидразин и монометилгидразин являются жидкостями с плотностями 1,1 и 0,83 г/мл, соответственно. Их температуры кипения составляют 114 и 87°С, а замерзания – плюс 4 и минус 52°С, соответственно. Все они хорошо растворяются в воде, а при окислении - дают родственные продукты трансформации.

Гидразины относятся к веществам первого класса опасности. При воздействии на организм они раздражают верхние дыхательные пути и желудочно-кишечный тракт, вызывают поражение

печени, гемолиз, метгемоглобинемию, двигательные возбуждения и судороги. При контакте с кожными покровами - явления раздражения (отек, покраснение); при повторных аппликациях - дерматит, некроз. Обладают гонадотропным, тератогенным, мутагенным и канцерогенным действием [6, 10]. Полусмертельная доза гидразина при введении в желудок мелких экспериментальных животных (мышей, крыс) колеблется от 60 до 80 мг/кг. Для метилгидразина она составляет 33 мг/кг, а для НДМГ - 160 мг/кг. Эти данные говорят о более высокой степени токсичности продуктов распада по сравнению с гептилом.

Установлена устойчивость гидразинов к химической трансформации в почве. На основании молекулярного моделирования и экспериментальных исследований сделан прогноз стабильности веществ в почве. Оценка реакционной способности основывалась на анализе значений химических потенциалов. Низкие показатели среди других продуктов химической трансформации гидразинов указывали на низкую устойчивость гидразинов к распаду.

Рассчитаны периоды полураспада и полного распада гидразинов. При внесении метилгидразина (МГ) в почву в дозе 0,1 мг/кг период полного распада (T_{99}) составил 9,2 дня, полураспада (T_{50})– 1,38 суток; для дозы 1,0 мг/кг - соответственно 7,49 и 1,12 суток. Для гидразина (Г) период полураспада в модельной почве при нагрузке в 1,0 мг/кг составил 1,27 дней, а полного распада – 8,47 дней; при дозе 10,0 мг/кг соответственно – 1,25 и 8,36 дней; при дозе 100 мг/кг – 7,18 и 47,9 дней. Таким образом, установлено, что увеличение химической нагрузки на почву влияет на длительность сроков распада веществ.

При экспериментальном выдерживании гидразинов в почве без доступа воздуха они распадаются на 50% в течение 3-5 дней и полностью - на 10-тый день, образуя ряд токсичных продуктов. Методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием на приборе 7890A/5975C TAD (Agilent, США) выявлено около 20 продуктов химической трансформации гидразина и метилгидразина, образующихся в процессе их трансформации в почве. На стабильность этих веществ оказывают влияние свойства самих почв, наличие в них органических примесей и металлов, кислорода, влажности [3, 16].

Далее была установлена картина влияния гидразинов на общесанитарные показатели почвы – микробную флору и актив-

ность дыхательных ферментов. От функционирования почвенных микробных сообществ и зависит продуктивность земель. При внесении гидразина и метилгидразина уже через час происходили существенные изменения в количественном и качественном составе почвенных микроорганизмов. Количество микробов, усваивающих органические формы азота, снизилось при загрязнении почвы гидразином в дозах 0,1-1,0-10,0 и 100 мг/кг в 22,7-50-60 и 1 000 раз соответственно. Более значительное снижение числа бактериальных клеток произошло в группе микроорганизмов, усваивающих неорганические формы азота (от 500 до 1000 раз). В 400 раз снизилось содержание микроскопических грибов в почве, содержащей 0,1 мг/кг гидразина.

Самыми чувствительными к гидразинам в испытанных концентрациях оказались спорообразующие микроорганизмы, которые исчезали из почвы на 10-й день после обработки ее метилгидразином. Микроскопических грибов не было через 20 дней при концентрации вещества, равной 10 мг/кг и через 30 дней - при 1 мг/кг.

Обработка почвы исследуемыми веществами приводила к изменению активности дыхательных ферментов почвы. После внесения в почву гидразина, начиная с концентрации 0,1 мг/кг, происходили существенные изменения ферментативной активности почв. Активность инвертазы и каталазы, участвующих в окислительно-восстановительных процессах, при воздействии гидразина снизилась через месяц в 2,6-3,4 раза (в зависимости от дозы) и в 2-7 раз - при воздействии метилгидразина. Активность дегидрогеназ, катализирующих перенос протонов от субстрата (гидразина и метилгидразина) и пары электронов - к акцептору, наоборот, с течением времени увеличивалась в 1,8-2,4 раза. Это указывало на возрастающую активность почвы к самоочищению. Исследования показали, что при минимальной дозе, равной 0,1 мг/кг, эффект биологического воздействия по этому показателю был наименьшим.

Исследовано воздействие гидразинов, вносимых в почву в дозах 0,1; 1,0 и 10 мг/кг, на рост и развитие пшеницы, кукурузы, фасоли. При воздействии малых доз гидразинов значительных отклонений роста и развития растений от аналогичных показателей в контроле (незагрязненная почва) не наблюдались. Высокие концентрации данных токсикантов угнетали, а то и совсем

препятствовали прорастанию семян. Злаковые растения хорошо проросли на почвах, загрязненных гидразином в дозе 1,0 и 10,0 мг/кг, всходы отсутствовали при нагрузке 100,0 мг/кг. Наиболее устойчивой к химическому воздействию оказалась пшеница, что имеет определенный практический интерес.

Исследован процесс миграции токсикантов из почвы в воздух.Загрязнение почвы в дозе 0,4 мг/кг сопровождалось эмиссией гидразинов из почвы в воздух на уровне ПДК для атмосферного воздуха (0,01 мг/м^3) [16]. Наиболее близкое к ПДК загрязнение атмосферного воздуха отмечалось при нагрузке гидразина и метилгидразина в почву в дозе, равной 0,5 мг/кг.

При определении порога допустимой концентрации гидразинов в почве по миграционно-водному показателю принималось во внимание такое значение содержания химического соединения в почве, при котором концентрация вещества в фильтрате не превышала ПДК для воды, используемой в хозяйственно-питьевых и культурно-бытовых целях (0,02 мг/л) по НДМГ [15]. Такой эффект обеспечивался при миграции в грунтовый поток исследуемых гидразинов из загрязненной почвы в дозе 0,05 мг/кг.

На основании интегральной оценки с учетом токсичности веществ для метилгидразина и гидразина была рекомендована ПДК в почве на уровне 0,05 мг/кг по миграционно-водному показателю.

ПДК гидразина утверждена приказом Министра национальной экономики Республики Казахстан № 168 от 28.02.2015 г., а ПДК метилгидразина принята к утверждению (письмо Аэрокосмического комитета Министерства по инвестициям и развитию Республики Казахстан № 39-1/14297 от 22.01.2016 г.).

2.2 Нормирование нитрозодиметиламина (НДМА) и тетраметилтетразена (ТМТ) в почве

Данные вещества считаются главными продуктами трансформации гептила. По токсичности данные соединения относятся к первому и третьему классу опасности. Оба соединения обладают сравнительно хорошей стабильностью в воде и почве. В 90-х годах прошлого столетия считалось, что тетраметилтетразен может являться маркером имевшего место загрязнения почв гептилом (в настоящее время в качестве маркера служит более химически стойкий 1-метил-1Н-1,2,4-триазол).

Молекулярным моделированием трансформации данных веществ установлено, что по показателю химического потенциала НДМА и ТМТ демонстрируют примерно равную способность к распаду в почве. Химический потенциал НДМА (-4,75035) и ТМТ (-4,06665) указывает на недостаточно высокую устойчивость данных соединений к трансформации.

Оценка трансформации производилась при внесении в 100 г почвы водных растворов НДМА на уровне 10, 50 и 100 ПДК для воды (ПДК НДМА для воды культурно-бытового и питьевого водопользования равна 0,01 мг/л, для ТМТ - 0,1 мг/л). При 10 ПДК это соответствовало для НДМА 1,0 мг/кг, для ТМТ - 10,0 мг/кг, при 50 ПДК - соответственно 5,0 и 50,0 мг/кг и 100 ПДК - 10,0 и 100,0 мг/кг.

Анализ НДМГ и его производных проводился с использованием газового хроматографа с масс-селективным детектором. Содержание веществ в почве определяли через 24, 48, 72 и 120 ч после внесения загрязнителей. Наибольшее снижение концентраций НДМА и ТМТ наблюдалось в первые часы эксперимента. Содержание данных веществ в газовой фазе через 48 ч снизилось на 15,4%, через 72 ч - на 30,8 %, а через 120 ч - на 42,4 %. Во всех случаях содержание данных веществ в газовой фазе при различных нагрузках на почву превышало их ПДК для атмосферного воздуха ($ПДК_{НДМА}$ = 0,0001 мг/ м³, $ПДК_{ТМТ}$ = 0,005 мг/ м³) [15].

При оценке фильтрации НДМА и ТМТ в опыте с химической нагрузкой на почву, соответствующей 0,01 мг/кг и 0,1 мг/кг, содержание веществ в фильтрате приближалось к значениям их ПДК в водных объектах хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования (0,01 мг/л и 0,1 мг/л).

Изучена фитотоксичность НДМА и ТМТ по морфологическим изменениям растений (роста растений и деформации стебля). На каждую концентрацию НДМА и ТМТ использован набор вегетационных сосудов с модельным почвенным эталоном (МПЭ). В контрольные сосуды химические соединения не вносились. Замеры длины стебля растений проводили еженедельно. В первые дни эксперимента растения на почвах, загрязненных водным раствором НДМА и ТМТ в концентрациях 10 ПДК и 50 ПДК для питьевой воды, дали хорошую всхожесть и развитие стеблей. Но уже на седьмой неделе редис в своем развитии отставал от контрольных растений при нагрузке НДМА 10 ПДК на 40,04%, при 50

ПДК - на 59,96%. К этому сроку салат в первом случае отстал в росте на 6,2%; а во втором - прибавил на 18%. Аналогичная картина отмечалась в развитии кукурузы: в первом случае отмечалось отставание на 8,8% во втором - прибавка на 19,5%. Лишь фасоль дала устойчивый рост - на 32,4 и 118,6% соответственно.

Изменения отмечались в прорастании растений на почве, загрязняемой ТМТ, все растения, за исключением пшеницы, в той или иной степени отставали в своем развитии от контроля. Динамика развития стеблей пшеницы на последних сроках (5-6 недели) проявлялась увеличением роста в среднем на 19,05%. Из этого следует, что азотсодержащие соединения неодинаково способствовали росту растений. Наиболее устойчивой к воздействию НДМА явилась фасоль, а к воздействию ТМТ - пшеница.

На основании интегральной оценки полученных результатов единственным показателем, позволяющим рекомендовать в качестве предельно допустимой концентрации в почве для НДМА (0,01 мг/кг) и для ТМТ (0,1 мг/кг), является водно-миграционный.

Предельно допустимые концентрации нитрозодиметиламина, тетраметилтетразена в почве утверждены приказом Комитета госсанэпиднадзора МЗ РК № 83 от 30.04.2009 г., Приказом Министра здравоохранения РК № 899 от 18.11.2010 г., приказом Министра национальной экономики Республики Казахстан № 168 от 28.02.2015 г.

2.3 Нормирование диметиламина (ДМА), триметиламина (ТМА), диметилформамида (ДМФА) и метилтриазола (1-метил-1Н-1,2,4-триазол, МТА)в почве

ДМА достаточно стабилен в воде и воздухе. При внесении ДМА в почву в условиях отсутствия доступа воздуха он сохраняется в неизменном виде короткое время: при концентрации ДМА в модельном почвенном эталоне (МПЭ), равной 33 мг/кг, она снижается через три месяца на 31%; при 3,3 мг/кг через два месяца - на 59% и спустя три месяца - на 100%; при 0,3 мг/кг- через два месяца на 10,9%, а через три - на 100%. Более высокая химическая нагрузка на почву сопровождалась более длительным сроком распада вещества в почве. В качестве продуктов трансформации выявлены нитрозодиметиламин, диметилформамид, диметилтриазол, метилтриазол и диметилгидразон формальдегида.

Установлено отрицательное влияние ДМА на численность почвенных микроорганизмов и ферментативную активность почвы. Загрязнение почвы ДМА приводило к снижению всех групп микроорганизмов. Общее число микроорганизмов на 10-й день эксперимента снизилось на один порядок. Через 30 дней количество их повысилось на 50% по сравнению с 10-ым днем обработки, но не достигло исходного уровня. На 10-й день загрязнения ДМА наличие грибов не обнаружено, на 30-й день появились единичные колонии.Содержание споровых микроорганизмов под влиянием ДМА снизилось, а к 30-му и 90-му дням их количество повысилось на 50% по сравнению с 10-м днем наблюдения, но не достигло исходного уровня.Во всех вариантах загрязненной ДМА почвы отмечено значительное снижение активности ферментов по сравнению с контролем. К 30-му дню наблюдений активность инвертазы и каталазы повышается, но не достигает уровня контроля.

Содержание ДМА в водном фильтрате, при химической нагрузке до 8,7 мг на 50 кг почвы, или 0,17 мг/кг не превышало гигиенического норматива по ДМА, установленного для воды хозяйственно-питьевого назначения. Таким образом, по миграции в водный поток ПДК для ДМА в почве принимается величина, равная 0,2 мг/кг.

При оценке миграции ДМА из почвы в воздух, уровень ПДК для атмосферного воздуха достигался при нагрузке ДМА, равной 0,5 мг/кг. Учитывая то,что миграционно-водныйпоказатель является наиболее чувствительным (наименьшим), в качестве проектной ПДК диметиламина в почве рекомендована величина, равная 0,2 мг/кг.

Предельно допустимая концентрация диметиламина в почве утверждена приказом Министра национальной экономики Республики Казахстан № 168 от 28.02.2015 г.

Триметиламин (ТМА) по казахстанским и российским нормативам, вещество четвертого класса опасности, менее токсичное по сравнению с гидразинами и НДМГ, но по одноразовому токсическому воздействию на организм при вдыхании его относят ко второму классу опасности (ПДК в воздухе рабочей зоны для ТМА составляет 5 мг/м^3, для НДМГ и гидразина - 0,1 мг/м^3) [15].

Действует на центральную и вегетативную нервные системы, оказывает местное раздражающее действие, поражает

паренхиматозные органы и органы кроветворения, слизистые оболочки глаз и дыхательных путей, опасен при ингаляции и попадании на кожные покровы. Необходимость гигиенического нормирования этого продукта химической трансформации НДМГ вызвана еще и тем, что, находясь в почве, он может в естественных условиях вступать в реакцию с нитратами или нитритами, образуя азотистые соединения – нитрозоамины, более токсичные и канцерогенные чем НДМГ.

Экспериментальным и расчетным путем доказана относительно невысокая устойчивость (стабильность) триметиламина в почве. Теоретический установленный период полураспада триметиламина в почве при максимальной нагрузке, равной 500 мг/кг почвы, составил 18,6 суток, а полного распада - 124,3 суток. При той же нагрузке в лабораторных условиях без доступа воздуха концентрация ТМА в почве снижалась: через 1 сутки на 76,9%, через 3 – на 88,9%, на 5 сутки – на 92,2% и через 30 дней – на 99,2%. В целом доказана невысокая устойчивость (стабильность) ТМА в почве, в экспериментальных условиях полный распад ТМА в почве происходит за 30 суток.

Экспериментально установлено, что загрязнение почвы ТМА в концентрациях 5,0-50,0 мг/кг и 500,0 мг/кг, сопровождается угнетением её биологических свойств в разной степени: снижается общее количество микроорганизмов и активность дыхательных ферментов почвы (дегидрогеназы, инвертазы). Активность каталазы возрастала при всех дозах воздействия. Доза ТМА, равная 5,0 мг/кг, вызывала наименее значимые изменения биологических свойств почвы.

При исследовании миграции ТМА из загрязненной им почвы в воду установлено, что концентрация, равная 1 мг/кг, приводила к появлению в водном потоке химического соединения на уровне ПДК для воды, используемой для хозяйственно-питьевых нужд. Миграция ТМА из почвы в воздух, при нагрузке на почву, в количестве 1-2 мг/кг не превысила ПДК для атмосферного воздуха. Наибольшей устойчивостью к воздействию ТМА обладают злаковые культуры (пшеница, кукуруза) и редис. Содержание в почве ТМА до 5,0 мг/кг легче всего переносилось растениями.

Минимальными показателями вредности ТМА для почвы, приемлемыми для установления ПДК, показаны миграционно-

водный и миграционно-воздушный. Установлен гигиенический норматив предельно допустимого содержания ТМА для почвы, равный 1 мг/кг почвы.

Предельно допустимая концентрация триметиламина в почве утверждена приказом Министра национальной экономики Республики Казахстан № 168 от 28.02.2015 г.

Диметилформамид (ДМФА) - вещество второго класса опасности, оказывает раздражающее действие на слизистые оболочки дыхательных путей, глаз, кожу, общетоксическое и эмбриотоксическое воздействие. Поражает печень, проникает в организм через неповрежденную кожу.

При оценке стабильности вещества установлено, что внесение в почву ДМФА в дозе 10 г/кг сопровождалосьснижением его содержания в почве на 10-е сутки на 7,2% от исходного значения, на 30-е – на 7,95%, на 50 - на 21,3% и через 90 суток общая потеря массы ДМФА составила 60%. Как видно, скорость его трансформации невысокая и полного разрушения в исследуемые сроки не наблюдалось. Таким образом, ДМФА является довольно стабильным соединением, возможно, вступающим в комплексы, что способствует длительному сохранению данного химического соединения в почве.

При нагрузке ДМФА на почву в дозе 10,0 и 1,0 мг/кг в микробной флоре происходили следующие изменения: в первом случае число жизнеспособных клеток снизилось в 27 раз, во втором – в 6 раз на 10 день и оставалось на таком уровне в течение всего месяца опыта. Численность споровых микроорганизмов после исчезновения на 10-й день стала понемногу восстанавливаться, но тем не менее через 30 дней их число составило лишь 8-9% от исходного уровня. Снижалась практически одинаково (на 15-20%) инвертазная и каталазная активность ферментов в почвах. Дегидрогеназная активность восстанавливалась к 30-му дню, что говорит о сохранении защитных способностей почвы. Изменения инвертазной активности при дозе 1,0 мг/кг были наименьшими.

При внесении водного раствора ДМФА в почву в дозе 5 и 50 ПДК для питьевой воды установлено, что ДМФА в дозе 5 ПДК не оказывал выраженного влияния на развитие пшеницы (длина стеблей в контроле составляла 15-22 см, на почвах, загрязненных ДМФА, - на уровне 5 ПДК - 15-19 см), при 50 ПДК - 5-9 см. Длина

стеблей кукурузы в контроле - 0-15 см, при 50 ПДК - 5-9 см; у салата - 5-7 и 1-3 см, соответственно. В целом устойчивость к ДМФА у растений низкая, не все семена проросли, и на втором месяце растения увяли.

Миграция в водный поток в количестве 0,500±0,003 мг/л при нагрузке на почву ДМФА в дозе 1 мг/кг соответствовала значению ПДК ДМФА в воде равному 10,0 мг/л.

Исследование миграции ДМФА в воздух при его внесении в почву в дозах 1,0-10,0-100,0 мг/кг позволило расчетным путем установить, что допустимое значение содержания вещества почве, при котором достигается ПДК для атмосферного воздуха, составляет 1 мг/кг. Таким образом, величина загрязнения почвы в дозе, равной 1 мг/кг, рекомендована в качестве ПДК.

Предельно допустимая концентрации диметилформамида в почве утверждена приказом Министра национальной экономики Республики Казахстан № 168 от 28.02.2015 г.

Метилтриазол (1-метил-1Н-1,2,4-триазол, МТА) по показателям острой токсичности вещество относится к 3 классу опасности. При попадании в организм вызывает выраженные сдвиги лимфо- и гемодинамики, клеточного и белкового состава крови, клеточных мембран, нарушает проницаемость капилляров. Поражает печень и центральную нервную систему.

При прогнозе стабильности на основе квантово-химических расчетов установлено, что по химическому потенциалуиз всех продуктов трансформации НДМГ 1-метил-1,2,4-триазол (МТА) наиболее устойчив к распаду, способен к сохранению и накоплению в почве. Экспериментально установлено, что без доступа воздуха в почве уровень его снижается в первые сутки на 0,53-4,7%, на тридцатые - на 10,1 - 13,2%; на шестидесятые - на 22,5-29,3% и через сто двадцать суток - на 66,6-70,3%.

Для дозы МТА 100 мг/кг период полураспада составляет 99 суток, полного распада - 657 суток; при нагрузке 1,1 г/кг – 90 и 597 суток соответственно; для дозы 10 г/кг - 101 и 667 суток. Как видно из приведенных данных, в отличие от других продуктов трансформации НДМГ метилтриазол длительно сохраняет устойчивость в почве при различных, даже очень высоких, нагрузках на почву.

При действии на микрофлору почв, обработанных МТА в концентрациях: опыт №1 – 100 г. песка + 0,1 мл МТА (10,2 мг/кг) + 59,9 мл H_2O; опыт №2 – 100 г песка + 1,0 мл МТА (117 мг/кг) + 59

мл H_2O; опыт №3 – 100 г песка + 10 мл МТА (1095 мг/кг) + 50 мл H_2O установлено, что общее микробное число уменьшилось во всех трех вариантах в среднем на 40% на десятый день наблюдения; на 60-й день во втором и третьем случае – на 84,6%, в первом – не изменилось. Сократилось число споровых бактерий и микроскопических грибов.

При оценке ферментативной активности, рост уровня дегидрогеназы, особенно выраженный в третьем образце почвы, указывал на возрастающую интенсивность процессов разложения в почве через 10 и 30 дней наблюдения. В других случаях процесс протекал медленнее, хотя сохранял ту же направленность. Активность инвертазы и каталазы снижалась при любой интенсивности воздействия.

Фитотоксическое действие МТ проявлялось снижением всхожести семян и угнетением роста растений при загрязнении МТ почвы в дозах 30,0 мг/кг, 300,0 мг/кг и 3 г/кг. Наиболее устойчивым к воздействию МТА оказался овес. МТА в дозе 30 мг/кг не оказывает влияния на развитие этой злаковой культуры. Через 7 дней после посева длина стеблей овса в контроле составляла 5-10 см; на почвах, загрязненных МТА на уровне 30 мг/кг столько же. В третьем опыте длина стеблей не превышала 4 см. Через 15 дней соответственно: 24±1,1; во втором и третьем опытах - 21,4±1,0 и в контроле - 28,7±2,8. Различия в развитии растений принимали к 15-му дню достоверный характер по сравнению с контролем ($p<0,05$). Аналогичная картина отмечалась в опытах с кукурузой. Редис оказался более устойчивым к воздействию МТА. Отсутствие прорастания семян отмечалось в загрязненной МТА почве при дозе, равной 3 000 мг/кг.

МТА имеет температуру кипения 175-177°С, плотность 1,465 г/см^3. Данное соединение является малолетучим. В связи с этим необходимость оценки миграции МТ из почвы в воздух и установления ПДК по данному показателю отсутствовала.

При оценке миграции МТ из почвы в воду установлено, что концентрация вещества в почве, равная 10 мг/кг, обеспечивала безопасный, соответствующий ПДК, уровень содержания его в питьевой воде.

По результатам интегральной оценки результатов исследований в качестве наименьшего показателя вредности для обоснования ПДК рекомендована доза предельно допустимого содержания 1-метил-1Н-1,2,4-триазола в почве, равная 10,0 мг/кг.

Предельно допустимая концентрация 1-метил-1,2,4-триазола в почве утверждена приказом Министра национальной экономики Республики Казахстан № 168 от 28.02.2015 г.

2.4 Нормирование ракетного керосина Т-1 в почве

По сравнению с НДМГ и продуктами его химической трансформации керосин является наименее токсичным. Класс его опасности 4. Однако керосин также не безвреден для окружающей среды и организма человека.

Ракеты-носители (РН), работающие на керосине, характеризуются значительными по массе проливами керосина в местах приземления отработавшей ступени. Например, приземление первой ступени РН тяжелого класса «Ангара», сопровождается проливами керосина на почву в количестве до 600 кг [17]. Керосин легко проникает вглубь почвы до водоупорного слоя и долго сохраняется в ней без изменения. При загрязнении почв керосином снижается их продуктивность: масляная пленка затрудняет дыхание и обменные процессы в почве.

Воздействие керосина на организм человека приводит к поражению многих органов и систем, вызывая кератоконъюктивит, ринит, ларинготрахеит, бронхит, диспептические расстройства, выраженный астеновегетативный синдром, полиневропатию, дерматоз, анемию [13].

Экспериментальные исследования проведены на модельном почвенном эталоне, в качестве которого применялся просеянный крупнозернистый песок и почва, отобранная для экспериментальных исследований из района падения отделяющихся частей ракет-носителей «Союз». Почвенный эталон загрязнялся керосином марки Т-1 в дозе 10; 50 и 100 мг/кг.

Изменение биологической активности почв при воздействии керосина проявлялось угнетением роста растений (устойчивыми свойствами обладали кукуруза и салат); значительным снижением числа микроорганизмов, актиномицетов, споровых бактерий с первого дня и до дня восстановления (десятый день), но не до исходного уровня. Начиная с нагрузки керосина на почву в дозе 10 мг/кг, в ней отмечено значительное повышение уровня инвертазы и нитрофицирующей активности по сравнению с контролем, а также уменьшение дегидрогеназы, что указывало на растущую

сопротивляемость почвы к воздействию керосина и усиление процессов биологической борьбы с ним.

Ввиду высокой способности керосина проходить через слой экспериментальной почвы, установление минимальных коэффициентов миграции керосина из почвы в воду оказалось невозможной. Поэтому основной акцент сделан на установлении порога миграции керосина из почвы в воздух. При оценке миграционно-воздушного показателя установлено, что при нагрузке керосина Т-1 на почву в количестве 2 мг/кг испарение керосина в воздух составило 1 мг/м^3, что соответствует нормативам ПДК его содержания в атмосферном воздухе населенных мест [15]. Эта величина достигается при содержании керосина в почве на уровне 2 мг/кг, которая рекомендована в качестве ПДК утвержденного приказом Министра здравоохранения Республики Казахстан № 899 от 18.11.2010 г. и переутверждена приказом Министра национальной экономики Республики Казахстан № 168 от 28.02.2015. **Разработанные и утвержденные** ПДК для восьми продуктов трансформации гептила в почве, а также для ракетного керосина Т-1 приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Разработанные и утвержденные нормативы ПДК

Наименование вещества	Класс опасности	Установленная ПДК, мг/кг
Гидразин	1	0,05
Метилгидразин (МГ)	1	0,05
N-Нитрозодиметиламин (НДМА)	1	0,01
Тетраметилтетразен (ТМТ)	3	0,1
Диметиламин (ДМА)	2	0,2
Триметиламин (ТМА)	3	1,0
N,N-Диметилформамид (ДМФА)	2	1,0
1-Метил-1,2,4-триазол (МТ)	3	10,0
Ракетный керосин Т-1	4	2,0

Разработанные эколого-гигиенические нормативы для компонентов жидкого ракетного топлива и продуктов их трансформации обсуждались Научно-техническим советом Казкосмоса, прошли соответствующую санитарно-эпидемиологическую экспертизу и утверждены приказами:

1. Об утверждении гигиенических нормативов «Предельно-допустимые концентрации нитрозодиметиламина и тетраметилтетразена в почве». Приказ Комитета государственного санитарно-эпидемиологического надзора № 83 от 30.04.2009 г., опубликован в Юридической газете № 174 от 13.11.2009 г;

2. Об утверждении Перечня предельно-допустимых концентраций компонентов жидких ракетных топлив и продуктов их трансформации в объектах окружающей среды. Приказ Министра здравоохранения Республики Казахстан № 899 от 18.11.2010 г. Зарегистрирован в Министерстве юстиции РК (№6675 от 12.12.2010 г.);

3. Приказ Министра национальной экономики Республики Казахстан № 168 от 28.02.2015 г. «Об утверждении Гигиенических нормативов к атмосферному воздуху в городских и сельских населенных пунктах. Приложение № 3 к приказу «Предельно-допустимые концентрации компонентов жидкого ракетного топлива и продуктов их трансформации в объектах окружающей среды. Зарегистрирован в Министерстве юстиции за № 6675 от 13.12.2010 г. Опубликован: Информационно-правовая система нормативных правовых актов РК «Әділет» 23.06.2015 г.

Таким образом, в рамках проведенных исследований расширены нормативы содержания компонентов компонентов ракетного топлива и их производных в почве, которые:

- дополняют сведения о состоянии загрязнения почв компонентами ракетного топлива (КРТ) и их производными и повышают эффективность контроля при осуществлении ракетно-космической деятельности;

- показывают особенности поведения продуктов химической трансформации КРТ в почве, токсического действия на биологические объекты и растения;

- дополняют информацию о воздействии ракетно-космической деятельности на состояние окружающей среды, путем внесения корректировок в формы экологической отчетности производственного мониторинга ракетно-космической деятельности;

- являются важным исходным материалом для разработки мероприятий по охране окружающей среды, и в частности, проектов ОВОС, экологических паспортов объектов космодрома «Байконур»;

- придают импульс для совершенствования методик выполнения измерений продуктов химической трансформации гептила в объектах окружающей среды;

- совершенствуют контроль качества проведения детоксикационных работ (очистка почвы от КРТ и продуктов их трансформации);

- расширяют методику оценки социально-гигиенического, экологического и экономического ущерба, наносимого окружающей среде и здоровью населения в результате аварийных проливов гептила.

По результатам исследований опубликовано справочное пособие «Гигиеническое регламентирование производных 1,1-диметилгидразина в почве». - Изд. Алматы, 2014. – 263 с.

Заключение

В главе представлены материалы по гигиеническому, а когда речь идет почвах то и экологическому нормированию, компонентов жидкого ракетного топлива и продуктов его химической трансформации. Следует отметить, что несимметричный диметилгидразин и его производные являются высокотоксичными химическими соединениями, вызывают отравления при любом пути их поступления в организм, обладают выраженным ингаляционным и кожно-резорбтивным действием, канцерогенным, тератогенным и мутагенным действием [9,11].

Сравнительная характеристика физико-химических свойств гидразина и НДМГ, поведения в объектах окружающей среды, биологического действия, токсичности и клинической картины их воздействия на человека выявляет много общего. Эти соединения среди известных химических веществ выделяются высокой реакционной способностью и миграционной активностью в природных средах [4-7].

Поэтому, попадая в почву, эти химические соединения представляют угрозу неблагоприятного воздействия на различные компоненты экосистемы вследствие повторного вовлечения их в биохимический круговорот .

Для наиболее токсичных продуктов химической трансформации НДМГ в существуют нормативы предельно допустимого содержания в атмосферном воздухе, в воде водоемов рыбохозяйственного назначения и для вод, используемых в хозяйственно - бытовом и культурном назначении и для питья. И значительно отстаёт нормирование химических соединений в почвах. Так, в России приняты ПДК для почв по НДМГ (0,1 мг/кг), нитрат ионам (130 мг/кг) [9]. Учитывая то, что продукты химической трансформации НДМГ зачастую не менее и даже более токсичны и канцерогенны, и могут сохраняться в почве длительное время необходимость их гигиенического нормирования в почве очевидна.

В главе даны материалы по разработке ПДК для наиболее токсичных продуктов деградации НДМГ, с установленным классом токсичности и опасности, и нормативами ПДК в атмосферном воздухе и в воде, без знания которых невозможно подойти к обоснованию их ПДК в почве. Проекты нормативов прошли соответствующую экспертизу и утверждены на государственном уровне в качестве нормативного правого акта, обязательного для исполнения в соответствии с законодательством Республик Казахстан.

Литература

1. Измеров Н.Ф., Саноцкий И.В., Сидоров К.К. Параметры токсиметрии промышленных ядов при однократном воздействии (справочник). - М.: «Медицина», 1977. - 240 с.

2. Родин И.А., Москвин Д.Н., Смоленков А.Д., Шпигун О.А. Превращения несимметричного диметилгидразина в почвах // Журн. физ. химии. - 2008. - Т.82. №6. - С. 1039-1044.

3. Экологическая безопасность деятельности космодрома «Байконур» // под ред. д.т.н., академика МАНЭБ Ж.К. Жубатова. – Алматы, 2011. – 430 с.

4. Kenessov B., Alimzhanova M., Sailaukhanuly Ye., Baimatova N., Abilev M., Batyrbekova S., Carlsen L., Tulegenov A., Nauryzbayev M. // Science of The Total Environment. – 2012. – Vol. 427–428. – P. 78–85.

5. Smolenkov A.D.,Rodin I.A., Shpak A.V., Shpigun O.A. 1-Formyl-2,2-dimethylhydrazine as a new decomposition product of 1,1-dimethylhydrazine //Intern. J. Environ. Anal.Chem. - 2007. - Vol.87. – Is. 5. - P.351-359.

6. Клюшников В.Ю., Овсянников Д.А. Анализ воздействия ракетно-космической деятельности на окружающую природную среду регионов Российской Федерации // Двойные технологии. - 2002. - №2. – 36-38

7. Смоленков А.Д. Новые подходы к хроматографическому определению гидразинов и их производных в объектах окружающей среды. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук. – М., 2014. – 46 с.

8. Экологический мониторинг ракетно-космической деятельности. Принципы и методы / под ред. акад. РАН Н.С. Касимова, чл.-корр. РАН О.А. Шпигуна. - М.: Рестарт, 2011. -470 с.

9. Козловский В.А., Мусабаев Т.А., Жубатов Ж. Гигиеническое регламентирование производных 1,1-диметилгидразина в почве. – Алматы, 2014.- 263 с.

10. Health and environmental effects profile for methylhydrazine. U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH. Environmental Criteria and Assessment Office. 1984. – 45 p.

11. Справочник по токсикологии и гигиеническим нормативам (ПДК) потенциально опасных химических веществ (разработ-

ки Института биофизики и его филиалов) // Под ред. В.С. Кушневой, Р.Б. Горшковой. – М.: АТ, 1999. - 272 с.

12. Гидразин. Гигиенические критерии состояния окружающей среды: Совместное издание Программы ООН. - Женева: ВОЗ, 1991. - С. 15.

13. Вредные вещества в промышленности. Изд. 7, т.3. Неорганические и элементоорганические соединения // Под ред. Н.В.Лазарева и И.Д. Гадаскиной. - Л.: «Химия», 1977.

14. ГН 2.1.6.1338-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест.

15. Приказ Министра национальной экономики Республики Казахстан №168 от 28.02.2015 г. «Об утверждении Гигиенических нормативов к атмосферному воздуху в городских и сельских населенных пунктах. Приложение № 3 к настоящему приказу «Предельно-допустимые концентрации компонентов жидкого ракетного топлива и продуктов их трансформации в объектах окружающей среды. Зарег. в Министерстве юстиции № 6675 от 13.12.2010 г. Опубликован: Информационно-правовая система нормативных правовых актов РК «Әдилет» 23 июня 2015 г.

16. Методические рекомендации по гигиеническому обоснованию ПДК химических веществ в почве. – М.,1982. – 16 с., изд 2. (по состоянию на июль 2011 года).

17. Грачева Т.Ю., Жаркова Н.А., Овсянников Д.А. Спасение отработавших первых ступеней ракеты-носителя "Ангара" как один из методов уменьшения экологической нагрузки на районы падения // Двойные технологии. - 2002, №2. - С. 34.

ГЛАВА 3
МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯНЕСИММЕТРИЧНОГО ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА И ПРОДУКТОВ ЕГО ТРАНСФОРМАЦИИ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Определение концентраций несимметричного диметилгидразина (НДМГ) и продуктов его трансформации в объектах окружающей среды является важным этапом исследований воздействия ракетно-космической деятельности на окружающую среду. Такие анализы позволяют собирать данные об уровне загрязнения объектов окружающей среды и оценивать связанные с ним риски, выявлять источники загрязнения и пути миграции, оценивать эффективность технологий детоксикации и т.д. Долгое время неэффективность и во многих случаях отсутствие эффективных и доступных методик анализа ограничивали исследования в данном направлении. Для достижения максимальной эффективности экологического мониторинга используемые методики анализа должны быть селективными, чувствительными, точными, простыми, недорогими и экспрессными. Однако определение НДМГ и продуктов его трансформации в образцах окружающей среды является достаточно сложной задачей, в первую очередь из-за высокой реакционной способности НДМГ и постоянном протекании химических процессов в отобранных образцах. В данной главе представлены имеющиеся методики определения НДМГ и продуктов его трансформации в объектах окружающей среды. Сделаны рекомендации по выбору и использованию методик анализа, а также предложения по оптимизации процесса анализа и дальнейшему развитию данного направления.

3. Методики количественного анализа
3.1 Определение несимметричного диметилгидразина

В первые годы исследования в Казахстане были сосредоточены в основном на определении НДМГ [1]. Такой анализ является весьма сложной аналитической задачей, так как низкая химическая и термическая устойчивость, а также летучесть НДМГ требует мягкие условия пробоподготовки либо дериватизацию.

Стандартная методика определения НДМГ в воздухе,

используемые в России и Казахстане, основана на газохроматографическом анализе с использованием азотно-фосфорного детектора (ГХ-АФД) с предварительным концентрированием НДМГ из воздуха сорбционными трубками, заполненными мелонированным силохромом С-80 и последующей термодесорбцией в испарителе ГХ. Предел определения НДМГ находится на уровне 0,25 мкг/м^3[2].

Особенности НДМГ требуют применения более экспрессных и простых методов, позволяющих работать в полевых условиях. Методики определения НДМГ, основанные на хемосорбции на трубках, а также на использовании газовых сенсоров химического состава рассмотрены в работе [3]. Данные методы просты в использовании, однако не обладают достаточной селективностью.

Стандартная методика, применяемая для анализа образцов воды и почвы на содержание НДМГ, основана на газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием [4]. Согласно методике, НДМГ необходимо перевести в анализируемую форму через реакцию НДМГ с пара-нитробензальдегидом. Выделение анализируемого продукта из реакционной смеси проводится методом капиллярной газовой хроматографии, а качественное и количественное определение проводят методом масс-спектрометрии. Предел обнаружения НДМГ в воде и почве составляет 0,2 мкг/л и 0,2 мкг/кг, соответственно.

В работе [5] разработана экспрессный способ определения НДМГ в воде, основанный на твердофазной микроэкстракции (ТФМЭ) с предварительной дериватизацией ацетоном. Заявленный предел обнаружения методики составляет0,02 мг/л. Дериватизацию проводили внесением избытка ацетона в образец с последующим перемешиваем в течение 10 мин. ТФМЭ образующегося в результате дериватизации диметилгидразона ацетона (ДМГА) проводили волокном 100 мкм полидиметилсилоксан из газовой фазы над образцом в течение 2 мин с последующим анализом на ГХ с масс-спектрометрическим детектированием в режиме выбранного иона (ГХ-МС-SIM) с массовым числом *m/z* 100. Предел обнаружения НДМГ данной методикой составляет 0,02 мг/л, а показатель точности не превышает 15%.

Для анализа воды разработан широкий круг аналитических методов основанных на прямом анализе образца, без дополнительного этапа дериватизации, методом жидкостной хроматогра-

фии, обзор методик представлен в работе [6]. Авторы отмечают, что прямые методы более приспособлены к анализу, направленному на определение широкого круга аналитов.

В работе [7] изучено влияние условий пробоподготовки на определение полной концентрации НДМГ в почве. Авторами отмечено, что для этого в процессе пробоподготовки необходимо перевести все активные продукты трансформации в исходный НДМГ. Наиболее эффективный перевод осуществляется при отгоне НДМГ с паром из почвы в 40% щелочном растворе. Применение данного способа для определения продуктов трансформации НДМГ не рекомендуется, так как щелочная отгонка сопровождается различными физико-химическими процессами.

В работе [8] описана методика количественного определения НДМГ и его пяти основных продуктов трансформации методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с тандемным масс-спектрометрическим детектированием (ВЭЖХ-МС/МС) в режиме мониторинга множественных реакций. Экстракцию проводили с использованием ранее широко применяемого метода экстракции [9]: аналиты экстрагировали из 50 г почвы 100 мл 0,1 М раствором HCl в течение 1 суток при периодическом перемешивании без нагрева. Разделение проводили на колонке Nucleosil-100-5SA (125 х 4,6 мм). Ионизацию выполняли в режиме ионизации электрораспылением с образованием положительных ионов, которая показала наиболее интенсивные пики в полученных масс-спектрах, чем при использовании химической ионизации с образованием положительно заряженных молекул при атмосферном давлении. Достигнутые пределы обнаружения НДМГ, метилгидразина и N-нитрозодиметиламина (НДМА) находятся в диапазоне 11-18 мкг/л (в экстракте), 1-метил-*1H*-1,2,4-триазола (МТА), 1,1',4,4'-тетраметил-2-тетразена (ТМТ), N,N-диметилформамида (ДМФА) и диметилгуанидина – в диапазоне 0,04-2 мкг/л (в экстракте).Точность определения НДМГ в образцах торфяной почвы составила 98-105%.

3.2 N-Нитрозодиметиламин

НДМА является наиболее токсичным из всех известных продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина, токсичность которых изучена. Установленная агентством по

охране окружающей среды США предельно допустимая концентрация (ПДК) НДМА в питьевой воде составляет 0,7 нг/л [10]. Тем не менее, рекомендуемые ПДК значительно варьируются в зависимости от стран. В России и Казахстане, установленные ПДК НДМА в воде составляют 1 мкг/л [11], действующие в Казахстане ПДК в воздухе рабочей зоны и почве составляют 0,010 мг/м^3 и 0,01 мг/кг, соответственно. Обнаружение НДМА в таких концентрациях требует применения высоко чувствительных методик.

3.2.1 Анализ воздуха

Стандартный метод определения НДМА в воздухе [12], рекомендуемый агентством по охране окружающей среды США основан на концентрировании НДМА на сорбционных картриджах Thermosorb/N с последующим предварительным элюированием 5 мл дихлорметана, и затем 2 мл ацетона. Анализ проводится на ГХ-МС в режиме мониторинга выбранных ионов (SIM) по иону с массовым числом *m/z* 74. Заявленный предел обнаружения находится ниже 1 мкг/м^3.

Стандартный метод определения НДМА в воздухе, рекомендуемый в России [13], основан на концентрировании НДМА на пленочном хемосорбенте с дальнейшим элюированием образовавшейся соли дистиллированной водой и обработке полученного раствора гидроксидом калия в герметичном сосуде. Анализ отобранной газовой фазы проводится с использованием ГХ-АФД. Предел обнаружения данного метода при условии ввода в испаритель ГХ 1 мл газовой фазы, отобранной при 90°С, составляет 0,03 мкг/м^3.

В работе [14] показана возможность использования твердофазной экстракции (ТФЭ) и ТФМЭ для мониторинга НДМА в атмосферном воздухе. Анализ выполняли на ГХ-МС с химической ионизацией аммиаком с образованием положительно-заряженной молекулы.

При тестировании ТФМЭ волокон экстракцию проводили в колбе с постоянным потоком анализируемого воздуха с последующей немедленной десорбцией в испарителе ГХ при 250°С в течение 5 мин. В работе проведено сравнение ТФМЭ волокон на основе Карбоксена/полидиметилсилоксана и полидиметилсилоксана/дивинилбензола при времени экстракции 30 мин при комнат-

ной температуре (22°С). Волокно на основе Карбоксена/полидиметилсилоксана позволяет достичь предела обнаружения на уровне 0,5 нг/м^3, однако за счет эффективного удерживания НДМА Карбоксеном метод обладает низкой прецизионностью. С использованием волокна на основе полидиметилсилоксана/дивинилбензола достигаемый предел обнаружения метода составляет 8 нг/м^3.

При концентрировании НДМА с использованием ТФЭ картриджа на основе кокосового угля, достигнутый предел обнаружения при следующих условиях: объем пробы 0,1 м^3; скорость потока 3 л/мин; время концентрирования 30 мин; элюирование 30 мл дихлорметана с последующей обработкой полученного экстракта сульфатом натрия и концентрированием до 250 мкл, составил 0,06 нг/м^3. Однако данный предел определения может быть снижен при варьировании объема пробы, скорости и времени потока.

3.2.2 Анализ воды

Стандартная методика определения НДМА в воде[15], рекомендуемая агентством по охране окружающей среды США основана на ТФЭ с последующим элюированием, концентрированием и анализом с использованиемГХ с возможностью ввода больших объемов образца и дальнейшим тандемным масс-спектрометрическим детектированием в режиме химической ионизации с образованием отрицательно заряженных молекул. Предел обнаружения данной методики составляет 1 нг/л, однако, он может изменяться в зависимости от используемого устройства ввода пробы и масс-спектрометра. Хроматографическое разделение выполняется на колонке RestekRtx 5SILMS длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной покрытия 1,0 мкм.

Аттестованные методики для определения НДМА в воде [16] и почве [17] разработаны группой ученых под руководством Шпигуна О.А. и Смоленкова А.Д. из Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова. Методы основаны на ВЭЖХ с дальнейшим УФ-детектированием на длине волны 240 нм. Пробоподготовка для почвы основана на щелочном отгоне НДМА с паром, а для анализа водных образцов пробоподготовка не требуется. Пределы обнаружения при условии ввода пробы

объемом 100 мкл в почве составляет 0,02 мг/кг, в воде – 0,01 мг/л. Тем не менее точность результатов, полученных с использованием данного метода определения НДМА в почве остается под вопросом, так как было позже установлено, что щелочной отгон сопровождается с множеством химических реакций, приводящих к чрезмерному образованию НДМГ, а также, вероятно, НДМА [18]. Другим серьезным недостатком этих методик является неизвестный состав ВЭЖХ колонок и мобильной фазы – они должны быть приобретены непосредственно у разработчиков.

Схожая методика, основанная на ВЭЖХ с диодно-матричным детектированием (ВЭЖХ-ДМД) предложена для прямого количественного определения НДМА в водных образцах [19] с использованием 75х4,6 мм колонки ZorbaxXDB-Phenyl с размером частиц 3,0 мкм (Agilent, USA). Сообщаемый авторами предел обнаружения в случае ввода пробы объемом 20 мкл составил 0,1 мг/л, а время хроматографического анализа всего 2,5 мин. Данный метод был успешно применен для анализа водных экстрактов из почвы. С использованием данного подхода также можно проводить одновременное определение НДМГ, МТА, 1-формил-2,2-диметилгидразина (ФДМГ) и диметилгидразон формальдегида (ДМГФА). Хроматограмма образца представлена на рисунке 3.1. Несмотря на схожие времена удерживания НДМА и МТА, они не накладываются друг на друга, так как обладают максимумами поглощения и детектируются на разных длинах волн. Пределы обнаружения МТА, ФДМГ и ДМГФА достигали 0,2, 0,5 и 0,2 мг/л, соответственно.

В работе [20] разработана методика определения НДМА в воде, загрязненной остаточным ракетным топливом на основе НДМГ, основанной на отгонке НДМА с паром с последующей экстракцией дихлорметаном и концентрированием в токе азота. Полученные экстракты анализировали на ГХ-МС в режиме SIM. Достигнутый разработчиками предел обнаружения НДМА составил 2 мкг/л. Метод обеспечивает степень экстракции НДМА из образцов воды на уровне 84-94%. При использовании данного метода в работе [14] в образующуюся смесь дихлорметан-дистиллят дополнительно вносили NaCl и H_2SO_4 для повышения эффективности экстракции и точности определения. Перед концентрированием полученные экстракты обрабатывали Na_2SO_4для удаления влаги.

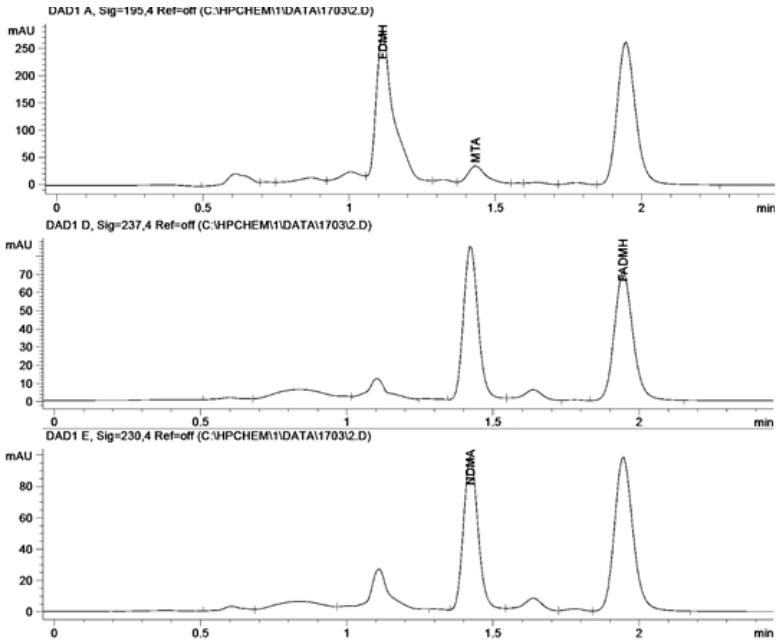


Рисунок 3.1 – Хроматограмма, полученная при анализе водного образца, загрязненного продуктами трансформации 1,1-диметилгидразина, на ВЭЖХ-ДМД при различных длинах волн [19]

Многие последние разработанные методики определения НДМА в водных образцах основаны на новом способе отбора и подготовки пробы – твердофазной микроэкстракции, довольно простом, надежном и легко автоматизируемом методе. Использование ГХ-МС в сочетании с твердофазной микроэкстракцией обеспечивает предел обнаружения НДМА на уровне 30 нг/л, при условии использования масс-спектрометрического детектора с химической ионизацией с образованием отрицательно заряженных молекул [21]. Позднее, для повышения селективности и чувствительности определения НДМА в водных образцах с высокой матрицей в работе [22] предложено использовать тандемный масс-спектрометрический детектор с химической ионизацией метанолом с образованием положительно заряженных молекул. Достигнутый предел обнаружения НДМА составил 5 нг/л.

Разработанный метод на основе работы [21] оптимизирован для определения НДМА в воде, а также в водных экстрактах из почвы, загрязненных остаточным ракетным топливом на основе НДМГ[23]. Особое внимание автор уделил условиям десорбции аналитов из полимерного покрытия ТФМЭ волокна в испарителе ГХ для минимизации возможных потерь аналитов и химических взаимодействий между продуктами трансформации. Для этого температура десорбции снижена до 200°С. При такой низкой температуре для ускорения десорбции решено использовать менее эффективное полимерное покрытие на основе полидиметил-силоксан/дивинилбензола вместо Карбоксена/полидиметилксилоксана для обеспечения лучшей формы пика. Температура экстракции также была снижена до 30°С. Объем образца и масса вносимого NaCl использованы как в работе [21]: 8,0 мл и 2,8 г, соответственно. Оптимальное время экстракции составило 10 мин. Данная методика оптимизирована для автоматического определения НДМА: необходимое время на анализ одного образца составило 1 ч; при анализе серии образцов время одного анализа снижается до 40 мин. Хроматограмма образца представлена на рисунке 3.2. Линейность калибровочной прямой, построенной по результатам анализа стандартных растворов НДМА в трех параллелях составила 1,0000. Заявленная возможная ошибка методане превышает 20% во всем диапазоне концентраций (2-100 мкг/л).

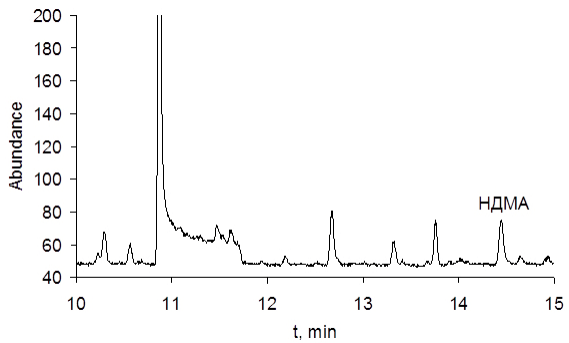


Рисунок 3.2 – Фрагмент хроматограммы, полученной при анализе водного образца методом ТФМЭ-ГХ-МС в режиме мониторинга индивидуальных ионов (SIM) (*m/z* 74)

$C_{НДМА}$=1,0 мкг/л, полимерное покрытие PDMS/DVB, температура экстракции 30С, время экстракции 10 мин, объем образца 8,0 мл, объем виалы 20 мл, масса вносимого NaCl 2,8 г, температура десорбции 200С; колонка HP-Innowax 30 м х 0,25 мм, толщина пленки 0,25 мкм [21]

3.2.3 Анализ почвы

Последние разработки методик определения НДМА вместе с другими основными продуктами трансформации НДМГ в почве основаны на ускоренной экстракции органическим растворителем с последующим анализом методом ГХ-МС/МС [24], а также экстракцией кислотой с последующим анализом методом ВЭЖХ-МС/МС (см. раздел 3.1) [8]. Имеющиеся методики за счет высокой эффективности экстракции и применения тандемного масс-спектрометрического детектирования позволяют достичь высокой селективности и чувствительности определения НДМА и других продуктов трансформации НДМГ в почвах.

В работе [24] представлен метод, основанный на ускоренной экстракции ацетонитрилом с последующим анализом экстрактов методом ГХ-МС/МС в режиме мониторинга множественных реакций. Метод позволяет эффективно экстрагировать продукты трансформации НДМГ даже из почв, обладающих сильными сорбирующими свойствами за короткий промежуток времени (30 мин) и расходуя небольшие объемы экстрагента (10 мл). Авторами установлено, что внесение в образец избытка гидроксида бария позволяет достичь высокой степень экстракции продуктов трансформации. Достигнутые пределы обнаружения НДМА, ФДМГ, диметилгидразона ацетальдегида (ДМГАА), ТМТ, ДМФА и МТА находятся в диапазоне 2-6 мкг/кг, диметилгидразонов 2-фуральдегида и формальдегида –на уровне 15 мкг/кг.

3.2.4 -Метил-*1H*-1,2,4-триазол

Несмотря на низкую токсичность, определение 1-метил-*1H*-1,2,4-триазола в образцах окружающей средыкрайне важно виду его высокой стабильности [19] и миграционного потенциала [25]. Данный продукт трансформации может служить маркером загрязнения ракетным топливом на основе НДМГ. МТА за счет

высокой стабильности, полярности ($logK_{ow}$ = -0,21) и температуры кипения (177-178°С) в основном накапливается в почвах. Установленная в Казахстане ПДК МТА составляет 10 мг/кг. Реальные концентрации МТА, найденные в местах проливов ракетного топлива на основе НДМГ могут достигать в почве 500 мг/кг [26], в воде – 0,6 мг/л [27].

3.2.5 Анализ почвы

На сегодняшний день существуют множество методов определения МТА в почвах. Наиболее распространенные методы основаны на газовой или жидкостной хроматографии с различными вариантами детектирования.

Для анализа почвы с использованием ГХ необходима предварительное экстрагирование органическим растворителем либо экстракция полимерным покрытием из газовой фазы над образцом. Существуют различные подходы для экстрагирования растворителем: полярным органическим растворителем в аппарате Сокслета [28,29] или при воздействии ультразвука [30], ускоренная экстракция ацетонитрилом [24] или любым доступным органическим растворителем встряхиванием в виалах [26]. При необходимости полученный экстракточищают и концентрируют. Метод на основе твердофазной микроэкстракции также может быть использован для определения МТА в почвах при условии использования метода изотопного разбавления для контроля эффекта матрицы [31]. Также доступны методы на основе ЖХ, требующие предварительную экстракцию водой [32], водным раствором аммиака [33], либо кислотным раствором [8].

В работе [28] оптимизировано определение МТА в образцах почвы на ГХ-МС с использованием колонки HP-Innowax 30 м х 0,25 мм с толщиной пленки 0,25 мкм, которая обеспечивает эффективное удерживание МТА и лучшую форму пика (рисунок 3.3). Для достижения наибольшей чувствительности МС детектирование проводили в режиме мониторинга выбранного иона (SIM), с использованием молекулярного иона МТА (*m/z* 83). Экстракцию было предложено проводить в аппарате Сокслета ацетоном либо дихлорметаном. Достигнутый предел обнаружения составил 5 мкг/кг. Данный метод успешно применен в много-

численных обследованиях мест падения в Центральном Казахстане и лабораторных экспериментах, позволяя обнаруживать другие продукты трансформации НДМГ – пиразолы, триазолы и тетразолы [12].

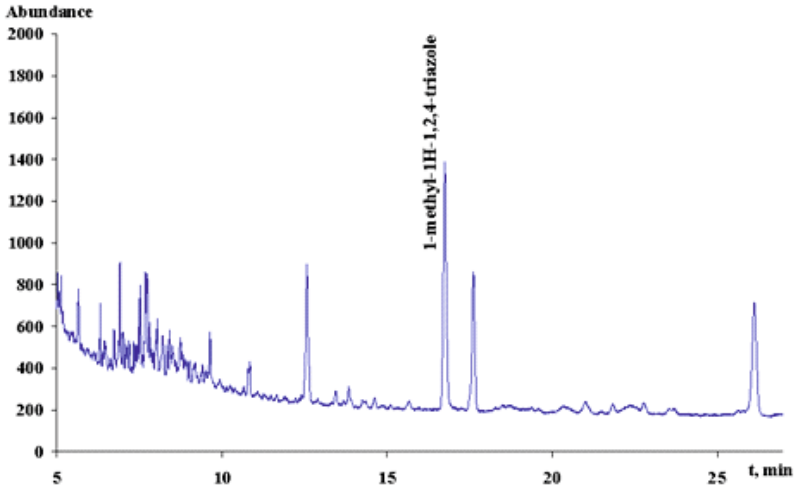


Рисунок 3.3 – Хроматограмма, полученная при анализе образца почвы, загрязненного МТА,с использованием оптимизированной методики на основе ГХ-МС [28]

Авторами работы [29] представлен схожий способ одновременного определения ФДМГ и МТА в почве, основанный на ГХ-МС и экстракции МТА в аппарате Сокслета. Авторы работы уделили пристальное внимание процессу приготовления сертифицированных стандартных образцов – почв, с известной концентрацией аналитов, а также изучению эффективностей экстракции различными растворителями. В работе показано, что наиболее эффективный метод приготовления сертифицированных стандартных образцов – загрязнение почвы растворами МТА и ФДМГ в дихлорметане с последующим упариванием растворителя. Наиболее эффективная адсорбция МТА почвой происходит из раствора МТА в дихлорметане, когда при использовании других растворителей (воды или метанола) наблюдались потери аналита при упаривании, вероятно, за счет большего сродства к растворителю и близкой температуры кипения. Наиболее эффективным

растворителем для ультразвуковой экстракции МТА и ФДМГ, установленный авторами, является метанол, обеспечивающий степень извлечения на уровне 58-72% в зависимости от типа почвы. При экстракции МТА из почвы массой (m = 2 г) метанолом (V = 80 мл) в аппарате Сокслета в течение 8 ч с последующим концентрированием упариванием степень извлечения аналита (recovery) составила 95-105%.Рабочий диапазон концентраций методики находится в рамках 0,05-50 мг/кг.

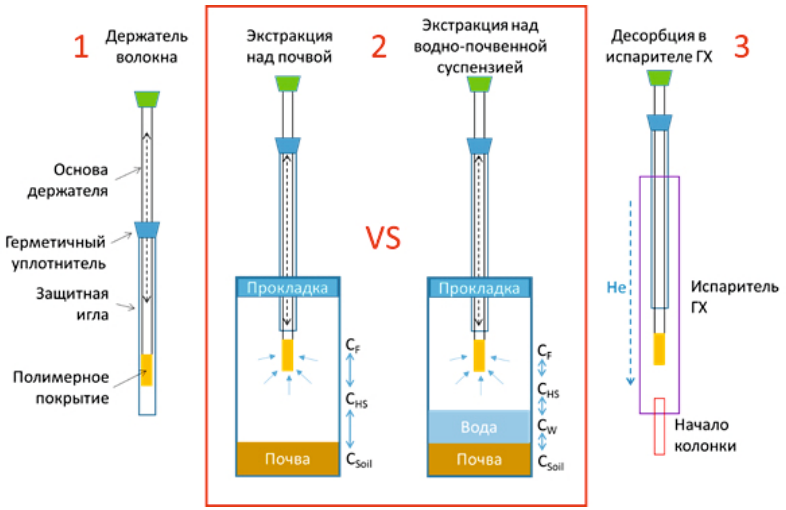
Описанные выше методы обладают рядом недостатков, таких как, применение в больших объемах органических растворителей, высокие временные и денежные затраты.

В работе [24] для оптимизации процесса пробоподготовки предложено использовать ускоренную экстрактацию растворителем, описанную в пункте 3.2.3. Достигнутый предел обнаружения МТА в почве при использовании оптимизированных условий экстракции и анализа на ГХ-МС/МС составил 2 мкг/кг.

В работе [26] предложено проводить экстракцию МТА из почвы двумя 5 мл порциями любого доступного полярного органического растворителя встряхиванием в течение 30 мин. Количественного определение основано на применении метода изотопного разбавления, в качестве внутреннего стандарта в котором выступал 1-тридейтерометил-*1H*-1,2,4-триазол (МТА-d3). Главным преимуществом метода изотопного разбавления является высокая точность определения при минимальных временных затратах, так как метод не требует построения калибровочных прямых. В работе также рассмотрена проблема удаления влаги из полученных экстрактов для анализа на ГХ-МС. Авторами предложено удалять воду из полученных экстрактов с использованием молекулярных сит (Å4). Установлено, что 3,0 г молекулярных сит достаточно для удаления влаги из 10 мл объема экстракта. Предел обнаружения метода будет зависеть от применяемого растворителя. Заявленный предел обнаружения МТА при экстракции ацетоном составил 2 мг/кг. Данная методика предназначена для экспрессного определения МТА в почвах на уровне, близком к ПДК.

В работе [31] разработан способопределения МТА в почвах с использованием твердофазной микроэкстракции и ГХ-МС (рисунок 3.4). Для контроля эффекта матрицы при количественном определении предложено использовать метод изотопного

разбавления с использованием МТА-d3. Авторами установлено, что для достижения наибольшей точности необходимо уравновешивать пробу после ввода раствора внутреннего стандарта при температуре 60-80°С в течение 5-10 ч. Оптимальная концентрация добавки МТА-d3 составила 0,24 мг/кг. Достигнутый предел обнаружения при ТФМЭ волокном 65 мкм Карбоксен/полидиметилсилоксан в течение 15 мин при 80°С с последующим анализом методом ГХ-МС в режиме SIM составил 0,5 мг/кг. Точность определения находится в диапазоне 91-121%. Разработанная методика является простой, недорогой, легко автоматизируемой и экологичной, так как не требует применения органических растворителей.



Этапы ТФМЭ: 1 – Держатель экстракционного волокна; 2 – экстракция; 3 – десорбция; C_F – концентрация аналита в волокне; C_{HS} – концентрация аналита в газовой фазе над образцом; C_{Soil} – концентрация аналита в почве; C_W – концентрация аналита в воде.

Рисунок 3.4 – Твердофазная микроэкстракция органических соединений из почвы [31]

Методики на основе жидкостной хроматографии наиболее просты в использовании для анализа водных образцов, но также подходят для анализа почв с использованием предварительной экстракции водой [32], слабощелочным водным раствором [33] или раствором кислоты [8]. При использовании ВЭЖХ для достижения приемлемой селективности и чувствительности требуется масс-спектрометрический детектор.

В работе [33] представлена методика, основанная на ионной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием для одновременного определения МТА, ФДМГ, диметилгуанидина и диметиламина. Оптимизированную экстракцию проводили с использованием метанола (для ФДМГ) и слабощелочного водного раствора (для других аналитов). Разделение выполняли на катионообменной колонке Nucleosil 5 SA (150 x 2 мм). Для последующего масс-спектрометрического детектирования использовали химическую ионизацию при атмосферном давлении, регистрируя положительно заряженные молекулярные ионы. Пределы количественного определения составили 10, 50, 50 и 250 мкг/л для ФДМГ, МТА, диметилгуанидина и диметиламина, соответственно.

Метод, основанный на экстрагировании НДМГ и его основных продуктов трансформации, включая МТА, из почвы 0,1М раствором HCl с последующим анализом на ВЭЖХ-МС/МС описан выше (см. пункт 3.1).

3.2.6 Анализ воды

Существующие методики определения МТА в воде на основе жидкостной хроматографии [34], как было сказано выше, не требуют сложной пробоподготовки, однако данный метод не обеспечивает высокую чувствительность анализа. Заявленный авторами предел обнаружения составил 0,2 мг/л.

Наиболее чувствительное определение обеспечивает газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектированием, однако данный метод требует трудоемкую пробоподготовку.

В работе [27] для анализа воды с места пролива ракетного топлива на основе НДМГ использовали экстракцию ацетонитрилом с последующим анализом методом ГХ-МС/МС. В образец

воды вносили избыток NaCl, а затем ацетонитрил, в соотношении органического растворителя и воды 2:1. Установленная степень экстракции продуктов трансформации НДМГ составила более 60%. Заявленные пределы обнаружения продуктов трансформации НДМГ в экстрактах составляют менее 1 мкг/л. Авторы отмечают, что метод на основе ГХ-МС/МС открывает новые возможности для следового анализа загрязнителей при проведении экологического мониторинга.

3.2.7 -Формил-2,2-диметилгидразин

Определение 1-формил-2,2-диметилгидразина в образцах окружающей среды осложнено ввиду его высокой полярности ($log K_{ow}$ = -1,70) и низкой летучести. При определенных условиях ФДМГ может разлагаться с образованием исходного загрязнителя, НДМГ.

Как было показано выше, ФДМГ впервые был обнаружен с использованием ионной хроматографией с масс-спектрометрическим детектированием [18], методом, который позже стал ключевым для его количественного определения [33] (см. раздел 3.3.2). Другие имеющиеся методикиопределения ФДМГ в почве основаны на анализе методом ГХ-МС [29] (см. раздел 3.3.2), ГХ-МС/МС [24] (см. раздел 3.2.3).

ФДМГ также может быть определен в воде и водных экстрактах из почвы с использованием ВЭЖХ-ДМД при длине волны детектирования 195 нм [19] (раздел 3.2.2).

3.3 Диметилгидразон формальдегида

Как было показано выше, диметилгидразон формальдегида является основным промежуточным продуктом трансформации, который образуется в первые часы и дни после пролива НДМГ. Диметилгидразон формальдегида разлагается с образованием других продуктов трансформации, таких как, МТА и ФДМГ. ДМГФА является нестабильным соединением в почве, однако в воде, в зависимости от начальной концентрации ДМГФА, состава воды и климатических условий, может сохраняться в течение 1 месяца [19]. Согласно расчетам с использованием поиска количес-

твенных соотношений структура-свойство (QSAR)[35], ДМГФА обладает токсичностью близкой к уровню НДМГ. Определение ДМГФА, особенно в образцах воды, необходимо для исследования дальнейшей метаболической и миграционной активности остаточного ракетного топлива на основе НДМГ.

Количественное определение ДМГФА в образцах воды возможно выполнить несколькими способами. Первый способ основан на анализе методом ВЭЖХ-ДМД при длине волны детектирования 237 нм, описанном в разделе 3.2.2. Второй метод разработан с использованием ГХ-МС в комбинации с твердофазной микроэкстракцией [36]. В ходе экспериментов показано влияние температуры испарителя ГХ на потерю аналита при термической десорбции с волокна за счет его низкой стабильности. Оптимальная температура десорбции с волокна 65 мкм полидиметилксилоксан/дивинилбензол, позволяющая добиться правильной формы пика ДМГФА соответствует 200°С (рисунок 3.5). Установленные в работе оптимальные параметры экстракции: экстракция из газовой фазы над образцом при 30°С в течение 1 мин; объем образца 2,0 мл, виалы 20 мл; масса вносимого NaCl 0,70 г; pH>8,5. В зависимости от типа детектора пределы обнаружения составляют 1,5 и 0,5 мкг/л при использовании МС и азотно-фосфорного детектора, соответственно. Погрешность определения ДМГФА данной методикой не превышает 29%. Разработанный метод был успешно применен в лабораторных экспериментах, направленных на количественные определения образованного диметилгидразон формальдегида в процессе трансфомации НДМГ.

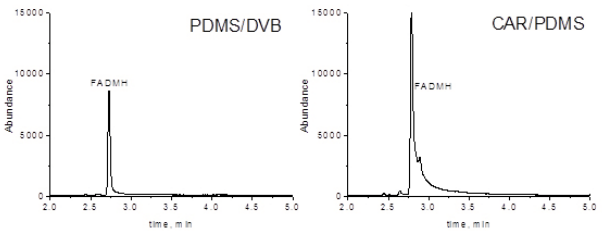


Рисунок 3.5– Хроматограмма, полученная при анализе водного образца, загрязненного диметилгидразон формальдегидом, с использованием различных полимерных покрытий ТФМЭ волокна [36]

Методика, основанная на ГХ-МС/МС с ускоренной экстракцией ацтонитрилом и позволяющая определять ДМГФА в почве на уровне 15 мкг/кг описана в работе[24] (см. пункт 3.2.3).

3.3.1 1,1',4,4'-Тетраметил-2-тетразен

Для определения 1,1',4,4'-тетраметил-2-тетразена в воде [37] и почве [38] рекомендованы стандартные методики на основе ионной хроматографии с амперометрическим детектированием. Необходимая пробоподготовка для анализа почвы основана на щелочной отгонке ТМТ с паром. Для анализа воды сложная пробоподготовка не требуется, достаточно фильтрование пробы. Детектирование выполняется на углеродном электроде при постоянном потенциале 1,3 В. Предел обнаружения ТМТ при условии ввода 500 мкл для образцов почв составляет 0,125 мг/кг, а для водных образцов – 0,05 мг/л.

ТМТ в объектах окружающей среды также возможно определять методом на основе ГХ-МС/МС, описанном в работе[27].

В работе [39] разработан метод определения ТМТ в биологических образцах на основе ВЭЖХ-МС/МС. Пробоподготовка включает в себя обработку 50 мкл образца сульфатом аммония, ввод внутреннего стандарта ТМТ-$^{15}N_2$, с дальнейшей экстракцией 400 мкл охлажденного ацетонитрила. Разработчики проводили разделение на 150 мм х 2,1 мм колонке Atlantis HILIC Silica (Waters, Milford, USA) с размером частиц 3 мкм. Общее время анализа составило 5 мин. Детектирование проводили с использованием ионизации электрораспылением с образованием положительно заряженного иона в режиме мониторинга выбранных реакций (*m/z* 117→72 и 119→74). Метод показал высокую точность определения (92-102%), а также широкий диапазон калибровки (10-500 нг/мл для анализа плазмы, 50-2000 нг/мл для анализа биологических тканей),несмотря на выраженныйэффект матрицы биологических образцов. Данный подход может послужить основой для созданиябыстрой и простой методики определения ТМТ в почве.

3.4 Системные подходы к контролю продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина

Как было показано выше, к настоящему моменту разработано достаточное количество эффективных методик количественного определения продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина. Все наиболее важные методикиприведены в таблице3.1.

Таблица 3.1 - Имеющиеся аналитические методы определения продуктов трансформации НДМГ в образцах окружающей среды

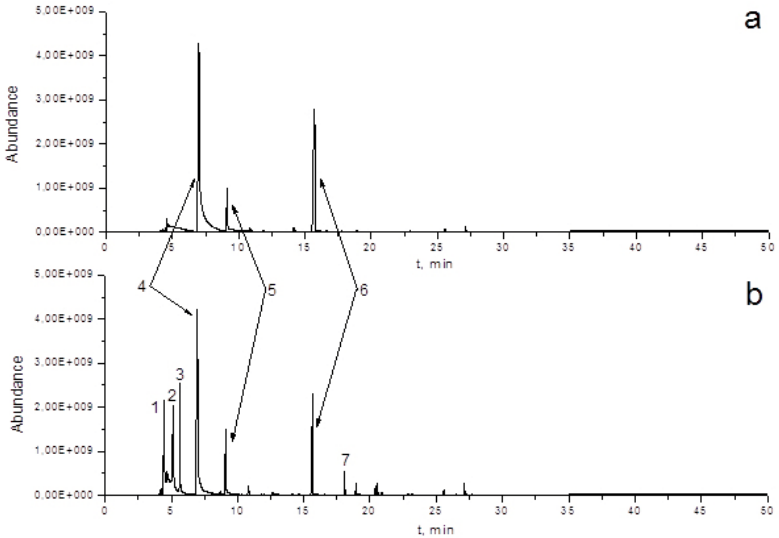
Анализ	Пробоподготовка	Аналит (ы)	Матрица	Предел (ы) обнаружения	Ссылка
ГХ-МС	ТФЭ	НДМА	Воздух	1 мкг/м^3	[12]
ГХ-АФД	Хемосорбция на картридже	НДМА	Воздух	30 нг/м^3	[13]
ГХ-МС (ХИ)	ТФЭ или ТФМЭ	НДМА	Воздух	0,06 нг/м^3 (ТФЭ), 8 нг/м^3 (ТФМЭ)	[14]
ГХ-МС/МС (ХИ)	ТФЭ	НДМА	вода	1 нг/л	[15]
ГХ-МС (ХИ)	ТФМЭ	НДМА	вода	30 нг/л	[21]
ВЭЖХ-УФД	Экстракция кислотой, щелочная отгонка с паром	НДМА	Почва, вода	0,02 мг/кг (почва), 0,01 мг/л (вода)	[17], [16]
ИХ-АМД	Экстракциякислотой, щелочнаяотгонкаспаром	ТМТ	Почва, вода	0,125 мг/кг (почва); 0,05 мг/л (воды)	[37,38]
ГХ-МС	Экстракция ацетоном	МТА	Почва	5 мкг/кг	[28]
ГХ-МС	Экстракция органическим растворителем	МТА	Почва	2 мг/кг	[26]
ГХ-МС	ТФМЭ	МТА	Почва	0,5 мг/кг	[31]
ВЭЖХ-ДМД	-	МТА	Вода	0,2 мг/л	[34]
ГХ-МС (АФД)	ТФМЭ	ДМГФА	Вода	1,5 (0,5) мкг/л	[36]
ГХ-АФД	Экстракция смесью ацетон-уксусная кислота	Гидразин, НДМГ, НДМА	почва	5-16 мкг/кг	[40]
Ион-парная ЖХ-АМД	Экстракция буферным раствором	Гидразины, НДМА, ТМТ	Почва, вода	0,03 нг (НДМГ), 0,7 нг (НДМА), 0,12 нг (ТМТ)	[41]
ГХ-МС	Экстракция метанолом	МТА, ФДМГ	Почва	0,05 мг/кг	[29]
ВЭЖХ-ДМД	-	НДМА, МТА, ДМГФА, ФДМГ	Вода	0,1 мг/л (НДМА), 0,2 мг/л (МТА, ДМГФА), 0,5 мг/л (ФДМГ)	[19]

ИХ-МС (ХИАД)	Экстракция метанолом (ФДМГ) или щелочным раствором	МТА, ФДМГ, диметилгуанидин, ДМА	Почва, вода	0,01 мг/л (ФДМГ), 0,05 мг/л (МТА, диметилгуанидин), 0,25 мг/л (ДМА)	[33]
ГХ-МС/МС	Добавка NaCl, экстракция ацетонитрилом	ФДМГ, ДМГФА, ДМГАА, НДМА, МТА, ТМТ, ДМФА, ДМГФ	Вода	≤ 1 мкг/л	[27]
ГХ-МС/МС	Ускоренная экстракция ацетонитрилом	НДМА, ФДМГ, ДМГАА, ТМТ, ДМФА, МТА, ДМГФА, ДМГФ	Почва	2-6 мкг/кг (НДМА, ФДМГ, ДМГАА, ТМТ, ДМФА, МТА), 15 мкг/кг (ДМГФА ДМГФ)	[24]
ВЭЖХ-МС/МС	Экстракция кислотой	НДМА, НДМГ, метилгидразин,	Почва	11-18 мкг/л (НДМА, НДМГ,	[8]
(ИЭ)		МТА, ТМТ, ДМФА, диметилгуанидин		метилгидразин), 0,04-2 мкг/л (МТА, ТМТ, ДМФА, диметилгуанидин)	
ГХ-МС	Отбор газовой фазы	Летучие продукты трансформации НДМГ	Почва	н/д(скрининг)	[42]
ГХ-МС	ТФМЭ	Летучие продукты трансформации НДМГ	Почва, вода	н/д (скрининг)	[1]

Сокращения:
АМД – амперометрический детектор; АФД – азотно-фосфорный детектор; ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография; ГХ – газовая хроматография; НДМГ – 1,1-диметилгидразин; ДМД – диодно-матричный детектор; ДМГАА – диметилгидразон ацетальдегида; ДМГФА – диметилгидразон формальдегида; ДМГФ – диметилгидразон 2-фуральдегида; ИХ – ионная хроматография; ИЭ – ионизация электрораспылением; МС – масс-спектрометрия; МС/МС – тандемная масс-спектрометрия; МТА – 1-метил-*1H*-1,2,4-триазол; НДМА – N-нитрозодиметиламин; ТФМЭ – твердофазная микроэкстракция; ТМТ – 1,1’,4,4’-тетраметил-2-тетразен; ТФЭ – твердофазная экстракция; УФД – ультрафиолетовый детектор; ФДМГ – 1-формил-2,2-диметилгидразин; ХИ – химическая ионизация; ХИАД – химическая ионизация при атмосферном давлении.

Главным недостатком большинства имеющихся методик является время и трудозатратная пробоподготовка. Также большинство методик нацелены на определение только одного аналита. Лаборатории, осуществляющие мониторинг мест падения первых ступеней ракет-носителя, по-прежнему испытывают финансовые затруднения, связанные с высокой стоимостью данных работ, приводящих к ограничению количества анализируемых проб. Аналитические методы, направленные на одновременное обнаружение широкого круга загрязнителей, становятся все более и более востребованными.

С этой точки зрения наиболее перспективным является метод скрининга продуктов трансформации НДМГ на основе ГХ-МС в



Пики: 1 – диметиламин; 2 – N,N,N',N'-тетраметил метандиамина; 3 – тетраметилгидразин; 4 – диметилгидразон формальдегида (схожее время удерживания с НДМГ); 5 – диметилгидразон ацетальдегида; 6 – 1,1',4,4'-тетраметил-2-тетразен; 7 – N1,N1-диметил-N2-(диметиламино)формамидин; экстракция в течение 15 с при комнатной температуре (20°C).

Рисунок 3.6– Сравнение хроматограмм, полученных при анализе 1,00 г почвы, загрязненного ~0,67 мкм НДМГ с использованием ТФМЭ из газовой фазы над образцом волокном 85 мкм Карбоксен/полидиметилсилоксан с последующей десорбцией: (a) 170°C (выдержка 0,1 мин), затем нагрев со скоростью 1°C/с до 250°C (выдержка 40 мин); (b) 250°C на протяжении всего периода десорбции [1]

сочетании с твердофазной микроэкстракцией [1]. Метод обладает селективностью по отношению к большинству известных продуктов трансформации НДМГ – от наиболее летучих до среднелетучих, от высокополярных до среднеполярных соединений. Метод основан на использовании ТФМЭ волокна 85 мкм Карбоксен/полидиметилсилоксан для экстракции из газовой фазы над образцом в течение 1 ч. Для минимизации химических превраще-

ний в почве и газовой фазе над ней оптимальной является температура экстракции40°С. Однако для образцов почв с мест падения старше 5 лет возможно использование нагрева до 70-80°С для повышения эффективности экстракции аналитов, особенно малолетучих. Для обеспечения максимальной чувствительности время экстракции может быть увеличено до 20 и более часов.

Особое внимание авторы уделили минимизации разложения химически активных продуктов трансформации НДМГ в испарителе ГХ, приводящего к потерям аналита, а также образованию новых соединений при температуре выше 170°С, необходимой для быстрой десорбции с полимерного покрытия ТФМЭ волокна на основе Карбоксен/полидиметилсиклоксана. Используя возможности устройства для ввода проб с программируемым испарением (PTV) авторами предложена оптимизированная программа десорбции: 170°С (выдержка 0,1 мин), затем нагрев со скоростью 1°С/с до 250°С (выдержка 40 мин). Данная программа нагрева испарителя обеспечивает быструю десорбцию аналитов без протекания химических превращений. Эффект применения оптимизированной программы десорбции для анализа почвы, загрязненной продуктами трансформации НДМГ, представлен на рисунке 3.5.

Применение ТФМЭ обеспечивает высокую чувствительность (особенно для наиболее летучих продуктов трансформации НДМГ), скорость, малые трудозатраты за счет автоматизации и простоты использования данной техники. Единственный обнаруженный недостаток данного метода проявляется в снижении эффективности экстракции с увеличением влажности почвы. Тем не менее, метод был успешно применен для скрининга территории падения первый ступени ракет-носителя «Протон» в Центральном Казахстане[43].

Разработанный метод использован в качестве ключевого при разработке системного подхода к контролю продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина в пробах окружающей среды (рисунок 3.7)[44]. По результатам скрининга собирается исчерпывающая информация о качественном составе образцов, на основании которой принимается решение о необходимости проведения количественных анализов тех или иных образцов. Такой подход обеспечивает сбор значительных объемов данных при минимальных затратах. Также он позволяет оценивать

приблизительные концентрации продуктов трансформации, не включенных в перечень аналитов для мониторинга, а также идентифицировать ранее неизвестные метаболиты НДМГ. На практике, с использованием предварительного качественного анализа [44] более 30% проб почвы были определены как незагрязненные.

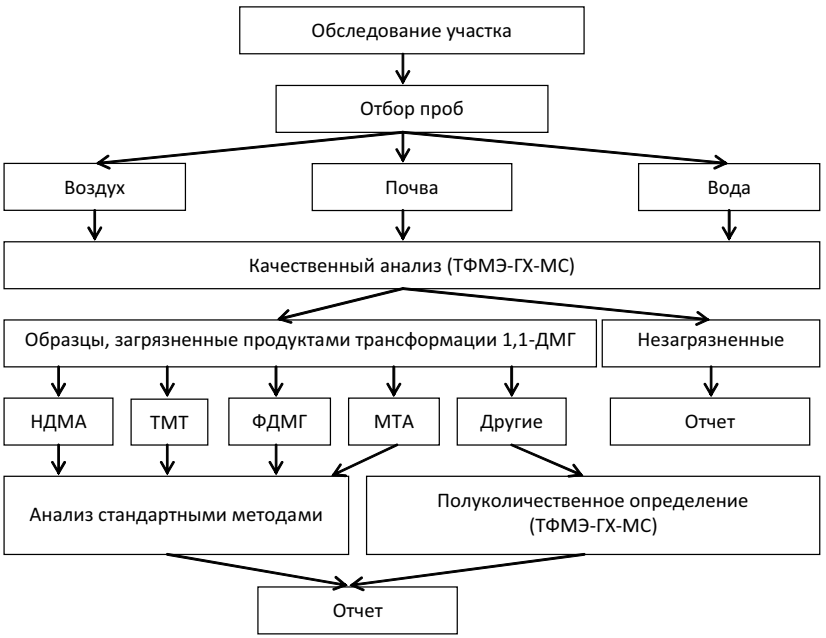


Рисунок 3.7 – Систематический подход для мониторинга объектов окружающей среды в местах разливов ракетного топлива на основе НДМГ

3.5 Перспективы развития аналитической базы для мониторинга продуктов трансформации НДМГ в объектах окружающей среды

Развитие аналитических методик идет в двух направлениях. Первое включает в себя минитюаризацию, автоматизацию и упрощение этапов пробоподготовки и анализа, второе направление сосредаточено на увеличении селективности, точности и

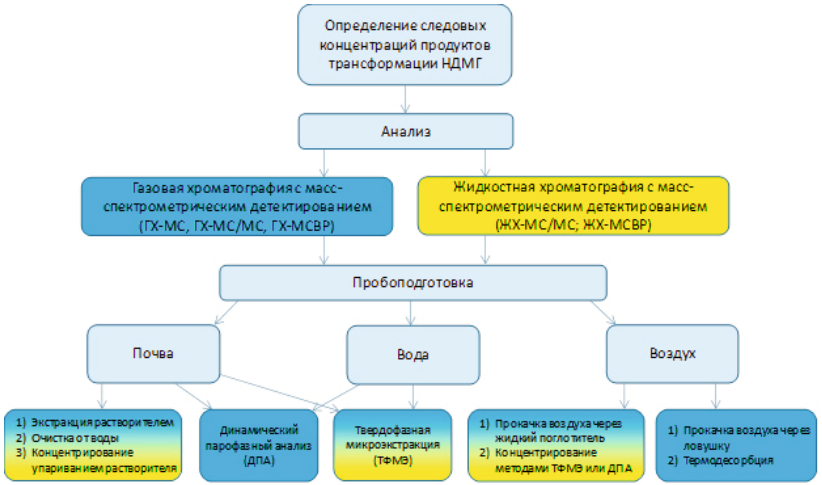


Рисунок 3.8– Основные методы и подходы, которые могут быть использованы для определения следовых концентраций продуктов трансформации НДМГ

чувствительности методик за счет применения мощной инструментальной базы и многократного концентрирования. Развитие двух направлений и их комбинация важны для экологического мониторинга территорий, подверженных ракето-космической деятельности. Простые и недорогие методики помогают проводить эффективные исследования в полевых условиях при минимальных временных и денежных затратах. Высокочувствительные и точные методики позволяют выявлять пути миграции продуктов трансформации НДМГ, места их накопления. Высокая необходимость в чувствительных методиках также обусловлена недостатком информации о токсичности некоторых метаболитов НДМГ.

В работе [45] представлен обзор возможностей по снижению пределов обнаружения методик определения продуктов трансформации НДМГ в объектах окружающей среды. В обзоре авторами представлены основные методы и подходы, которые могут быть использованы для определения следовых концентраций продуктов трансформации НДМГ (рисунок 3.8). Авторами отмечено, что даже при использовании наиболее селективных и чувствительных методов анализа, таких как ГХ с масс-

спектрометрическим детектированием высокого разрешения (МСВР), ГХ-МС/МС или ЖХ-МСВР, ЖХ-МС/МС, требуется минимум 1000-кратное концентрирование образцов. Метод динамического парофазного анализа представлен как наиболее перспективный метод экстракции и концентрирования летучих аналитов в воде, почве и барботированном через воду воздухе. Для почвенных образцов возможно использовать экстракцию растворителем с последующей очисткой экстракта от воды и концентрированием упариванием растворителя. Для водных образцов возможно применять ЖХ-МС/МС в сочетании с онлайн ТФЭ или ГХ-МС в сочетании с микроэкстракцией на магнитной мешалке. Для определения метаболитов НДМГ в воздухе наиболее эффективным методом является пропускание анализируемого образца через сорбционные трубки с последующей термодесорбцией в ГХ.

Как отмечалось ранее, аналитические методы, направленные на одновременное обнаружение и определение широко круга загрязнителей, становятся все более и более востребованными.

В работе [46] показана возможность, преимущества и ограничения использования метода на основе твердофазной микроэкстракции с последующим анализом на ГХ-МС для анализа продуктов трансформации НДМГ в почве. Авторы отмечают, что для количественного определения необходим контроль эффекта матрицы. Предложенные методы контроля эффекта матрицы основаны на применении внутреннего стандарта и калибровки методом добавок. Данный метод нуждается в доработке для более точного определения широкого круга летучих и средне летучих продуктов трансформации НДМГ.

Заключение

Настоящая глава представляет собой обзор существующих методик определения НДМГ и продуктового трансформации. Показано, что за последние 10 лет вид анализа существенно эволюционировал за счет использования методов на основе масс-спектрометрического детектирования – ГХ-МС и ЖХ-МС, которые обеспечивают эффективное разделение, идентификацию и обнаружение продуктов трансформации, включая ранее неизвестные. Использование данных методов позволило расширить круг определяемых продуктов трансформации, а также снизить пределы обнаружения до уровня ppb и ниже. Большинство методик основано на экстракции растворителем с последующим концентрированием. Однако все большую популярность получают альтернативные методы пробоподготовки, прежде всего твердофазная микроэкстракция, позволяющая добиться низких пределов обнаружения при минимальных затратах и возможности полной автоматизации. Несмотря на имеющиеся ограничения данного метода, связанные с матричным эффектом, в будущем он может стать основным для мониторинга летучих продуктов трансформации в объектах окружающей среды.Также большую перспективу имеет метод МС высокого разрешения в сочетании с ЖХ, который позволит проводить быстрое разделение и одновременное определение большого количества продуктов трансформации НДМГ.

Литература

1. Kenessov B.N., Koziel J.A., Grotenhuis T., Carlsen L. Screening of transformation products in soils contaminated with unsymmetrical dimethylhydrazine using headspace SPME and GC-MS // Analytica Chimica Acta. - 2010. - Vol. 674, Is. 1. - P. 32–39.

2. МУК 4.1.1048-01 Газохроматографическоеопределениенесимметричногодиметилгидразина (НДМГ) ввоздухе, Москва, 2002.

3. АбилевМ.Б. Ремедиация почв, загрязненных продуктами трансформации 1,1-диметилгидразина // Диссертация на соискание ученой степени доктора философии (PhD). - Алматы, 2015.

4. РД 52.18.579-97 Методические указания. Концентрация несимметричного диметилгидразина в пробах поверхностной грунтовой, питьевой воды и почвы. Методика выполнения измерений методом хромато-масс-спектрометрии.

5. Абилев М.Б., Кенесов Б.Н., Батырбекова С. Газохроматографическое определение 1,1-диметилгидразина в образцах воды методом твердофазной микроэкстракции с дериватизацией // Вестник КазНУ. Серияхимическая. - 2014. - Is. 3. - P. 91–102.

6. Smolenkov A.D., Shpigun O.A. Direct liquid chromatographic determination of hydrazines: A review // Talanta. - 2012. - Vol. 102. - P. 93–100.

7. Smolenkov A.D., Smirnov R.S., Rodin I.A., Tataurova O.G., Shpigun O.A. Effect of sample preparation conditions on the determination of the total concentrations of unsymmetrical dimethylhydrazine in soils // Journal of Analytical Chemistry. - 2012. - Vol. 67, Is. 1. - P. 6–13.

8. Kosyakov D.S., Ul'yanovskii N.V., Bogolitsyn K.G., Shpigun O.A. Simultaneous determination of 1,1-dimethylhydrazine and products of its oxidative transformations by liquid chromatography–tandem mass spectrometry // International Journal of Environmental Analytical Chemistry. - 2014. - Vol. 94. - P. 1254–1263.

9. Rodin I.A., Moskvin D.N., Smolenkov A.D., Shpigun O.A. Transformations of asymmetric dimethylhydrazine in soils // Russian Journal of Physical Chemistry A. - 2008. - Vol. 82, Is. 6. - P. 911–915.

10. U.S. EPA. Record of Decision for the Western Groundwater Operable Unit OU-3, July 20, 2001.

11. Приложение 3 к приказу министра национальной экономики Республики Казахстан “об утверждении гигиенических нормативов к атмосферному воздуху в городских и сельских населенных пунктах”. - Астана: Министерство национальной экономики Республики Казахстан, 2015.

12. EPA Method TO-7.Determination of N-nitrosodimethylamine in ambient air using gas chromatrography.

13. Газохроматографическое определение N-нитрозодиметиламина (НДМА) в воздухе: Методические указания. - М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004. - 11 с.

14. Zhang J. Investigations into the Occurrence, Formation and Fate of N-Nitrosodimethylamine (NDMA) in Air and Water. Doctoral Dissertation. - Arizona State University, 2016.

15. US EPA Method 521 (rev. 1.0). Determination of nitrosamines in drinking water by solid phase extraction and capillary column and solid phase extraction and capillary column gas chromatography. - Cincinnati, Ohio, USA, 2004.

16. МВИ 3-02. Методика выполнения измерений массовой концентрации нитрозодиметиламина в образцах природных вод методом обращенно-фазовой хроматографии со спектрофотометрическим детектированием. - М., 2002.

17. МВИ 1-02 Методика выполнения измерений массовой доли нитрозодиметиламина (НДМА) в образцах почв методом обращенно-фазовой хроматографии со спектрофотометрическим детектированием. - М., 2002.

18. Smolenkov A.D., Rodin I.A., Shpak A. V., Shpigun O.A. 1-Formyl-2,2-dimethylhydrazine as a new decomposition product of 1,1-dimethylhydrazine // International Journal of Environmental Analytical Chemistry. - 2007. - Vol. 87, Is. 5. - P. 351–359.

19. Алимжанова М.Б. Продукты трансформации 1,1-диметилгидразина и их определение хроматографическими методами. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. - Алматы, 2009.

20. Zhang G.Y., Peng P.T., Xu W.G., Liao Q.L. GC/MS determination of N-nitrosodimethylamine in waste water containing 1,1-dimethylhydrazine (in Chinese) // Phys. Test. Chem. Anal. - 2008. - Vol. 44. - P. 11–12.

21. Grebel J.E., Young C.C., Suffet I.H. Solid-phase microextraction of N-nitrosamines // Journal of Chromatography A. - 2006. - Vol. 1117, Is. 1. - P. 11–18.

22. Llop A., Borrull F., Pocurull E. Fully automated determination of N-nitrosamines in environmental waters by headspace solid-phase microextraction followed by GC-MS-MS // Journal of Separation Science. - 2010. - Vol. 33, Is. 23–24. - P. 3692–3700.

23. Кенесов Б.Н. Использование твердофазной микроэкстракции в качестве пробоподготовки для определения N-нитрозодиметиламина в воде, загрязненной в результате проливов гидразинового ракетного топлива // Вестник КазНУ. Серияхимическая. - 2009. - №2. - P. 92–97.

24. Kosyakov D.S., Ul'yanovskii N. V, Pokryshkin S.A., Lakhmanov D.E., Shpigun O.A. Rapid determination of 1,1-dimethylhydrazine transformation products in soil by accelerated solvent extraction coupled with gas chromatography–tandem mass spectrometry // International Journal of Environmental Analytical Chemistry. - 2015. - Vol. 95, Is. 14. - P. 1321–1337.

25. Carlsen L., Kenessov B.N., Batyrbekova S.Y. A QSAR/QSTR study on the environmental health impact by the rocket fuel 1,1-dimethyl hydrazine and its transformation products. // Environmental Health Insights. - 2008. - Vol. 1. - P. 11–20.

26. Zhubatov Z.K., Kenessov B., Bakaikina N. V., Bimaganbetova A.O., Akynbayev N., Bakhytkyzy I. Fast determination of 1-methyl-1H-1,2,4-triazole in soils contaminated by rocket fuel using solvent extraction, isotope dilution and GC–MS // Chromatographia. - 2016. - Vol. 79, Is. 7–8. - P. 491–499.

27. УльяновскийН.В., КосяковД.С., ПокрышкинС.А., БоголицынК.Г. Определениепродуктовтрансформации 1,1-диметилгидразинаметодомтандемнойгазовойхроматомасс-спектрометрии// Масс-спектрометрия. - 2014. –Т.11, №3. - С. 155–162.

28. Kenessov B., Batyrbekova S., Nauryzbayev M., Bekbassov T., Alimzhanova M., Carlsen L. GC-MS determination of 1-methyl-1H-1,2,4-triazole in soils affected by rocket fuel spills in Central Kazakhstan // Chromatographia. - 2008. - Vol. 67, Is. 5. - P. 421–424.

29. Smirnov R.S., Rodin I.A., Smolenkov A.D., Shpigun O.A. Determination of the products of the transformation of unsymmetrical dimethylhydrazine in soils using chromatography/mass spectrometry

// Journal of Analytical Chemistry. - 2010. - Vol. 65, Is. 12. - P. 1266–1272.

30. Буряк А.К., Татаурова О.Г., Ульянов А.В. Исследование продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина на модельных сорбентах методом газохроматографии/масс-спектрометрии // Масс-спектрометрия. - 2004. –Т. 1, №2. - С. 147–152.

31. Yegemova S., Bakaikina N., Kenessov B., Koziel J., Nauryzbayev M. Determination of 1-methyl-1H-1,2,4-triazole in soils contaminated by rocket fuel using solid-phase microextraction, isotope dilution and gas chromatography – mass spectrometry // Talanta. - 2015. - Vol. 143. - P. 226–233.

32. Кенесов Б.Н., Сайлаханулы Е., Мусрепов Б.А., Калдаров А.К. Определение 1-метил-1Н-1,2,4-триазола в воде методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с диодно-матричным детектированием // Вестник КазНУ. Серия химическая. - 2008. - №2. - С. 184–190.

33. Rodin I.A., Anan'eva I.A., Smolenkov A.D., Shpigun O.A. Determination of the products of the oxidative transformation of unsymmetrical dimethylhydrazine in soils by liquid chromatography/mass spectrometry // Journal of Analytical Chemistry. - 2010. - Vol. 65, Is. 13. - P. 1405–1410.

34. Кенесов Б.Н., Сайлауханулы Е., Мусрепов Б.А., Калдаров Определение 1-метил-1Н-1,2,4-триазола в водных образцах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с диодно-матричным детектированием // Вестник КазНУ. Серия химическая. - 2008. - №1. - С. 184–190.

35. Carlsen L., Kenessov B.N.B.N., Batyrbekova S.Y.A QSAR/QSTR study on the human health impact of the rocket fuel 1,1-dimethyl hydrazine and its transformation products. Multicriteria hazard ranking based on partial order methodologies // Environmental Toxicology and Pharmacology. - 2009. - Vol. 27, Is. 3. - P. 415–423.

36. Kenessov B., Sailaukhanuly Y., Koziel J. a., Carlsen L., Nauryzbayev M. GC-MS and GC-NPD determination of formaldehyde dimethylhydrazone in water using SPME // Chromatographia. - 2011. - Vol. 73. - P. 123–128.

37. МВИ 4-02. Методика выполнения измерений массовой концентрации тетраметилтетразена в образцах вод методов ионной хроматографии с амперометрическим детектированием. - М.,2002.

38. МВИ 2-02 Методика выполнения измерений массовой доли тетраметилтетразена (ТМТ) в образцах почв методом ионной хроматографии с амперометрическим детектированием. – М., 2002.

39. PayenL., HonoratM., BouardC., JacobG., TerreuxR., DelaluH., LabartheE., GuittonJ. Quantification and kineticstudyinplasma and tissues of (E)-1,1,4,4-tetramethyl-2-tetrazene, a liquid propellant and a transformation product of 1,1-dimethyl hydrazine // Analytical and Bioanalytical Chemistry. - 2015. - P. 6721–6729.

40. Ергожин ЕЕ, Соломин ВА, Ляпунов ВВ, Цукерман ВГ (2002) Предварительный патент № 8455 РК. Способ определения гидразина, 1,1-диметилгидразина и нитрозодиметиламина.

41. Пономаренко С.А. Одновременное определение некоторых гидразинов и N-нитрозодиметиламина ион-парной хроматографией. - Москва, 2009. - 153 с.

42. Кенесов Б.Н. Идентификация летучих продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина в почвах методом парофазного извлечения в сочетании с хромато-масс-спектрометрией // Известия НАН РК. Серия химическая. - 2008. - №5. - С. 48–53.

43. Kenessov B., Alimzhanova M., Sailaukhanuly Y., Baimatova N., Abilev M., Batyrbekova S., Carlsen L., Tulegenov A., Nauryzbayev M. Transformation products of 1,1-dimethylhydrazine and their distribution in soils of fall places of rocket carriers in Central Kazakhstan // Science of the Total Environment. - 2012. - Vol. 427–428. - P. 78–85.

44. Кенесов Б.Н. Система аналитического контроля объектов окружающей среды на местах проливов гидразиновых ракетных топлив // Вестник КазНУ. Серияхимическая. - 2010. - №3. - Р. 403–406.

45. Кенесов Б.Н., Бакайкина Н.В., Бимаганбетова А.О. Возможности по снижению пределов обнаружения методик определения продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина в объектах окружающей среды // Вестник КазНУ. Серия химическая. – 2015. - №4. – С.50-58.

46. Bakaikina N.V., Kenessov B.N., Yegemova S.S., Koziel J.A. Fast quantification of transformation products of rocket fuel unsymmetrical dimethylhydrazine in soil using solid-phase microextraction // Pacifichem-2015. - Honolulu, Hawaii, USA, 2015. - P. 664.

ГЛАВА 4
ОЧИСТКА ЗЕМЕЛЬ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ КОМПОНЕНТАМИ РАКЕТНОГО ТОПЛИВА И ПРОДУКТАМИ ИХ ТРАНСФОРМАЦИИ

В результате попадания в почву НДМГ может разлагаться и окисляться с образованием воды, углекислого газа и молекулярного азота, а также ряда токсичных продуктов (в зависимости от условий), один из которых – НДМА, является токсичным соединением, обладая канцерогенными свойствами.

Количество фактически поступившего на поверхность земли топлива и образование техногенных аномалий зависит от времени года и характера приземления ОЧ РН, типа почвы. При аварийных проливах количество поступившего на ландшафты топлива зависит от вида технологической операции, типа ракеты-носителя, момента наступления и характера аварии.

На местах падения первой ступени РН («Протон», «Циклон», «Днепр») и МБР (РС-20 и РС-18), запускаемых с космодрома «Байконур» и использующих НДМГ, происходит загрязнение почв при ударе ступени о землю в процессе еѐ приземления. Разрушается корпус ступени, происходит разгерметизация баков и двигателя с остатками топлив и пролив компонентов ракетного топлива. В месте соударения, возможно, образование воронки диаметром до 6 м и более и глубиной до 1,5 м, в которой скапливается значительное количество токсикантов [1; 2]. В результате происходит загрязнение почвенно-растительного покрова и атмосферного воздуха НДМГ. Загрязненная почва может быть причиной заражения воды и открытых водоемов вследствие поступления КРТ с талыми и ливневыми стоками, а также источником загрязнения трав, культурных растений, которые являются продуктами питания домашних животных и человека. При попадании на грунт КРТ могут длительное время (месяцы, годы) сохраняться в почве, накапливаться в поверхностном слое, мигрировать в глубокие слои почвы, являясь источником загрязнения атмосферы и воды водоносных подземных горизонтов [3].

Штатные РП ОЧ РН вышеуказанных типов ракет представляют собой территории от сотен тысяч квадратных километров. И хотя эти территории используются периодически, высокая токсичность НДМГ и его производных, попадающих различными

путями в объекты окружающей среды, требуют постоянного контроля и научно-обоснованного систематического экологического сопровождения.

В результате аварийных падений ракет-носителей и ракет в почву поступают токсичные КРТ в высоких концентрациях, превышающих допустимый уровень в сотни и тысячи раз.

Поиск эффективных путей деструкции НДМГ в почвах к настоящему времени продолжает быть актуальным, поскольку предложенные технологии хотя и разнообразны, но имеют определенные серьезные недостатки.

К основным требованиям, которые предъявляются к методам детоксикации, относятся: эффективность обезвреживания, экологическая безвредность, минимальные затраты, простота в аппаратурном оформлении, экспрессность. Особое внимание уделяется разработке способов, технических средств и технологий детоксикации и нейтрализации НДМГ.

Разработка экологически безопасных методов и технологий детоксикации почв, загрязненных токсичными КРТ и продуктами их трансформации является сложной научной задачей, требующей анализа и учета большого числа факторов: интенсивности использования, пространственного положения, климатических, ландшафтных и других местных условий РП ОЧ РН, эксплуатационных, экономических характеристик технических средств, необходимых для реализации метода. Необходимо также учитывать свойства НДМГ, механизмы его окисления, сорбционную способность НДМГ и продуктов его разложения и химической трансформации, возможность методов повышать самоочищающую способность почв [4].

Разработанные в различное время и используемые по настоящее время способы обезвреживания почв, загрязненных НДМГ, представлены достаточно широким спектром - химическими, физико-химическими, термохимическими, адсорбционными, радиационными, мембранными, биохимическими, биологическими и др. Все методы в различных условиях эксплуатации наряду с достоинствами имеют и недостатки, не позволяющие использовать их в условиях существующих ограничений.

Обезвреживание КРТ в почве путем каталитического окисления и дальнейшей микробиологической доочисткой на сегодняшний день представляется одной из наиболее экологически безопасных и экономически эффективных технологий [4].

4.1 Методы очистки почвы от компонентов ракетного топлива каталитическим и микробиологическими методами

НДМГ легко окисляется окисью ртути, перманганатом калия, хлорным железом, озоном, кислородом воздуха и другими окислителями [5]. Реакция окисления НДМГ в жидкой фазе катализируется металлами, солями металлов и УФ – лучами. Поскольку НДМГ обладает сильными восстановительными свойствами, процесс восстановления его протекает в жестких условиях (повышенная температура, давление) с использованием катализаторов (Ni, Pt) [6]. Процессы окисления идут с образованием промежуточных токсичных продуктов и в присутствии большого количества окислителя, который впоследствии необходимо нейтрализовать. Это приводит к избыточной минерализации сточных вод и резкому увеличению их объема.

Для химического связывания НДМГ в грунте используются минеральные и органические кислоты, карбонильные соединения, окислители – перекись водорода, озон, хлорные соли. Полнота протекания реакции определяет остаточное содержание НДМГ в грунте.

Большинство из применяемых окислителей вызывают вторичное загрязнение почвы или засаливание. В процессе окисления неизбежно образование токсичных производных НДМГ, увеличивающих общую токсичность.

Достаточно перспективным является метод окисления НДМГ в водном растворе пероксида водорода при одновременном инициировании ее разложения добавкой катализатора.

Пероксиды щелочных металлов являются весьма активными соединениями и могут использоваться в виде порошков. При взаимодействии с влагой и углекислотой воздуха они быстро разлагаются, выделяя атомарный кислород, который активно вступает в реакцию с НДМГ. Кроме того, атомарный кислород при рекомбинации с образованием молекулярного кислорода активизирует реагирующие вещества и, в частности, ускоряет реакцию взаимодействия кислорода воздуха и НДМГ с образованием нетоксичных конечных продуктов его окисления.

Авторами Кручининым Н.А., Нехорошевым Н.И., Андреевой Л.В. и др. получен патент [7] на метод нейтрализации гептила и его токсичных производных до нетоксичных веществ активным

кислородом, выделяющимся при разложении пероксидов, супероксидов ряда металлов. Выполняемые операции:

- анализ уровня загрязнения почвы и определение потребной массы реагента;
- приготовление раствора или суспензии реагента;
- внесение реагента в почву и периодическое орошение очищаемой почвы водой;
- периодический отбор и анализ проб почвы и грунта до момента достижения ими требуемого уровня чистоты.

Преимущества: экологическая чистота; универсальность; восстановление потребительских свойств почвы; не требуется выемка грунта; доступность реагента; снижение трудозатрат в 2-3 раза; ускорение самоочистки почвы в 30-50 раз. Подтверждена эффективность метода в натурных условиях.

Среди хлорных окислителей для обезвреживания проливов НДМГ на грунт применяются хлорная известь и препарат ДТС-ГК (дветретиосновная соль гипохлорита кальция) [8]. Обработка загрязненного грунта ведется путем тщательного перемешивания грунта с водной суспензией указанных веществ. Водную суспензию ДТС-ГК получают растворением содержимого одного железного барабана (50 кг) в пластмассовой емкости на 200 л воды. Обработка ведется вручную с помощью ведер. Расход ДТС-ГК составляет 8-20 кг на 1м^2 загрязненной поверхности.

Выбирая для ликвидации аварийных проливов НДМГ и обезвреживания мест падения ОЧ РН хлорсодержащие вещества, необходимо учитывать наличие в объектах окружающей среды и продуктов химической трансформации НДМГ. Так, при хлорировании одного из них – триазола, могут образовываться чрезвычайно токсичные вещества – аналоги пестицидов [9].

Использование гипохлорита кальция $Ca(ClO)_2$ и хлорной извести, представляющей собой смесь $Ca(ClO)_2$, $CaCl_2$, $Ca(OH)_2$ и кристаллизационной воды, требует значительного расхода реагентов и продолжительного (до 16 часов) времени обработки. При использовании хлорной извести соотношение НДМГ: хлорная известь составляет 1:40 [10].

Гипохлориты калия, натрия и лития более активны, чем штатный нерастворимый в воде реагент ДТС ГК, имеют более высокое содержание активного хлора, который окисляет НДМГ и продукты его неполного превращения.

Этот метод относительно дешевый с технической точки зрения. Следует отметить, что он эффективен в первые сутки, препятствует окислению НДМГ и образованию продуктов окисления. Тем не менее, этот метод не способствует уменьшению содержания КРТ в почве, что свидетельствуют ряд проведенных анализов, взятых с одного и того же места падения в различные отрезки времени (1999–2003 гг.), и приводит к загрязнению почв хлорсодержащими соединениями.

С целью изучения влияния гипохлорита кальция, использованного Российской Федерацией для дезактивации мест падения ОЧ РН, пробы почвы, отобранные в двух местах падения (МП) первой ступени РН «Протон» в РП 15,25 (МП 11 и МП 05), проанализированы на содержание хлоридов [11]. Результаты анализа представлены на рисунках 4.1 и 4.2. Установлено превышение порога токсичности хлорид-ионов, равного 0,30 мг-экв./100 г, от 1,3 до 6,8 раза на МП 05, от 1,26 до 6,37 раза на МП 11.

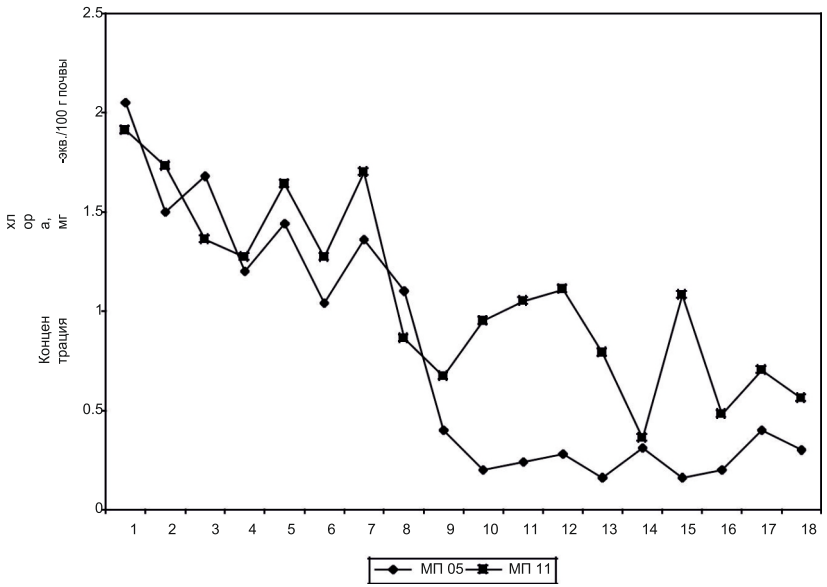


Рисунок 4.1 - Содержание хлорид-ионов в пробах поверхностного слоя почвы,отобранных на МП 05 и МП 11 в РП 15, 25

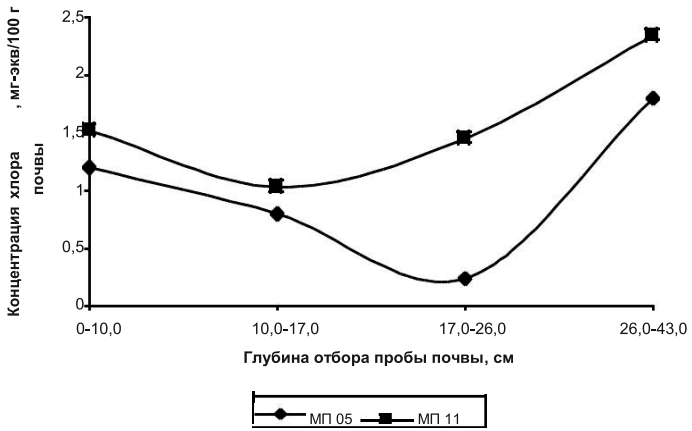


Рисунок 4.2 - Содержание хлорид-ионов
в пробах почвы, отобранных из почвенных разрезов
на МП 05 и МП 11 в РП 15, 25

На основании результатов исследований, Министерство охраны окружающей среды Республики Казахстан запретило применение хлорной извести и препарата ДТС-ГК для детоксикации почв в местах падения ОЧ РН.

Важным этапом ликвидации последствий пролива КРТ является его локализация. Оперативность и эффективность локализации в значительной мере определяют как степень воздействия токсикантов на экосистемы, так и объем работ по обезвреживанию окружающей среды [12].

Рассмотрим методы детоксикации на основе *реактива Фентона* и *глиоксаля*. Данные методы предложены Химическим факультетом МГУ им. М.В. Ломоносова и прошли лабораторные и натурные испытания [13, 14].

Реактив Фентона, представляющий собой раствор пероксида водорода с добавками каталитических количеств солей двухвалентного железа, является сильнейшим окислителем, способным быстро окислять органические соединения различных классов. Высокий окислительный потенциал данного реагента позволяет получать продукты глубокого окисления вплоть до образования углекислого газа и воды.

Глиоксаль, как и другие альдегиды, быстро реагирует с

гидразинами с образованием очень стабильных и сравнительно малотоксичных производных – гидразонов. Сам глиоксаль характеризуется невысокой токсичностью (относится к 3 классу опасности) и является легкодоступным реагентом с невысокой стоимостью.

Классическим реактивом Фентона является 10% водный раствор пероксида водорода с добавкой 10 мМ соли Мора ($FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 7H_2O$).

В результате проведенных исследований установлено:

- Концентрация НДМГ в растворах при использовании стехиометрического количества реактива Фентона в течение 5 минут взаимодействия снижается до уровня ниже предела обнаружения метода ионной хроматографии с амперометрическим детектором (ниже 0,01 мг/л), что свидетельствует о высокой эффективности реактива Фентона для детоксикации НДМГ.

- Среди продуктов разложения НДМГ в изученных растворах найдены НДМА, ТМТ, диметиламиноацетонитрил, диметилгидразид муравьиной кислоты (ДМГК) и 1-метил-1,2,4-триазол. Два последних вещества являются основными продуктами трансформации НМДГ в естественных условиях.

- Установлено, что при недостатке или стехиометрическом количестве окислителя наблюдается образование больших количеств указанных продуктов неполного окисления НДМГ. Повышение количества окислителя приводит к резкому уменьшению количеств образующихся продуктов неполного окисления.

- Изучение растворов чистых ДГМК и НДМА, подвергнутых обработке реактивом Фентона, показало, что разложение этих соединений происходит в незначительной степени (не более 15 %). На основании полученных данных можно говорить о том, что НДМА и ДГМК являются высокостабильными органическими соединениями, устойчивыми к действию реактива Фентона. Таким образом, можно сделать вывод, что низкие содержания этих веществ в растворах, подвергнутых воздействию большого количества окислителя, не связаны с дальнейшим окислением этих веществ как промежуточных продуктов реакции, а объясняется различиями в механизме протекания реакции, возникающими при внесении избытка окислителя.

- Доля продуктов неполного окисления НДМГ даже в случае

использования стехиометрических количеств окислителя невелика и не превосходит 5%, основная часть НДМГ в данном случае окисляется с образованием простейших продуктов, не представляющих опасности для окружающей среды. Таким образом, применение избытка окислителя, по-видимому, позволяет достигать практически полного разложения НДМГ, избегая при этом образования вторичного загрязнителя – НДМА, даже в качестве промежуточных продуктов.

Для установления закономерностей влияния pH на окисление НДМГ реактивом Фентона, было изучено влияние кислотности среды в диапазоне естественного изменения pH почв. Результаты исследований показали незначительное влияние pH на выход НДМА.

Однако несмотря на вышеуказанные результаты, реактив Фентона не нашел широкого практического применения при детоксикации почв. Во-первых, это связано со сложностями хранения реактива, так как, несмотря на то, что пероксид водорода является термически стабильным соединением, при очень низких добавках сульфата железа катализируется распад пероксида; во-вторых, как указывают сами исследователи, даже при избытке окислителя не удается достичь полного разложения продуктов распада гептила, и в первую очередь, НДМА, ДГМК, МТ.

Детоксикация НДМГ глиоксалем основана на образовании с гидразинами устойчивых гидразонов, содержание которых в окружающей среде не нормируется.

Протекание реакции между НДМГ и глиоксалем теоретически возможно двумя путями в зависимости от соотношения реагентов:

$$(CH_3)_2N\text{-}NH_2 + O{=}CH\text{-}CH{=}O \rightarrow (CH_3)_2NN{=}CH\text{-}CH{=}0 \quad (1)$$

$$2\ (CH_3)_2N\text{-}NH_2 + O{=}CH\text{-}CH{=}O \rightarrow (CH_3)_2NN{=}CH\text{-}CH{=}N\text{-}N(CH_3)_2$$

Как видно из этого описания, остается вопрос о детоксикации самих гидразонов и полимерных масс, остающихся после нейтрализации. То есть быстрое и полное связывание НДМГ является необходимым, но недостаточным критерием оценки эффективности и возможности применения глиоксаля. Важным вопросом остается устойчивость образующегося гидразона. В условиях окружающей среды химически связанный НДМГ будет подвергаться обратному гидролизу с выделением гептила, что делает этот метод малопрактичным с точки зрения детоксикации почв.

Микроорганизмы играют важную роль в плодородии почвы. При их участии происходят процессы превращения веществ, обусловливающие как накопление элементов минерального питания растений, так и синтез органического вещества почвы. В результате жизнедеятельности микроорганизмов образуются соединения, которые могут стимулировать или подавлять рост и развитие растений. Почва - как среда - способствует массовому развитию микроорганизмов и является богатейшим резервуа ром разнообразных по своим биохимическим функциям представителей низших организмов. В почве развиваются различные группы микроорганизмов (бактерии, грибы, актиномицеты) и водоросли. Их количество колеблется в широких пределах – от миллионов до миллиардов в 1 г почвы. Содержание микрофлоры и ее активность подвержены определенной динамике в годичном цикле почвообразования в связи с изменением гидротермического режима и многократными повторяющимися генерациями микроорганизмов. Бактерии – наиболее распространенная группа микроорганизмов в почве. Их количество колеблется от десятков и сотен миллионов до нескольких миллиардов в 1 г почвы и зависит от свойств почвы и их гидротермических условий. Бактерии осуществляют разнообразные процессы превращения органических и минеральных соединений в почвах. Актиномицеты, иногда называемые лучистыми грибами (*Actinomycetes*), используют в качестве источника углерода разнообразные органические соединения. Они могут разлагать клетчатку, лигнин, перегнойные вещества почвы. Участвуют в образовании гумуса. Актиномицеты лучше развиваются в почвах с нейтральной или слабощелочной реакцией, богатых органическим веществом и хорошо обрабатываемых. К актиномицетам относят родственно близкие к ним проактиномицеты, микобактерии, микромоноспоры и микококки. Грибы – нитевидные гетеротрофные сапрофитные микроорганизмы, обильно населяющие почву (до 1 млн на 1 г почвы), особенно горизонты, обогащенные мертвыми растительными остатками (лесная подстилка, опад). Они активно участвуют в процессах минерализации и гумификации органических веществ. При этом имеет место последовательная смена одних групп грибов другими в процессе разложения органических веществ.

Загрязнителем может быть любой физический агент, химическое вещество и биологический вид, попадающие в окружающую среду или возникающие в ней в количествах, выходящих в рамки своей обычной концентрации, предельных количествах, предельных естественных колебаний или среднего природного фона в рассматриваемое время. Основным показателем, характеризующим воздействие загрязняющих веществ на окружающую природную среду, являются предельно допустимая концентрация (ПДК). С позиции экологии предельно допустимые концентрации конкретного вещества представляют собой верхние пределы лимитирующих факторов среды (в частности, химических соединений), при которых их содержание не выходит за допустимые границы экологической ниши человека.

Поступающие в почву химические соединения накапливаются и приводят к постепенному изменению химических и физических свойств почвы, снижают численность живых организмов, ухудшают ее плодородие [15, 16].

При проливах азотсодержащие окислители отрицательно влияют на микрофлору почвы и гидробиоту, вызывая их гибель. Низкие концентрации углеводородных горючих оказывают стимулирующее действие на микробиологические процессы в почве, при концентрации от 0,7 до 50 мл/кг происходит нарушение микробного сообщества, при концентрациях выше 300 мл/кг – гибель микроорганизмов [16].

Показателями активности почвы являются: общая микробная численность (ОМЧ), численность основных групп почвенных микроорганизмов: почвенных сапрофитных бактерий, актиномицетов, почвенных микромицетов, показатели интенсивности трансформации углерода и азота в почве (дыхание почвы).

Почву можно считать незагрязненной по показателям биологической активности при изменениях в микробиологических показателях не более 50% и биохимических – не более 25% по сравнению с такими же для контрольных, принятых в качестве чистых незагрязненных почв. В связи с тем, что почвенные микроорганизмы чутко реагируют на загрязнение почвы, изменения в их численном и качественном составе могут служить индикатором состояния почв.

Учеными из Государственного научного центра прикладной микробиологии (Россия) выделены микроорганизмы для очистки

почв от компонентов ракетного топлива. Микробы были выделены из образцов почв из района падения первых ступеней ракетносителей, загрязненных гептилом. Внесение отобранных штаммов бактерий в загрязненную почву приводило к значительному снижению токсичности почвы уже через месяц. Сравнительное испытание на специальном полигоне двух методов очистки грунтов - химического и с помощью биосорбентов с иммобилизованными на них микроорганизмами-деструкторами гептила, показало явное преимущество последнего [17].

В отделе экологической биотехнологии Научно-исследовательского центра «Токсикологические исследования биологических препаратов» (НИЦ ТБП) ведутся исследования по разработке технологии биоремедиации почв, загрязненных гептилом на основе полученного и запатентованного ими штамма микроорганизмов-деструкторов НДМГ [18].

Несмотря на то, что современная практика рекультивационных работ насчитывает довольно большое разнообразие способов очистки почвы от химического загрязнения, полное восстановление биоценоза обеспечивают технологии, в основу которых положен биологический метод.

Для локализации и ликвидации проливов могут быть использованы по оценке авторов [19] около 30 типов физико-химических и биотехнологических способов очистки окружающей среды. Физико-химические методы отличаются от биотехнологических высокой стандартизацией применения технологий, оперативностью и предсказуемостью (однозначностью) результата, но проигрывают из-за жесткости воздействия на почву и повышенной затратности.

Отмечается, что каждый проект биотехнологического восстановления почвы требует индивидуального решения. Биотехнологические методы подразумевают применение микроорганизмов, способных утилизировать различные загрязнители. Использование природных микроорганизмов для деструкции загрязнителя – основа технологий биостимуляции. Технологии, основанные на биоулучшении, используют специализированные микроорганизмы, которые были выведены из различных загрязненных сред либо генетически модифицированы. Генетическая модификация, по данным Института биохимии и физиологии микроорганизмов РАН, обеспечивает устойчивость микроорга-

низмов к вредным факторам, включая КРТ, и эффективную деструкцию загрязнителя. Однако после утилизации количество генетически модифицированных микроорганизмов, чужеродных для естественной среды, должно резко уменьшиться. Иначе для предотвращения нежелательного распространения генетически модифицированных микроорганизмов в окружающей среде должны быть активизированы сложные и небезопасные условно-летальные мутации.

Поэтому для деструкции загрязнителя должны использоваться только естественные резидентные штаммы аэробных, агрессивных для загрязнителя непатогенных бактерий высокой концентрации ($3x10^9$ бактерий на грамм) и специфические ферменты, предназначенные для ускорения органического аэробного распада загрязнителя.

В течение ряда лет в Государственном научном центре прикладной микробиологии проводились исследования по возможности микробиологической очистки почв и вод, загрязненных НДМГ [20]. Выделены и охарактеризованы природные микроорганизмы, способные утилизировать НДМГ в качестве единственного источника углерода и азота, из почвы тундры, загрязненной КРТ: бактерии, дрожжи, микромицеты. Ускорения процесса деградации удалось достичь с помощью биосорбента на основе клеток штамма-деструктора, иммобилизованных на гранулированном активном угле. Биотестирование на культуре *E.co1i* и злаковых культур (пшеница и ячмень) показало, что процесс биодеградации вызывает заметное уменьшение интегральной токсичности растворов, содержащих НДМГ, что свидетельствовало о принципиальной возможности микробиологической очистки загрязненных территорий.

Результаты ростового теста на культуре *E.coli* показали, что процесс биодеградации НДМГ дрожжевой культурой *Candida sp.* вызывал заметное уменьшение интегральной токсичности его водных растворов, содержащих остаточное количество НДМГ и продуктов его биодеструкции. В заключении авторы приходят к выводу, что полученные экспериментальные данные свидетельствуют о принципиальной возможности микробиологической очистки почв, загрязненных НДМГ. Выделено несколько природных изолятов, относящихся к бактериям, дрожжам и микромицетам, способных утилизировать НДМГ в качестве единственного

источника углерода, азота и энергии. Из полученных экспериментальных данных следует, что *E.coli* являются далеко не самыми чувствительными к загрязнению НДМГ видами микроорганизмов. Поиск НДМГ- чувствительных микроорганизмов необходимо проводить среди их почвенных сообществ, в частности, среди микроскопических грибов – наиболее чувствительной группы.

Опыт ведущих исследователей показывает, что в каждом случае необходима индивидуальная комбинация различных способов очистки загрязнения.

Учеными Агрофизического научно-исследовательского института (Санкт-Петербург) изучалось влияние НДМГ на растительность и сопутствующую ей биоте (почвенным микроорганизмам). В ходе управляемых экспериментов было выявлено, что НДМГ стимулирует рост и развитие растений, повышает их устойчивость к неблагоприятным факторам окружающей среды. В целом растения вместе с сопутствующими им биоте способны эффективно перерабатывать НДМГ в безопасные для человека соединения. На основе этих исследований были разработаны экологически безопасные методы биореставрации загрязненных почв при любых начальных концентрациях НДМГ и его производных [17].

4.2 Показатели экологической безопасности разрабатываемых методов и технологий

В настоящее время в России и Казахстане проводятся работы, нацеленные на разработку и усовершенствование методов и технологий нейтрализации почв от НДМГ.

Как видно из вышеописанного, используемые методы не обеспечивают в достаточной степени очистку, приводят к вторичным загрязнениям и не могут быть рекомендованы с санитарно-гигиенической точки зрения. Кроме того, эти методы требуют больших капитальных затрат, достаточно трудоемки и не могут быть реализованы в мобильном варианте.

Результаты оценки известных методов свидетельствуют, что идеального способа обезвреживания почво-грунта в настоящее время не существует. Все методы в различных условиях эксплуатации наряду с достоинствами имеют и недостатки, не позволяющие использовать их в условиях существующих ограничений.

Решение задачи затруднено тем обстоятельством, что при попадании в почву НДМГ способен сохраняться на длительное время, переходя в растения, окисляясь до более токсичных соединений, например, до НДМА.

Проведенный анализ показал, что несмотря на наличие существующих методов реабилитации почв, загрязненных НДМГ и продуктами его распада, решение проблем детоксикации почвогрунтов Казахстана, и выбор метода обезвреживания, требуют особых подходов в связи с климатическими особенностями региона и его природно-ландшафтных характеристик.

Для очистки почв от НДМГ наиболее действенным может явиться рациональное сочетание различных способов, так как существуют концентрационные пределы, не позволяющие, например, использовать микроорганизмы на сильнозагрязненных грунтах, а также проникновение НДМГ в глубину грунта в анаэробную среду. В этой ситуации микробиологический метод может быть эффективен на завершающей стадии очистки загрязненных участков, когда другие методы становятся неэкономичными.

Поэтому выбор какого-либо метода необходимо делать, исходя из условий наиболее полного соответствия основным критериям или применять их в определенных сочетаниях, чтобы достичь максимального эффекта при приемлемых затратах всех видов ресурсов на реализацию организационных и технологических процессов.

Для деструкции КРТ должны использоваться только естественные резидентные штаммы аэробных, агрессивных для загрязнителя непатогенных бактерий высокой концентрации ($3x10^9$ бактерий на грамм) и специфические ферменты, предназначенные для ускорения органического аэробного распада загрязнителя.

Для ведения микробиологических процессов необходимо соблюдение ряда условий: концентрации не должны превышать значений губительных для микроорганизмов, благоприятная температура, наличие питательных средств.

Приоритетным должны быть те методы, которые не только вызывают деструкцию загрязняющих веществ, но и стимулируют факторы, обеспечивающие самоочистку почв. Для этой цели необходимо использовать методы, или сочетание методов, которые должны повышать самоочищающую способность почв.

Такой подход позволит снизить затраты на восстановление почвенного покрова.

Проведенные анализ литературы и экспериментальные исследования показали, что наиболее перспективным методом на современном этапе является детоксикация КРТ комбинированным методом.

4.3 Разработка комбинированного метода очистки почв, загрязненных гептилом и продуктами его трансформации

4.3.1 Каталитический метод

В последнее время при штатных и аварийных проливах, использовали перманганат калия. Этот окислитель также имеет ряд недостатков. Первый, его невысокая растворимость в воде, например, при 20ºС можно получить максимально только 6% водный раствор. Второй, самый важный недостаток, в кислых средах перманганат-анион восстанавливается до двухвалентного состояния, принимая 5 электронов, а при добавлении раствора перманганата натрия на разлитый НДМГ реакция идет совсем по другой схеме, а именно, восстановление перманганат-аниона в щелочной среде до манганат-аниона, принимая только 1 электрон. То есть окислительная емкость раствора перманганата калия в щелочной среде 5 раз ниже, чем в кислой среде [21].

Нами изучен процесс возможной окислительной емкости 6% раствора перманганата калия с 6% раствором пероксида водорода. Пероксид водорода генерирует кислород по схеме:

$H_2O_2 \rightarrow H_2O + O$ 6 г перманганата калия в щелочной среде является потенциальным источником следующего количества кислорода:

6 х 16/ 2 х 158 = 0,3 г, 6 г пероксида водорода генерирует следующее количество кислорода:

6 х 16/ 34 = 2,8 г.

Таким образом, при одинаковой концентрации перманганата калия и пероксида водорода последний в щелочной среде в 9 раз более эффективный окислитель, чем первый.

С экологической точки зрения, пероксид водорода, наряду с кислородом и озоном, относится к идеальным окислителям, так как продуктом их восстановления является вода.

Пероксид водорода (водный раствор) может быть заменен на гидроперит. С целью изучения устойчивости раствора гидроперита нами проведено определение концентрации гидроперита в водном растворе во времени, подробное описание приведено в [21].

Полученные результаты представлены на рисунке 4.3.

Из рисунка 4.3 видно, что концентрация гидроперита как в отсутствии, так и в присутствии ЭДТА уменьшается в течение первых 2-х часов после растворения, далее она меняется незначительно. Присутствие ЭДТА в первые 3 часа существенно не влияет на скорость разложения ГП, но при длительном хранении ЭДТА на 0,4% повышает устойчивость раствора гидроперита к разложению.

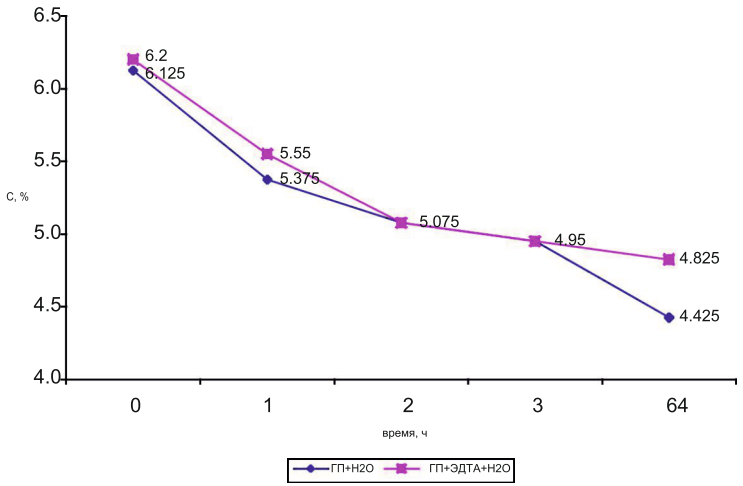


Рисунок 4.3 – Стабильность раствора гидроперита в воде (%)

Показано, что раствор гидроперита может быть использован в качестве источника пероксида водорода.

Проведены лабораторные эксперименты при начальном содержании НДМГ в почве 10000 мг/кг и температуре 20 °С по:

- изучению влияния пероксида водорода и гидроперита на процесс разложения и извлечения гептила при начальном содержании НДМГ в почве 10000 мг/кг и температуре +20 °С.

- оценке качественного содержания и суммы продуктов

трансформации гептила (ПТГ) в почве под воздействием 10% водных растворов окислителей.

Анализ полученных данных показывает различное действие пероксида водорода и гидроперита на динамику трансформации НДМГ [21].

В качестве комплексона выбран наиболее доступный трилон Б, который применяют: для промывки теплоэнергетического оборудования, труб, котлов; водоподготовки в котельных и теплосетях; в производстве бытовой химии и синтетических моющих средств; в виде стабилизатора в процессах полимеризации; в целлюлозно-бумажной промышленности; при производстве каучука; в аналитической химии и в многих других областях [22].

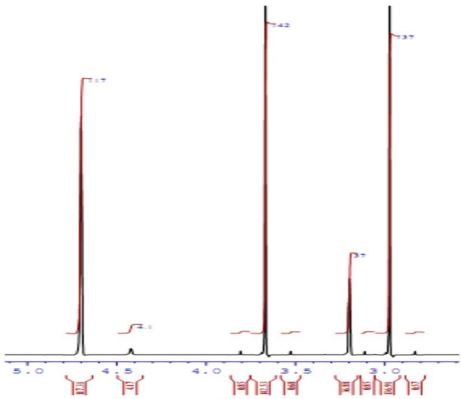
Проведены работы по синтезу комплексных соединений меди (Cu), железа (Fe), молибдена (Mo) и кобальта (Co).

Проведены ЯМР спектральные исследования почв [23]. Спектры записаны на спектрометре Bruker Avance 500 с рабочей частотой 500 МГц (для протона).

В спектре ЯМР ^{1}H несимметричного 1,1-диметилгидразина, наблюдается одиночный сигнал при 3,035 м.д. в виде синглета, относящийся к протонам двух метильных групп.

На рисунке 4.4 приведен ЯМР ^{1}H спектр НДМА в дейтерометаноле. В спектре в области 2,9-5,0 м.д. наблюдаются 4 интенсивных сигнала, мультиплет при 3,20 м.д. относится метильной группе дейтерометанола и его мультиплетность объясняется спин-спиновыми взаимодействиями протона с двумя атомами дейтерия. А синглетный сигнал при 4,70 м.д. относится к молекулам воды, и OH группы метанола. Только два синглетных сигнала при 2,99 и 3,69 м.д. относятся к N-метилам молекулы НДМА, отдельное проявление сигналов двух метильных групп объясняется отсутствием оси симметрии по связи N-N из-за несимметричного расположения атома кислорода нитрозогруппы.

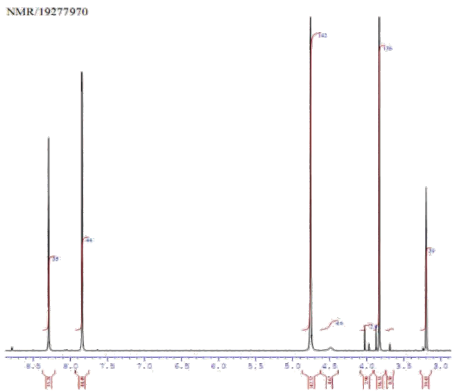
На рисунке 4.5 приведен ЯМР ^{1}H спектр 1-метил-1H-1,2,4-триазола (МТА) в дейтерометаноле. В спектре мультиплет при 3,20 м.д. и синглетный сигнал при 4,70 м.д. относится к молекулам воды и метанола. Синглетный сигнал при 3,87 м.д. относятся к N-метилу молекулы 1-метил-1H-1,2,4-триазола, а два синглета в области ароматических протонов при 7,84 и 8,29 относятся к протонам триазольного кольца.



Peaks List

#	Address [points]	Frequency [Hz]	[ppm]	Intensity [cm]
1	10780.3	2351.311	4.7014	10.78
2	11009.3	2211.543	4.4219	0.29
3	11512.2	1904.607	3.8082	0.18
4	11609.0	1845.504	3.6900	0.11
5	11742.1	1764.296	3.5277	0.17
6	12011.0	1600.123	3.1994	3.43
7	12081.4	1557.157	3.1135	0.17
8	12178.9	1497.649	2.9945	0.11
9	12312.5	1416.131	2.8315	0.17

Рисунок 4.4 – ^{1}H-ЯМР спектр итрозодиметиламина (НДМА) в дейтерометаноле (CD_3OD)

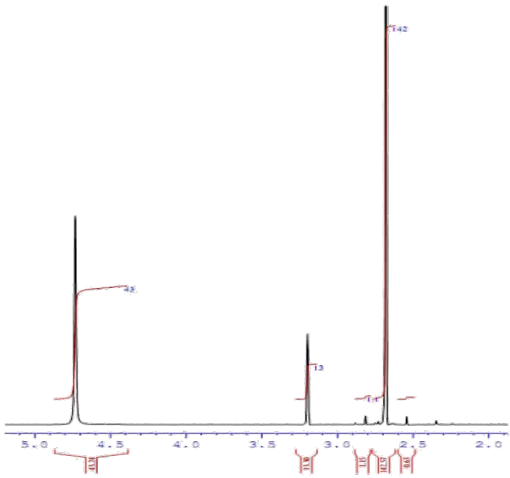


Peaks List

#	Address [points]	Frequency [Hz]	[ppm]	Intensity [cm]
1	7431.4	4395.321	8.7884	0.16
2	7836.5	4148.040	8.2939	9.97
3	8204.8	3923.276	7.8445	12.81
4	10953.9	2245.364	4.4896	0.13
5	11332.3	2014.424	4.0278	1.18
6	11378.2	1986.387	3.9717	0.33
7	11457.2	1938.176	3.8753	1.14
8	11610.3	1844.690	3.6884	0.32
9	11979.1	1619.646	3.2384	0.14
10	12010.8	1600.257	3.1997	7.48

Рисунок 4.5 – ^{1}H-ЯМР спектр 1-метил-1,2,4-[1H]-триазола (МТ) в дейтерометаноле (CD_3OD)

На рисунке 4.6 приведен ЯМР ^{1}H спектр тетраметилтетразена (ТМТ) в дейтерометаноле. В спектре в области 2,73 м.д. наблюдается интенсивный сигнал от всех четырех метильных групп ТМТ, а также сигналы воды и метанола мультиплет при 3,20 м.д. и синглетный сигнал при 4,70 м.д.

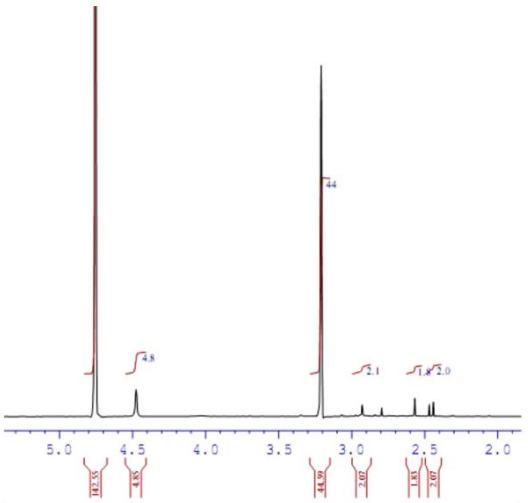


Peaks List

#	Address [points]	Frequency [Hz]	[ppm]	Intensity [cm]
1	10753.0	2367.974	4.7347	7.96
2	12011.3	1599.987	3.1991	3.49
3	12325.0	1408.488	2.8162	0.34
4	12395.0	1365.746	2.7308	0.13
5	12548.2	1272.239	2.5438	0.33
6	12708.2	1174.604	2.3486	0.15

Рисунок 4.6 – ^{1}H-ЯМР спектр тетраметилтетразена (ТМТ) в дейтеро-метаноле (CD_3OD)

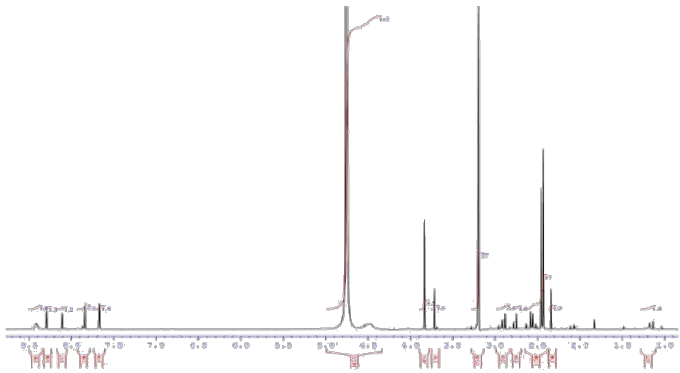
На рисунках 4.7–4.9 приведены спектры экстрактов трех образцов почвы после каталитической окислительной детоксикации.



Peaks List

#	Address [points]	Frequency [Hz]	[ppm]	Intensity [cm]
1	10973.3	2239.040	4.4769	0.62
2	12011.1	1605.613	3.2104	7.99
3	12241.6	1464.949	2.9291	0.27
4	12350.9	1398.218	2.7957	0.21
5	12536.2	1285.090	2.5695	0.42
6	12617.7	1235.339	2.4700	0.28
7	12640.6	1221.409	2.4422	0.34
8	13666.3	595.374	1.1904	0.15

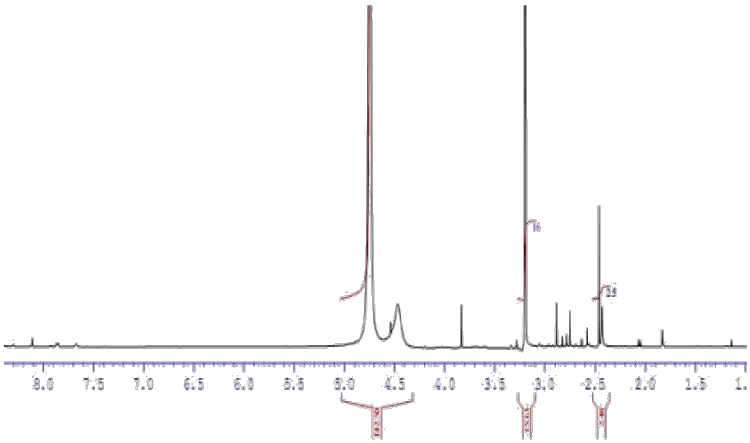
Рисунок 4.7 – ^{1}H-ЯМР спектр опыт 2-07 (почва+ЭДТА+гидроперит) 10 сут. в дейтеро-метаноле (CD_3OD)



Peaks List

#	Address [points]	Frequency [Hz]	Frequency [ppm]	Intensity [%]
1	7736.4	4209.134	8.4181	0.54
2	7755.5	4199.711	8.3992	0.16
3	7835.7	4159.568	8.2393	0.47
4	7886.7	4136.283	8.2095	0.37
5	8184.9	3985.485	7.9699	0.17
6	8206.1	3982.482	7.9639	1.06
7	8347.1	3836.346	7.6707	1.26
8	10854.6	2305.835	4.6105	0.12
9	10872.5	2295.051	4.5889	0.12
10	10914.2	2269.571	4.5380	0.24
11	10953.9	2245.353	4.4895	0.29
12	11491.1	1917.463	3.8339	5.30
13	11584.7	1860.362	3.7198	1.99
14	11608.8	1845.841	3.6907	0.23
15	11940.4	1643.270	3.2857	0.14
16	11967.9	1626.469	3.2520	0.10
17	12011.0	1600.136	3.1994	16.67
18	12205.0	1481.713	2.9627	0.18
19	12228.8	1467.233	2.9337	0.12
20	12240.1	1460.292	2.9198	0.49
21	12267.6	1443.538	2.8863	0.78
22	12313.7	1415.375	2.8300	0.13
23	12350.2	1393.120	2.7855	0.57
24	12377.1	1376.681	2.7526	0.77
25	12473.2	1318.075	2.6355	0.28
26	12506.2	1297.897	2.5951	0.10
27	12514.9	1292.594	2.5845	0.08
28	12535.9	1279.801	2.5589	0.77
29	12547.7	1272.602	2.5445	0.12
30	12566.9	1260.885	2.5211	0.26
31	12585.4	1249.556	2.4984	0.12
32	12616.9	1230.326	2.4600	6.84
33	12639.9	1216.986	2.4333	8.78
34	12713.0	1171.665	2.3425	1.96
35	12818.7	1107.153	2.2137	0.16
36	12902.3	1056.114	2.1117	0.18
37	12934.6	1036.399	2.0723	0.22
38	12942.0	1031.907	2.0633	0.17
39	12954.2	1024.475	2.0484	0.10
40	13132.9	915.383	1.8303	0.48
41	13416.0	742.608	1.4848	0.15
42	13667.7	588.971	1.1776	0.32
43	13697.8	570.621	1.1409	0.42
44	13788.0	518.545	1.0368	0.15

Рисунок 4.8 – ^{1}H-ЯМР спектр опыт 8-07 (комплексонат железа + гидроперит) 10 сут. в дейтерометаноле (CD_3OD)



Peaks List

#	Address [points]	Frequency [Hz]	[ppm]	Intensity [cm]
1	7987.2	4056.096	8.1101	0.18
2	8186.2	3934.616	7.8672	0.11
3	10821.7	2326.048	4.6509	0.20
4	10884.2	2287.895	4.5746	0.18
5	10913.4	2270.069	4.5390	0.51
6	10971.0	2234.888	4.4686	0.87
7	11491.6	1917.150	3.8333	0.89
8	11943.1	1641.583	3.2823	0.14
9	11998.4	1607.868	3.2149	0.10
10	12008.2	1601.849	3.2029	9.86
11	12011.0	1600.176	3.1995	14.47
12	12013.5	1598.608	3.1964	9.85
13	12015.8	1597.234	3.1936	5.58
14	12268.0	1443.278	2.8858	0.89
15	12314.7	1414.788	2.8288	0.23
16	12351.0	1392.605	2.7845	0.25
17	12377.4	1376.505	2.7523	0.77
18	12473.1	1318.132	2.6356	0.16
19	12517.8	1290.827	2.5810	0.39
20	12538.8	1279.838	2.5590	0.11
21	12616.9	1230.308	2.4600	2.85
22	12639.4	1216.587	2.4325	0.83
23	12941.7	1032.120	2.0637	0.16
24	12953.6	1024.814	2.0491	0.12
25	13133.2	915.232	1.8300	0.35
26	13697.6	570.760	1.1412	0.16

Рисунок 4.9 – ^{1}H-ЯМР спектр опыт 9-07 (комплексонат меди + гидроперит) 10 сут. в дейтерометаноле (CD_3OD)

Наиболее интересным является ЯМР ^{1}H спектр опыта 8-07 (комплексонат железа + гидроперит, рисунок 4.9) после 10 суток в дейтерометаноле (CD_3OD).

В ароматической части проявляются сигналы от метилтриазола и диметилтриазола. В области 2,0-4,0 м.д. проявляются сигналы N-метилов гептила и продуктов его распада. По химическим сдвигам метильных групп можно сделать вывод, что на спектре четко проявились сигналы от гептила, ДМФА, НДМА, ТМТ, МТ и ДМТ. Незначительно присутствуют сигналы от других продуктов распада гептила, которые трудно отнести к конкретным веществам.

Анализ полученных спектров показывает, что ЯМР спектроскопия может применяться для качественных и количественных анализов реальных образцов почвы. В отличие от других методов анализа для ЯМР спектроскопии не требуются стандарты для калибровки. Интегральная площадь сигнала пропорциональна молярной концентрации вещества. Необходимо провести

работы по оценке чувствительности метода ЯМР спектроскопии для N-метилсодержащих веществ, что позволит сделать заключение о возможности создания методики количественного анализа. В зависимости от рабочей частоты прибора, от которой зависит чувствительность спектрометра, есть возможность создания методики, превосходящей по своим метрологическим характеристикам имеющиеся аналоги на основе газовой и жидкостной хроматографии. ЯМР спектроскопия может обеспечить погрешность в количественном анализе менее 5%, а имеющиеся хроматографические методики допускают погрешность 25-50 %.

Были проведены лабораторные эксперименты и натурные испытания по очистке почв от КРТ на космодроме «Байконур» с использованием каталитического и микробиологического методов.

В лабораторных условиях изучены:

- кинетика и механизм окислительно-восстановительных процессов при каталитическом методе детоксикации
- влияние на процесс детоксикации типа почвы, температуры и исходной нагрузки НДМГ на почву
- влияние на процесс детоксикации продолжительности обработки почвы, различных катализаторов и окислителей
- определение эффективных концентраций и методов внесе-

ния катализатора и окислителя при детоксикации почв, загрязненных НДМГ.

Анализ полученных данных позволяет сделать следующие выводы [21]: 1. На почве типа 2 окисление НДМГ гидроперитом происходит на 20-30% более эффективно относительно почвы типа 1 (бурые солонцеватые почвы, среднесуглинистые).

2. Влияние температуры на образование продуктов трансформации НДМГ сказывается только по НДМА. В целом снижение температуры до 5°С повышает содержание в 2-3 раза и при каталитической детоксикации комплексонатами железа и меди при исходной нагрузке НДМГ 10 г/кг остаточное содержание НДМА составляет 0,05 мг/кг. При температурах выше 20 °С его содержание составляет всего лишь 0,01 мг/кг. По остальным продуктам трансформации (ДМФА, ТМТ, МТ и ДМТ) влияние температуры не оказывает столь существенного влияния. В среднем содержание ДМФА составляет 11-15 мг/кг при нагрузке НДМГ 10 г/кг и 1,0 мг/кг при исходной нагрузке 1 г/кг; для ТМТ эти значения 40,0 и 6,0 мг/кг, соответственно.

3. Уменьшение исходной концентрации НДМГ в почве в 10 раз приводит к уменьшению концентрации продуктов трансформации в 5-10 раз.

4. Наиболее существенное влияние природы катализатора сказывается по МТ, так при смене комплексоната железа на комплексонат меди содержание МТ снижается со 160 мг/кг до 30 мг/кг.

5. По сумме продуктов трансформации гептила к 10 суткам при разложении гидроперитом показывает, что при более низких концентрациях разработанные катализаторы действуют более эффективно, доводя содержание ПТГ к 10 суткам от 50,32 до 7,57 мг /кг.

6. Анализ этих результатов по окислению гептила впервые 10 суток в зависимости от концентрации катализатора указывает, что как в случае комплексоната железа, так и в случае комплексоната меди наиболее оптимальными являются концентрации в пределах 0,5-1%, то есть 10-20 кратный недостаток по отношению к гептилу. Интересным является то, что увеличение концентрации катализатора по отношению к гептилу приводит к увеличению содержания гептила, что связано с конкурирующей реакцией разложения самого гидроперита.

При внесении катализатора и окислителя можно использовать два варианта. Первый, сначала на поверхность почвы распыляется раствор катализатора с последующим внесением раствора окислителя. Второй вариант, внесение в почву комбинированного раствора содержащий одновременно и катализатор, и окислитель. В случае применения второго метода раствор необходимо готовить перед применением. Вариант, когда в почву вноситься сначала раствор окислителя, а затем раствор катализатора не рекомендуется, так как не удастся обеспечить равномерного перемешивания и распределения окислителя с катализатором.

4.3.2 Микробиологический метод

Целью исследования является выделение микроорганизмов, способных усваивать гептил, из почв верхнего горизонта районов падения ОЧ РН и участков аварийного падения РН «Протон-М» 06.09.2007 г. в Улытауском районе Карагандинской области, и составление оптимальных ассоциаций из культур микроорганизмов, обладающих способностью усваивать гептил в качестве единственного источника углерода. Для решения поставленной цели были поставлены следующие задачи:

1. Наработка биомассы культур микроорганизмов, способных усваивать гептил.

2. Проведение лабораторных опытов по очистке от загрязнения гептилом двух видов почв с помощью подобранных ассоциаций культур микроорганизмов.

Высев произведен из 30 проб почвы, отобранных из верхнего горизонта РП ОЧ РН «Протон» (РП 15, 25) и участков аварийного падения фрагментов РН «Протон-М».

Для выделения микроорганизмов произведен высев почвенных образцов на питательный агар (МПА) следующего состава (г/л): пептон – 5,0; натрия хлорид – 5,0; мясной экстракт – 1,5; дрожжевой экстракт – 1,5; агар – 20,0 и крахмало-аммиачный агар (КАА), г/л: фосфат калия двухзамещенный – 1,0; сульфат аммония – 1,0; сульфат магния - 1,0; хлорид натрия - 1,0; карбонат кальция - 1,0; крахмал нерастворимый - 10,0; агар – 20,0. Для выделения спорообразующих микроорганизмов высев почвенного образца проводили после предварительного его прогрева на водяной бане в течение 15 мин при температуре 87 $^{\circ}$C.

Для выделения актиномицетов использовали среду 2 Гаузе (г/л): бульон Хоттингера – 50 мл; пептон – 5; хлорид натрия – 5; глюкоза – 10; для грибов - среду Чапека (г/л): сахароза – 30; нитрит натрия – 2; фосфат калия двухзамещенный – 1; сульфат магния – 0,5; хлорид калия – 0,5; железо сернокислое – 0,01.

Отсев выросших колоний производили на косяки питательного агара того же состава. Выращивание микроорганизмов проводили в термостате при температуре 28-30 °С в течение 3 суток (бактерии) и 7 суток (актиномицеты, микромицеты). Подсчет численности микроорганизмов проводили путем ряда последовательных разведений в стерильной водопроводной воде и высева их в агаризованную питательную среду с последующим подсчетом выросших колоний.

Для определения интенсивности дыхания почвы был использован абсорбционный метод, в котором количество выделившегося из образцов почвы углекислого газа в течение определенного времени определяют по нейтрализации им раствора щелочи [10].

Для выделения микроорганизмов, способных усваивать гептил, культуры микроорганизмов выращивали на плотной и жидкой питательной среде с добавлением гептила в качестве единственного источника углерода в концентрациях, соответствующих 0,25; 0,5; 0,75; 1,0; 1,25; 1,5; 1,75; 2,25; 2,5;

5,0; 10,0 предельно допустимого уровня (ПДУ) в почве, равного 0,1 мг/кг. Морфологические, культуральные и биохимические свойства микроорганизмов были изучены общепринятыми методами. Идентификация микроорганизмов проводилась согласно «Определителю бактерий Берджи» [24].

Наработку биомассы культур микроорганизмов проводили на шейкере. Установлено, что в исследуемых образцах почв присутствуют различные группы микроорганизмов. На рисунках 4.10-4.14 представлены фотографии роста микроорганизмов.

Отобранные культуры микроорганизмов выращивали на скошенном питательном агаре. После этого культуры микроорганизмов высевали на плотную питательную среду, содержащую гептил в качестве единственного источника углерода в концентрациях, соответствующих 10,5; 2,5 ПДУ. Культивирование проводили в течение 7 суток в термостате при температуре 30 ºС. Выросшие колонии микроорганизмов (всего 32) пересеяны в питательный бульон.

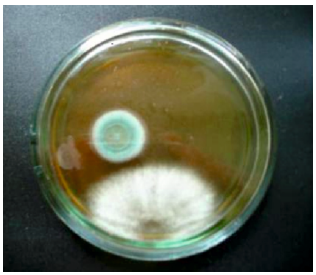


Рисунок 4.10 – Рост грибов на средеЧапека при высеве образца П-15

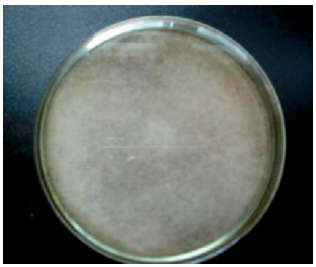


Рисунок 4.11 - Рост микромицетов насреде Чапека при высеве образца П-15

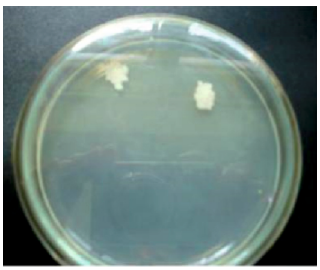


Рисунок 4.12 – Рост спорообразующих микроорганизмов на среде МПА привысеве образца–П-15

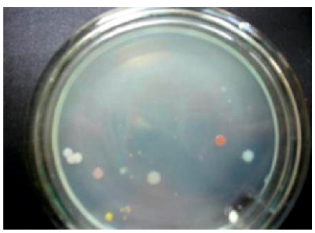


Рисунок 4.13 - Рост микроорганизмов на среде МПА при высеве образца – П-15

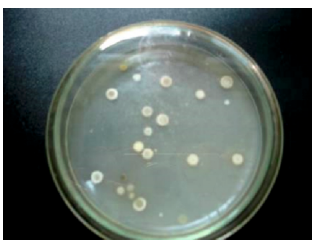


Рисунок 4.14 - Рост актиномицетов на среде 2 Гаузе при высеве образца – П-15

Из 32 культур микроорганизмов, повторно высеянных на плотную питательную среду, содержащую гептил в качестве единственного источника углерода, хороший рост отмечен у 4 культур - 7, 15, 26, 29. У остальных культур был слабый рост или отсутствовал. Проведено 5 пассажей отобранных культур на синтетическую питательную среду с гептилом. Выяснена также возможность усвоения выделенными культурами микроорганизмов меньшей концентрации гептила, а именно 0,25; 0,5; 0,75; 1,0; 1,25; 1,5; 1,75 ПДУ.

Для выделения большего числа культур микроорганизмов, способных усваивать гептил, был поставлен опыт по их выделению из накопительных культур, полученных из 30 почвенных образцов, засеянных в жидкую среду Ворошиловой-Диановой с 2% гептила. Культивирование проводили в течение 14 дней в термостате при температуре 30 $^{\circ}$С. Затем наблюдали картину роста микроорганизмов.

В образцах почв П-15; П-8 от 01.07.09; П-10, П-20, П-21, РБ-4-Ц-1 в течение данного времени проявился рост. Из данных образцов производился поверхностный высев на плотную питательную среду с 2% гептила. После культивирования в термостате было выделено 20 колоний микроорганизмов, способных усваивать гептил. Результаты сравнительного анализа отобранных микроорганизмов показали, что четыре первоначально выделенные культуры микроорганизмов 7, 15, 26, 29 являются наиболее активными по накоплению биомассы в питательной среде с гептилом, что позволило отобрать их для использования в очистке загрязненных гептилом почв.

Из отобранных культур микроорганизмов составлены следующие ассоциации:

1. Все четыре культуры микроорганизмов в равных соотношениях – 7+15+26+29 (1:1:1:1).

2. Культуры микроорганизмов– 7+26+15 (1:1:1) в равных соотношениях.

3.Культуры микроорганизмов в равных соотношениях – 7+26+29 (1:1:1) в равных соотношениях.

4. Культуры микроорганизмов – 15+26+29 (1:1:1) в равных соотношениях.

5. Культуры микроорганизмов– 15+26 в равных соотношениях (1:1). Данные ассоциации проверены на способность накапли-

вать биомассу при использовании гептила в качестве единственного источника углерода.

По результатам сопоставительного анализа по накоплению биомассы ассоциаций при росте на среде с гептилом отобраны 2 ассоциации культур микроорганизмов - 7+15+26+29 и 7+26.

Проведена работа по наработке биомассы культур микроорганизмов 7, 15, 26, 29. Ассоциации составлены из индивидуальных культур в указанных выше соотношениях.

С целью проведения изучения биологических свойств выделенных культур проведена их идентификация.

Культура №15 образует колонии округлой формы, выпуклые, кремового цвета, края ровные, поверхность гладкая, блестящая, консистенция пастообразная. Размер колонии 1-3 мм. Бактериальные клетки палочковидные с закругленными концами, спорообразующие, грамположительные. Аэроб. Положительная реакция на каталазу. Оптимальная температура роста 28-30 ºС.

Такие признаки, как палочковидная форма бактерий, положительная окраска по Граму, положительная реакция на каталазу, способность к образованию спор, позволили отнести изучаемый микроорганизм к *Bacillus sp*.

Культура №26 представлена грамоположительными, неподвижными, очень короткими с закругленными концами палочками. В односуточной культуре на минеральной среде преобладают не разошедшиеся в ходе деления клетки с характерным расположением под углом друг к другу. Размер клеток 1,3х0,8 мкм, с возрастом наблюдается их укорачивание. Колонии на картофельном агаре кремоватого цвета, круглые, диаметром 1-1,5 мм, выпуклые с ровным краем, блестящие. Консистенция мягкая, легко снимаются с поверхности агара, легко размазываются.

Культура каталазоположительная, некислотоустойчивая, желатин не разжижает, казеин не разлагает, крахмал не гидролизуют. Хорошо ассимилирует углеводороды, ацетат, пропионат, этанол, бутанол, пропанол, глюкозу. Хорошо растет на дрожжевом экстракте. Использует аммонийный и нитратный азот. По морфологическим, физиолого-биохимическим признакам культура отнесена к Rhodococcus *sp.*

Культура №7 представляет собой клетки сферической формы, неподвижные, диаметром 0,6-1,0 мкм; образуют неправильные группы или встречаются поодиночке. Колонии круглые с

ровным краем, теплого цвета, непрозрачные, гладкие, блестящие, диаметром 2-5 мм. Усваивает аммонийный и нитратный азот, каталазоположительна, образует желтоватый пигмент, не гидролизует крахмал, не образует индол, образует гидролазы. Использует в качестве источников роста глюкозу, L-валин, аланин, углеводороды. Оптимальная температура 25-37^{0}С. По морфологическим, физиолого-биохимическим признакам культура отнесена к *Micrococcus sp.*

Культура №29 представляет собой палочки размером 0,9-1,6х1,5-2,5 мкм, в стационарной фазе становятся сферическими, обычно в парах и цепочках различной длины. Спор не образует. Окраска по Граму отрицательная. Аэроб. Каталазу образует. Индол и H_2S не образует. Растет при 20-30^{0}С, оптимальная температура 33-35ºС. Культтура отнесена к *Acinetobacter sp.*

На рисунке 4.15 показаны отдельные эпизоды изучения биологических свойств выделенных культур микроорганизмов.

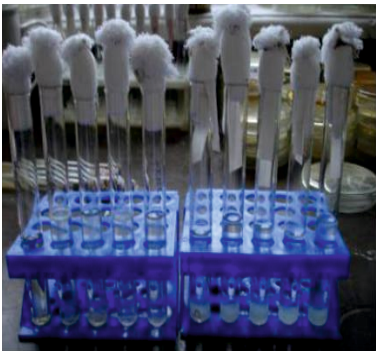
Проведен лабораторный опыт по очистке серо-бурой пустынной супесчаной и суглинистой почвы от загрязнения НДМГв концентрации 800 мг/кг. Почва отобрана в позиционном районе космодрома.

В почву внесены в первом варианте все четыре культуры - 7+15+26+29, во втором - две культуры микроорганизмов, а именно - 7+26. В контрольные почвы препарат не задавали.

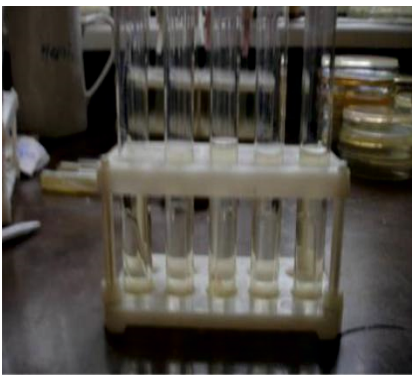
В процессе опыта проводили рыхление и увлажнение почвы до 60% в одном случае водопроводной водой, в другом – растворенными в воде минеральными добавками. Через 14 дней отобраны образцы почв, которые анализированы методом жидкостной ионной хроматографии на содержание в них НДМГ.

Результаты анализов по влиянию различных микроорганизмов на процесс разложения гептила приведены в таблице 4.2. Условия эксперимента: Исходная концентрация НДМГ – 0,8 г/кг почвы, продолжительность – 14 суток.

а) Выделение микроорганизмов изпочвенных образцов



б) Выращивание культурмикроорганизмов нажидких питательныхсредах



в) Определение возможностиисследуемых культур наобразование аммиака, индола

г) Выращивание исследуемыхмикроорганизмо в на твердойпитательной среде

Рисунок 4.15 – Изучение биологических свойств выделенных культур микроорганизмов

Таблица 4.2 – Влияние различных микроорганизмов на процесс разложения НДМГ в течение 2-х недель (2 типа почв, начальная концентрация НДМГ 800 мг/кг)

№ пп	Шифр пробы	Состав внесенных микрокультур	НДМГ, мг/кг	Степень извлечения НДМГ, %
1	2	3	4	5
1	К-1(контроль)		0,393	99,95
2	К-2(контроль)		5,068	99,36
3	1 26/7	7+15+26+29	0,759	99,90
4	1 26/7М	7+26.	1,192	99,85
5	1 4	7+15+26+29	0,658	99,91
6	1 4М	7+26.	<0,05	100
7	2 26/7	7+15+26+29	7,297	99,08
8	2 26/7М	7+26.	5,310	99,33
9	2 4	7+15+26+29	5,738	99,28
10	2 4М	7+26.	6,138	99,23

Результаты исследований показали, что наибольшая деградация гептила произошла в образце почвы №6 и №1, в последний внесена ассоциация из четырех штаммов - 7+15+26+29, а в процессе опыта почву увлажняли растворенными в воде минеральными добавками (рисунок 4.16). Опыт проводили при температуре окружающей среды 10-15^{0}С. При этом содержание гептила в указанном образце через 14 дней составило 0,05 мг/кг почвы по сравнению с 0,393 мг/кг в контроле.

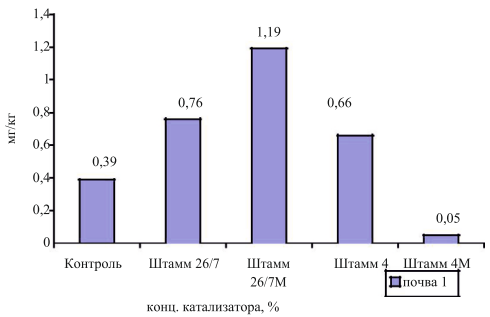


Рисунок 4.16 – Динамика разложения НДМГ для почвы с исходным содержанием НДМГ 0,8 г/кг при действии различных штаммов микроорганизмов

Установлено, что после каталитической детоксикации почвы даже при аварийном проливе (10 г/кг почвы) использование биологического метода позволяет снизить концентрацию гептила до 50 мг/кг почвы в течение 2-х недель.

Результаты исследований показали, что наибольшая деградация гептила произошла в образце почвы № 1, в который внесена ассоциация из четырех штаммов - 7+15+26+29, а в процессе опыта почву увлажняли растворенными в воде минеральными добавками.

Опыт проводили при температуре окружающей среды 10-15 ^{0}С. При этом содержание гептила в указанном образце через 10 дней составило 0,05 мг/кг почвы по сравнению с 0,393 мг/кг в контроле.

В результате проведенных работ:

- выделены из почв, загрязненных НДМГ и продуктами его трансформации, активных штаммов микроорганизмов, способных к деструкции КРТ

- изучены биологические свойства выделенных культур микроорганизмов, отработка оптимальных условий культивирования микроорганизмов-деструкторов в условиях утилизации КРТ

- проведены лабораторные испытания образцов полученных микробиологических культур по детоксикации почв, загрязненных НДМГ

Получен Сертификат экологической безопасности используемых для детоксикации штаммов почвенной микрофлоры (культуры *Rhodococcus sp. Micrococcus sp*., и *Bacillus sp*. принадлежат к 4-му классу опасности).

В результате проведенных исследований показано, что использование растворов комплексонатов железа и меди с трилоном Б в концентрации 0,5% с окислителем гидроперитом позволяет снизить содержание НДМГ с исходных 10 000 мг/кг до 11 – 83 мг/кг в течении первых 10 суток, эти значения позволяют в дольнейшем провести микробиологическую детоксикацию с целью снижения содержания НДМГ в почве до значений меньше 0,05 мг/кг за 14 дней.

Высушенный препарат измельчают и стандартизируют наполнителем (цеолит, каолин) до содержания бактериальных клеток не менее 15 млрд. КОЕ/г.

Фасовку препарата производят в полиэтиленовые пакеты по 1-2 кг и герметично запаивают.

Гарантийный срок хранения препарата при температуре от +4°С до +10°С составляет 12 месяцев.

Расход сухого препарата ассоциации микроорганизмов составляет 100-150 г/га загрязненной почвы. Для этого 100 г сухого препарата растворяют в небольшом объеме питьевой воды (1-2 л), затем вливают в бочку, содержащую 250-300 л воды. Полученный рабочий раствор хорошо перемешивают и равномерно разбрызгивают по почве с помощью специального приспособления.

4.3.3 Испытания методов детоксикации в натурных условиях

Для проведения натурных испытаний каталитического метода детоксикации почв, были подготовлены 4 экспериментальные и 4 контрольные площадки на песчаной пустынной почве (экспериментальный участок №1, площадка 31 космодрома «Байконур») и на серо-бурой пустынной почве (экспериментальный участок № 2, площадка 196). Площадки размещены на одной линии, расстояние между ними составляет 2 метра. Размер каждой площадки – 100х100 см (рисунок 4.17). Перед началом эксперимента отобраны фоновые пробы почвы до глубины 1-1,2 м, для определения влажности и плотности, почвенных образцов и содержания в них НДМГ и продуктов его трансформации. Параллельно при отборе проб почвы учитывались метеорологические параметры: атмосферного воздуха (температура, скорость ветра, направление ветра, относительная влажность), а также атмосферное давление. Послойный отбор проб почвы до глубины 1,2 м осуществлялся почвенным буром. Пробы почвы для микробиологических исследований отобраны почвенным буром с поверхности 0-20 см до заливки гептилом, после внесения гептила через 12 и 24 часов, а также через 10, 20 и 30 суток. Отбор проб после обработки катализатором производился через 24 часа, 10, 20 и 30 суток, а после внесения микробного препарата - через 20 и 30 суток.

На следующем этапе работ подготовленные экспериментальные и контрольные площадки на песчаной пустынной почве на площадке 31 космодрома «Байконур» и на серо-бурой пустынной почве на площадке 196 были искусственно загрязнены гептилом.

Рисунок 4.17– Экспериментальные площадки

Испытания проведены при двух исходных нагрузках НДМГ на почву: 1) 0,17-0,18 г/кг (1700-1800 ПДУ); 2) 1,1-1,8 г/кг (11000-18000 ПДУ).

Детоксикация почвы каталитическим методом в натурных условиях. После определения исходных концентраций НДМГ в почве на 8-ми площадках, проведена детоксикация 4-х экспериментальных площадках комбинированным раствором катализатора. Для этого расчетное количество комбинированного 1% раствора катализатора (комплексоната железа) и окислителя (10% перекиси водорода из гидроперита) с помощью лейки равномерно разливали на экспериментальные площадки Э-1 и Э-2 на песчаной почве, и Э-3 и Э-4 на серо-бурой почве. При обработке зараженных почв катализатором наблюдалась бурная реакция с выделением активного кислорода и продуктов разложения НДМГ.

После детоксикации почвы комбинированным раствором катализатора и окислителя на экспериментальных площадках, на всех 8-ми площадках отобраны пробы почвы с помощью почвенного бура до глубины 40-60 и 60-80 см через 12 часов, 3 суток (72 часа), 10 суток (240 часов), 20 суток (480 часов) и 30 суток (720 часов) для оценки степени очистки почвы.

Идентификацию НДМГ и продуктов его трансформации проводили с помощью одного из широко используемых современных методов – методом хромато-масс-спектрометрии. Химичес-

кий анализ показывает, что наибольшее количество гептила превращается в МТ, ДМТ и ТМТ.

Таким образом, обработка каталитической системой Fe(ЭДТА) – гидроперит позволяет снизить содержание гептила в 2 раза по сравнению с окислением гептила под действием атмосферного кислорода.

В целом, анализ результатов каталитической детоксикации загрязненных гептилом почв показывает, что во всех случаях на экспериментальных площадках наблюдается меньшее содержание как самого гептила, так и его производных. Исключение составляют данные по формальдегиду, в случае площадок, обработанных катализатором, наблюдается большее его содержание, чем в контроле. Это связано с действием комплексного катализатора как на сам НДМГ, так и на его продукты трансформации: под действием катализатора происходит окисление органических продуктов с выделением формальдегида. Полученные результаты детоксикации каталитическим методом подтверждают необходимость проведения дополнительных мер по доочистке загрязненной почвы.

Доочистка почвы от НДМГ и продуктов его химической трансформации микробиологическим методом в натурном эксперименте.

С целью доочистки остаточных количеств гептила и его продуктов трансформации на десятые сутки после проведения каталитической детоксикации проведена микробиологическая обработка экспериментальных площадок.

В случае самого гептила при исходной нагрузке до 2000 ПДК катализатор позволяет снизить содержание НДМГ до 0,5 ПДК на песчаной почве и до 300 ПДК на глинистой почве. Эти цифры указывают на недостаточность применения только каталитического метода. Применение штаммов микроорганизмов, активно усваивающих гептил позволило снизить содержание НДМГ до уровня ниже ПДК и составляет 0-0,2 ПДК в почвах к 40 суткам. Существенное увеличение нагрузки НДМГ до 16000 ПДК соответственно влияет на остаточное содержание после каталитической детоксикации. К 10 суткам на песчаной почве содержание НДМГ составляет 162,5 ПДК и 2160 ПДК на глинистой почве. Как и при нагрузке до 2000 ПДК и в этом случае действие катализатора эффективнее на песчаной почве. Применение микробиологичес-

кого метода детоксикации позволило снизить содержание НДМГ в почве до допустимых значений 0-1,1 ПДК (рис 65, 67). Таким образом, комбинированное применение каталитического и микробиологического методов гарантирует полное обезвреживание почв от НДМГ.

По третьему лимитируемому продукту – НДМА – анализ результатов показывает, что при нагрузках до 2000 ПДК микробиологический метод также оказывается эффективным и позволяет снизить содержание НДМА до приемлемых 1-13 ПДК с исходных 78-112 ПДК. Сложнее картина становится при нагрузке до 16000 ПДК. В этом случае снижение НДМА в почве происходит до 30-36 ПДК. Несмотря на эти относительно высокие значения,

все же применение микробиологического метода является оправданным, так как снижение по НДМА происходит почти в 30 раз на обоих типах почвы. Такая динамика снижение концентрации НДМА в почвах позволяет спрогнозировать снижение НДМА к 3-му месяцу до уровня ниже ПДК.

На основании проведенных работ получен Инновационный патент на комплексонат железа и разработан, и утвержден Технологический регламент детоксикации.

В 2010 году при аварии РН «Протон-М» для ликвидации последствий аварийного пролива гептила был использован вышеуказанный метод.

4.4 Разработка технологии детоксикации почв, загрязненных углеводородным ракетным топливом

Существует достаточно много технологий, позволяющих ликвидировать последствия загрязнения нефтью и нефтепродуктами объектов окружающей среды. Из них эффективными считаются: сжигание, захоронение и биовосстановление. Перспективным следует считать метод биовосстановления. Он обладает следующими преимуществами перед способами сжигания и захоронения нефтезагрязненных грунтов и отходов:

а) экономически более выгоден; б) не требует захоронения остатков;

в) отсутствуют газовоздушные выбросы; г) получаемый в результате очистки продукт улучшает структуру почвы и естественно вписывается в природные циклы.

Опубликованные исследования, выполненные в США, Германии, России, свидетельствуют об экономической эффективности методов биовосстановления. Так, стоимость очистки 1 т нефтезагрязненных отходов в долларах США составляет:

- при сжигании – от 200 до 400;
- при захоронении – от 150 до 250;
- при биовосстановлении – от 30 до 150.

Подбор эффективных микроорганизмов для биоремедиации почв, загрязненных керосином Т-1

Проведена работа по наработке биомассы культур микроорганизмов № 5 Arthrobacter sp., №18 Acinetobacter calcoaceticum, № 20 Bacillus sp., № 25 Micrococcus roseus, № 12/5 Candida sp.

4.4.1 Лабораторные исследования для определения оптимальных условий очистки почв, загрязненных керосином Т-1 с использованием отобранных микроорганизмов

Для лабораторных опытов были взяты бурые полупустынные, серо-бурые (пл. 196) и песчаные (пл. 31) пустынные почвы. Керосин Т-1 в почву добавляли в концентрации 15, 30 и 50 г/кг. Продолжительность экспериментов 3, 10 и 30 суток при комнатной температуре и при температуре 40-45 °С.

В таблице 4.1 показано сравнение данных после микробиологической детоксикации при комнатной температуре и при температуре от 40 °С до 45 °С. При комнатной температуре 45-75% внесенного керосина выветривается в контроле без участия микроорганизмов, а при температуре до 45 °С – 54-72%. Если на пл. 196 при комнатной температуре утилизируется 79,6-88,7% керосина Т-1, то при температуре до 45°С – 93,1-98,8%. На пл. 31 при комнатной температуре утилизируется 92,07-99,57% керосина Т-1, а при температуре до 45 °С – 99,60-99,82%. Из бурой полупустынной почвы Улытауского района при комнатной температуре утилизируется 35,98-76,52% керосина Т-1, а при температуре до 45°С – 57,32-93,32%.

Оптимальной температурой роста этих культур является 30-37 °С, но при высоких температурах от 40°С до 45 °С утилизации происходит медленнее и это свидетельствует о возможности использования их в жаркое время.

Таблица 4.1 – Результаты экспериментов на 3 сутки после микробиологической детоксикации при различных температурах (исходная конц. керосина Т-1 50 г/кг)

Эксперименты	Утилизация керосина Т-1, %					
	Пл. 196		Пл. 31		Улытауский р-н	
	при комн. темп	до 45 °С	при комн. темп	до 45 °С	при комн. темп	до 45 °С
Без микроорганизмов	56,57	68,56	65,37	72,07	45,43	54,30
№ 18	85,70	98,10	99,57	99,82	76,52	93,32
№ 20	79,60	98,80	97,46	99,79	35,98	79,85
№ 5+20	88,70	95,50	95,10	99,61	61,59	88,11
№ 5+25	81,60	96,90	92,07	99,60	63,72	57,32
18+20+25+12/5	83,50	93,10	97,12	99,62	62,80	83,96

В экспериментальных работах вместо минеральных солей (минеральная основа среды ВД, в г/л: NH4NO3 – 1,0, K2HPO4 – 1,0, KH2PO4 – 1,0, MgSO4 – 0,2, CaCl2 – 0,02, FeCl3 – 2 капли концентрированного раствора, NaCl - 10) использовали азотно-фосфорно-калийное удобрение марки 15:15:15 (ТУ 2186-682-00209438-06).

Концентрированное, высокоэффективное, водорастворимое, гранулированное, тройное, азотно-фосфорно-калийное удобрение с оптимальным соотношением питательных веществ. При детоксикации загрязненных керосином Т-1 почв микроорганизмами (18+20+25+12/5) в качестве добавки вместо минеральных солей среды ВД (утилизация керосина Т-1 до 99,8%) можно использовать азотно-фосфорное-калийное удобрение (утилизация керосина до 98,5%).

Испытания проводились на двух типах почвы (песчаная пустынная почва пл.31, и серо-бурая пустынная почва пл. №196) при двух исходных концентрациях керосина Т-1: 50 г/кг (500 ОДУ) и 15 г/кг (150 ОДУ). Диапазон концентраций выбран исходя из фактических (лабораторных) результатов исследований.

Натурные испытания проводились в соответствии разработанной «Методикой и технологией проведения натурных испытаний по детоксикации почв, загрязненных керосином Т-1».

Рабочий раствор: вода 5 л, микробный препарат в сухой форме 40 гр. и 1,4 гр. минерального удобрения. Всего на 4 экспериментальные площадки внесено 160 г сухого препарата микроорганизмов. Контроль влажности и отбор проб почвы проводили через 1, 3, 5, 10, 20, 30 суток после детоксикации

Детоксикационые работы сопровождались регулярным рыхлением и увлажнением почвы. Инструментальные измерения атмосферного воздуха на содержание предельных углеводородов С6-С10 осуществлялись с помощью переносного газоанализатора ГАНК-4.

На основании проведенных натурных испытаний установлены оптимальные условия микробиологической детоксикации почв.

Технология внесения в почву микроорганизмов:

- раствор микроорганизмов вносят, спустя 12 часов после загрязнения почвы до восхода или после заката солнца;

- оптимальный расход раствора при количестве бактерии n×108 КОЕ/мл. составляет 2 л на 1м2;

- температура 25 – 50 °С.

Технологический контроль:

- влажности почвы - производится до загрязнения почвы керосином и внесения микроорганизмов (глубины 50-100 см) и ежесуточно;

- содержания керосина Т-1 в почве и pH - производится до начала детоксикации в фоновых точках и на загрязненной керосином почве через 1, 3, 5, 10, 20, 30 суток и т.д. начала детоксикации до концентрации ниже уровня ОДУ (глубина почвы 50-100 см);

- углеводородного загрязнения атмосферного воздуха - проводится в день отбора проб почвы;

- микробиологического состава, дыхания и фитотоксичности почвы – до начала и после детоксикации;

- физико-химических свойств почвы производится до начала и после детоксикации;

- метеопараметров и температуры почвы - производится ежедневно.

По результатам контрольного анализа микробиологического состава почвы, интенсивности дыхания и фитотоксичности почвы установлено, что восстановление микрофлоры песчаной пустынной почвы происходит на первые сутки, серо-бурой пустынной почвы через 10 суток. Во всех почвах появляются ранее не обнаруженные микроорганизмы, усваивающие неорганические формы азота. Опытная песчаная пустынная почва не является фитотоксичной через 10 суток, контрольная через 20 суток, опытная серо-

бурая пустынная почва через 20 суток не является фитотоксичной, а контрольная остается фитотоксичной.

Проведенные исследования по миграции керосина Т-1 показали, что в изученных почвах миграция сильно зависит от степени ее загрязнения. Увеличение концентрации керосина Т-1 приводит к более глубокому его проникновению по профилю почвы. Данные результаты указывают на высокую миграционную подвижность керосина Т-1 в почве.

Результаты сравнительного анализа физико-химических свойств почв до и после проведения натурных испытаний показывают, что натурные испытания не вносят существенное изменение в физико-химический состав почвы.

По результатам контрольного химического анализа на местах натурных испытаний проведены детоксикация и рекультивация почв.

На основании полученных результатов испытаний будут разработаны технологические условия микробиологической детоксикации почв объектов космодрома Байконур.

Анализ полученных результатов показал, что работа выполнена с использованием современных методов, применяемых в странах ближнего и дальнего зарубежья. Сравнивая полученные результаты, необходимо отметить, что данная работа соответствует современным научным исследованиям в использовании ассоциации углеводородокисляющих микроорганизмов в очистке загрязненных ракетным керосином Т-1 почв.

Таким образом, проведенные натурные испытания микробиологического метода детоксикации свидетельствуют об его высокой эффективности, позволяющей оперативно ликвидировать проливы керосина Т-1. Данный метод прост и доступен в использовании, результаты разработок могут найти практическое применение в ракетно-космической отрасли и нефтеперерабатывающих предприятиях. На разработку получен инновационный патент и разработан Технологический регламент.

Заключение

Экологическая безопасность пусков ракет-носителей - одна из основных задач в осуществлении РКД, конечная цель, которой охрана здоровья населения, сохранение биоразнообразия, предотвращение загрязнения, устойчивое функционирование экологических систем, воспроизводство и рациональное использование природных ресурсов.

В процессе постоянной эксплуатации РП ОЧ РН, как показывает многолетний опыт исследования, сформировались природные комплексы с почвенными контурами, загрязненными КРТ и продуктами их трансформации. Даже в старых местах падения отделяющихся частей ракет-носителей по истечению 10-15 лет обнаруживается несимметричный диметилгидразин (НДМГ) в концентрациях, превышающих ПДК.

Результаты, рассмотренных в обзоре исследований показывают, что в настоящее время разработано и известно множество различных методов детоксикации почв, но не все эффективно работают в реальных условиях.

Разработанный комбинированный метод и метод очистки почв от керосина Т-1 не только позволит эффективно очистить загрязненную почву, но и быстро восстановит микрофлору почвы.

Параллельно с этим должны быть продолжены исследования по разработке методов агротехнической рекультивации и реабилитации поврежденных почв в результате РКД как в РП ОЧ РН, так и на территории аварийных падений РН.

Литература

1. Сергеева А.В. Анализ влияния ракетно-космической деятельности на окружающую среду // Вестник МГУ им. М.В. Ломоносова. - 2003. - С. 1-7.

2. Экологические проблемы и риски воздействий ракетно-космической техники на окружающую природную среду: Справочное пособие / Под ред. Адушкина В.В., Козлова С.И., Петрова А.В. – М.: «Анкил», 2000. – 633 с.

3. Жидкие ракетные топлива: Справочник. - М.: Институт биофизики, 1991. – 263 С.

4. Сычев А.Я., Травин С.О., Дука Г.Г., Скурлатов Ю.И. Каталитические реакции и охрана окружающей среды. - Кишинев: Штиница, 1983. – 272 с.

5. Братков А.А., Серегин Е.П., Горенков А.Ф. и др. Химмотология ракетных и реактивных топлив. - М.: Химия, 1987. – 304 с.

6. Елизарова Г.Л, Матвиенко Л.Г., Парамонов В.Н. Каталитическая дезактивация слабоконцентрированных водных растворов диметилгидразина // Материалы II-ой Всеросс. науч.-практ. конф. «Утилизация компонентов ракетного топлива». – Красноярск, 1994. - С. 65.

7. Кручинин Н.А., Нехорошев Н.И., Николаева Г.М., Андреева Л.В. Метод детоксикации почвы и грунта от НДМГ реагентом Абикс // Материалы II-го науч.-практ. семинара «Проблемные вопросы контроля экологической обстановки в районах эксплуатации ракетно-космической техники» - Юбилейный, Московская обл., 2000. - С.66-68.

8. Горшкова Р.Б., Кушнева В.С. Современные токсикологогигиенические критерии безопасности населения в районах осуществления ракетно-космической деятельности // Космонавтика и ракетостроение. - М.: ЦНИИМАШ, 1999. - № 15. – С. 80-85.

9. Буряк А.К., Глазунов М. П., Кирпичников В. Н., Маньшев Д. А., Чирков А. М. Взаимодействие гептила с грунтами. Миграция и трансформация гептила при аварийных проливах // Двойные технологии. – 2000. - № 3. – С. 61-63.

10. Экспериментально-теоретические исследования методов переработки НДМГ и получение высокоэффективных сорбентов, поверхностно-активных веществ и биологически активных препаратов: отчет о НИР (заключит.) / М.: ГНИИХТЭОС, 1995. - 163 с.

11. Проведение мониторинга экологического состояния участков территорий, подверженных воздействию ракетно-космической деятельности: отчет о НИР (заключ.) / ДГП «Инфракос-Экос». Алматы. – 2007. – 957 с. - № ГР 00195РК0020.

12. Пимкин В.Г., Качин В.Г. Методы и средства локализации и обезвреживания КРТ в окружающей среде. - СПб.: РНЦ «Прикладная химия», 1992. - 184 с.

13. Патент 2424020 РФ. Способ детоксикации несимметричного диметилгидразина в почве и грунте / Попик М.В., Родин И.А., Смоленков А.Д., Шпигун О.А.; патентообладатель: Родин И.А. опубл. 20.07.2011.

14. Патент 2274629 РФ. Способ очистки топливных баков ракет от остатков горючего несимметричного диметилгидразина / Колесников С.В., Румянцев Д.Е., Кожухов В.С., Балабанов А.Л.; патентообладатель: Военно-морской инженерный институт Министерства обороны РФ; заявл. № 2004104767/02; опубл. 10.08.2005.

15. Жариков Г.А., Крайнова О.А., Марченко А.И., Капранов В.В., Киселева Н.И., Дядищева В.П. Технология биоремедиации «*in situ*» почв, загрязненных несимметричным диметилгидразином (НДМГ) // Медицина экстремальных ситуаций. - 2008. - № 1 (23). – С. 76-80.

16. Методические указания по гигиеническому обоснованию ПДК химических веществ в почве. №2609-82 от 05.08.1982, РФ. – 32 с.

17. Жубатов Ж.К., Товасаров А.Д., Бисариева Ш.С., Гаврилова Н.Н., Ратникова И.А., Анаров М.Ж. Использование микробиологического метода для детоксикации почв, загрязненных НДМГ и продуктами его трансформации // Вестник КБТУ. - 2012. - №1 (20). – с. 42-46.

18. Временные методические рекомендации по контролю загрязнения почв / под редакцией С.М.Малахова. - М.: Гидрометеоиздат, 1984. - Часть II. – 61 с.

19. Ласкин Б. М., Пимкин В. Г., Артамонов Д. Г., Сулима Т.А., Коновалова Н.С., Соловьев В.В. Локализация проливов и нейтрализация грунта и металла, загрязненных компонентами ракетного топлива // Двойные технологии. - 2001. - №3. – С.107-109.

20. Кручинин Н.А. Ботанический метод очистки вод и грунта от токсичных ракетных топлив // Двойные технологии. - 2001. - №3. – С. 43-45.

21. Жубатов Ж., Арынов К.Т., Товасаров А.Д. Детоксикация компонентов ракетного топлива. – Алматы, 2016. - 298 с.

22. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты. - М.: Химия, 1988. – 546 с.

23. Калабин Г.А., Каницкая Л.В., Кушнарев Д.Ф. Количественная спектроскопия ЯМР органического сырья и продуктов его переработки. – М.: Химия, 2000. – 410 с.

24. Определитель бактерий Берджи: в 2 томах. Т.1: Справочник: пер. с англ. / Под ред. Дж. Хоулта, Н. Крига, П. Снита. – 9-е изд. – М.: Мир, 1997. – 430 с.

ГЛАВА 5
РАЗРАБОТКА И ВНЕДРЕНИЕ СИСТЕМЫ КРИТЕРИЕВ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ДЛЯ ОЦЕНКИ СОСТОЯНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ В РАЙОНАХ ПАДЕНИЯ РАКЕТ-НОСИТЕЛЕЙ

По мере развития космической отрасли в Казахстане возрастает заинтересованность государственных структур, научно-технических и образовательных подразделений, а также широких общественных кругов в информации об экологической ситуации на территории объектов ракетно-космического комплекса «Байконур». Особый резонанс в обществе вызывают вопросы, связанные с оценкой экологического состояния участков казахстанских территорий, подвергаемых многолетней эксплуатации в качестве районов падения отделяющихся частей ракет-носителей (РП ОЧ РН) [1;2].

Многофакторный характер влияния ракетно-космической деятельности (РКД) на окружающую среду проявляется при подготовке и осуществлении пусков ракет космического назначения на технических и стартовых площадках позиционного района; на этапах полета РН, отстыковки и приземления отработавших деталей конструкции РН в районах падения. Как показывает многолетний опыт экологических исследований, выполняемых НИЦ «Ғарыш-Экология», наибольшая техногенная нагрузка приходится на природные экосистемы РП ОЧ РН. Сложность экологической оценки этих территорий связана с необходимостью комплексного учета ключевых факторов техногенного воздействия - химического загрязнения в результате проливов и выбросов токсичных компонентов ракетного топлива (КРТ), механической и пирогенной деформации почвенно-растительного покрова и водных объектов при падении ОЧ РН; и определения потенциальной способности экосистемы компенсировать негативные воздействия [3;4].

Актуальность исследования экологической устойчивости к техногенному воздействию РКД придают условия межправительственного Договора (от 10.12.1994 г.), в соответствии с которыми, по истечении срока аренды комплекса «Байконур» Россия обязана вернуть Казахстану земли «…в пригодном к использованию состоянии, с учетом степени фактического износа…». Учет

нарушенности земельных угодий под воздействием ракетно-космической деятельности (РКД) и возможного ущерба, нанесенного природным экосистемам, качеству жизни и здоровью местного населения невозможен при отсутствии исходных (на момент заключения Договора) данных [5].

Исследования объектов космодрома начинались с количественного подхода, с помощью гигиенических нормативов (ПДК, ПДУ, ОДУ и т.д.), ориентированных на среду обитания человека (санитарно-эпидемиологическую обстановку). На ограниченность экологических оценок тех времен влияло отсутствие дифференциации исследуемых территорий по природно-климатическим зонам, учета абиогенных изменений экосистемы и биотической компенсации техногенной нагрузки.

Взамен существующего подхода нами предложен метод многокомпонентной балльной оценки экологической устойчивости. Его основное преимущество заключается в определении значимости факторов техногенного воздействия, как для природной экосистемы в целом, так и отдельных ее компонентов, в частности. Оценка выполняется с помощью полуколичественного подхода, путем соотнесения натуральных показателей с безразмерной числовой шкалой, задаваемой экспертным путем. Используются критерии экологической устойчивости, т.е. способности геосистем к противостоянию, самовосстановлению и самоочищению от физико-химического разрушения и загрязнения. Для удобства анализа, в качестве объектов исследования принято выделять нагрузку РКД, относительную (резистентную или инерционную) устойчивость, т. е. способность экосистемы к сохранению параметров функционирования под внешним воздействием, и потенциальную устойчивость, формируемую комплексом региональных условий, без учета антропогенной нагрузки [6-8].

Для научного анализа экологического состояния объектов космодрома «Байконур» была разработана Система критериев экологической устойчивости к воздействию РКД (СКЭУ), позволяющая выполнять ранжирование экологических эффектов воздействия РКД по уровням экологической устойчивости (балльная система), с приоритетным использованием экспертных оценок, представленных в официальных научных изданиях и публикациях, с привлечением нормативно-правовой и нормативно-методической документации в области охраны окружающей

среды и здоровья населения, действующих на территории РК [4;9].

На стадии формирования СКЭУ в ходе реализации Государственной программы «Развитие космической деятельности в Республике Казахстан на 2005-2007 гг.», нами был рассмотрен опыт США, Бельгии, Дании, Нидерландов в области региональных и локальных оценок на основе индикаторов экологической устойчивости. Были изучены показатели, включенные в системы индикаторов устойчивого развития Рабочей группы по мониторингу и оценке окружающей среды Европейской экономической комиссии Организации Объединенных Наций (UNECE), отражающие взаимосвязь экономических, экологических, социальных и институциональных аспектов. Но ни одна из рассмотренных систем индикаторов не учитывала факторы воздействия от промышленной деятельности в целом, РКД в частности.

Для восполнения этого пробела нами (РГП «НИЦ «Ғарыш-Экология») разработаны критерии, отражающие национальные особенности и специфику РКД. С этой целью были рассмотрены национальные приоритеты экологической политики в области устойчивого развития и существующие на тот момент нормативы, предназначенные для оценки экологической обстановки казахстанских территорий. На ранней стадии разработки структура СКЭУ включала тематические разделы, отражающие состояние атмосферного воздуха, почвы, растений по минимальному перечню показателей (рисунок 5.1).

В 2009 г., после разработки ДГП «Инфракос-Экос» (ныне РГП «НИЦ «Ғарыш-Экология») «Концепции экологического нормирования РКД» (утв. МООС РК, Казкосмосом, 2008), в СКЭУ вошли тематические разделы и отдельные критерии, отражающие международные обязательства РК, вытекающие из ратификации соглашений в области экологии:

– Рамочная конвенция ООН об изменении климата (1992 г.) и Киотский протокол (1997 г., впоследствии, в 2016 г., - Парижское соглашение) связаны с критериями «химическое загрязнение в приземном слое атмосферы», «состояние атмосферы», «климат»;

– Венская конвенция об охране озонового слоя Земли (1985 г.), Монреальский протокол по веществам, разрушающим озоновый слой (1987 г.) связаны с критериями «изменение озонового слоя» и «потребление озоноразрушающих веществ»;

– Конвенция ООН по борьбе с опустыниванием (1994 г.) связана с критериями «техногенная нагрузка РКД на ландшафты», «физическая, химическая и биологическая трансформация почв»;

– Конвенция о биологическом разнообразии (1992 г.) связана с критериями «видовое разнообразие» и «антропогенная трансформация» растительности, гидробионтов, наземных животных;

– Базельская конвенция о контроле за трансграничной перевозкой опасных отходов и их удалением (1989 г.) связана с критериями «химическое загрязнение КРТ» приземного слоя атмосферы, природных вод, донных отложений, почвы и растений, «образование отходов РКД» и «обращение с отходами РКД»;

– Декларация по окружающей среде и развитию (1992 г.), Орхусская конвенция ЕЭК ООН о доступе к информации, участию общественности в принятии решений и доступе к правосудию по вопросам, касающимся окружающей среды (1998 г.) связаны с критериями «среда обитания» и «здоровье людей».

В 2009-2010 гг., в нашем предприятии (РГП «НИЦ «Ғарыш-Экология») был проведен анализ методических разработок по оценке потенциала экологической устойчивости природно-хозяйственных территориальных систем и нормированию, на основе трудов В.В. Дмитриева (1995, 1999, 2000, 2002, 2004, 2007-2009), Е.Л. Воробейчика (1994, 2003), А.Ю. Солодовникова (2002), Н.П. Огарь (2000) и др. В результате, в СКЭУ появились критерии биологической трансформации и фитотоксичности почв; состояния, химического загрязнения и биотоксичности природных вод; критерии загрязнения растений НДМГ и продуктами его химической трансформации, содержания в растениях металлов, (в том числе токсичных - ртути, кадмия, свинца, мышьяка, сурьмы, никеля, хрома); антропогенной трансформации растительного покрова. Был создан новый тематический раздел «Фауна», по критериям которого стала возможной оценка устойчивости животного мира на уровне зооценоза и отдельных индикаторных видов (популяций) [10-13].

В 2011 г., по результатам «Программы проведения работ по развитию и совершенствованию системы экологического мониторинга космодрома «Байконур», выполненной ДГП «Инфракос-Экос» (ныне РГП «НИЦ «Ғарыш-Экология»), совместно с Роскосмосом (2006-2009), в СКЭУ были внесены развернутые показатели, отражающие техногенную нагрузку на ландшафты от РКД,

Рисунок 5.1 – Структура СКЭУ на этапе работ в 2005-2007 гг.

включая продолжительность эксплуатационного периода, расчетную величину веса упавших металлоконструкций и гарантийных остатков КРТ в двигателях отработавших частей конструкции РН, классификацию токсической опасности КРТ, размеры воронок от падения ОЧ РН (глубина, диаметр), площадь разлета фрагментов ОЧ РН и т.д. [3;14].

Начиная с 2011 г., с разработкой в РГП «НИЦ «Ғарыш-Экология» методических рекомендаций «Порядок и объем медицинских исследований в районах аварийного падения РН» (утв. Минздравом РК, Федеральным медико-биологическим Агентством (РФ), 2009); и при проведении обследований состояния здоровья населения и сельскохозяйственных животных на сопредельной территории с РП 148 (Центральный Казахстан), в СКЭУ были введены критерии «использование земель в народном хозяйстве», «здоровье населения», и «здоровье домашнего скота».

С учетом эколого-гигиенических регламентов, а также «Критериев оценки экологической обстановки территорий» (утв. МНЭ РК от 16.03.2015 г., № 202) в СКЭУ был расширен перечень показателей химического загрязнения атмосферного воздуха, природных вод, почв и донных отложений, биологической трансформации почвы.

По итогам социальных опросов о качестве жизни и скрининговых исследований состояния здоровья населения прилегающих к РП территорий, ежегодно выполняемых НИЦ «Ғарыш-Экология» на протяжении ряда лет (с 2011 г. по сей день), были разработаны стандарты организации - СТ БИН РГП 02-2015 «Опросник качества жизни для населения территорий воздействия ракетно-космической деятельности» и СТ БИН РГП 03-2015 «Алгоритм скрининга здоровья взрослого населения на территориях воздействия ракетно-космической деятельности». В связи с этим, для оценки экологической устойчивости РП ОЧ РН стали применяться критерии интегральной оценки качества жизни и состояния здоровья.

Таким образом, НИЦ «Ғарыш-Экология» была разработана система критериев, позволяющая оценивать устойчивость экосистемы к воздействию РКД, с использованием информации о техногенных воздействующих факторах, и о факторах устойчивости всех объектов этой экосистемы, способствующих локализации очага загрязнения компонентами ракетного топлива, механи-

ческих и пирогенных нарушений. СКЭУ позволяет установить пределы устойчивости, т.е. диапазоны между экологическим минимумом и экологическим максимумом допустимых колебаний влияющих факторов; и определение экологического порога, определяющего точку, за которой любые нарушения или изменения экосистемы становятся необратимыми для нее самой.

В настоящее время СКЭУ утверждена нашим предприятием как стандарт организации (*СТ БИН РГП 01-2015)* и внедрена в практику в качестве руководящего нормативного документа, определяющего порядок проведения комплексной экологической оценки, с целью получения объективной информации о состоянии окружающей среды, качестве жизни и здоровье населения под воздействием РКД.

Структура СКЭУ отвечает основным задачам, поставленным в рамках экологической оценки:

– определение верхних и нижних уровней техногенной нагрузки от РКД;

– районирование (ранжирование) исследуемых территорий РП по уровням экологической устойчивости к РКД;

– научно-информационное обеспечение разработки мер по минимизации негативных последствий РКД и реабилитации здоровья жителей населенных пунктов, сопредельных с РП территорий.

Оценка экологической устойчивости осуществляется по показателям, отражающим наиболее высокую степень неблагополучия экологической обстановки, вызванной РКД, с помощью критериев, детализированных по расширенному списку тематических разделов (рисунок 5.2).

Каждый из критериев СКЭУ базируется на оценочных показателях (от 1 до 13-ти):

– атмосфера (4 показателя для оценки по критерию «химическое загрязнение», 3 – «состояние атмосферы»);

– климат (7 показателей для оценки);

– озоновый слой (по 1-му показателю для оценки по критериям «изменение озонового слоя», «потребление озоноразрушающих веществ»);

– ландшафты (9 показателей для оценки по критерию «нагрузка от РКД», 5 – «комплексная нагрузка КРТ на ландшафты», 9 – «трансформация наземных экосистем»);

– почвы (5 показателей для оценки по критерию «химическая трансформация почвы», 13 – «физическая трансформация почв», 6 – «биологическая трансформация почв»);

– природные воды (4 показателя для оценки по критерию «химическое загрязнение природных вод», 13 – «состояние водной экосистемы», 3 – «биотоксичность вод»);

– растительность (2 показателя для оценки по критерию «химическое загрязнение растений», 3 – «видовое разнообразие», 13 – «состояние растений», 5 – «антропогенная трансформация», 3 – «состояние водной растительности»);

– животный мир (10 показателей для оценки по критерию «видовое разнообразие», 13 – «состояние животного мира», 4 – «антропогенная трансформация»);

– отходы (1 показатель для оценки по критерию «образование отходов РКД», 2 – «обращение с отходами РКД»);

– человек (3 показателя для оценки по критерию «социально-гигиеническая ситуация в населенных пунктах», 5 – «качество жизни», 13 – «состояние здоровья»);

– здоровье домашних животных (1 показатель для оценки по критерию «эпизоотическая ситуация по здоровью рогатого скота», 4 – «заболеваемость по стат. данным»).

Критерии экологической устойчивости к РКД в комплексе отражают факторы, способные нарушить равновесное состояние природных и природно-технических систем – абиотические (погодно-климатические условия, рельеф местности, морфогенетические и физико-химические свойства почвенного покрова и пр.) и антропогенные (помимо РКД, учитывается хозяйственно-бытовая деятельность, промышленное производство, дорожная дигрессия, выпас скота на пастбищах и пр.). Учитывая мнение В.Г. Горшкова (1995), согласно которому устойчивость окружающей среды может быть объяснена только на основе биотической компенсации всех флуктуаций и направленных абиогенных изменений, ключевым объектом экологической оценки РП ОЧ РН являются биогеоценозы [4;9;13].

СКЭУ отражает задачи отраслевого мониторинга РКД, вытекающие из целевых индикаторов и показателей Стратегического плана Министерства по инвестициям и развитию Республики Казахстан на 2014–2018 гг. (от 09.12.2014 г., № 256); приоритеты в области обеспечения экологической безопасности, изложенные в

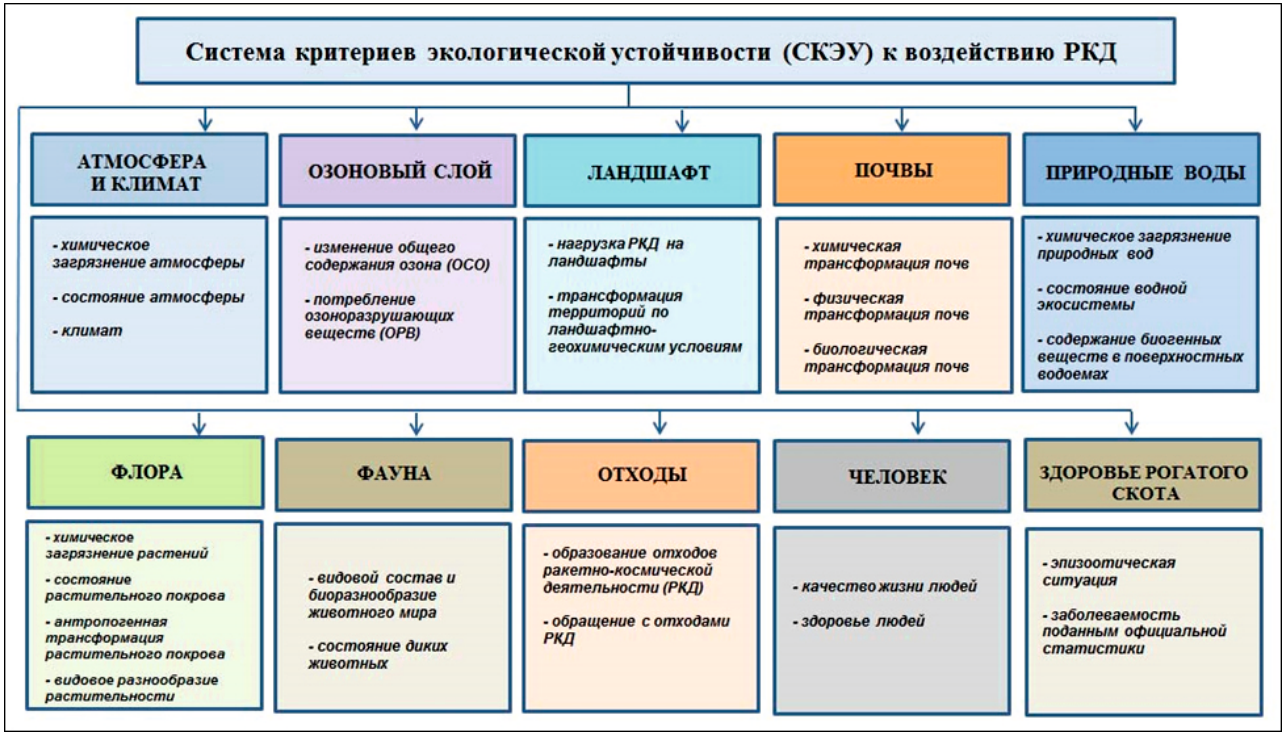


Рисунок 5.2 – Современная структура Системы критериев экологической устойчивости к РКД (СКЭУ)

ст. 17, 175, 186 Экологического кодекса Республики Казахстан (2007); международные обязательства РК, связанные с ратификацией ряда соглашений по проблемам экологии.

Для методического обеспечения оценки с применением СКЭУ нашим предприятием (РГП «НИЦ «Ғарыш-Экология») используются положения руководящих документов Всемирного Банка и Европейской Комиссии (*GuidanceonEIA, GuidelinesfortheAssessmentofIndirectandCumulativeImpactsaswellasImpactInteractions*, 1999-2006), рекомендующих полуколичественный (балльный) подход. Критерии оценки ранжируются по шкале значимости уровня воздействия (от низкого до высокого). Итоговая оценка является результатом интегрирования баллов, сначала по категориям, потом по параметрам [15-17].

При зонировании территорий РП ОЧ РН по критериям экологической устойчивости нами привлечены методические разработки Географического факультета Московского Государственного Университета (МГУ) им. М.В.Ломоносова(2001-2011), предусматривающие приоритетное использование расчетных индексов, отражающих техногенную нагрузку от РКД, факторы природно-климатического воздействия на поведение ракетного топлива в ландшафтах, специфику социально-экономических условий (населенность территорий, ценность земельных угодий, развитие транспортной сети и т.п.) [14].

С учетом существующих методических подходов разработан *порядок поэтапного выполнения оценки экологической устойчивости казахстанских территорий под воздействием РКД.*

Начальный этап работы посвящен сбору и первичному анализу исходной информации об изучаемой территории, с использованием следующих материалов:

– результатов исследований научно-прикладного характера на территориях РП ОЧ РН;

– статистических характеристик из справочников и каталогов;

– агрегированных показателей из географических и экологических атласов;

– результатов научно-прикладных исследований и экспертных заключений, опубликованных в научных изданиях.

На промежуточном этапе собранные данные проверяются на полноту и достоверность числовых рядов, а затем систематизи-

руются в виде электронной базы данных по тематическим разделам СКЭУ. В зависимости от перечня исходных данных выполняется отбор критериев экологической устойчивости для конкретной территории РП. При этом, в соответствии с основными положениями Концепции по переходу Республики Казахстан к «зеленой экономике» (от 30.05.2013 г.), Реестра экологических проблем РК (от 04.02.2008 г.), а также Концепции экологического нормирования РКД (2008), соблюдаются принципиальные положения:

– критерии должны быть наиболее существенными, не дублировать друг друга, число их минимизировано;

– комплекс критериев должен быть сбалансированным и соответствующим возможному разнообразию видов воздействия;

– оценка экологической устойчивости осуществляется по одному или нескольким основным и дополнительным показателям, отражающим наиболее высокую степень неблагополучия экологической обстановки, вызванной РКД;

– список оценочных показателей подлежит регулярному обновлению с появлением новых информационных источников, в соответствии с текущими изменениями в нормативно-правовой базе.

Выполняются расчеты на основе собранных данных, представленных, как правило, абсолютными величинами, с помощью статистических формул (сумма и арифметическое среднее, максимум и минимум, коэффициент корреляции, среднеквадратическое отклонение). Характеристики химического загрязнения КРТ в объектах окружающей среды или показатели аномального состояния биологических объектов определяются в виде отношения (кратности) абсолютного значения к экологической норме (показатели исходного состояния, многолетние средние величины, ПДК, ПДУ и др.).

Формируется сводная таблица вариабельности, для определения пределов изменчивости числовых показателей экологической устойчивости (максимальные и минимальные значения).

На последующем этапе осуществляется ранжирование и балльная оценка критериев СКЭУ по 4-м уровням экологической устойчивости к РКД:

– низкий (плохие условия, чрезвычайная экологическая ситуация, идет деградация биогеоценоза - 1 балл);

– средний (неудовлетворительные условия, техногенное воздействие на окружающую среду (ОС) нарушает ее устойчивость, появляются признаки деградации биогеоценоза - 2 балла);

– умеренный (удовлетворительные условия, состояние нормы, техногенное воздействие на ОС не превышает допустимых нагрузок - 3 балла);

– высокий (условия экологического благополучия, налицо признаки ненарушенности экосистемы - 4 балла).

Основным результатом данного этапа исследования является сводная таблица/матрица с оценками уровней экологической устойчивости к РКД. Оценка каждого критерия СКЭУ, определяется как среднее арифметическое баллов его показателей. В свою очередь, оценка каждого параметра окружающей среды находится путем осреднения баллов соответствующих критериев. В итоге, интегральную оценку устойчивости исследуемого объекта составляют осредненные баллы параметров окружающей среды и критериев качества жизни и здоровья местного населения.

На заключительном этапе выполняется зонирование исследуемой территории по критериям экологической устойчивости к РКД. Шкалы уровней экологической устойчивости учитывают специфику техногенной нагрузки, особенности физико-географического положения, климатические и природные условия исследуемой территории районов падения (РП). На данном этапе работы к анализу подключаются ГИС-технологии, спутниковые снимки, карты и схемы, тематические диаграммы и электронные базы данных. Карты зонирования помогают определить уровни внешнего воздействия на исследуемую территорию РП и обозначить их территориальное расположение.

СКЭУ был внедрен в 2008-2016 гг., при исследовании экологической устойчивости районов падения первых и вторых ступеней РН, с использованием в двигательных установках токсичных ракетных топлив (гептил, керосин Т-1), на протяжении различных сроков эксплуатации - от 3-х лет (РП первой ступени РН «Зенит» в Центральном Казахстане, РП второй ступени РН «Протон» в Восточном Казахстане), 10-12 лет (РП первой ступени РН «Протон» в Центральном Казахстане, РН «Днепр», РН «Зенит», МБР РС-18 в Северном Казахстане), до 45 и более лет (РП первой ступени РН «Протон», РН «Союз» в Центральном Казахстане).

На сегодняшний момент изучена экологическая устойчивость 12-ти наиболее используемых из 46-ти существующих РП ОЧ РН. Научные результаты, представленные в таблице 5.1, демонстрируют неоспоримые преимущества СКЭУ в определении показателей и характеристик регенерационных возможностей экосистем к техногенному воздействию РКД.

Так, для территорий районов падения первых ступеней РН «Протон», с высокой техногенной нагрузкой, расположенных в полупустынных засушливых ландшафтах Центрального Казахстана установлена низкая степень экологической устойчивости для территорий по ряду показателей:

– на местах падения ОЧ РН определены низкие показатели крепости почвогрунтов, неустойчивых к механическому воздействию;

– геоморфологические свойства почв на местах падения фрагментов упавших ступеней РН обуславливают высокую восприимчивость почвенного покрова к НДМГ и способствуют его химической трансформации;

– анионогенная биохимическая специализация растений семейств сложноцветных, маревых, злаков, распространенных на местах падения ОЧ РН, обеспечивает накопление компонентов ракетного топлива и продуктов их химической трансформации;

Сделан вывод об экологической устойчивости районов падения первых ступеней РН «Зенит», «Союз», МБР РС-18, расположенных в условиях низменно-равнинного полупустынного и степного ландшафтов Центрального и Северного Казахстана по следующим параметрам, обеспечивающим естественное, ненарушенное состояние исследованных экосистем:

– климатические условия, динамика рельефа, морфологические особенности почвогрунтов (мягкость и сыпучесть), проточная система водоемов предполагают преимущество выноса техногенных загрязнений над процессами их аккумуляции, обеспечивая тем самым устойчивость экосистемы к загрязнению керосином Т-1;

– наибольшая плотность падений ОЧ РН соответствуют зонам, почвы которых способны к самоочищению от техногенных загрязнений, в результате их миграции с пылегазовыми аэрозолями, стока в природные воды, или биотрансформации в почве.

Научная значимость полученных результатов определяется рядом факторов:

Таблица 5.1 - Основные результаты внедрения СКЭУ для оценки РП ОЧ РН

РП и год проведения обследования	Балльная оценка экологической устойчивости к воздействию РКД									Основные результаты и выводы
	атмосфера и климат	ландшафты	почвы	природные воды	флора	фауна	человек		общая оценка	
							качество жизни	состояние здоровья		
Участки территории Центрального и Северного Казахстана РП первых ступеней РН «Протон» (РП 148, РП 25,15) МБР РС-20, РН «Днепр» и РН «Зенит» (РП 210) 2008 г.	н/о	2,4	1,5	н/о					1,9	Сравнительный анализ ограниченного списка оценочных показателей и характеристик – техногенной нагрузки от РКД, состояния ландшафтов и почвы, - указал на неустойчивость почв к механическому воздействию РКД, обусловленную их геоморфологическими свойствами. Отмечена повышенная восприимчивость ландшафтов к НДМГ и продуктам его распада. Впервые для исследуемых территорий определены максимально возможные показатели техногенной нагрузки РКД, химической и механической трансформации почвенного покрова. С помощью 6-ти критериев установлен низкая степень экологической устойчивости ландшафтов и почв в зонах зон падения ОЧ РН к воздействию РКД.
Юго-западнее п. Карсакпай Ультауского района Карагандинской области РП первой ступени РН «Протон» (РП 25,15, зона Ю-24) 2009 г	2,2	2,5	2,1	2,4	2,3	2,9	н/о	н/о	2,4	Систематизация и анализ исходных данных и результатов экспедиционных обследований позволили зонировать территории РП по критериям трансформации естественных биогеоценозов. Наблюдается обеднение видового разнообразия растительности, в том числе на местах падения первой ступени РН «Протон». Обнаружены сдвиги в морфофункциональных и цитогенетических характеристиках индикаторных видов животных. По 14-ти критериям определен уровень экологической устойчивости, ниже среднего, с признаками угнетения фито- и зооценозов от падений ОЧ РН «Протон». Установлены предельные уровни химического загрязнения почвы и растений НДМГ и продуктами его распада, антропогенной трансформации растительного покрова
Участок территории Восточно-Казахстанской области РК РП второй ступени РН «Протон» (РП 320) 2010 г.	2,0	2,1	2,7	2,8	4,0	2,5	н/о	н/о	2,7	Анализ результатов экспедиционных исследований объектов окружающей среды (почва, вода, растения, животные), ранжирование территории РП позволило выявить зоны трансформации биогеоценозов, установить предельные значения техногенной нагрузки от РКД. На основе балльной оценочной системы по 16-ти критериям определена переходная степень экологической устойчивости - от слабой степени техногенной трансформации к средней. Адаптация ценозов к негативному техногенному воздействию основывается на благоприятных климатических условиях, геохимической устойчивости почвенно-растительного покрова, биологической устойчивости флоры и фауны.

РП и год проведения обследования	Балльная оценка экологической устойчивости к воздействию РКД									Основные результаты и выводы
	атмосфера и климат	ландшафты	почвы	природные воды	флора	фауна	человек		общая оценка	
							качество жизни	состояние здоровья		
На северо-запад от п. Актас Улытауского района Карагандинской обл. РП первой ступени РН «Протон» (РП 148, зона Ю-02) 2011 г.	2,4	2,1	2,0	2,0	3,3	н/о	2,3	3,2	2,5	Экспедиционные обследования показали наличие на местах падений первых ступеней РН «Протон» признаков негативного воздействия РКД на экосистемы. На зимовках обнаружен низкий уровень санитарно-бытовых условий, установлена повышенная частота заболеваний, связанных с плохим качеством питьевой воды и пищи. По результатам экспедиционных выездов помимо экологических показателей получены оценочные показатели состояния среды обитания и здоровья жителей и домашнего скота. Балльная оценка по 16-ти критериям определила уровень экологической устойчивости ниже среднего, с признаками техногенной нарушенности экосистем от РКД.
Участки территории Улытауского района Карагандинской области РП первой ступени РН «Союз» (РП 16, 49, 67, 70 зона Ю-25) 2012 г.	2,3	1,7	2,3	4,0	3,0	3,0	н/о	3,0	2,7	Выявлены критические уровни воздействия на экосистему ракетного топлива - керосина Т-1 с учетом специфики природных условий, географического положения и фонового антропогенного воздействия. Установлены повреждении генеративных органов ковыля на местах падений боковых блоков РН «Союз», отмечена повышенная чувствительность почв и растительности к загрязнению керосином Т-1, к пирогенной и механической трансформации. СКЭУ пополнилась показателями воздействия керосина Т-1 на биогеоценозы. Проведено зонирование территории РП по уровням экологической устойчивости, созданы карты антропогенной нарушенности фито- и зооценозов РП. Для исследованных РП на основе 18-ти критериев определена средняя степень экологической устойчивости к воздействию РКД, с хорошо выраженными признаками угнетенного состояния растительности на местах падения РН «Союз».

РП и год проведения обследования	Балльная оценка экологической устойчивости к воздействию РКД									Основные результаты и выводы
	атмосфера и климат	ландшафты	почвы	природные воды	флора	фауна	человек		общая оценка	
							качество жизни	состояние здоровья		
Участки на северо-востоке Карагандинской области РП первой ступени РН «Зенит» (РП 226, зона Ю-29) 2013 г.	3,3	2,3	2,4	2,3	2,5	3,5	2,8	3,2	3,04	Установлен локальный характер воздействия РКД на территории РП. Техногенная нагрузка различается по интенсивности и плотности территориального распределения. С помощью картограммы рельефа изучена его экзодинамика в условиях низменно-равнинного полупустынного и степного ландшафта, благоприятная для стока загрязнений в РП. Установлены предельные значения общего числа почвенных микробов, интенсивность дыхания почв), растительности (проективное покрытие, высота травостоя, антропогенная нарушенность), гидробионтов (длина тела, число рыб), зооценозов (плотность, вес, длина тела). Сделано предположение о возможности техногенного угнетения развития гидробионтов на местах падения фрагментов первой ступени РН. Районирование и последующая балльная оценка устойчивости природных экосистем РП на основе 17-ти критериев определяют умеренный уровень, при котором наблюдаются удовлетворительные условия, техногенное воздействие на окружающую среду, состояние домашних животных и здоровье населения в РП и на прилегающих территориях не превышает допустимых нагрузок, но существуют локальные трансформации почв и растений, вызванные РКД.
Участок на востоке Акмолинской области РП первой ступени РН «Зенит» и РН «Днепр» (РП 210, зона Ю-09) 2014 г.	2,9	2,8	2,9	3,9	4,0	4,0	3,0	3,5	3,40	Сохранились следы падения тяжелых фрагментов первых ступеней МБР РС-20, РН «Днепр» и РН «Зенит», в виде изреженной растительности, трансформированного верхнего слоя почвы, уменьшения численности мелких грызунов и пресмыкающихся. Сравнительный анализ показателей состояния почв и растений с химическим загрязнением жидкими ракетными горючими – НДМГ и керосином Т-1, позволил установить предельные значения критерия техногенной нагрузки от различных видов конструкций РН и ракетных горючих. Территория РП зонирована по плотности гидробионтов. Балльная оценка по 18-ти критериям составляет 3,4 балла, умеренная экологическая устойчивость, природная экосистема близка к естественному состоянию, восстановление нарушенных биоценозов.

РП и год проведения обследования	Балльная оценка экологической устойчивости к воздействию РКД									Основные результаты и выводы
	атмосфера и климат	ландшафты	почвы	природные воды	флора	фауна	человек		общая оценка	
							качество жизни	состояние здоровья		
Участки на границе Костанайской и Карагандинской областей РП первой ступени РН «Протон-К» (РП 191, 192, зона Ю-01) 2015 г.	2,2	2,97	3,2	3,5	3,9	4,0	3,4	3,6	3,43	В условиях засушливого климата свойствами бурых и серо-бурых солонцеватых полупустынных почв обеспечена емкость поглощения ракетного горючего (гептил). Проведено зонирование территории РП по содержанию в почве нитрат-ионов и pH-среды. На местах падения выявлены признаки нарушенности почвенного покрова - изменения почвенной структуры до 35 см, частично отмечается утяжеление гранулометрического состава иллювиального горизонта до средне-глинистого, отмечено увеличение мощности гумусово-аккумулятивного горизонта. Выявлено низкое проективное покрытие растительности и слабая развитость корневой системы, пониженная плотность животных. Суммарная оценка состояния экосистемы РП по 18-ти критериям, в 3,43 балла соответствует умеренному уровню экологической устойчивости, удовлетворительные условия, близкие к фоновым, ненарушенным, наблюдается восстановление техногенно-нарушенных биоценозов.
Участки на северо-востоке Павлодарской области РП первой ступени МБР РС-18 РП 213, зона Ю-14 2016 г.	2,9	3,03	3,6	3,2	4,0	4,0	3,3	3,3	3,42	В условиях засушливости климата отмечена повышенная емкость поглощения и потенциал к химической трансформации гептила в чернозёмах, солонцах и солончаках. Более 50% территории РП заняты под выращивание с/х зерновых агрокультур, выпаса скота. В связи с небольшим весом фрагментов ОЧ РН и отсутствием проливов КРТ на местах падений в РП 213, произошедших в период 2003-2011 гг., в 2016 г. механические, химические и пирогенные нарушения экосистемы не обнаружены. Зонирование территории РП по разновидностям почво-грунтов, по растительным ассоциациям и индикаторными представителями животного мира. Суммарная оценка состояния экосистемы в казахстанской части РП 213 (Ю-14) по 19-ти критериям экологической устойчивости составляет 3,42 балла, что соответствует умеренной устойчивости к воздействию РКД, близкой к высокому уровню, при котором налицо признаки ненарушенности экосистемы, техногенное воздействие на окружающую среду не превышает допустимых нагрузок

– установлением максимальных и минимальных уровней загрязнения объектов экосистемы компонентами ракетного топлива (гептил, керосин Т-1), механических и пирогенных нагрузок от падений ОЧ РН, антропогенной нагрузки от промышленных и сельскохозяйственных объектов, автотранспорта и пр.;

– районированием РП по критериям устойчивости почвы, природных вод, растительности и животного мира, на основе ГИС-технологий;

– выявлением для каждой изученной территории зоны интенсивного воздействия РКД, с указанием на степень чувствительности к нему почвенного покрова, растительности и индикаторных видов диких животных;

– выполнением интегральной оценки качества жизни и состояния здоровья жителей зимовок и населенных пунктов на прилегающих к РП территориях, посредством социального опроса, скрининга и первичного медицинского осмотра;

изучением заболеваемости органов пищеварения жителей населенных пунктов, прилегающих к РП с гептильным загрязнением, изучением цитогенетической, гематологической и гистологической картины внутренних органов домашних животных.

На основе материалов, полученных нами в ходе апробации СКЭУ, сформированы электронные базы данных, созданы карты экологического зонирования РП ОЧ РН, изданы книги: Ж. Жубатов. Система критериев экологической устойчивости территории Республики Казахстан к воздействию ракетно-космической деятельности» / Алматы: ДГП «Инфракос-Экос», 2008. - 129 с. и Экологическая безопасность деятельности космодрома «Байконур» // Под ред. д.т.н., академика МАНЭБ Ж. Жубатова. Изд. - Алматы, 2011. - 430 с.

Таким образом, разработанный в НИЦ «Ғарыш-Экология» стандарт СТ БИН РГП 01-2015 «Система критериев экологической устойчивости к воздействию ракетно-космической деятельности», отразивший международный и национальный опыт использования индикаторов устойчивого развития, продемонстрировал свою эффективность в осуществлении контроля за экологическим состоянием объектов космодрома Байконур. Практическая значимость результатов НИР заключается в представлении научно обоснованных показателей современного состояния РП ОЧ РН, качества жизни и здоровья населения

прилегающих территорий. Результаты локальных исследований помогут осуществлять контроль и управление источниками загрязнения окружающей среды от РКД и факторами воздействия этого загрязнения на здоровье и качество жизни человека. Эти данные предназначены для инвентаризации земель, в условиях передачи Казахстанской стороне территорий, используемых под районы падения отделяющихся частей ракет-носителей

С учетом актуальной необходимости исследовать потенциал естественного восстановления природных систем под техногенным воздействием, вызванный развитием в Казахстане промышленных технологий, метод критериальной экологической оценки рекомендуется к применению для уполномоченных государственных органов на всех этапах разработки организационно-технических решений, направленных на предотвращение, снижение или ликвидацию негативных техногенных последствий.

Литература

1. Измеров Н.Ф., Саноцкий И.В., Сидоров К.К. Параметры токсиметрии промышленных ядов при однократном воздействии (справочник). - М.: «Медицина», 1977. - 240 с.

2. Экологические проблемы и риски воздействий ракетно-космической техники на окружающую природную среду: справочное пособие / под ред. В.В. Адушкина, С.И. Козлова, А.В. Петрова. – М: Анкил, 2000. – 640 с.

3. Экологическая безопасность деятельности космодрома «Байконур» // под ред. д.т.н., академика МАНЭБ Ж.К. Жубатова. – Алматы, 2011. – 430 с.

4. Система критериев экологической устойчивости территории Республики Казахстан к воздействию ракетно-космической деятельности / под ред. Ж. Жубатова. – Алматы, 2008. – 143 с.

5. Договор аренды комплекса «Байконур» между Правительством РК и Правительством РФ от 10.12.1994 г., с изменениями от 20.02.2008 г.: утв. Указом Президента РК от 17.04.1995 г., № 2195.

6. Одум Ю. Основы экологии / пер. с 3-го англ. изд. под ред. Н.П. Наумова. - М., 1975. - 740 с.

7 . Дмитриев В.В. Экологическая оценка, оценка качества среды, экологическое нормирование. Основные определения / в кн. В.В. Дмитриева, Г.Т. Фрумина «Экологическое нормирование и устойчивость природных систем». - СПб: Наука, 2004. - С. 10-29.

8. Воробейчик Е.Л. и др. Экологическое нормирование техногенных загрязнений наземных экосистем. – Екатеринбург, 1994. – 280 с.

9. Стандарт организации. Система критериев экологической устойчивости к воздействию ракетно-космической деятельности: утв. и введен в действие НТС РГП «НИЦ «Ғарыш-Экология» от 08.06.2015 г., № 04 – СТ БИН РГП 01-2015.

10. Дмитриев В.В., Жиров А.И., Ласточкин А.Н. Прикладная экология: учебник для студентов высш. учеб. заведений. – М.: Академия, 2008. – 608 с.

11. Солодовников А. Ю. Устойчивость и экологический риск в процедуре оценки воздействия нефтегазовых объектов на окружающую среду: теоретический аспект // Вестник экологии, лесоведения и ландшафтоведения. – 2002. - №3. – С. 134-137.

12. Огарь Н.П. Растительность долин рек семиаридных и аридных регионов континентальной Азии: диссертация на соискание ученой степени докторахимических наук. - Алма-ата, 1999. – 273 с.

13. Горшков В.Г. Физические и биологические основы устойчивости жизни. – Москва, 1995. – С. 3-37.

14. Экологический мониторинг ракетно-космической деятельности. Принципы и методы / под ред. акад. РАН Н.С. Касимова, чл.-корр. РАН О.А. Шпигуна. - М.: Рестарт, 2011. -470 с.

15. Руководство Всемирного банка по проведению экологической оценки. Операционная Директива 4.01. / Департамент экологической оценки. – 1999. – 24 с.

16. Определение масштаба ОВОС: руководство Европейской Комиссии по проведению ОВОС. – EIA, 2001. – 35 с.

17. Методические указания по проведению оценки воздействия хозяйственной деятельности на окружающую среду: утв. Пр. МООС от 29.10.10 г., № 270-О.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....3
ГЛАВА 1
ПОВЕДЕНИЕ НДМГ И ПРОДУКТОВ ЕГО ТРАНСФОРМАЦИИ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ.....5
1.1 Идентификация продуктов трансформации НДМГ.....5
1.1.1 Лабораторные эксперименты.....5
1.1.2 Обследование мест падений.....9
1.2 Изучение процессов трансформации НДМГ в объектах окружающей среды.....13
1.3 Распределение, миграция и накопление НДМГ и продуктов его трансформации в окружающей среде.....15
1.3.1 Распределение НДМГ в районах падения РН.....16
1.3.2 Распределение продуктов трансформации НДМГ на местах падения первых ступеней РН.....18
Заключение.....25
Литература.....26
ГЛАВА 2
РАЗРАБОТКА И ВНЕДРЕНИЕ ЭКОЛОГО-ГИГИЕНИЧЕСКИХ НОРМАТИВОВ (ПРЕДЕЛЬНО ДОПУСТИМЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ) ДЛЯ КОМПОНЕНТОВ ЖИДКИХ РАКЕТНЫХ ТОПЛИВ И ПРОДУКТОВ ИХ ТРАНСФОРМАЦИИ В ПОЧВЕ.....28
2.1 Разработка нормативов ПДК гидразина и монометилгидразина в почве.....30
2.2 Нормирование нитрозодиметиламина (НДМА) и тетраметилтетразена (ТМТ) в почве.....33
2.3 Нормирование диметиламина (ДМА), триметиламина (ТМА), диметилформамида (ДМФА) и метилтриазола (1-метил-1Н-1,2,4-триазол, МТА)в почве.....35
2.4 Нормирование ракетного керосина Т-1 в почве.....41
Заключение.....45
Литература.....46
ГЛАВА 3
МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯНЕСИММЕТРИЧНОГО ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА И ПРОДУКТОВ ЕГО ТРАНСФОРМАЦИИ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ.....48
3. Методики количественного анализа.....48
3.1 Определение несимметричного диметилгидразина.....48
3.2 N-Нитрозодиметиламин 50
3.2.1 Анализ воздуха 51
3.2.2 Анализ воды.....52
3.2.3 Анализ почвы.....56

3.2.4 -Метил-*1H*-1,2,4-триазол.....56
3.2.5 Анализ почвы.....57
3.2.6 Анализ воды.....61
3.2.7 -Формил-2,2-диметилгидразин 62
3.3 Диметилгидразон формальдегида 62
3.3.1 1,1',4,4'-Тетраметил-2-тетразен.....64
3.4 Системные подходы к контролю продуктов
трансформации несимметричного диметилгидразина.....65
3.5 Перспективы развития аналитической базы
для мониторинга продуктов трансформации
НДМГ в объектах окружающей среды 69
Заключение.....72
Литература.....73
ГЛАВА 4
ОЧИСТКА ЗЕМЕЛЬ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ
КОМПОНЕНТАМИ РАКЕТНОГО ТОПЛИВА
И ПРОДУКТАМИ ИХ ТРАНСФОРМАЦИИ.....78
4.1 Методы очистки почвы от компонентов ракетного топлива
каталитическим и микробиологическими методами.....80
4.2 Показатели экологической безопасности
разрабатываемых методов и технологий.....90
4.3 Разработка комбинированного метода очистки почв,
загрязненных гептилом и продуктами его трансформации.....92
4.3.1 Каталитический метод.....92
4.3.2 Микробиологический метод.....102
4.3.3 Испытания методов детоксикации в натурных условиях.....111
4.4 Разработка технологии детоксикации почв,
загрязненных углеводородным ракетным топливом.....114
4.4.1 Лабораторные исследования для определения
оптимальных условий очистки почв, загрязненных керосином
Т-1 с использованием отобранных микроорганизмов.....115
Заключение.....119
Литература.....120
ГЛАВА 5
РАЗРАБОТКА И ВНЕДРЕНИЕ СИСТЕМЫ КРИТЕРИЕВ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ДЛЯ ОЦЕНКИ СОСТОЯНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ В РАЙОНАХ ПАДЕНИЯ РАКЕТ-НОСИТЕЛЕЙ.....123
Литература.....142

СИСТЕМА ЭКОЛОГИЧЕСКОГО НОРМИРОВАНИЯ РАКЕТНО-КОСМИЧЕСКОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ КОСМОДРОМА БАЙКОНУР

Под редакцией академика НАН РК, д.т.н., проф.
Наурызбаева М.К.

Авторский коллектив:
Ж.Жубатов, Б.Н.Кенесов, А.Д.Товасаров, В.А.Козловский, С.Е.Батырбекова

Компьютерная верстка
и оформление переплета:
Калжанов З.Б.

Отпечатано в ТОО “Асыл кітап”
Тел. +7 727 394 41 67
e-mail: asylkitap@mail.ru
Тираж 500 экз.