

К.Р. Утеулин¹

¹Институт биологии и биотехнологии растений, г. Алматы, Казахстан

ЭКОТОКСИКАНТ - НЕСИММЕТРИЧНЫЙ ДИМЕТИЛГИДРАЗИН

Аннотация. В работе обобщены литературные данные о несимметричном диметилгидразине (НДМГ, гептил), компоненте ракетного топлива, загрязнителе окружающей среды. Представлена информация о химических свойствах НДМГ, о разложении, трансформации НДМГ в воздухе, в воде, в почве, о содержании НДМГ в растениях. Обнаружено, что при разливе токсичного топлива при падении ракет, его накапливают растения и служат «хранилищем» данного супертоксикуанта, а при их отмирании происходит вторичное загрязнение окружающей среды. Решением проблемы загрязнения среды НДМГ служат: разработка систем управления ракетоносителей с полной выработкой бортового запаса топлива; совершенствование технологий очистки почвы и разработка технологий фитоочистки среды с использованием растений аккумуляторов НДМГ и производных его окисления.

Ключевые слова: НДМГ, трансформация, разложение, накопление, загрязнение.

• • •

Түйіндеме. Жұмыста асимметриялық диметилгидразин (АДМГ, гептил), зымыран отынының компоненті, қоршаған ортаны ластағыш туралы әдеби деректер жинақталған. АДМГ химиялық қасиеттері туралы, ауадағы, судағы, топырақтағы АДМГ ыдырауы, өзгеруі туралы, өсімдіктердегі АДМГ құрамы туралы ақпарат ұсынылған. Зымырандар құлағанда төгілген улы отынды өсімдіктер бойына сіңіріп, ауыр токсиканттың «қоймасы» ретінде қызмет ететіні анықталды. Өсімдік солып, қурап қалғанда қоршаған орта қайтадан ластанады. АДМГ ортасының ластану проблемасын шешуде көмектесетін жұмыстар: отынның борттық қорын толық игере отырып, зымыран тасығыштарды басқару жүйесін өзірлеу; топырақты тазарту технологияларын жетілдіру және АДМГ аккумуляторлары мен өсімдіктерді пайдалана отырып, ортаны фитотазарту технологияларын өзірлеу.

Түйінді сөздер: НДМГ, трансформация, ыдырау, жинақталу, ластану.

• • •

Abstract. The research has summarized literature data on unsymmetrical dimethylhydrazine (UDMH, heptyl), component of rocket propellants, an environmental pollutant. Information is provided about chemical properties of UDMH, UDMH

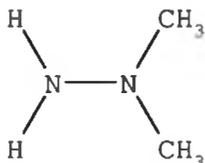
transformation in air, water, soil, UDMH content in plants. It was found that when toxic fuel is spilled during the fall of rockets, plants accumulate it, and serve as a "storage" of this supertoxicant, and when they die off, secondary environmental pollution occurs. The solution to the problem of environmental pollution of NDMG is: the development of control systems for launch vehicles with full development of the onboard fuel reserve; improvement of soil cleaning technologies and the development of phyto-cleaning technologies for the environment using plants of NDMG accumulators and its oxidation derivatives.

Keywords: UDMH, transformation, decomposition, accumulation, pollutions.

Введение. Несимметричный диметилгидразин (НДМГ, 1,1-диметилгидразин, кодовое название «гептил») – химическое вещество, производное гидразина, компонент высококипящего (имеющего температуру кипения выше 0°C) ракетного топлива. НДМГ – бесцветная или слегка желтоватая прозрачная жидкость с резким неприятным запахом, характерным для аминов (запах испорченной рыбы, схож с запахом аммиака, очень похож на запах шпрот), летучее вещество, температура кипения +63°C [1]. НДМГ широко используется в качестве эффективного высокоэнергетического ракетного топлива, а так же в синтезе полимеров и пластмасс, медицинских препаратов, регуляторов роста растений, ингибиторов коррозии и т.д. В тоже время он является токсичным веществом 1 класса опасности для человека [2]. НДМГ, как компонент ракетного топлива загрязняет объекты окружающей природной среды и наземной космической инфраструктуры в результате плановой деятельности ракетно-космического комплекса. Такие загрязнения возникают при заправке ракетносителей и железнодорожных цистерн, используемых для транспортировки гептила, при падении отделяемых частей ракетносителей, при уничтожении промышленных стоков образующихся при отмывке складского оборудования и утилизации межконтинентальных баллистических ракет. В результате аварийных случаев происходит загрязнение атмосферного воздуха, грунта, могут образовываться водные растворы, содержащие НДМГ и продукты его трансформации. Токсичность некоторых дочерних продуктов не ниже, чем у НДМГ [3], для ряда из них отсутствуют санитарно-гигиенические нормативы. Многие продукты трансформации, на данный момент, не идентифицированы [4]. В связи с таким положением анализ НДМГ и продуктов его трансформации в объектах окружающей природной среды (ОПС) является важной задачей.

Основная часть, основные сведения. Химические свойства НДМГ.

Несимметричный диметилгидразин (НДМГ, гептил, 1,1-диметилгидразин) $(\text{CH}_3)_2\text{N}_2\text{H}_2$

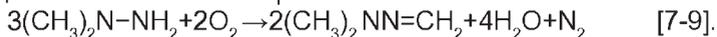


По химической природе НДМГ сильный восстановитель, при окислении которого выделяется большое количество тепловой энергии и образуется целый ряд веществ. Химические свойства НДМГ обусловлены наличием у обоих атомов азота двух неспаренных электронов, которые делают его весьма реакционноспособным соединением, легко вступающим во взаимодействие с реагентами самой различной природы и характеризующихся многообразием химических превращений. Это вызвано тем, что оба атома азота легко доступны для атаки реагентов, при этом НДМГ ведет себя как бифункциональное соединение. НДМГ хорошо растворяется во многих растворителях: в воде, спиртах, углеводородах, аминах, эфирах, хлороформе, четыреххлористом углероде, фреонах и многих фтор- и хлорорганических растворителях, смешивается с нефтепродуктами. НДМГ легко окисляется различными окислителями: KMnO_4 , H_2O_2 , HNO_3 , O_2 , Cl_2 и др. Реакции сопровождаются выделением большого количества тепла. С воздухом НДМГ образует взрывоопасные смеси в широком диапазоне концентраций от 2 до 99 объемных % [5].

Разложение, трансформация несимметричного диметилгидразина

НДМГ имеет малую стабильность, легко разлагается в интервале температур 371-427 °С с образованием активных свободных радикалов, которые участвуют в промежуточных реакциях. В процессе реакции образуются: аммиак, метилметиленамин, гидразин, диметиламин, метан, азот, смолистые вещества, цианистый водород (HCN) [6].

Окисление НДМГ кислородом. Основными продуктами процесса окисления НДМГ кислородом являются диметилметиленидгидразин (ДММГ), вода и азот. Окисление протекает по схеме:



Трансформация НДМГ в воздухе. Компонентный состав продуктов, образовавшихся при взаимодействии НДМГ с атмосферным воздухом представлен в таблице 1, данные Хмелевой М.В. (2015) [10].

Таблица 1 – Качественный и количественный состав продуктов превращения НДМГ в атмосферном воздухе [10]

Наименование вещества	НДМГ исходный	Состав продуктов, % масс				
		1 ч.	24 ч.	3 сут.	8 сут.	50 сут.
Диметиламин	0,13	4,45	12,4	10,0	6,27	4,00
НДМГ	99,68	83,12	0,05	Отсутствует	Отсутствует	Отсутствует
Триметилгидразин	Отсутствует	<0,01	<0,01	0,05	0,16	Отсутствует
Диметилметилен гидразин	0,14	11,94	76,76	78,34	80,11	86,95
Тетраметилметан диамин	Отсутствует	< 0,01	2,73	3,35	4,75	Отсутствует
Диметилгидразон уксусного альдегида	Отсутствует	Отсутствует	2,63	3,04	3,38	0,62
Диметилендиамин	Отсутствует	Отсутствует	0,48	Отсутствует	Отсутствует	Отсутствует
Диметиламиноацетон	Отсутствует	Отсутствует	отсутствует	0,48	0,65	Отсутствует
Диметилгидразон ацетона	Отсутствует	Отсутствует	0,85	0,35	0,26	Отсутствует
Нитрозодиметил амин	<0,0001	0,18	0,72	0,31	0,13	Отсутствует
Диметиламиноацетонитрил	Отсутствует	Отсутствует	0,18	0,47	0,68	7,73
Диметилгидразон пропаналя	Отсутствует	Отсутствует	0,17	0,20	Отсутствует	Отсутствует
Диметилформамид	Отсутствует	Отсутствует	Отсутствует	0,05	0,10	Отсутствует
Метилдиметил карбонат	Отсутствует	Отсутствует	Отсутствует	0,06	Отсутствует	Отсутствует
Тетраметилтеразен	0,05	0,31	3,03	3,3	3,51	0,70

В среде атмосферного воздуха без воздействия внешних факторов (таких как температура, свет) содержание НДМГ уже через 1 ч. снижается до 83%, а через 24 ч. в системе его содержание составляет не более 0,02%. Основным же продуктом его разложения является ДММГ, который в свою очередь, является более устойчивым соединением. И по прошествии 50 сут. содержание его увеличивается до 87%. Кроме того, через 50 сут., в системе были зафиксированы такие соединения как диметиламин, диметилгидразон

уксусного альдегида, диметиламиноацетонитрил и тетраметилтетразен. Содержание диметиламина, диметилгидразон уксусного альдегида и тетраметилтетразена заметно падает, а содержание диметиламиноацетонитрила возрастает до 7,73%. В ходе исследования установлено:

- НДМГ неустойчив в атмосфере кислорода, переходит в ряд дочерних продуктов;

- основными продуктами превращения НДМГ при контакте с водой и кислородом воздуха являются: демитилметиленгидразин, триметиламин, диметиламин, диметилгидразон уксусного альдегида, нитрозодиметиламин и тетраметилтетразен, а также в небольших количествах триметилгидразин, диметилгидразон ацетона, N,N диметилформамид;

- при длительном нахождении НДМГ в атмосферном воздухе обнаруживаются: триметиламин, диметилметиленгидразин, диметилгидразон уксусного альдегида, диметиламиноацетонитрил, тетраметилтетразен.

- Диметилметиленгидразин является основным продуктом, в который превращается НДМГ в первые часы попадания в воздух. Однако методы его определения в объектах природной среды в литературных источниках не обнаружены. Показано, что превращение НДМГ при взаимодействии только с парами воды или только с кислородом идет в два раза медленнее, в сравнении с одновременным присутствием того и другого. В многокомпонентной системе, какой является система НДМГ атмосферный воздух, где кроме кислорода находятся активные компоненты, такие как углекислый газ, углеводороды и др., интенсивность превращения НДМГ весьма высокая. Требуется не более 2-х суток для того, что бы НДМГ практически полностью превратился в дочерние компоненты. С углекислым газом воздуха НДМГ образует соли алкилгидразинкарбоновой кислоты, такие как $(\text{CH}_3)_2\text{N-NH}_2 \cdot 0.5\text{CO}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{N-NH}_2 \cdot \text{CO}_2$, и $(\text{CH}_3)_2\text{N-NH}_2 \cdot 2\text{CO}_2$, которые хорошо растворяются в воде [7].

Трансформация НДМГ в водных растворах. Исследования трансформации НДМГ в водных растворах. Для идентификации продуктов реакций были использованы хроматографический и масс-спектрометрический методы анализа. Модельные водные растворы содержащие НДМГ хранились в течении 365 дней при комнатной температуре при доступе воздуха. В водных растворах помимо непрореагировавшего НДМГ был обнаружен широкий спектр продуктов трансформации (таблица 2) [4].

Таблица 2 – Соединения в системе вода - НДМГ [4].

№	Время выхода, мин.	Название вещества	Концентрация, мг/л	ПДК, мг/л
1	3,07	Диметилгидразон ацетальдегида	27,20	Не уст.
2	3,4	Диметилгидразон ацетона	30,40	Не уст
3	4,47	Нитрозодиметиламин	3,00	0,01
4	4,66	Диметиламиноацетонитрил	2,26	Не уст
5	4,91	1 -метил-1 Н-пиразол	1,41	Не уст
6	5,93	N, N -диметил формаמיד	0,36	10,0
7	8,41	(1-метилэтиленден) гидразон ацетона	3,93	Не уст
8	8,57	1 -метил-1Н-1,2,4-триазол	16,90	Не уст
9	10,19	Гуанидин	10,80	Не уст
10	11,83	Диметилтриазол	11,90	Не уст
11	12,92	Не идентифицировано	19,41	Не уст
12	14,04	Не идентифицировано	2,83	Не уст
13	14,41	Не идентифицировано	4,48	Не уст
14	17,71	Не идентифицировано	7,73	Не уст
15	18,91	Не идентифицировано	8,86	Не уст
16	19,66	Не идентифицировано	3,14	Не уст
17	20,29	Бис(диметилгидразон) этандиальдегида	107,00	Не уст

Как видно из таблицы 2, для большинства обнаруженных соединений не установлены гигиенические нормативы.

Содержание НДМГ в почвах. Использование НДМГ сопровождается загрязнением окружающей среды и, прежде всего почвы. Опасность НДМГ при попадании в почву определяется неограниченной растворимостью в воде, высокой летучестью, способностью к переносу и накоплению, стабильностью в почве и растениях, а также присутствием токсичных продуктов его окисления. НДМГ относится к высокостабильным соединениям в почве, которая зависит от:

- количества поступившего в почву НДМГ. Чем выше количество, тем выше стабильность;

- от условий аэрации. В условиях хорошей аэрации количество НДМГ, оставшееся в почве в 4-10 раз ниже, чем в анаэробных условиях. При аэрации высок процент продуктов окисления

Любая почва поглощает НДМГ. Песчаная почва поглощает до 40% от попавшего на почву топлива, глинистая до 76-90%. При этом некоторое количество топлива от 20 до 40%, в зависимости от типов почвы, в ней длительно сохраняется. Так, при внесении в почву НДМГ в концентрации 10 г на 1 кг почвы, через 6 мес. топливо опре-

делялось в почве в сравнительно высоких концентрациях, достигая 380 мг на 1 кг в песке, 560 мг на 1 кг в подзолистой почве и 965 мг на 1 кг в глине.

В краткосрочном эксперименте на почвенных образцах было определено, что однократное воздействие топлива в концентрациях от 0,1 до 1 мг на 1 кг уже влияет на процессы самоочистения почвы. Определено, что температура не оказывает влияние на стабильность попавшего в почву топлива. Хорошая растворимость в воде способствует перемещению топлива на глубину и накопления его и продуктов его окисления, которые при отсутствии воздуха будут являться источником длительного загрязнения почвы и представляет опасность загрязнения подземных вод. Так, через 10 лет после большого аварийного пролива топливо обнаруживалось не только в поверхностных, но и глубинных слоях грунта в концентрациях в десятки раз превышающих его предельно допустимый уровень, составляющий 0,1 мг на 1 кг [11]. Важнейшим фактором, влияющим на процессы связывания и трансформации гидразинов в почвах, является содержание в них органического вещества. По этому признаку почвы следует разделить на 2 типа: почвы с низким содержанием органического вещества (менее 10%) и почвы с высоким содержанием органики (более 90%).

Почвы с низким содержанием органических веществ. Большое количество работ, встречающихся в литературе, посвящено исследованию песчаных почв Казахстана, характерных для районов падения отработанных частей ракет-носителей, стартующих с космодрома «Байконур». Для данных почв характерно низкое содержание органических веществ (менее 10%). Установлено, что НДМГ в таких почвах может существовать в четырех формах (таблица 3) [12].

Таблица 3 - Формы существования НДМГ в почвах [12]

Форма	Свойства	Предполагаемый характер
Свободная	Экстрагируется водными (буферными) растворами при комнатной температуре	Растворена в почвенном растворе или физически сорбирована твердой фазой
Водорастворимая подвижная, связанная	Экстрагируется водными (буферными) растворами при комнатной температуре, превращается в исходный НДМГ после щелочной дистилляции	Продукты разложения НДМГ обратимо гидролизуются с образованием исходного вещества
Обратимо связанная поглощающим почвенным комплексом	Извлекаются из почвы щелочной дистилляцией	Обратимо хемосорбированный НДМГ
Необратимо связанная	Не извлекаются даже при использовании жестких условиях экстракции	Необратимо хемосорбированный НДМГ

В диссертации А.Д. Смоленкова [13] приводится объяснение природы данных форм существования НДМГ. Автором показано, что в сорбции принимают участие как минеральная (физическая сорбция), так и органическая (хемосорбция) составляющие почвы. 1,1-диметилгидразин, сорбированный неорганической частью почвы, обладает высокой подвижностью и может легко вступать в реакцию с карбонильными соединениями. В результате этого наблюдается переход НДМГ из минеральной части в органическую. Помимо образования гидразонов, могут наблюдаться другие пути сорбции НДМГ органическим веществом почв, в результате которых образуются одинарные связи азот-углерод. Возможными, по мнению автора, в данном случае являются реакции нуклеофильного присоединения НДМГ в кольцо хинонных группировок или восстановление хинонных групп до гидрохинонных или пирокатехиновых фрагментов с окислением НДМГ. Присутствие разных форм экотоксиканта в почвах свидетельствует не только о накоплении НДМГ в местах пролива, но и о возможности вторичного загрязнения НДМГ окружающей среды.

Почвы с высоким содержанием органического вещества. Несмотря на большое внимание исследователей к поведению высокотоксичных компонентов ракетного топлива в окружающей среде, в литературе практически не встречается информация о продуктах, образующихся при контакте НДМГ с почвами, основу которых составляют органические вещества. К таким объектам в первую очередь относятся торфяные болотные почвы, характерные для большинства районов падения отработанных частей ракет-носителей, находящихся на территории Российской Федерации (Европейский Север, Западная Сибирь, Якутия) и содержащие более 90% органических веществ. Торф – это слабокислотный полифункциональный ионообменник, состоящий из разнообразных веществ, в зависимости от условий торфообразования: целлюлозы, гемицеллюлозы, лигнина, гуминовых веществ, битумов, воска, а также минеральных и органоминеральных включений различной степени дисперсности. Хорошая сорбционная способность этого природного материала по отношению к разным классам химических соединений связана с наличием в структуре макромолекул биополимеров, составляющих основу торфа, широкого круга функциональных групп различной природы, таких как аминные, амидные, спиртовые, альдегидные, карбоксильные, кетонные, фенольные, хинонные, пептидные и метоксильные; а также полимолекулярных ассоциатов гуминовых веществ и лигнина. Лигногуминовые вещества способны связывать в прочные комплексы поллютанты в различных природных средах, что приводит к

изменению форм существования экотоксикантов и их миграционной способности, уменьшению биодоступности и токсичности [14]. НДМГ относится к стабильным веществам в почве, при этом температура среды не оказывает значительного влияния на его стабильность. Хорошая растворимость НДМГ в воде способствует миграции его по профилю почвы. При проникновении в глубокие слои почвы создается своего рода «депо» НДМГ и продуктов его окисления, которое при отсутствии доступа воздуха может являться источником длительного загрязнения почвы и представлять опасность для подземных вод.

Содержание НДМГ в растениях. Из почвы НДМГ мигрирует в растения, которые активно его усваивают. При поступлении из почвы через корневую систему НДМГ в наибольших количествах может обнаруживаться в корнях и корнеплодах по сравнению с ботвой, соломой и зерном. Растущая травянистая растительность, а также овощи и фрукты активно могут накапливать НДМГ из воздуха. НДМГ длительно сохраняется в высушенной траве (сене), в сене НДМГ найден даже через 7 мес. его хранения на воздухе в количестве 163 мг на 1 кг при первоначальной концентрации 476 мг. Поэтому обнаружение НДМГ в растениях служит индикатором загрязнения воздуха и почвы в настоящее время или в прошлом. А присутствие НДМГ в растениях, используемых в качестве продуктов питания, может представлять реальную опасность для человека и сельскохозяйственных животных.

Представляют интерес реакции НДМГ с монодикарбоновыми кислотами, широко распространенными в растительном мире. Известно, например, что при взаимодействии НДМГ с мезакриновой кислотой может быть получен бетаин [7]. Гидразинкарбоновые кислоты, имеющие в молекулах три реакционных центра: вторичный, третичный атомы азота и карбонильную группы, являются достаточно реакционноспособными и могут вступать в реакции ацилирования, нитрозирования и алкилирования по атомам азота, а по карбоксильной группе в реакции образования бетаинов. Бетаины – это внутрисолевая форма соединений, содержащих четвертичный атом азота, простейший представитель бетаин: $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+-\text{CH}_2\text{COO}$.

Бетаины активно участвуют в азотистом обмене растений. Поэтому, вероятно, НДМГ в небольших количествах не оказывает выраженного токсичного действия на растение. Ряд авторов считают, что НДМГ и его производные в умеренных дозах не являются токсичными для растений и могут использоваться, как источник азота [15]. Не меньший интерес для практических целей представляют реакции

НДМГ с карбонильными соединениями, протекающие с образованием гидразонов [16]: $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{NH}_2\text{O}=\text{CH}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{C}=\text{N}-\text{N}(\text{CH}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Гидразоны представляют собой достаточно реакционноспособные соединения по группе $=\text{N}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$. В основе токсического действия НДМГ лежит его взаимодействие с пиридоксальфосфатом (ПДЛФ), содержащим группу $\text{O}=\text{CH}-$. ПДЛФ является основной коферментной формой витамина B_6 . Витамин B_6 (пиридоксин, пиридоксаль, пиридоксамин) содержится в больших количествах во многих растениях: зерновые, картофель, морковь, цветная и белокочанная капуста, помидоры, клубника, черешня и других.

Накопление НДМГ растениями зависит от комплекса факторов: семейство растений, геохимических условий мест их произрастания, близости источников поступления НДМГ, количества поступившего на поверхность почвы и растений топлива. Для установления путей поступления НДМГ в растения сопряженно опробовались почвы, а также анализировались смывы с поверхности растений. Показано, что уровни содержания НДМГ в растениях полигонов изменяются от 0,05 до 224,0 мг/кг (на сухое вещество). Наиболее частыми являются концентрации от 0,2 до 0,3 мг/кг, представляющие собой региональный уровень загрязнения районов падений (предельно допустимые нормативы для растений не установлены). Максимальные концентрации НДМГ и наибольший процент загрязненных проб растений (более 50%) были установлены в местах падений остаточных частей ракет. В отличие от почв, загрязненных преимущественно в местах падений, растительность полигонов загрязнена на более значительной площади. В 50% проб растений, на различном удалении от мест падений, уровни концентрации НДМГ изменяются от 0,5 до 1,14 мг/кг.

Формирование обширных аномалий НДМГ в растительном покрове полигонов, вероятно, обусловлено двумя путями его поступления в растения: почвенным и атмотехногенным. Это подтверждается анализом органов растений и смывов с поверхности растений. При наличии НДМГ в корнях он во всех случаях обнаружен и в надземной части растений, что указывает на почвенный путь поступления НДМГ в растения. Отсутствие загрязнителя в корнях и его наличие в надземной части, а также его содержание в смывах говорят об атмотехногенном загрязнении. Определение НДМГ в корнях растений и его отсутствие в надземной части не установлены [17]. Растительная клетчатка является полисахаридом, и при ее распаде образуются карбонилсодержащие продукты, образующие с НДМГ не очень устойчивые гидразоны. А уже при их распаде вновь выделяется НДМГ. Таким образом, реакция с альдегидами и кетонами переводит НДМГ в скрытую латентную и токсичную формы.

Возможно, благодаря этой реакции на зараженной местности сохраняется токсичность, тогда как сам НДМГ не определяется.

Экологическая опасность поступления НДМГ в окружающую среду. Длительное применение НДМГ в качестве ракетного топлива на территории Российской Федерации привело к значительному загрязнению объектов окружающей среды и инфраструктуры ракетно-космического комплекса. Из-за высокой реакционной способности НДМГ, помимо него, в объектах окружающей среды происходит накопление продуктов его трансформации, некоторые из которых по токсичности превосходят НДМГ [18]. По своему токсическому действию НДМГ относится к первому классу опасности, т.е. к чрезвычайно опасным веществам. Обладает общетоксическим и местным раздражающим действием на организм человека независимо от путей поступления. Наряду с высокой токсичностью, для НДМГ характерна высокая потенциальная опасность развития острых ингаляционных интоксикаций, что обусловлено его высокой летучестью. Коэффициент возможного ингаляционного отравления – КВИО (С20 насыщ./CL50) равен 469, что свидетельствует о чрезвычайно высокой (1 класс) опасности развития острых смертельных ингаляционных отравлений при нормальных условиях. По величине средней смертельной дозы (DL50Cut) при поступлении через кожу можно говорить о выраженных кожно-резорбтивных свойствах НДМГ и его принадлежности к веществам 1-го класса опасности (высокоопасные). Порог восприятия запаха гептила человеком составляет 0,05 мг/м³ [19]. НДМГ может встречаться в воздушной среде при его производстве применении. Загрязнение воздушной среды производственных помещений возможно при нарушении герметичности аппаратуры и оборудования, насосов, отсутствии автоматизации некоторых операций, при проведении ремонтно-профилактических работ, а так же при работах по утилизации ракетного топлива из отслуживших свой срок баллистических ракет. НДМГ легко сорбируется поверхностями строительных конструкций и вследствие десорбции может явиться причиной вторичного высокого загрязнения воздушной среды. На испытательных станциях жидкостных ракетных двигателей НДМГ (пары и аэрозоль) может обнаруживаться в воздухе производственных помещений, складов горючего, корпусах нейтрализации ракет и очистки сточных вод, при нарушении герметичности магистралей и оборудования, при операциях стыковки и расстыковки, во время пуско-наладочных и ремонтных работ. Причиной загрязнения окружающей среды являются выбросы НДМГ при пуске и остановке двигателей, сбросе дренажных газов и сточных вод без очистки, а также при сливно-наливных операциях с ракетных комплексов и на складах горю-

чего, при аварийных ситуациях и проливах [20]. Экологическая опасность поступления НДМГ в окружающую среду усугубляется тем, что он легко окисляется под действием кислорода воздуха или кислорода растворенного в воде, а также под действием других окислителей оксидов азота, хлора, озона с образованием новых токсичных соединений:

N-нитрозодиметиламин, тетраметилтетразен, диметиламин и др. По токсическому действию N-нитрозодиметиламин и диметиламин относятся к 1 – 2 классу опасности, Тетраметилтетразен – к 3 классу опасности [21]. При этом среди продуктов окисления наиболее токсичным и опасным в плане проявления отдаленных эффектов является НДМА, отнесенный к активным химическим канцерогенам.

Заключение. Потенциальная опасность НДМГ для окружающей среды определяется неограниченной растворимостью в воде, высокой летучестью, способностью к миграции, накоплению, стабильностью в почве, растениях. НДМГ относится к стабильным веществам в почве, при этом температура среды не оказывает значительного влияния на его стабильность. Хорошая растворимость НДМГ в воде способствует миграции его по профилю почвы. При проникновении в глубокие слои почвы создается своего рода «депо» НДМГ и продуктов его окисления, которое при отсутствии доступа воздуха может являться источником длительного загрязнения почвы и представлять опасность для подземных вод. Исследования влияния НДМГ на дикорастущие виды растений актуальны, поскольку растения накапливают это токсичное, первого класса опасности соединение для человека, растения служат «хранилищем» данного супертоксиканта и при отмирании растений происходит вторичное загрязнение окружающей среды. Наиболее эффективным решением проблемы загрязнения среды НДМГ служит :

- разработка систем управления ракето-носителей с полной выработкой бортового запаса топлива, что исключит остатки вредных компонентов ракетного топлива в местах падения их отработавших ступеней;
- совершенствование технологий очистки почвы от остатков ракетного топлива;
- разработка технологий фитоочистки среды с использованием растений аккумуляторов НДМГ и производных его окисления.

Список литературы

1 Космонавтика: Энциклопедия. – М., 1985, [Kosmonavtika: Entsiklopediya. – М., 1985]

2 Вредные химические вещества. Азотсодержащие органические соединения: Справ. изд./ Т.П. Арбузова, Л.А. Базарова, Э.Л. Балабанова и др.; Под ред. Б.А. Курляндского и др. – Л.: Химия, 1992. – С. 245, [Vrednye khimicheskie veshhestva. Azotsoderzhashhie organicheskie soedineniya: Sprav. izd./ T.P. Arbuzova, L.A. Bazarova, E.H.L. Balabanova i dr.; Pod red. B.A. Kurl'yandskogo i dr. – L.: Khimiya, 1992. – S. 245]

3 Справочник по токсикологии и гигиеническим нормативам (ПДК) потенциально опасных химических веществ / под ред. канд. мед. наук Кушневой В.С. и канд. мед.наук Горшковой Р.Б. – М.: ИздАт, 1999.- 272 с., [Spravochnik po toksikologii i gigienicheskim normativam (PDK) potentsial'no opasnykh khimicheskikh veshhestv / pod red. kand. med. nauk Kushnevoj V.S. i kand. med. nauk Gorshkovoj R.B. – M.: IzdAt, 1999.- 272 s]

4 Кабанов П.М. Хромато-масс-спектрометрическое исследование продуктов трансформации несимметричного иметилгидразина в водных растворах/ П.М. Кабанов, О.Б. Муратовская, О.Г. Татаурова, А.В. Ульянов, А.К. Буряк// Сорбционные и хроматографические процессы, 2006.-Т. 6.- Вып. 2.- С. 717-723., [Kabanov, P.M. KHromato-mass-spektrometricheskoe issledovanie produktov transformatsii nesimmetrichnogo imetilgidrazina v vodnykh rastvorakh/ P.M. Kabanov, O.B. Muratovskaya, O.G. Tataurova, A.V. Ul'yanov, A.K. Buryak// Sorbtionnye i khromatograficheskie protsessy, 2006.-Т. 6.- Вып. 2.- S. 717-723.]

5 Зрелов В.Н. Жидкие ракетные топлива/ В.Н. Зрелов, Е.П. Серегин – М.: Химия, 1975. - 320 с., [Zrelov, V.N. Zhidkie raketnye topliva/ V.N. Zrelov, E.P. Seregin – M.: Khimiya, 1975. - 320 s]

6 Большаков Г.Ф. Химия и технология компонентов жидкого ракетного топлива/, Л.: «Химия», 1983. – 320 с., [Bol'shakov G.F. Khimiya i tekhnologiya komponentov zhidkogo raketnogo topliva/, L.: «Khimiya», 1983. – 320 s.]

7 Ушакова В.Г. Особенности химических превращений НДМГ и его поведение в объектах окружающей среды/ В.Г. Ушакова, О.Н. Шпигун, О.И.Старыгин // Ползуновский вестник. – 2004. – № 4. – С. 177 – 184., [Ushakova, V.G. Osobennosti khimicheskikh prevrashhenij NDMG i ego povedenie v ob'ektakh okruzhayushhej sredy/ V.G. Ushakova, O.N. SHpigun, O.I.Starygin // Polzunovskij vestnik. – 2004. – № 4. – S. 177 – 184.]

8 Тулупов П.Е., Колесников С.В., Кирюхин В.П. Химические превращения несимметричного диметилгидразина в атмосфере воздуха и идентификация их продуктов // Загрязнение атмосферы и почвы. Труды IV всесоюзного совещания. – М.: Гидрометеиздат, 1991. – С. 87-101, [Tulupov, P.E. Khimicheskie prevrashheniya nesimmetrichnogo dimetilgidrazina v atmosfere vozdukha i identifikatsiya ikh produktov / P.E.Tulupov, S.V. Kolesnikov, V.P. Kiryukhin // Zagryaznenie atmosfery i pochvy.Trudy IV vsesoyuznogo soveshaniya. – M.: Gidrometeoizdat, 1991. – S. 87-101]

9 Тулупов П.Е., Колесников С.В. Кинетика превращения несимметричного диметилгидразина в гелево-кислородной газовой фазе //Загрязнение атмосферы и почвы. Труды IV всесоюзного совещания.– М.: Гидрометеиздат, 1991. – С. 102-108., [Tulupov, P.E. Kinetika prevrashheniya nesimmetrichnogo dimetilgidrazina v gelevo-kislородной газовой фазе //Zagryaznenie atmosfery i pochvy. Труды IV всесоюзного совещания.– M.: Gidrometeoizdat, 1991. – S. 102-108.,

dimetilgidrazina v gelevu-kislorodnoj gazovoj faze / P.E. Tulupov, S.V. Kolesnikov // Zagryaznenie atmosfery i pochvy. Trudy IV vsesoyuznogo soveshchaniya.– M.: Gidrometeoizdat, 1991. – S. 102-108]

10 *Хмелева М.В.* Экологические аспекты химической активности несимметричного диметилгидразина в инертной среде, в присутствии кислорода, воды, атмосферного воздуха и при воздействии электрического разряда. Специальность 03.02.08 – экология (химические науки). ДИССЕРТАЦИЯ на соискание ученой степени кандидата химических наук. Нижний Новгород – 2015., [Khmeleva M.V. Ehkologicheskie aspekty khimicheskoy aktivnosti nesimmetrichnogo dimetilgidrazina v inertnoj srede, v prisutstvii kisloroda, vody, atmosfernogo vozdukha i pri vozdeystvii ehlektricheskogo razryada. Spetsial'nost' 03.02.08 – ehkologiya (khimicheskije nauki). DISSERTATSIYA na soiskanie uchenoj stepeni kandidata khimicheskikh nauk. Nizhnij Novgorod – 2015.

11 *Ульяновский Н. В.* «Определение 1,1-диметилгидразина и продуктов его трансформации методами tandemной хроматомассспектрометрии» Специальность 02.00.02 – Аналитическая химия. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических. Институт экологических проблем Севера Уральского Отделения Российской Академии Наук Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В.Ломоносова. Архангельск 2015 г., [Ul'yanovskij N. V. «Opređenje 1,1-dimetilgidrazina i produktov ego transformatsii metodami tandemnoj khromatomassspektrometrii» Spetsial'nost' 02.00.02 – Analiticheskaya khimiya. Dissertatsiya na soiskanie uchenoj stepeni kandidata khimicheskikh. Institut ehkologicheskikh problem Severa Ural'skogo Otdeleniya Rossijskoj Akademii Nauk Severnyj (Arkticheskij) federal'nyj universitet imeni M.V.Lomonosova. Arkhangel'sk 2015 g.]

12 *Rodin I.A., Moskvina D.N., Smolenkov A.D., Shpigun O.A.* Transformations of Asymmetric Dimethylhydrazine in Soils // Russian journal of physical chemistry A. 2008. -Vol. 82.- N. 6.- P. 911-915.

13 *Смоленков А.Д.* Новые подходы к хроматографическому определению гидразинов и их производных в объектах окружающей среды: диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук. М., 2014.- 362 с., [Smolenkov A.D. Novye podkhody k khromatograficheskomu opredeleniyu gidrazinov i ikh proizvodnykh v ob'ektakh okruzhayushhej sredy: dissertatsiya na soiskanie uchenoj stepeni doktora khimicheskikh nauk. M., 2014.- 362 s.]

14 *Ларионов Н.С., Боголицын К.Г., Богданов М.В., Кузнецова И.А.* Характеристика сорбционных свойств верхового торфа по отношению к d- и p-металлам// Химия растительного сырья. 2008.- №4. -С. 147–152, Перминова И.В., Жилин Д.М. Гуминовые вещества в контексте зеленой химии// Зеленая химия в России: сб. статей. М., 2004.- С. 146– 162., [Larionov N.S., Bogolitsyn K.G., Bogdanov M.V., Kuznetsova I.A. Kharakteristika sorbtsionnykh svoystv verkhovogo torfa po otnosheniyu k d- i p-metallam// KHimiya rastitel'nogo syr'ya. 2008.- №4. -S. 147–152, Perminova I.V., Zhilin D.M. Guminovyye veshchestva v kontekste zelenoy khimii// Zelenaya khimiya v Rossii: sb. statej. M., 2004.- S. 146– 162.]

15 *Ермаков Е.И.* Влияние несимметричного диметилгидразина на состояние почвенно-растительной системы/ Е.И. Ермаков, Г.Г. Попова, З.М.Петрова и др. // Экологические аспекты воздействия компонентов жидких ракетных топлив на окружающую среду. Мат. научно-практич. конф. С-Пб. –1996. – С.15-19., [Ermakov, E.I. Vliyanie nesimmetrichnogo dimetilgidrazina na sostoyanie pochvenno-rastitel'noj sistemy/ E.I. Ermakov, G.G. Popova, Z.M.Petrova i dr. // ENkologicheskie aspekty vozdeystviya komponentov zhidkikh raketnykh topliv na okruzhayushhuyu sredu. Mat. nauchno-praktich. konf. S-Pb. –1996. – S.15-19.]

16 *Иофе Б.В., Кузнецова А.А., Потехин М.А.* Химия органических производных гидразина/ Л.: Химия, 1978. – С. 57., [Iofe, B.V. KHimiya organicheskikh proizvodnykh gidrazina/ B.V. Iofe, M.A. Kuznetsova, A.A. Potekhin– L.: KHimiya, 1978. – S. 57.]

17 *Касимов Н.С., Гребенюк В.К., Королева Т.В., Проскуряков Ю.В.* Поведение компонентов ракетного топлива в почвах, водах и растениях. Почвоведение, 1994.- № 9.- с. 110-120., [Kasimov N.S., Grebenyuk V.K., Koroleva T.V., Proskuryakov YU.V. Povedenie komponentov raketnogo topliva v pochvakh, vodakh i rasteniyakh. Pochvovedenie, 1994.- № 9.- s. 110-120.]

18 Гидразин. Гигиенические критерии состояния окружающей среды: Совместное издание Программы ООН: —Женева. Всемирной организации здравоохранения, 1991. —С. 15., [Gidrazin. Gigienicheskie kriterii sostoyaniya okruzhayushhej sredy: Sovmestnoe izdanie Programmy OON: —Zheneva. Vsemirnoj organizatsii zdravookhraneniya, 1991. —S. 15.]

19 Вредные химические вещества. Азотсодержащие органические соединения: Справ. изд./ Т.П. Арбузова, Л.А. Базарова, Э.Л. Балабанова и др.; Под ред. Б.А. Курляндского и др. – Л.: Химия, 1992. – С. 245., [Vrednye khimicheskie veshhestva. Azotsoderzhashhie organicheskie soedineniya: Sprav. izd./ T.P. Arbuzova, L.A. Bazarova, EH.L. Balabanova i dr.; Pod red. B.A. Kurlyandskogo i dr. – L.: KHimiya, 1992. – S. 245.]

20 Жидкие ракетные топлива. Справочник – М.: Институт биофизики, 1991.- С. 263., [Zhidkie raketnye topliva. Spravochnik – M.: Institut biofiziki, 1991.– С. 263.]

21 Вредные химические вещества. Азотсодержащие органические соединения: Справ. изд./ Т.П. Арбузова, Л.А. Базарова, Э.Л. Балабанова и др.; Под ред. Б.А. Курляндского и др. – Л.: Химия, 1992. – С. 245., [Vrednye khimicheskie veshhestva. Azotsoderzhashhie organicheskie soedineniya: Sprav. izd./ T.P. Arbuzova, L.A. Bazarova, EH.L. Balabanova i dr.; Pod red. B.A. Kurlyandskogo i dr. – L.: KHimiya, 1992. – S. 245.]

Утеулин К.Р., доктор биологических наук,
e-mail: ipbbkz@gmail.com. gen_uteulink@mail.ru