

ДЕГРАДАЦИЯ, ВОССТАНОВЛЕНИЕ
И ОХРАНА ПОЧВ

УДК 614.76631.423.4

ГЕПТИЛ И ПРОДУКТЫ ЕГО ТРАНСФОРМАЦИИ В ПОЧВАХ:
ИСТОЧНИКИ ПОСТУПЛЕНИЯ, ДИАГНОСТИКА, ПОВЕДЕНИЕ,
ТОКСИЧНОСТЬ И РЕМЕДИАЦИЯ ЗАГРЯЗНЕННЫХ
ТЕРРИТОРИЙ (ОБЗОР)¹

© 2023 г. Т. В. Королева^а, И. Н. Семенов^{а, *}, С. А. Леднев^а, О. С. Солдатов^б

^аМГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

^бАО «ЦЭНКИ»-КЦ «Южный», ул. Школьная, 1, Байконур, 468320 Казахстан

*e-mail: semenkov@geogr.msu.ru

Поступила в редакцию 01.08.2022 г.

После доработки 27.09.2022 г.

Принята к публикации 07.10.2022 г.

В контексте почв обсуждаются вопросы экологической безопасности использования синтетического высокотоксичного органического вещества — гептила, или несимметричного диметилгидразина (НДМГ), проведен сравнительный анализ российских методик измерений его массовой доли, охарактеризовано поведение и взаимодействие с компонентами экосистем и обобщен существующий опыт детоксикации возникшего загрязнения. Несмотря на длительное использование НДМГ, аналитические методы его определения в почве далеки от совершенства, имеют ряд существенных недостатков и требуют дальнейшего развития. Возможность обратного синтеза НДМГ из продуктов трансформации при использовании щелочного или кислотного гидролиза при пробоподготовке требует учета всего разнообразия форм его существования в почвах для надежной оценки скорости трансформации и степени опасности для экосистем и человека. Загрязнение окружающей среды гептилом при штатной эксплуатации ракет-носителей в настоящее время незначительно. Однако большие количества гептила могут поступать в экосистемы в результате аварий при пусках ракет-носителей. В кислых торфяных почвах (Histosols) на штатных местах падения первых ступеней ракет-носителей в Архангельской области загрязнение гептилом сохраняется как минимум в течение 10 лет, а в щелочных почвах (Arenosols, Gypsisols, Solonetz) районов падения отработавших ступеней в Улытауской области Казахстана за счет быстрого испарения и трансформации — не более одного года. Существующие в России технологии очистки загрязненных почв гептилом можно разделить на термические, сорбционные, биологические и др., часть которых основана на окислении гептила с образованием огромного количества дериватов, свойства и токсичность которых мало изучены.

Ключевые слова: загрязнение почв, органические поллютанты, ракетное топливо, нормативы качества, риск здоровья человека

DOI: 10.31857/S0032180X22600998, EDN: VJFRPB

ВВЕДЕНИЕ

Гептил (1,1-диметилгидразин, несимметричный диметилгидразин, НДМГ), относимый к классу предельных гидразинов, — компонент высококипящего ракетного топлива, авторское свидетельство на который получено Государственным институтом прикладной химии в 1949 г. [18]. Являясь веществом первого класса опасности [91], НДМГ с высокой вероятностью обладает свойствами канцерогенности (95.6%), мутагенности (76.2%), тератогенности (68.9%) и эмбриотоксичности (67.2%) [113]. Кроме ракетно-космической

деятельности НДМГ применяют при производстве регуляторов роста растений и фотографических химикатов, в химическом синтезе и в качестве поглотителя кислых газов и стабилизирующей присадки для топлива [67, 92, 136].

За счет высокой реакционной способности из НДМГ в почве формируется широкий спектр дериватов, идентификации которых уделяется все возрастающее внимание [1, 4, 12, 38, 61, 62, 68–71, 79, 80, 84, 85, 98, 113, 117, 119], что обусловлено их возможной токсичностью и опасностью для окружающей среды и здоровья человека, а также влиянием на природный цикл N.

Экологическая опасность ракетно-космической деятельности, в частности использование

¹ К статье имеются дополнительные материалы, доступные для авторизованных пользователей по <https://doi.org/10.31857/S0032180X22600998>.

НДМГ, долгие годы остается дискуссионным вопросом. В последнее время появилось много обзорных работ в международных изданиях [96, 103, 111, 121] по экологическим последствиям российской ракетно-космической деятельности, в которых отсутствуют результаты полевых исследований российских и казахстанских ученых, противоречащие теории формирования “зон экологического бедствия” [107], якобы формирующихся в результате деятельности российских космодромов. Особую обеспокоенность населения, проживающего вблизи районов падения ступеней, вызывают аварии ракет-носителей (РН), когда в окружающую среду поступают десятки тонн НДМГ и для ускорения естественного самоочищения экосистем [7, 19, 88, 90, 123, 129] требуется детоксикация почвы.

Цель работы – анализ современных представлений о НДМГ и продуктах его трансформации, источниках поступления в окружающую среду, аналитических методах диагностики этих органических веществ и их опасности для экосистем и человека с особым вниманием к почве, как наименее изученной в этом контексте среде (относительной вод и воздуха) и являющейся депонирующей средой для поллютантов. Так как в Российской Федерации и Республике Казахстан наиболее активно сталкиваются с НДМГ и продуктами его трансформации вследствие частого использования сухопутных районов падения ступеней РН и нескольких аварий с серьезными экологическими последствиями [123], то в настоящем обзоре сделали упор на российские методики количественного химического анализа и детоксикации почв.

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГЕПТИЛА И ПРОДУКТОВ ЕГО ТРАНСФОРМАЦИИ

Получают гептил нитрозированием диметиламина с последующим восстановлением нитроздиметиламина (диметилнитрозамина, **НДМА**) водородом [38]. НДМГ характеризуется следующими химическими свойствами [10, 28, 29, 31, 57, 60–62, 80, 82, 117–119, 125, 126, 156]:

- хорошо растворяется в воде, образуя слабое основание, и высоко гигроскопичен;
- активно восстанавливает органические соединения, содержащие карбоксильную группу с образованием гидразонов, способных конденсироваться с карбонильными соединениями;
- активно окисляется O_2 воздуха и другими окислителями с образованием промежуточных продуктов трансформации за счет разрыва связи N–N;
- сравнительно термостабилен при нагревании без контакта с воздухом;
- в воздушной среде, содержащей CO_2 , образует водорастворимые соли алкилгидразинкарбонной кислоты.

Данные о мутагенности НДМГ противоречивы, что объясняется его нестабильностью и образованием дериватов под действием света и кислорода окружающего воздуха [74]. Например, при оценке токсичности НДМГ зачастую не контролируют содержание НДМА. То есть показываемое мутагенное действие НДМГ в отдельных случаях может быть вызвано [78] примесью НДМА – известного супермутагена [94].

Преобразование НДМГ и продуктов его окисления представляет собой серию параллельных и конкурирующих реакций, протекание которых определяют концентрация O_2 , температура, продолжительность окисления и наличие каталитически активных металлов и их солей [10]. Кроме того, реакция ускоряется на свету [29]. В газовой фазе НДМГ трансформируется с образованием многочисленных низкомолекулярных продуктов (H_2O , N_2 , формальдегид, оксиды углерода, CH_4 , NH_3) [29], среднемолекулярных (ди- и триметиламин, НДМА, диметилформамид (**ДМФА**), производные триазола, метильные производные гуанидина) и относительно высокомолекулярных типа “черного осмола” [9]. По данным [152] главными продуктами окисления НДМГ считаются диметилгидразон формальдегида (**ДМГФ**, метилдиметилгидразин), H_2O , N_2 , а также образующиеся в небольших количествах НДМА, диметиламин, диазометан. В экспериментальных работах по обоснованию предельно допустимой концентрации НДМГ в почве установлено, что NH_3 является его основным (95%) конечным продуктом трансформации. На долю НДМА, тетраметилтетразена (**ТМТ**) и диметиламина приходится 0.5, 1.25 и 1.8% соответственно [87]. Развитая поверхность молекулы НДМГ ускоряет окисление, которое теоретически может проходить до безопасных соединений при условии контакта с атомарным кислородом [140].

Безусловно, воздействие высокорекреационного НДМГ на окружающую среду и здоровье человека необходимо оценивать с учетом всего спектра продуктов его трансформации. Но все эти вещества сначала должны быть надежно идентифицированы, а степень их токсичности впоследствии необходимо подтвердить экспериментально. По совпадению полученных спектров с обнаруженными в библиотеке National Institute of Standards and Technology методом газовой хромато-масс-спектрометрии (**ХМС**) предположительно идентифицировано 27 соединений, образующихся при трансформации НДМГ в почвах [119]. Но синтезирован и достоверно идентифицирован по времени удерживания и масс-спектру стандарта только диметилгидразид муравьиной кислоты (**ДМГМК**), что снижает достоверность корректной диагностики большинства новых веществ. Этим методом в работе [117] на местах загрязнения НДМГ иден-

тифицировано 54 вещества. Из предполагаемых на настоящий момент более 300 его дериватов [126] лишь 13 считаются надежно идентифицированными [61, 62, 71, 142]. Идентификация продуктов трансформации НДМГ методом газовой ХМС, имеющей ограничения по летучести и термостабильности веществ, по библиотекам масс-спектров без дополнительных подтверждающих экспериментов с применением стандартов считается недостоверной [71]. Тем не менее, среди детектируемых веществ абсолютное большинство относится к гетероциклическим с двумя атомами N (табл. S1).

Особенно стоит отметить, что среди диагностированных продуктов трансформации НДМГ отсутствуют специфические вещества, то есть образующиеся исключительно из него. Так, НДМА обнаруживают в лекарствах, загрязненных в ходе производства [139, 154], или дезинфекции питьевых вод [110, 132, 146, 153], а также в продуктах питания [116, 138] и косметических средствах [130]. При наличии прекурсоров НДМА способен образовываться в сточных водах [155]. Его также обнаруживают в крови людей, не связанных с ракетно-космической деятельностью [134]. Синтез 1-метил-1Н-1,2,4-триазола возможен при взаимодействии формальдегида N-метил-N-тозилгидразона с аммиаком [50]. Диметиламин способен синтезировать бактерии рода *Micrococcus* [148]. Диметиламин и диаэтиламин образуются в почвах при деградации пестицидов [147]. Диметиламин обнаруживали также в продуктах питания, произведенных вне зоны воздействия ракетно-космической техники [95].

В Российской Федерации (РФ), Республике Казахстан и США нормируется содержание НДМГ и отдельных продуктов его трансформации в почве (табл. 1), воздухе и воде (табл. S2).

РАКЕТНО-КОСМИЧЕСКАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ КАК ОСНОВНОЙ ИСТОЧНИК ПОСТУПЛЕНИЯ ГЕПТИЛА В ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ

НДМГ используют в качестве реактивного топлива в паре с тетраоксидом азота (N_2O_4) в двигателях Международной космической станции, РН, космических кораблей, разгонных блоков и спутников в России, США, Европейском Союзе, Китае и Индии. В настоящее время в России на космодромах Байконур и Плесецк из “гептильных” РН эксплуатируют “Протон-М” и “Рокот” соответственно. Помимо РН, в России НДМГ используют в пилотируемых кораблях “Союз”, грузовых кораблях “Прогресс”, разгонных блоках “Бриз”, “Фрегат” и “Волга”, спутниках и баллистических ракетах [38].

При производстве и применении НДМГ может попадать в воздух при нарушении герметичности аппаратуры и оборудования, насосов, проведении пуско-наладочных и ремонтно-профилактических работ, операциях стыковки и расстыковки и утилизации ракетного топлива из отслуживших срок баллистических ракет. НДМГ легко сорбируется поверхностями строительных конструкций и впоследствии может вторично загрязнять воздух [23].

Причиной загрязнения окружающей среды НДМГ являются выбросы 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 горючего, при аварийных ситуациях и разливах [23]. Из-за многоступенчатости “гептильных” РН отработавшие ступени отделяются от РН и падают в специально отведенные для этого районы, которые для космодромов, эксплуатируемых Россией, расположены в Центральном и Северном Казахстане, Западной Сибири, Алтае-Саянском регионе, Архангельской области. Сухопутные районы падения отработавших ступеней РН помимо России и Казахстана есть в Китае. Районы падения отработавших ступеней РН большинства космодромов мира находятся в Мировом океане [123]. В штатном режиме эксплуатации РН некоторое количество НДМГ (гарантийный запас) остается в двигательных установках и баках горючего отработавших ступеней, может поступать в окружающую среду и загрязнять экосистемы на расстоянии до нескольких метров от упавших на землю крупных фрагментов ступени РН [40, 41, 43, 66, 122, 141]. В результате аварий ракетно-космической техники наблюдается более масштабное загрязнение экосистем НДМГ, которое минимизируют в ходе специальных мероприятий [123].

Гептил и продукты его трансформации в почвах районов падения первой ступени РН. В районах падения ступеней РН, запускаемых с космодрома Байконур, после каждого пуска контролируется состояние компонентов экосистем с отбором проб почв и при наличии в зоне предполагаемого воздействия – снега, поверхностных вод и вегетирующих растений, поэтому в контексте уровней содержания НДМГ и его дериватов эти территории Центрального Казахстана и Алтае-Саянского региона являются наиболее изученными в мире. Им посвящено абсолютное большинство научных публикаций по воздействию ракетно-космической деятельности на окружающую среду. Причем если в районах падения первой ступени в Центральном Казахстане НДМГ и продукты его трансформации обнаруживаются в непосредственной близости от мест падения крупных фрагментов РН “Протон”, то в районах падения второй ступени эти вещества ни разу не обнаружены за весь период многолетних наблюдений.

Таблица 1. Предельно допустимые концентрации НДМГ и продуктов его трансформации в почвах, мг/кг

Вещество	Россия (СанПиН 1.2.3685-21)	Казахстан (Приказ Министра национальной экономики Республики Казахстан № 168 от 28.02.2015 г.)	На основе оценок по влиянию на биологические свойства почв и фитотоксичность [37]	США [108]		
				СЗ	ИЗ	SSL
НДМГ	0.1	0.1	0.1	0.01	0.02	0.000000093
НДМА	–	0.05	0.01	0.002	0.034	0.000000027
Диметиламин	–	0.2	0.2	–	–	–
Тетраметилтетразен	–	0.1	0.1	–	–	–
Формальдегид	7.0	7.0	–	11.0	50.0	0.000078
Гидразин	–	0.05	0.05	0.03	0.14	0.00000022
ДМФА	–	1.0	1.0	260	1500	0.0012
Триметиламин	–	1.0	–	–	–	–
МТ	–	10.0	10	–	–	–

Примечание. Прочерк – норматив отсутствует. СЗ – почвы селитебной зоны. ИЗ – почвы индустриальной зоны. SSL – почвенное отборочное значение, основанное на оценке риска, для TR = 10⁻⁶ и THQ, равного 0.1 и 1.0.

Почвы гумидных ландшафтов. На разновозрастных местах падения первой ступени РН, стартующих с космодрома “Плесецк”, в Архангельской области, почвы, воды поверхностные и растения загрязнены НДМГ и продуктами его трансформации [35, 79, 81, 150, 151]. Через 11 лет после пуска в поверхностных горизонтах почвы центра места падения ступени обнаружено 240 мг/кг НДМГ. Более низкие концентрации выявляли до глубины 150 см [151]. Помимо НДМГ в пробах диагностировали 8 продуктов его трансформации (метилгидразин, гидразин, ДМГФ, ацетальдегид, НДМА, формальдегид, МТ, ДМГМК), не обнаружив ТМТ и фуральдегид ДМГФ. Если максимальные концентрации НДМГ выявлены на расстоянии до 2 м от воронки в центре места падения и постепенно снижаются до 10 м от воронки, то продукты его трансформации в значимых количествах выявлены на удалении 2–10 м от него [150, 151]. Далее 10 м концентрация НДМГ в почве существенно уменьшается вплоть до значений ниже предела обнаружения. В контрольных точках на удалении 100 м от воронки НДМГ и продукты его трансформации не обнаружены. В воде из воронки на месте падения ступени содержание НДМГ ниже предела обнаружения, а из восьми контролируемых продуктов его трансформации в значимых количествах обнаружены НДМА, ДМФА, ДМГМК и 1-метил-1,2,4-триазол (МТ).

Почвы семиаридных ландшафтов. В Центральном Казахстане сразу после падения ступени РН почвы загрязнены в центре места падения и зоне разброса крупных фрагментов, образовавшихся в результате взрыва при ударе о землю [14, 15, 30, 34, 39–42, 52, 117, 137]. Осенью 1991 г. в одном из районов падения Центрального Казахстана ото-

брано 777 поверхностных (0–15 см) проб почв, среди которых НДМГ обнаружен только в 5.4% в концентрациях 0.05–0.6 мг/кг, приуроченных исключительно к разновозрастным местам падения ступени [42]. Максимальные концентрации НДМГ в месте его разлива из баков горючего первой ступени РН “Протон-К”, эксплуатируемой до 2012 г., достигали 218 мг/кг, резко снижаясь за его пределами до 1.0 мг/кг [42]. На разновозрастных местах падения загрязнение почвы было приурочено к центру места падения и как и в случае с местами падения в Архангельской области не распространялось далее 10 м от него [52, 117]. Глубина загрязнения почвы в центре места падения ступени РН достигала 150 см [52, 117]. Помимо НДМГ в почве обнаруживали широкий спектр продуктов его трансформации. Однако наличие этой информации не помешало сформулировать бездоказательное утверждение о формировании зоны экологического бедствия площадью 7.7 млн км² в результате ракетно-космической деятельности на космодроме Байконур [107], которая впоследствии стала цитироваться во многих работах, например, в [100, 121].

После введения в эксплуатацию в 2001 г. РН “Протон-М” с дренажом остатков топлива из баков сразу после отделения первой ступени от РН [39] НДМГ в почве на местах падения первой ступени обнаруживается редко, как правило, ранней весной или поздней осенью, когда он медленно трансформируется, попадая в почву из ракетных двигателей [122]. При этом топливо, которое дренируется из баков во время падения ступени, не долетает до поверхности земли. В литературе имеются данные о моделировании загрязнений компонентами ракетного топлива в результате падения ступеней РН [3, 5, 6, 51, 86]. Большин-

ство авторов считают, что после разрушения ступени РН на большой высоте попадание капель НДМГ на поверхность Земли крайне маловероятно, но теоретически возможно зимой [2].

В абсолютном большинстве проанализированных проб с мест падения первой ступени РН “Протон-М” в Центральном Казахстане НДМГ выявляют именно в снеге [43, 66, 141]. Максимальные значения (2200 мг/дм^3) характерны для снега с мест проливов топлива. Диаметр пятен проливов НДМГ составляет 10–200 см. Так как у первой ступени РН “Протон-М” по 6 топливных бака и двигателя, то на одном месте падения ступени обнаруживается несколько пятен загрязнения [1, 122]. В 11% образцов почвы и 46–56% проб снега присутствует НДМА [122, 141]. При повторном опробовании участков мест падения первой ступени, где почва была загрязнена НДМГ, следующим летом НДМГ не обнаруживался в концентрации более 0.05 мг/кг [122], соответствующей нижнему пределу чувствительности использованного метода. Через 2–3 года после загрязнения почвы на местах падения РН “Протон-М” обнаружено 28 продуктов трансформации НДМГ [117].

Таким образом, загрязнение НДМГ и продуктами его трансформации экосистем районов падения первой ступени РН носит локальный и мозаичный характер и приурочено к местам удара ступени о землю. При штатном режиме эксплуатации РН площадное загрязнение НДМГ и продуктами его трансформации в районах падения первой ступени и на сопредельных территориях при проведении полевых обследований в литературе ни разу не отмечали.

Экологическая обстановка по содержанию гептила и его дериватов в районах падения второй ступени РН. В районах падения второй ступени РН, находящихся в гумидных ландшафтах, с 2000 г., когда начался мониторинг состояния экосистем, загрязнение НДМГ и НДМА почвы, снега и поверхностных вод ни разу не установлено [44, 45, 59, 66, 122, 141]. Это объясняется тем, что вторая ступень отделяется на высоте более 100 км и разрушается на высоте около 30–50 км. Большая часть образовавшихся фрагментов сгорает, а оставшиеся падают, существенно разлетаясь по району падения. Остатки топлива сгорают при термическом разогреве или рассеиваются в атмосфере, не достигая поверхности земли [45, 122]. По многим параметрам, в том числе уровням концентрации N-содержащих веществ, районы падения второй ступени, расположенные в Западной Сибири и горах Алтая, можно считать фоновыми территориями [44, 45, 66].

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ДИАГНОСТИКА НДМГ И ПРОДУКТОВ ЕГО ТРАНСФОРМАЦИИ

Изучение поведения НДМГ и продуктов его трансформации в окружающей среде напрямую связано с использованием аналитических методов, включающих отбор и транспортировку компонентов экосистем, пробоподготовку для выделения, очистку и предварительное концентрирование целевых соединений из различных матриц для дальнейшего количественного определения.

Пробоподготовка. Так как НДМГ является высоко реакционным соединением, то принципиально важно отобранные пробы почв максимально быстро доставить в лабораторию, чтобы минимизировать его разложение и формирование дериватов, соблюдая температурный режим в пределах $+2...+5^\circ\text{C}$. Причем определение интересных показателей должно быть выполнено не позднее, чем через 3 сут после пробоотбора [90].

Почва представляет собой многофазную матрицу со сложными сорбционными характеристиками, поэтому извлечение из нее целевых компонентов является важной и зачастую определяющей в процедуре достоверного и воспроизводимого анализа поллютантов. Традиционные методы подготовки проб для определения НДМГ и продуктов его трансформации детально описаны в обзоре [113] и включают простые в эксплуатации, но низкоселективные [113] экстракции растворителем [61, 125] или методом в аппарате Сокслета [69, 83, 118, 156], паровую дистилляцию [82, 124]. Ультразвуковая и микроволновая экстракции считаются более продвинутыми вариантами пробоподготовки [60, 113, 114]. Высокую эффективность показала микроволновая экстракция НДМА из почвы [114]. Еще одним современным и быстрым методом извлечения НДМГ и продуктов его трансформации из почвы является жидкостная экстракция под давлением, или ускоренная экстракция растворителем [93, 127]. Экстракция горячей водой под давлением используется для извлечения N-содержащих соединений, включая НДМА [133].

Методы диагностики. К настоящему времени достигнут существенный прогресс в методах определения НДМГ (табл. 2, S3), которые можно разделить на прямые (аналитический сигнал продуцирует сам НДМГ) и с предварительной дериватизацией (превращение НДМГ в другие соединения).

В этом разделе не будем подробно останавливаться на детальной характеристике методов, так как она имеется в многочисленных обзорах, например [113], а кратко охарактеризуем их преимущества и недостатки в контексте почвенной матрицы.

Спектрофотометрические методы. Поскольку НДМГ практически не поглощает излучение, то

Таблица 2. Преимущества и недостатки методов измерений массовых концентраций НДМГ в почве

Метод	Преимущество	Недостаток
Фотоколориметрия	Аттестована (МУК 4.1.056-16)	Низкая селективность, дериватизация
Газовая хроматография	Низкий предел обнаружения	Трудоемкая пробоподготовка, дериватизация
Жидкостная хроматография (ионная с амперометрическим детектированием)	Аттестована (МВИ №109-08), без дериватизации	Низкий ресурс колонок

прямое его детектирование невозможно, и требуется использовать химические реакции, в результате которых образуются окрашенные продукты [74, 79]. Наиболее широко применяют подходы, основанные на получении гидразонов, скорость образования которых зависит от температуры, pH среды и продолжительности взаимодействия. В России для определения НДМГ в качестве стандартизованной используется методика спектрофотометрического определения после дериватизации 4-нитробензальдегидом [90].

Существенным недостатком спектрофотометрических методов является низкая селективность, так как многие азотистые соединения, в том числе амины, мочевины, гидроксилламин, образуют с карбонильными соединениями производные с близкими максимумами поглощения в УФ-спектре. В результате спектрофотометрические методы дают неудовлетворительные результаты при анализе реальных объектов, например, завышение при определении НДМГ в почвах [74], особенно высокогумусных. Помимо спектрофотометрии, используется и флуориметрическое определение НДМГ в водных объектах с предварительной экстракцией получаемых гидразонов [75, 76].

Несмотря на имеющуюся возможность определения гидразинов, при использовании фотометрии высока вероятность завышения результатов при анализе сложных объектов [64] вследствие неспецифичности реакции альдегидов с гидразинами. Кроме того, данные методы не позволяют одновременно определять широкий круг соединений [83] и низкоселективны из-за сложной матрицы и сопутствующих продуктов трансформации НДМГ.

Использование неподходящего метода идентификации НДМГ приводило к получению абсолютно ошибочных выводов [48]. Например, фоновый почвенно-геохимический мониторинг в населенных пунктах Республики Алтай в конце 1990-х гг. с использованием спектрофотометрии показал наличие НДМГ в большинстве проб. В результате анализа полученных результатов было предположено, что пробы, отобранные в сельских населенных пунктах, содержали природные

амины и продукты жизнедеятельности домашних животных, идентифицируемые как НДМГ. Повторное обследование через год в тех же точках с выполнением более селективного хроматографического метода показало полное отсутствие НДМГ в окружающей среде Республики Алтай.

Газовая хроматография. Основные недостатки прямой газохроматографической идентификации НДМГ обусловлены его высокой реакционной способностью и склонностью к взаимодействиям с поверхностью капиллярной колонки, что искажает форму хроматографических пиков [144]. Напротив, продукты трансформации НДМГ, не содержащие свободных аминогрупп (гидразоны, триазолы, ДМФА, НДМА и др.), эффективнее разделяются методом газовой хроматографии [115, 120]. Кроме того, газохроматографические методики требуют трудоемкой и длительной пробоподготовки по замене матрицы пробы с водной на органическую и очистки экстракта.

Для детектирования НДМГ и продуктов его трансформации применяли термоэнергетический, пламенно-ионизационный, электроннозахватный, азотно-фосфорный, масс-спектрометрический детекторы и детектор теплопроводности [63]. Наиболее эффективной для детектирования гидразинов признают масс-спектрометрию [79]. Газовая ХМС применяется не только для определения НДМГ, но и продуктов его трансформации [11], в том числе в модельных сорбентах [13, 17].

Повышение чувствительности и селективности анализа таких сложных матриц, как экстракты почв с высоким содержанием органического вещества, возможно за счет применения tandemной масс-спектрометрии и масс-спектрометрии высокого разрешения [79, 157].

Жидкостная хроматография. Широко распространенным методом определения гидразинов и некоторых продуктов их окислительной трансформации является жидкостная хроматография. Несмотря на высокую чувствительность, достигаемую с применением реакционной хроматографии, данный подход имеет ряд трудностей, в первую очередь связанных с появлением дополнительных операций пробоподготовки, усложня-

ющих и увеличивающих продолжительность анализа, а также повышающих вероятность потери целевых компонентов.

Ионную хроматографию для разделения гидразинов применяют с 80-х гг. XX в. [109]. Позднее появилась методика, используемая вооруженными силами США для определения гидразина, метилгидразина и НДМГ в объектах окружающей среды [128]. Наибольших успехов в данной области удалось добиться специалистам Аналитического центра Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова [27, 58, 72, 142].

Высокой чувствительностью определения НДМГ обладает ион-парная хроматография, применение которой, несмотря на достигнутые результаты разделения и низкие пределы обнаружения, имеет ряд недостатков, связанных в первую очередь с длительным уравниванием хроматографической системы, сложностью удаления ион-парного реагента с сорбента и отсутствием возможности градиентного элюирования [101, 105]. Учитывая перечисленные недостатки ион-парного режима, доминирующее положение при определении НДМГ и продуктов его трансформации сегодня занимает ионная хроматография [79]. Для ион-хроматографического определения НДМГ и продуктов его трансформации прямыми методами возможны кондуктометрическое, амперометрическое и масс-спектрометрическое детектирование. Кондуктометрический детектор предполагает использование косвенного режима регистрации сигнала, что существенно снижает чувствительность определения. Амперометрическое детектирование чувствительнее кондуктометрического за счет возможности прямого ввода пробы без предварительного концентрирования и перевода гидразинов в другие соединения [48].

Особое внимание в настоящее время уделяется применению высокочувствительного и высокоселективного масс-спектрометрического детектирования. Разработан ряд подходов к ХМС определению НДМГ и продуктов его трансформации [11, 60, 144]. Оригинальным является сочетание жидкостной хроматографии с МАЛДИ (лазерная десорбционная ионизация в присутствии матрицы)-масс-спектрометрией для определения НДМГ в воде в виде производных с изотиоцианатами [55].

ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ И ПОВЕДЕНИЕ ГЕПТИЛА В ПОЧВАХ

Поступление в почву НДМГ может подщелачивать среду, формировать более восстановительную обстановку, увеличить содержание С, N и продуктов его трансформации. Механизмы взаимодействия НДМГ с грунтами, его миграцию и стабильность в почвах экспериментально изучают с 1970-х гг.

Формы нахождения. В почвах НДМГ находится в различных формах. В основе их выделения существуют два подхода, основанных на связи с определенными почвенными компонентами и возможностью отдельных дериватов НДМГ превращаться в исходное соединение (табл. S4) за счет наличия гидразинового фрагмента N–N в структуре молекулы.

Можно выделить следующие формы НДМГ [61, 71, 90]: водорастворимая связанная (водорастворимые соединения, имеющие в своем составе фрагмент молекулы НДМГ и способные при щелочном гидролизе выделять молекулярную форму НДМГ), обменная (НДМГ в ионообменной форме и переходящий в солевую вытяжку в молекулярной или ионной форме), обменносвязанная (НДМГ в составе твердой фазы почв в ионообменной форме и переходящий в солевую вытяжку в составе химических соединений, имеющих в составе фрагмент молекулы НДМГ и способных при щелочном гидролизе выделять молекулярную форму НДМГ) и трудногидролизуемая (НДМГ, прочно закрепленный в составе химических соединений в твердой фазе почв).

Также в почвах можно выделить свободный НДМГ, который еще не подвергся трансформации и не вступил во взаимодействие с почвенными компонентами. В составе водорастворимой связанной формы соединений, способных обратно превращаться в НДМГ, выделяют ДМГМК, 1,5,5-триметилформазан, ДМГФ и предположительно диметилгидразокарбовую кислоту [61]. К хемосорбционно связанной с почвенным поглощающим комплексом форме НДМГ можно отнести гидразоны, гидразиды, формазаны и иные группы веществ, порождающие при гидролизе исходное вещество [61, 71]. При таком подходе трудногидролизуемый НДМГ может быть рассмотрен в составе хемосорбционно связанной формы как наиболее прочно удерживаемый почвенными компонентами.

Возможность обратного синтеза НДМГ при щелочном и кислотном гидролизе [71] выводит проблему надежного определения НДМГ в почвах на новый уровень, так как игнорирование этого явления завышает содержание гептила и занижает содержание его отдельных дериватов.

Взаимодействие с почвой. Характер поглощения НДМГ по горизонтам почв, прежде всего, зависит от концентрации исходного раствора. Так, при нагрузке 1 мг/кг дифференциация поглощенного НДМГ по почвенному профилю отсутствовала, по-видимому, за счет быстрого окисления малых количеств гептила, например, Fe³⁺ или их связывания в недоступные формы соединений. При увеличении концентрации поглощение НДМГ почвами повышалось с усилением зависимости количества поглощенного гептила от свойств почв [47].

Будучи восстановителем, НДМГ активнее поглощается в окислительных условиях, чем восстановительных. При обработке почвы H_2O_2 образующиеся окисленные соединения при малых концентрациях НДМГ поглощали его необменно из раствора за счет окисления [48].

НДМГ сорбируется органической и минеральной частями почвы с различной кинетикой сорбции [46]. Минеральная часть почвы слабо удерживает НДМГ за счет физической сорбции [71]. Отдельно стоит отметить, что НДМГ, физически сорбированный неорганической частью почвы, может легко взаимодействовать с органическими соединениями, образуя гидраты и другие соединения [69, 80, 119]. За счет взаимодействия с карбоксильной группой органических кислот и угольной кислотой НДМГ закрепляется главным образом в органогенных горизонтах почв [48].

Поглощение НДМГ почвой значимо зависит от содержания органического вещества, с которым он прочно связывается: чем больше содержание органического вещества, тем лучше поглощение [22]. Однако данное влияние наиболее ярко проявляется в кислых почвах [46]. Поступившие в почву электронейтральные молекулы НДМГ при контакте с кислым веществом почвы переходят в катионную форму, что увеличивает его поглощение отрицательно заряженными почвенными коллоидами. Причем чем ниже величина рН, тем больше НДМГ поглощается. Максимальное поглощение НДМГ установлено в наиболее кислых органических горизонтах с рН 4.4–4.6 и, по-видимому, обусловлено физико-химической сорбцией. В кислой среде катионная форма НДМГ способна вытеснить катионы из поглощающего комплекса и закрепиться в нем. Следовательно, можно предположить, что поглощение НДМГ почвой напрямую зависит от катионообменной способности почвы. В нейтральной и щелочной среде его поглощение существенно меньше из-за неблагоприятных условий для формирования катионной формы, поэтому, оставаясь электронейтральным, НДМГ мигрирует в водном растворе.

При этом возможна только его физическая сорбция органическими и минеральными компонентами, поэтому в почвах легкого гранулометрического состава возможно его перемещение вглубь профиля в составе водорастворимых и обменных соединений, а в тяжелых он концентрируется на сорбционном геохимическом барьере в поверхностных горизонтах [48]. Почвы тяжелого гранулометрического состава поглощают больше НДМГ, чем песчаные. Сорбция НДМГ глинистыми и песчаными почвами составляет 76–90 и 2–46% соответственно [65]. После поступления его концентрация снижается неравномерно, резко уменьшаясь в первые 5 дней за счет поглощения и образования дериватов, концентрация ко-

торых в первые сутки после начала экспериментов увеличилась в 2 раза [65]. Из глины и песка вымывается около 3 и 30% НДМГ соответственно. Низкая десорбция НДМГ обусловлена высокой степенью его окисления при сорбции или с высокой силой связи с почвой. В песчаной и суглинистой почвах концентрация НДМГ снижалась до 0.5% от первоначальной нагрузки через 90–100 дней [61, 117]. В торфяной почве содержание продуктов его трансформации уменьшалось с 25 до 1 мг/кг через 60 дней [80].

Таким образом, наибольшей поглотительной способностью по отношению к НДМГ характеризуются кислые почвы с высоким содержанием органического вещества и тяжелым гранулометрическим составом.

Как минимум на 1 ед. увеличивалась величина рН в щелочной почве (серо-бурая пустынная; Calcisols) при нагрузках НДМГ от 5 г/кг, а в кислой (дерново-подзолистая; Luvisols) — от 1 г/кг. В обеих обследованных почвах окислительно-восстановительный потенциал снижался как минимум на 250 мВ при внесении от 1 г/кг НДМГ. При этом статистически значимые различия и по величине рН, и окислительно-восстановительного потенциала проявлялись на нагрузках от 0.01 и 1 г/кг в серо-бурой пустынной и дерново-подзолистой почве соответственно [48].

Экспериментальное изучение деградации НДМГ в почвах. По оценкам остаточных количеств НДМГ в дерново-подзолистой среднесуглинистой (Luvisols), серо-бурой пустынной легкосуглинистой (Calcisols) и песчаной пустынной (Arenosols) почвах в рамках смоделированных разливов чистого НДМГ (нагрузка 36 г/кг, или 4 кг/м², аналогичная наблюдаемой на местах падения ступеней РН) содержание НДМГ на протяжении всего годового срока оставалось максимальным в наиболее обогащенных органическим веществом верхних 15 см почвы. Через сутки после начала эксперимента общее количество НДМГ, обнаруженное в почвах экспериментальных участков, составило 2–4% от внесенного. Далее оно постепенно снижалось со временем, достигнув через год в дерново-подзолистой и пустынных почвах соответственно 0.02 и 0.1% от внесенного. Такая дифференциация могла быть обусловлена большей скоростью биологической деструкции НДМГ в таежной зоне по сравнению с пустынной [31].

Накопление загрязнителя также возможно в иллювиальных горизонтах с высоким содержанием илистой фракции. Глубина фронтального проникновения НДМГ составила 30–40 см и определялась сорбционными свойствами почв. На глубины более 40 см он проникал, в основном, по каналам миграции: трещинам, корням растений, ходам червей [31].

ТОКСИЧНОСТЬ НДМГ И ПРОДУКТОВ ЕГО ТРАНСФОРМАЦИИ

В связи с наличием широкого спектра продуктов трансформации НДМГ для адекватной оценки его воздействия на природные экосистемы принципиально важно понимание степени токсичности всего спектра его дериватов. Продукты трансформации НДМГ по токсичности на организм человека ранжировали на основе расчетных методик, применяя готовые программные продукты, предназначенные для поиска биологически активных соединений. Используемые модели присваивали наибольшую токсичность производным НДМГ, имевшим гидразиновую структуру молекулы (три- и тетраметилгидразины, ДМГМК), гидразону формальдегида и ацетальдегиду [97–99]. Однако необходимо учитывать, что расчетные модели не всегда оказываются корректными к новым веществам. Позднее модельные расчеты среднеэффективных концентраций острой токсичности для НДМГ и ДМГМК опровергли результаты биотестирования на дафниях и зеленых водорослях [71, 73].

Экспериментально установлено, что экосистемы способны нейтрализовать токсический эффект поступления НДМГ в нагрузках до 1 мг/кг без выраженных изменений в свойствах абиотических и биотических компонентов (табл. 3). Благодаря прочному закреплению и неспособности к миграции, НДМГ, связанный с почвенным поглощающим комплексом, менее токсичен по сравнению со свободным [71]. Начиная с 1.0 мг/кг, поступление НДМГ значительно снижало интенсивность почвенного дыхания, нитрификацию и активность целлюлазы, повышая активность протеазы [87], хотя ранее отмечалось [21], что концентрации НДМГ до 10 мг/кг заметно не влияли на аммонификацию и нитрификацию.

Почвенный микробоценоз противостоит дозам НДМГ до 20 мг/кг [8]. При двухнедельных нагрузках НДМГ более 200 мг/кг активность почвенного микробоценоза полностью подавлялась. НДМГ при нагрузке 100 мг/кг угнетает почвенных сапрофитов, кишечную палочку и почвенные грибы [87].

В экспериментах по биодеградации НДМГ [102] показано отсутствие существенного накопления в почве НДМА и способность почвенных бактерий, дрожжей и микромицетов не только оставаться жизнеспособными, но и использовать НДМГ в качестве источника N и C. Наиболее чувствительными к НДМГ являются актиномицеты, которые рекомендовано использовать как тест-микрорганизмы на уровне 1.0 мг/кг [87].

При внесении в дерново-подзолистую почву НДМГ в дозах от 1 до 18 г/кг (0.1–2 кг/м²) состав почвенных водорослей постепенно менялся на уровне отделов при сохранении высокого обще-

видового разнообразия за исключением лишь самой высокой (45 г/кг, или 5 кг/м²) дозы [90]. Относительно незагрязненной почвы при дозе 1 г/кг (0.1 кг/м²) менялся комплекс доминирующих видов при сохранении видового состава. При высоких (4.5–18 г/кг, или 0.5–2 кг/м²) дозах исчезали некоторые виды и появлялись новые.

Вероятно, НДМА обладает меньшей острой токсичностью по результатам фито- и биотестирования из-за наличия у него отсроченных отдаленных эффектов. В то же время известно, что аналог ДМГМК – диметилгидразид янтарной кислоты (даминозид) – не обладает хронической токсичностью, мутагенностью и не воздействует на репродуктивную функцию [104]. По мнению авторов [71], сравнение с веществом-аналогом позволяет надеяться на отсутствие негативного воздействия и у ДМГМК по всему спектру возможных эффектов. Агентство по охране окружающей среды США (US EPA) относит даминозид к потенциально возможным канцерогенам за счет наличия в его молекуле фрагмента НДМГ.

Считается, что НДМГ в умеренных дозах не токсичен для растений и может быть источником N. Дозы до 1.0 г/кг оказывали стимулирующий эффект на их рост, развитие и продуктивность; от 1.0 до 10 г/кг – снижали отдельные показатели роста и продуктивности, увеличивая сроки развития. При содержании в почве 10–50 г/кг НДМГ заметно ухудшалось состояние растений, а при 100 г/кг они погибали [20, 54]. По результатам эксперимента на фитотоксичность почвы, загрязненной НДМГ, через 10 сут после внесения дозы 1 г/кг тимopheевка *Phleum pratense* и люцерна *Medicago sativa* дали дружные всходы, а при дозах 9, 18 и 45 г/кг растения не взошли вовсе. При внесении дозы 4.5 г/кг единичные пожелтевшие всходы обоих видов растений полностью погибли в течение месяца [90].

На примере панцирных клещей выделяется несколько уровней реакции на поступление НДМГ в почву. При внесении 0.045 г/кг НДМГ значительно снизилась численность орибатид с сохранением их разнообразия и фаунистической структуры. При дозе 5.5 г/кг в полевом эксперименте существенно сократилось видовое разнообразие панцирных клещей и деградировала фаунистическая структура [26].

ДЕТОКСИКАЦИЯ ПОЧВЫ, ЗАГРЯЗНЕННОЙ НДМГ

Существующие в России технологии очистки загрязненных НДМГ почв, поверхностных вод и разнообразных конструкций можно разделить на биологические, термические, сорбционные, глубокого окисления НДМГ до простых веществ и использования водных растворов активных ве-

Таблица 3. Пороговые уровни содержания НДМГ для компонентов экосистем

Компонент экосистемы		Показатель	Концентрация, г/кг	Источник
Почва		Угнетение самоочищающей способности	>0.01	[87]
		Потемнение поверхности аридных почв на местах падения первых ступеней в Центральном Казахстане	36*	[88]
Почвенный ценоз	Микробоценоз в целом	Устойчивое функционирование	<0.02	[8]
		Полное подавление деятельности	>0.2	[8]
	Актиномицеты, биохимическая активность	Жизнеспособность	0.001	[87]
		Микрофлора	Угнетающее действие	>0.1
	Водоросли	Изменение состава доминирующих видов	1–4.5	[90]
		Изменение состава	4.5–18	[90]
		Уменьшение количества	45	[90]
	Орибатида	Уменьшение количества	0.045	[26]
Панцирные клещи	Сокращение видового разнообразия и деградация фаунистической структуры	5.5	[26]	
Растения		Стимуляция роста, развития и продуктивности	<1	[20, 54]
		Снижение отдельных показателей роста и продуктивности, увеличение сроков развития	1–10	[20, 54]
		Ухудшение состояния	10–50	[20, 54]
		Гибель	>9	[90]
Снег			100	[20, 54]
		Максимально допустимая добавка в снег Центрального Казахстана, чтобы после его таяния не была превышена ПДК в почвах	0.06**	[141]

* Расчетная величина. ** В мг/м².

ществ, переводящих НДМГ в нерастворимые или малорастворимые комплексы либо разлагающих его до более простых соединений (табл. S5). Большая часть методов детоксикации основана на окислении НДМГ [61].

Первоначально для детоксикации почв, загрязненных НДМГ, использовали NaClO и Ca(ClO)₂, токсичность которых и образование большого количества НДМА впоследствии послужили причиной прекращения их употребления [149]. Позднее стали применять KMnO₄, H₂O₂, соли переходных металлов и их различные комбинации [24]. В настоящее время наиболее широко используют H₂O₂, довольно низкую эффективность которой увеличивают за счет катализаторов на основе Cu, Fe, Mn [149]. Например, под действием реактива Фентона (Fe²⁺ и H₂O₂) концентрация НДМГ быстро снижалась до уровня ниже предела обнаружения методом ионной хроматографии с амперометрическим детектированием [24]. В результате 93% исходного НДМГ минерализовалось с

образованием муравьиной и уксусной кислот и нитрометана [92, 135], а также НДМА, ТМТ, ДМГМК и МТ, устойчивых к действию реактива Фентона [24].

В 2013 г. для детоксикации почв, загрязненных НДМГ в результате аварийного падения РН “Протон-М” на космодроме Байконур, использован раствор комплексоната железа (номер CAS 15708-41-5) и H₂O₂ [77], позволивший снизить на 2–3 математических порядка концентрацию НДМГ в почве уже через 10 сут [24]. Несмотря на это, как и в случае с реактивом Фентона, в почве обнаруживали остаточные количества ТМТ и МТ. До сих пор образование большого количества слабо изученных продуктов трансформации является основным ограничением использования разработанных методов детоксикации почв НДМГ.

В патенте RU 2424020 предложена детоксикация НДМГ путем обработки почвы водным раствором глиоксаля (щавелевый диальдегид; номер CAS 107-22-2) с концентрацией от 10 до 40 об. %.

Гидразины и альдегиды взаимодействуют быстро и полно [53]. При этом глиоксаль быстро конденсируется с простейшими гидразинами, образуя гидразоны. В случае НДМГ – это моно-диметил-гидразон глиоксаль, влияние которого на экосистему и человека недостаточно изучено.

Более экологичной считается адсорбция НДМГ. Торф как источник гидролизного лигнина используется для обеззараживания проливов НДМГ сорбентом с карбоксильными группами (патент RU 2529999). Лигногуминовые вещества в качестве сорбента НДМГ используются в работах [36, 68]. В патенте RU 2201285 для локализации и нейтрализации поверхностей от токсичных химических веществ предложен сорбент, на основе торфа с содержанием солей фосфорной и щавелевой кислот переходных металлов (Co, Ni, Mn, Mo, Fe) и их ферритов. Еще одним сорбентом для детоксикации НДМГ может выступать пористый углеродсодержащий сорбент с добавками пероксидов щелочных и щелочноземельных металлов (патент RU 2397791). В качестве сорбентов могут выступать древесный уголь, синтетические угли с развитой поверхностью (более 100 м²/г) либо углеродсодержащие материалы, например, шунгит (патент RU 2253520). Кроме того, шунгит катализирует разложение НДМГ [16], в частности для детоксикации почв различных климатических регионов предложен каталитически активный сорбент на основе шунгита, не только накапливающего, но и разрушающего НДМГ и токсичные продукты его трансформации [56]. Шунгит, модифицированный с использованием FeCl₃ и MnO₂, разрушал 98.8% НДМГ и его дериватов [106].

Особый интерес вызывает биоремедиация НДМГ с использованием бактерий *Comamonas* sp. P4 [131], *Pseudomonas*, *Acinetobacter* и *Proteus* spp., а также грибов из родов *Aspergillus* и *Fusarium* [112] как наиболее экологичный и экономичный подход. Но пока его использование весьма ограничено [113].

Действие зарегистрированных в России патентов RU 2174553 и RU 2236453 с предложениями по биодеструкции НДМГ было прекращено. На сегодняшний день действует патент RU 2650864, в котором предложено применять экобиопрепарат “Центрум-ММС” на основе аэробных бактерий *Pseudomonas fluorescens* ВКМ В-6847 и *Rhodococcus erythropolis* АС-1769, способных использовать НДМГ в качестве единственного источника С и N. Но даже при высокой эффективности использования микроорганизмов природно-климатические условия Казахстана, где происходили наиболее крупные аварии РН, неблагоприятны для предложенных микроорганизмов, что крайне ограничивает применение биологических методов очистки почвы, загрязненной НДМГ [1].

Относительно недавно предложен способ обезвреживания грунта от НДМГ посредством одновременного воздействия электронным пучком и механическими акустическими колебаниями (патент RU 2601568). Еще одним новым направлением является детоксикация НДМГ в почве галоидными алкилами, в качестве которых используют бромистый или хлористый метил (патент RU 2123397).

ВЫВОДЫ

1. НДМГ широко используют в двигателях ракетно-космической техники. Даже при отказе от использования “гептильных” РН, его еще долго будут применять в жидкостных двигателях космических аппаратов.

2. Так как при пробоподготовке некоторые дериваты НДМГ, сохраняющие гидразиновый фрагмент N-N в структуре молекулы, способны превращаться в исходное соединение, то объективная оценка скорости его трансформации и степени опасности для экосистем и человека возможна лишь при учете всего разнообразия форм его существования в почвах, то есть максимально полного спектра продуктов трансформации.

3. В наземных районах падения первой ступени РН загрязнение НДМГ и продуктами его трансформации обнаруживается только непосредственно на месте падения отработавшей ступени из баков горючего и ракетных двигателей. Площади таких загрязнений не превышают нескольких квадратных метров. В районах падения второй ступени РН загрязнение НДМГ и продуктами его трансформации не обнаружено. Отсутствует достоверная информация, подтверждающая загрязнение поверхности земли аэрозолями НДМГ после пусков РН. То есть подтрассовые территории, находящиеся под маршрутом полета РН, не загрязнены гептилом.

4. В кислых органогенных почвах районов падения, расположенных в Архангельской области, НДМГ обнаруживается более чем через 10 лет после загрязнения, а в щелочных малогумусных почвах районов падения в Центральном Казахстане (на местах падения первой ступени РН “Протон-М”) за счет быстрого испарения и трансформации, он исчезает в течение одного года.

5. Достоверно подтверждено существование в почвах около двух десятков продуктов трансформации НДМГ из трехсот дериватов, диагностированных по косвенным признакам. Существование остальных продуктов трансформации НДМГ пока надежно не подтверждено экспериментально с применением стандартов.

6. Степень токсичности продуктов трансформации НДМГ однозначно не определена как для

почв, так и для биоты. Имеющиеся материалы исследований весьма противоречивы.

7. Наиболее широко применяются в случае аварийных разливов НДМГ окислительные методы детоксикации почвы приводят к ее долговременному загрязнению продуктами трансформации НДМГ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено в рамках госбюджетной темы кафедры геохимии ландшафтов и географии почв географического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова № 1.4 “Антропогенная геохимическая трансформация компонентов ландшафтов” и поддержано Междисциплинарной научно-образовательной школой МГУ им. М.В. Ломоносова “Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

К статье имеются дополнительные материалы, доступные для авторизированных пользователей по <https://doi.org/10.31857/S0032180X22600998>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Абилев М.Б.* Ремедиация почв, загрязненных продуктами трансформации 1,1-диметилгидразина. Дис. ... докт. философии. Алматы, 2014.
2. *Адам А.М., Архипов В.А., Бурков В.А., Плеханов И.Г., Ткаченко А.С.* Влияние метеорологических условий на распространение аэрозольного облака жидких ракетных топлив // *Оптика атмосферы и океана*. 2008. Т. 21. № 6. С. 504–509.
3. *Александров Э.Л.* Поведение жидких ракетных топлив в атмосфере // *Экологические проблемы и риски воздействий ракетно-космической техники на окружающую среду* / Под ред. В.В. Алдушина, С.И. Козлова, А.В. Петрова М.: АНКЦИЛ, 2000. 600 с.
4. *Алимжанова М.Б., Кенесов Б.Н., Батырбекова С.Е., Наурызбаев М.К.* Трансформация несимметричного диметилгидразина в водных экстрактах почв // *Известия Национальной академии наук Республики Казахстан. Сер. химическая*. 2009. № 1. С. 87–92.
5. *Архипов В.А., Березиков А.П., Козлов Е.А., Третьяков Н.С., Шереметьева У.Н.* Моделирование техногенных загрязнений при отделении ступеней ракет-носителей // *Известия высших учебных заведений. Физика*. 2005. Т. 48. № 11. С. 5–9.
6. *Архипов В.А., Жаров И.К., Козлов Е.А., Ткаченко А.С.* Прогнозирование экологических последствий распространения облака токсичных аэрозолей в районах падения отработанных ступеней ракет-носителей // *Оптика атмосферы и океана*. 2015. Т. 28. № 1. С. 89–93.
7. *Бисариева Ш.С., Жубатов Ж.К., Бекешев Е.А., Степанова Е.Ю., Агапов О.А.* Экологическая оценка последствий аварийного падения РКН РС-20 “Днепр” в Кызылординской области // *Гидрометеорология и экология*. 2012. № 2. С. 108–116.
8. *Благодатская Е.В., Ананьева Н.Д.* Оценка устойчивости микробных сообществ в процессе разложения поллютантов в почве // *Почвоведение*. 1996. № 11. С. 1341–1346.
9. *Большаков Г.Ф.* Химия и технология компонентов жидкого ракетного топлива. Л.: Химия, 1983. 256 с.
10. *Братков А.А., Серегин Е.П., Горенков А.Ф.* Химотология ракетных и реактивных топлив. М.: Химия, 1987. 304 с.
11. *Буряк А.К., Сердюк Т.М.* Хромато-масс-спектрометрия в ракетно-космической отрасли // *Успехи химии*. 2013. Т. 82. № 4. С. 369–392.
12. *Буряк А.К., Сердюк Т.М., Ульянов А.В.* Исследование продуктов взаимодействия несимметричного диметилгидразина с перманганатом калия методом газовой хроматографии – масс-спектрометрии // *Химическая технология*. 2009. № 11. С. 690–694.
13. *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.
14. *Ворожейкин А.П., Касимов Н.С., Королева Т.В., Проскураков Ю.В.* Геохимическое воздействие ракетно-космической техники на окружающую среду // *Геохимия ландшафтов и география почв*. М.: Ойкумена, 2002. С. 223–242.
15. *Ворожейкин А.П., Касимов Н.С., Королева Т.В., Проскураков Ю.В.* Факторы миграции и концентрации несимметричного диметилгидразина в ландшафтах // *Геохимические барьеры в зоне гипергенеза*. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2002. С. 266–278.
16. *Голуб С.Л.* Хромато-масс-спектрометрия продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина на поверхности шунгитового материала. Дис. ... канд. хим. наук. М., 2007.
17. *Голуб С.Л., Ульянов А.В., Буряк А.К., Луговская И.Г., Ануфриева С.И., Дубинчук В.Т.* Хромато-масс-спектрометрическое и термодесорбционное исследование продуктов взаимодействия несимметричного диметилгидразина с шунгитовым материалом // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2006. Т. 6. № 5. С. 855–868.
18. *Губанов Б.И.* Триумф и трагедия “Энергии”: Размышления главного конструктора. Нижний Новгород: НИЭР, 2000. Т. 1. Летящий огонь. 419 с.

19. *Епифанов И.К., Кондратьев А.Д., Дорошина С.В.* Экологический ущерб при аварии ракет-носителей на активном участке полета // Национальные интересы: приоритеты и безопасность. 2009. Т. 24. № 57. С. 53–57.
20. *Ермаков Е.И., Попова Г.Г., Петрова З.М., Остапенко Н.С., Бойцова Л.В.* Влияние несимметричного диметилгидразина на состояние почвенно-растительной системы // Экологические аспекты воздействия компонентов жидких ракетных топлив на окружающую среду. СПб.: РНЦ Прикладная химия, 1996. С. 15–19.
21. *Еронин Ф.Т.* Влияние НДМГ на процессы аммонификации и нитрификации в почве // Бюл. токсикологии и гигиены ракетных топлив. 1974. № 20. С. 88–91.
22. *Еронин Ф.Т.* Зависимость стабильности несимметричного диметилгидразина в почве от ее химического состава. Дис. ... докт. хим. наук. Л., 1970.
23. Жидкие ракетные топлива. Справочник. М.: Ин-т биофизики, 1991. 263 с.
24. *Жубатов Ж., Кенесов Б.Н., Товасаров А.Д., Козловский В.А., Батырбекова С.Е.* Система экологического нормирования ракетно-космической деятельности космодрома Байконур / Под ред. М.К. Наурызбаева. Алматы, 2017. 146 с.
25. *Жубатов Ж.К., Наурызбаев М.К., Товасаров А.Д., Алексеева Д.С., Бисариева Ш.С.* Анализ методики технологий детоксикации почв, загрязненных компонентами ракетного топлива // Вестник Казахского нац. тех. ун-та им. К.И. Сатпаева. 2010. № 1. С. 186–191.
26. *Зайцев А.С., Гонгальский К.С., Горшкова И.А., Кречетов П.П., Королева Т.В.* Влияние ракетного топлива (несимметричного диметилгидразина) на почвенную фауну // Доклады АН. 2011. Т. 440. № 2. С. 262–265.
27. *Затираха А.В., Смоленков А.Д., Елфимова Я.А., Шпигун О.А.* Высококчувствительное ионохроматографическое определение 1,1-диметилгидразина // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9. № 4. С. 545–556.
28. *Зрелов В.Н., Серегин Е.П.* Жидкие ракетные топлива. М.: Химия, 1975. 320 с.
29. *Иоффе Б.В., Кузнецов М.А., Потехин А.А.* Химия органических производных гидразина. Л.: Химия, 1978. 224 с.
30. *Касимов Н.С., Гребенюк В.П., Королева Т.В., Проскураков Ю.В.* Поведение ракетного топлива в почвах, водах и растениях // Почвоведение. 1994. № 9. С. 110–121.
31. *Касимов Н.С., Кречетов П.П., Королева Т.В.* Экспериментальное изучение поведения ракетного топлива в почвах // Доклады АН. 2006. Т. 408. № 5. С. 668–670.
32. *Кенесов Б.Н.* Идентификация летучих продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина в почвах методом парофазного извлечения в сочетании с хромато-масс-спектрометрией // Известия Национальной АН Республики Казахстан. Сер. Химическая. 2008. № 5. С. 48–53.
33. *Кенесов Б.Н.* Идентификация продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина в почвах методом твердофазной микроэкстракции в сочетании с хромато-масс-спектрометрией // Доклады Национальной АН Республики Казахстан. 2009. № 2. С. 43–47.
34. *Кенесов Б.Н., Батырбекова С.Е.* Актуальные направления изучения экологических последствий проливов ракетного топлива на основе высокотоксичного 1,1-диметилгидразина // Вестник КазНУ. Сер. Химическая. 2012. № 2. С. 124–131.
35. *Кожевников А.Ю., Косяков Д.С., Боголицын К.Г., Копытов А.А., Бырька А.А.* Оценка экологического воздействия ракетно-космической деятельности на торфяные слои почв Европейского Севера РФ // Вестник МГОУ. Сер. Естественные науки. 2011. № 1. С. 95–101.
36. *Кожевников А.И., Ульяновская С.Л., Семушина М.П., Покрышкин С.А., Ладесов А.В., Пиковской И.И., Косяков Д.С.* Модификация сульфатного лигнина периодатом натрия с целью получения сорбента 1,1-диметилгидразина // Журн. прикладной химии. 2017. Т. 90. № 4. С. 416–422.
37. *Козловский В.А., Аширбеков Г.К., Позднякова А.П., Бариева Б.Ш., Джусибеков У.Ж., Кидирбеков К.А., Ратникова И.А.* Гигиеническое нормирование некоторых продуктов химической трансформации несимметричного диметилгидразина в почве // Вестник Алматинского гос. ин-та усовершенствования врачей. 2014. № 4. С. 17–23.
38. *Колесников С.В.* Окисление несимметричного диметилгидразина (гептила) и идентификация продуктов его превращения при проливах. Новосибирск: СибАК, 2014. 110 с.
39. *Кондратьев А.Д., Королева Т.В.* Жидкие ракетные топлива: контроль и оценка экологической опасности // Экология и промышленность России. 2017. Т. 21. № 2. С. 45–51.
40. *Кондратьев А.Д., Кречетов П.П., Королева Т.В.* Обеспечение экологической безопасности при эксплуатации районов падения отделяющихся частей ракет-носителей. М.: Пеликан, 2007. 80 с.
41. *Кондратьев А.Д., Кречетов П.П., Королева Т.В., Черницова О.В.* Космодром “Байконур” как объект природопользования. М.: Пеликан, 2008. 176 с.
42. *Королева Т.В.* Ландшафтно-геохимический анализ загрязнения несимметричным диметилгидразином районов падений первых ступеней космических ракет. Автореф. дис. ... канд. геогр. наук. М., 1995. 22 с.
43. *Королева Т.В., Кречетов П.П., Семенов И.Н., Шарпаева А.В., Кондратьев А.Д.* Трансформация химического состава снега в местах падения первой ступени ракет-носителей “Протон” в Центральном Казахстане // Метеорология и гидрология. 2016. № 8. С. 90–99.

44. Королева Т.В., Черницова О.В., Шарипова А.В., Кречетов П.П., Пузанов А.В., Горбачев И.В. Почвенно-геохимическая характеристика горно-тундровых ландшафтов районов падения отделяющихся частей ракет-носителей // Сибирский экологический журн. 2014. № 2. С. 183–191.
45. Королева Т.В., Шарипова А.В., Кречетов П.П. Химический состав снега на территориях, подверженных воздействию ракетно-космической деятельности (Республика Алтай) // Гигиена и санитария. 2017. Т. 96. № 5. С. 432–437.
46. Кречетов П.П., Касимов Н.С., Королева Т.В. Почвенно-геохимические факторы миграции ракетного топлива в ландшафте // Доклады АН. 2015. Т. 464. № 6. С. 712–715.
<https://doi.org/10.7868/S0869565215300209>
47. Кречетов П.П., Касимов Н.С., Королева Т.В., Черницова О.В. Экспериментальное изучение буферности почв к воздействию несимметричного диметилгидразина // Доклады АН. 2014. Т. 455. № 3. С. 337–341.
<https://doi.org/10.7868/S0869565214090217>
48. Кречетов П.П., Королева Т.В., Кондратьев А.Д. Несимметричный диметилгидразин как фактор воздействия на окружающую природную среду при осуществлении ракетно-космической деятельности. М.: Пеликан, 2008. 63 с.
49. Кушнев В.С., Горшкова Р.Б. Справочник по токсикологии и гигиеническим нормативам (ПДК) потенциально опасных химических веществ. М.: ИздАТ, 1999. С. 195–202.
50. Махова Н.Н., Трифонова Н.В., Хмельницкий Л.И., Новиков С.С. Синтез 1-метил-1Н-1,2,4-триазола // Известия АН. Сер. химическая. 1979. № 28. С. 1513–1514.
51. Мороков Ю.Н. Моделирование падения в атмосфере остатков ракетного топлива // Вычислительные технологии. 2008. Т. 12. № 2. С. 52–59.
52. Наурызбаев М.К., Батырбекова С.Е., Тасибеков Х.С., Калугина С.М. Исследование динамики проведения КРТ в объектах окружающей среды, подверженных воздействию ракетно-космической деятельности, и оценка экологических последствий запусков РН в районах падения ОЧ РН // Итоги выполнения программ по оценке влияния запусков ракет-носителей с космодрома Байконур на окружающую среду и здоровье населения. Караганда, 2006. С. 80–88.
53. Одрит Л., Огг Б. Химия гидразина. М.: Издательство, 1954. 237 с.
54. Панова Г.Г. Влияние компонентов ракетного топлива на почвенно-растительную систему. Автореф. дис. ... канд. биол. наук. СПб., 1997. 16 с.
55. Парамонов С.А., Ульянов А.В., Буряк А.К. Анализ 1,1-диметилгидразина в виде производных с изотиоцианатами методом офф-лайн ВЭЖХ–МАЛДИ–МС // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. № 3. С. 440–449.
56. Полушин К.Е., Ульянов А.В., Полушина И.А., Буряк А.К. Применение шунгита для нейтрализации токсичных компонентов гидразинового горючего // Журн. прикладной химии. 2020. Т. 93. С. 861–872.
57. Пономаренко В.К. Ракетные топлива. СПб.: ВИКА им. А. Ф. Можайского, 1995. 620 с.
58. Пономаренко С.А., Смоленков А.Д., Шпигун О.А. Определение 1,1-диметилгидразина и продуктов его разложения методом ион-парной хроматографии // Вестник Моск. ун-та. Сер. 2, химия. 2009. Т. 50. № 3. С. 185–193.
59. Пузанов А.В., Горбачев И.Н., Архипов И.А. Оценка воздействия РКД на экосистемы Алтае-Саянской горной страны (1998–2010 гг.) // Мир науки, культуры, образования. 2010. № 5. С. 262–264.
60. Родин И.А., Ананьева И.А., Смоленков А.Д., Шпигун О.А. Определение продуктов окислительной трансформации несимметричного диметилгидразина в почвах методом жидкостной хромато-масс-спектрометрии // Масс-спектрометрия. 2009. Т. 6. № 4. С. 302–306.
61. Родин И.А., Москвин Д.Н., Смоленков А.Д., Шпигун О.А. Превращения несимметричного диметилгидразина в почвах // Журн. физ. химии. 2008. № 6. С. 1039–1044.
62. Родин И.А., Смирнов Р.С., Смоленков А.Д., Кречетов П.П., Шпигун О.А. Трансформация несимметричного диметилгидразина в почвах // Почвоведение. 2012. № 4. С. 439–444.
63. Савчук С.А., Бродский Е.С., Формановский А.А., Руденко Б.А. Применение капиллярной газовой хроматографии с селективным детектированием для определения несимметричного диметилгидразина в почве // Журн. аналит. химии. 1998. Т. 53. № 7. С. 759–763.
64. Самсонов Д.П., Первунина Г.И., Борновалова Г.В., Жирюхина Н.П. Хромато-масс-спектрометрическое определение N,N-диметилгидразина в почве // Журн. аналит. химии. 1998. Т. 53. № 2. С. 191–194.
65. Седова Г.И., Коваленко И.В. К вопросу о стабильности НДМГ в подзолистой супесчаной почве // Бюл. токсикологии, гигиены и профпатологии ракетных топлив. 1976. № 23. С. 163.
66. Семенов И.Н., Шарипова А.В., Королева Т.В., Клинк Г.В., Кречетов П.П., Леднев С.А. Азотсодержащие вещества в снеге районов падения ступеней ракеты-носителя Протон в 2009–2019 гг. // Лед и снег. 2021. Т. 61. № 2. С. 301–310.
<https://doi.org/10.31857/S2076673421020090>
67. Семенова О.Н., Тарабара А.В., Батракова Г.М., Берзин И.А., Худякова О.М., Сотникова М.В. Эколого-гигиеническое сопровождение вывода из эксплуатации и ликвидации шахтных пусковых установок межконтинентальных баллистических ракет / Под ред. А.С. Самойлова. М.: Комментарий, 2022. 256 с.
68. Семушина М.П. Сорбция несимметричного диметилгидразина, как высокотоксичного компонента

- ракетного топлива, лигногуминовыми веществами. Дис. ... канд. химии. наук. Архангельск, 2015. 111 с.
69. Смирнов Р.С., Родин И.А., Смоленков А.Д., Шпигун О.А. Хромато-масс-спектрометрическое определение продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина в почвах // Журн. аналит. химии. 2010. Т. 84. № 12. С. 1295–1301.
70. Смирнов Р.С., Смоленков А.Д., Болотник Т.А., Шпигун О.А. Предколonoчная дериватизация с глиоксалем как новый подход к высокочувствительному ВЭЖХ-УФ-определению несимметричного диметилгидразина // Журн. аналит. химии. 2013. Т. 68. № 9. С. 923–930.
71. Смоленков А.Д. Новые подходы к хроматографическому определению гидразинов и их производных в объектах окружающей среды. Дис. ... докт. химии. наук. М., 2014. 362 с.
72. Смоленков А.Д., Пономаренко С.А., Шпигун О.А. Закономерности удерживания 1,1-диметилгидразина и продуктов его разложения на силикагелях с привитыми алкильными группами в режиме ион-парной хроматографии // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 3. С. 565–574.
73. Смоленков А.Д., Попутникова Т.О., Смирнов Р.С., Родин И.А., Шпигун О.А. Сравнительная оценка токсичности несимметричного диметилгидразина и продуктов его трансформации методами биотестирования // Теоретическая и прикладная экология. 2013. № 2. С. 85–90.
74. Смоленков А.Д., Смирнов Р.С., Родин И.А., Татаурова О.Г., Шпигун О.А. Влияние условий пробоподготовки на определение валовой концентрации несимметричного диметилгидразина в почвах // Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 1. С. 9–16.
75. Темердашев З.А., Киселева Н.В., Струков В.Ю. Флуориметрическое определение несимметричного диметилгидразина // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. № 3. С. 3–6.
76. Темердашев З.А., Киселева Н.В., Струков В.Ю., Кошиин В.В. Влияние свойств альдегидов на аналитические характеристики определения НДМГ в форме его гидразонов // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. 2006. № 10. С. 34–42.
77. Технологический регламент на детоксикацию почв, загрязненных несимметричным диметилгидразином и продуктами его химической трансформации комбинированным методом. Алматы, 2012. 16 с.
78. Томилин Н.В., Филько О.А., Храброва А.В., Соловьева Н.Е., Утсаль В.А., Краснов К.А. Генотоксическое и цитотоксическое действие несимметричного диметилгидразина при остром и субхроническом введении // Современные вопросы биомедицины. 2018. Т. 2. № 4. С. 178–185.
79. Ульяновский Н.В. Методология нецелевого скрининга и определения 1,1-диметилгидразина и азотсодержащих продуктов его трансформации в объектах окружающей среды. Дис. ... докт. химии. наук. Архангельск, 2020. 326 с.
80. Ульяновский Н.В., Боголицын К.Г., Кожевников А.Ю., Косяков Д.С. Динамика связывания 1,1-диметилгидразина торфяной почвой, характерной для европейского севера РФ // Экология и промышленность России. 2012. № 4. С. 32–35.
81. Ульяновский Н.В., Косяков Д.С., Боголицын К.Г., Кожевников А.Ю., Фалев Д.И. Оценка загрязненности ракетным топливом мест падения отработанных частей ракет-носителей на севере Российской Федерации // Экология и промышленность России. 2013. № 3. С. 63–66.
82. Ульяновский Н.В., Косяков Д.С., Боголицын К.Г., Фалев Д.И., Смоленков А.Д., Шпигун О.А. Особенности пробоподготовки при хроматографическом определении 1,1-диметилгидразина и *n*-нитрозодиметиламина в торфяных почвах // Вестник Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. 2015. Т. 56. № 2. С. 78–84.
83. Ульяновский Н.В., Косяков Д.С., Попов М.С., Пиковской И.И., Хорошев О.Ю. Применение неподвижной фазы на основе пористого графитизированного углерода для определения продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина методом жидкостной хроматографии–масс-спектрометрии // Журн. аналит. химии. 2020. Т. 75. № 4. С. 338–347. <https://doi.org/10.31857/S0044450220040155>
84. Халиков И.С., Ванеева Л.В., Савин Ю.И. Изучение устойчивости продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина в воде с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии // Проблемы гидрометеорологии и мониторинга окружающей среды. Обнинск: ГУ “ВНИИГМИ-МЦД”, 2010. Т. II. С. 300–305.
85. Хмелева М.В. Экологические аспекты химической активности несимметричного диметилгидразина в инертной среде, в присутствии кислорода, воды, атмосферного воздуха и при воздействии электрического разряда. Дис. ... канд. хим. наук. Нижний Новгород, 2015. 145 с.
86. Шереметьева У.М. Моделирование процессов распространения токсичных компонентов топлив при эксплуатации жидкостных ракет: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Томск, 2006. 149 с.
87. Шкаева И.Е., Радилов А.С., Дулов С.А., Николаев А.И., Кузнецова Т.А., Никулина О.С., Хрусталева В.С., Антонов Ю.П., Барышева О.В. Обоснование гигиенического стандарта безопасности (ПДК) несимметричного диметилгидразина в почве // Мир науки, культуры, образования. 2010. № 5. С. 267–271.
88. Экологическая безопасность деятельности космодрома “Байконур” / Под ред. Ж. Жубатова. Алматы, 2011. 555 с.
89. Экологическая безопасность ракетно-космической деятельности / Под ред. Н.С. Касимова. М.: Спутник, 2015. 280 с.
90. Экологический мониторинг ракетно-космической деятельности. Принципы и методы / Под

- ред. Н.С. Касимова, О.А. Шпигуна. М.: Рестарт, 2011. 472 с.
91. 1,1-Dimethylhydrazine // IARC Monographs. V. 71. On the evaluation of carcinogenic risks to humans. Lyon, 1999. P. 1425–1436.
92. *Angaji M.T., Ghiaee R.* Decontamination of unsymmetrical dimethylhydrazine waste water by hydrodynamic cavitation-induced advanced Fenton process // *Ultrasonics Sonochemistry*. 2015. V. 23. P. 257–265. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.09.007>
93. *Aragon M., Marce R.M., Borrul F.* Determination of N-nitrosamines and nicotine in air particulate matter samples by pressurised liquid extraction and gas chromatography-ion trap tandem mass spectrometry // *Talanta*. 2013. V. 115. P. 896–901. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.07.010>
94. *Barnes J., Magee P.* Some toxic properties of dimethylnitrosamine // *British J. Industrial Medicine*. 1954. V. 11. P. 167–174. <https://doi.org/10.1136/oem.11.3.16>
95. *Bassir O., Maduagwu E.N.* Occurrence of nitrate, nitrite, dimethylamine, and dimethylnitrosamine in some fermented Nigerian beverages // *J. Agricultural Food Chem*. 1978. V. 26. № 1. P. 200–203. <https://doi.org/10.1021/jf60215a052>
96. *Byers M., Byers C.* Toxic splash: Russian rocket stages dropped in Arctic waters raise health, environmental and legal concerns // *Polar Rec (Gr Brit)*. 2017. V. 53. № 6. P. 580–591. <https://doi.org/10.1017/S0032247417000547>
97. *Carlsen L.* The interplay between QSAR/QSPR studies and partial order ranking and formal concept analyses // *Int. J. Mol. Sci*. 2009. V. 10. № 4. P. 1628–1657. <https://doi.org/10.3390/ijms10041628>
98. *Carlsen L., Kenessov B.N., Batyrbekova S.Y.* A QSAR/QSTR study on the environmental health impact by the rocket fuel 1,1-dimethylhydrazine and its transformation products // *Environ. Health Insights*. 2008. V. 1. P. 11–20. <https://doi.org/10.4137/ehi.s889>
99. *Carlsen L., Kenessov 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 // *Environ. Toxicol Pharmacol*. 2009. V. 27. № 3. P. 415–423. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2009.01.005>
100. *Carlsen L., Kenessov B., Batyrbekova S., Naurzybayev M.* On the space activities at the Baikonur cosmodrome: An approach to an integrated environmental assessment // *Int. J. Environ. Sci*. 2010. V. 1. № 1. P. 55–64.
101. *Cecchi T.* Ion-pair chromatography and related techniques. Analytical Chemistry Series. N.Y.: CRC Press, 2009. 215 p.
102. *Chugunov V.A., Martovetskaya I.I., Mironova R.I., Fomchenkov V.M., Kholodenko V.P.* Microbiological degradation of asymmetric dimethylhydrazine, a toxic rocket fuel ingredient // *Appl. Biochem. Microbiol.* 2000. V. 36. №. 6. P. 544–549. <https://doi.org/10.1023/A:1026632220151>
103. *Dallas J.A., Raval S., Alvarez Gaitan J.P., Saydam S., Dempster A.* The environmental impact of emissions from space launches: a comprehensive review // *J. Clean. Prod*. 2020. V. 255. P. 120209. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120209>
104. Daminozide: reregistration eligibility decision (RED) fact sheet. US EPA, Washington, DC, 1993. 6 p. <http://www.epa.gov/oppsrdl/REDS/factsheets/0032fact.pdf>
105. *Dolan J.W.* Ion pairing – blessing or curse? // *LCGC Europe*. 2008. V. 21. № 5. P. 258–263.
106. *Efremov S., Nechipurenko S., Tokmurzin D., Kaiaidarova A., Kalugin S., Tassibekov Kh.* Remediation of soil contaminated by toxic rocket fuel components using modified carbon–mineral adsorbing material produced from shungite rock modified with Mn⁴⁺ and Fe³⁺ // *Environ. Technol. Innovat*. 2021. № 24. P. 101962.
107. Environment and Development Nexus in Kazakhstan // A series of UNDP publication in Kazakhstan. Almaty: LEM Printhouse, 2004. 185 p.
108. Environmental Protection Agency. Risk Assessment. 2022. <https://www.epa.gov/risk>.
109. *Fiala E.S., Kulakis C.* Separation of hydrazine, monomethylhydrazine, 1,1-dimethylhydrazine and 1,2-dimethylhydrazine by high-performance liquid chromatography with electrochemical detection // *J. Chromatography A*. 1981. V. 214. P. 229–233.
110. *Gao M., Jiang Z., Liao X., Qi H., Zhao L., Chen C., Westerman D.* NDMA formation during ozonation of DMAPA: Influencing factors, mechanisms, and new-pathway exploration // *Sci. Total Environ*. 2022. V. 825. P. 153881. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153881>
111. *Giles J.* Study links sickness to Russian launch site // *Nature*. 2005. V. 433. P. 95. <https://doi.org/10.1038/433095a>
112. *Hajizadeh Y., Amin M.-M., Ebrahim K., Parseh I.* Bio-deterioration of 1,1-dimethylhydrazine from air stream using a biofilter packed with compost-scoria-sugarcane bagasse // *Atmos. Pollut. Res*. 2018. V. 9. № 1. P. 37–46. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2017.06.007>
113. *Hu C., Zhang Y., Zhou Y., Liu Z., Feng X.* Unsymmetrical dimethylhydrazine and related compounds in the environment: recent updates on pretreatment, analysis, and removal techniques // *J. Hazardous Mater*. 2022. V. 432. P. 128708. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.128708>
114. *Jurado-Sanchez B., Ballesteros E., Gallego M.* Comparison of microwave assisted, ultrasonic assisted and Soxhlet extractions of N-nitrosamines and aromatic amines in sewage sludge, soils and sediments // *Sci. Total Environ*. 2013. V. 463–464. P. 293–301. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.06.002>
115. *Jurado-Sánchez B., Ballesteros E., Gallego M.* Gas Chromatographic determination of N-Nitrosamines, aro-

- matic amines, and melamine in milk and dairy products using an automatic solid-phase extraction system // *J. Agricult. Food Chem.* 2011. V. 59. P. 7519–7526. <https://doi.org/10.1021/jf2013919>
116. *Kaban G., Polat Z., Sallan S., Kaya M.* The occurrence of volatile N-nitrosamines in heat-treated sucuk in relation to pH, aw and residual nitrite // *J. Food Sci. Technol.* 2022. V. 59. № 5. P. 1748–1755. <https://doi.org/10.1007/s13197-021-05186-2>
117. *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 // *Sci. Total Environ.* 2012. V. 427–428. P. 78–85. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.04.017>
118. *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. V. 67. P. 421–424. <https://doi.org/10.1365/s10337-008-0535-4>
119. *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. V. 674. № 1. P. 32–39. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2010.05.040>
120. *Kim H.J., Shin H.S.* Simple and automatic determination of aldehydes and acetone in water by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry // *J. Separation Sci.* 2011. V. 34. P. 693–699. <https://doi.org/10.1002/jssc.201000679>
121. *Kopack R.A.* Rocket Wastelands in Kazakhstan: scientific authoritarianism and the Baikonur cosmodrome. *Ann Am Assoc Geogr.* 2019. V. 109. P. 556–567. <https://doi.org/10.1080/24694452.2018.1507817>
122. *Koroleva T.V., Krechetov P.P., Semenov I.N., Sharapova A.V., Lednev S.A., Karpachevskiy A.M., Kasimov N.S., Kondratyev A.D.* The environmental impact of space transport // *Transportation Research Part D: Transport and Environment.* 2018. V. 58. P. 54–69. <https://doi.org/10.1016/j.trd.2017.10.013>
123. *Koroleva T.V., Semenov I.N., Sharapova A.V., Krechetov P.P., Lednev S.A.* Ecological consequences of space rocket accidents in kazakhstan between 1999 and 2018 // *Environ. Poll.* 2021. V. 268. P. 115711. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115711>
124. *Kosyakov D.S., Pikovskoi I.I., Ul'yanovskii N.V., Kozhevnikov A.Y.* Direct determination of hydrazine, methylhydrazine, and 1,1-dimethylhydrazine by zwitterionic hydrophilic interaction liquid chromatography with amperometric detection // *J. Environ. Analyt. Chem.* 2017. V. 97. № 4. P. 313–329. <https://doi.org/10.1080/03067319.2017.1309036>
125. *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 // *J. Environ. Analyt. Chem.* 2014. V. 94. № 12. P. 1254–1263. <https://doi.org/10.1080/03067319.2014.940342>
126. *Kosyakov D.S., Ul'yanovskii N.V., Pikovskoi I.I., Kenessov B., Bakaikina N.V., Zhubatov Z., Lebedev A.T.* Effects of oxidant and catalyst on the transformation products of rocket fuel 1,1-dimethylhydrazine in water and soil // *Chemosphere.* 2019. V. 228. P. 335–344. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.141>
127. *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 // *Int. J. Environ. Analyt. Chem.* 2015. V. 95. № 14. P. 1321–1337. <https://doi.org/10.1080/03067319.2015.1090569>
128. *Larson S.L., Strong A.B.* Ion chromatography with electrochemical detection for hydrazine quantitation in environmental samples. Technical Report IRRP-96-3, U.S. Army Engineer Waterways Experiment Station, Vicksburg. 1996.
129. *Lednev S.A., Koroleva T.V., Semenov I.N., Klink G.V., Krechetov P.P., Sharapova A.V., Karpachevskiy A.M.* The natural regeneration of desert ecosystem vegetation at the 2013 crash site of a Proton-M launch vehicle, Republic of Kazakhstan // *Ecological Indicators.* 2019. № 101. P. 603–613. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2019.01.045>
130. *Li Y., Hecht S.S.* Metabolic activation and DNA interactions of carcinogenic N-nitrosamines to which humans are commonly exposed // *Int. J. Mol. Sci.* 2022. V. 23. P. 4559. <https://doi.org/10.3390/ijms23094559>
131. *Liao Q., Feng C., Wang L.* Biodegradation of unsymmetrical dimethylhydrazine in solution and soil by bacteria isolated from activated sludge // *Appl. Sci.* 2016. V. 6. № 4. P. 95. <https://doi.org/10.3390/app6040095>
132. *Liu D., Rao L., Shi X., Dua J., Chen C., Sun W., Fu M.-L., Yuan B.* Comparison of the formation of N-nitrosodimethylamine (NDMA) from algae organic matter by chlor(am)ination and UV irradiation // *Scie. Total Environ.* 2022. V. 838. P. 156078. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.156078>
133. *Llop A., Borrull F., Pocurull E.* Pressurised hot water extraction followed by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography–tandem mass spectrometry for the determination of N-nitrosamines in sewage sludge // *Talanta.* 2012. V. 88. P. 284–289. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2011.10.042>
134. *Luo Z., Wang H., Lin S., Liao L., Cai L., Tan Y., Shen M.* Study on the levels of N-nitrosamine compounds and untargeted metabolomics in patients with colorectal cancer // *Analyt. Chem.* 2022. V. 414. № 11. P. 3483–3496. <https://doi.org/10.1007/s00216-022-03969-w>

135. *Makhotkina O.A., Kuznetsova E.V., Preis S.V.* Catalytic detoxification of 1,1-dimethylhydrazine aqueous solutions in heterogeneous Fenton system // *Appl. Catalysis B: Environ.* 2006. V. 68. № 3–4. P. 85–91. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.07.008>
136. *Minin V.V., Ostrovskaya V.M., Avdeeva V.V., Ugolkova E.A., Shchepilov D.O.* Radical indicator reaction for determination of 1,1-dimethylhydrazine // *Talanta.* 2019. V. 195. P. 599–603. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.11.095>
137. *Nayryzbaev M., Batyrbekova S., Kenesov B., Tassibekov Kh., Vorozheikin A., Proskuryakov Yu.* Ecological problems of Central Asia resulting from space rocket debris // *History and Society in Central and Inner Asia.* Toronto, 2005. P. 327–349.
138. *Niklas A.A., Herrmann S.S., Pedersen M., Jakobsen M., Duedahl-Olesen L.* The occurrence of volatile and non-volatile N-nitrosamines in cured meat products from the Danish market // *Food Chem.* 2022. V. 378. P. 132046. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.132046>
139. *Ruepp R., Frötschl R., Bream R., Filancia M., Girard T., Spinei A., Weise M., Whomsley R.* The EU Response to the Presence of Nitrosamine Impurities in Medicines // *Front. Med.* 2021. V. 8. P. 782536. <https://doi.org/10.3389/fmed.2021.782536>
140. *Schmidt W.E., Wiley J.* Hydrazine and its derivatives, properties, application. N.-Y., 1984. 1059 p.
141. *Sharapova A.V., Semenov I.N., Koroleva T.V., Krechetov P.P., Lednev S.A., Smolenkov A.D.* Snow pollution by nitrogen-containing substances as a consequence of rocket launches from the Baikonur cosmodrome // *Sci. Total Environ.* 2020. V. 709. P. 136072. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136072>
142. *Smolenkov A.D., Krechetov P.P., Pirogov A.V., Koroleva T.V., Bendryshev A.A., Shpigun O.A., Martynova M.M.* Ion chromatography as a tool for the investigation of unsymmetrical hydrazine degradation in soils // *J. Environ. Analyt. Chem.* 2005. V. 85. № 14. P. 1089–1100. <https://doi.org/10.1080/03067310500191454>
143. *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 // *Int. J. Environ. Analyt. Chem.* 2007. V. 87. № 5. P. 351–359. <https://doi.org/10.1080/03067310601068882>
144. *Smolenkov A.D., Shpigun O.A.* Direct liquid chromatographic determination of hydrazines: a review // *Talanta.* 2012. V. 102. P. 93–100. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.07.005>
145. Some aromatic amines, hydrazine and related substances, N-nitroso compounds and miscellaneous alkylating agents // *IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risk of chemicals to man.* Lyon: International Agency for Research on Cancer (IARC), 1974. V.4. 287 p.
146. *Song Y., Feng S., Qin W., Li J., Guan C., Zhou Y., Gao Y., Zhang, Z., Jiang J.* Formation mechanism and control strategies of N-nitrosodimethylamine (NDMA) formation during ozonation // *Sci. Total Environ.* 2022. V. 823. P. 153679. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153679>
147. *Tate R.L., Alexander M.* Formation of dimethylamine and diethylamine in soil treated with pesticides // *Soil Science.* 1974. V. 118. № 5. P. 317–321.
148. *Tate III R.L., Alexander M.* Microbial formation and degradation of dimethylamine // *Appl. Environ. Microbiol.* 1976. V. 31. № 3. P. 399–403. <https://doi.org/10.1128/aem.31.3.399-403>
149. *Thiem T.L., Brown J., Kiel J., Holwitt E., O'Brien G.J.* The chemical and biochemical degradation of hydrazine. Final report. Department of Chemistry, USAF Academy. Colorado, 1997. P. 32.
150. *Ul'yanovskii N.V., Lakhmanov D.E., Pikovskoi I.I., Falev D.I., Popov M.S., Kozhevnikov A. Yu., Kosyakov D.S.* Data on the spatial distribution of 1,1-dimethylhydrazine and its transformation products in peat bog soil of rocket stage fall site in Russian North // *Data Brief.* 2020. V. 30. P. 105614. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2020.105614>
151. *Ul'yanovskii N.V., Lakhmanov D.E., Pikovskoi I.I., Falev D.I., Popov M.S., Kozhevnikov A. Yu., Kosyakov D.S.* Migration and transformation of 1,1-dimethylhydrazine in peat bog soil of rocket stage fall site in Russian North // *Sci. Total Environ.* 2020. V. 726. P. 138483. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138483>
152. *Urry W.H., Olsen A.Z., Kruze A.W.* Autooxidation of 1,1-dimethylhydrazine. California: US Naval Ordnance Test Station., 1965. 57 p.
153. *Vizjoli B.D.C., Hantao L.W., Montagner C.C.* Drinking water nitrosamines in a large metropolitan region in Brazil // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2021. V. 28. P. 32823–32830. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-12998-4>
154. *Vogel M., Norwig J.* Analysis of genotoxic N-nitrosamines in active pharmaceutical ingredients and market authorized products in low abundance by means of liquid chromatography – tandem mass spectrometry // *SSRN Electron. J.* 2022. V. 219. P. 114910. <https://doi.org/10.2139/ssrn.4031756>
155. *Zhang X., Kim D., Karanfil T.* Effect of activated sludge treatment on the formation of N-nitrosamines under different chloramination conditions // *J. Environ. Sci.* 2022. V. 117. P. 242–252. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2022.04.048>
156. *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. V. 79. P. 491–499. <https://doi.org/10.1007/s10337-016-3054-8>
157. *Zhuoling A., Pengfei L., Xi Z., Lihong L.* Simultaneous determination of hydrazine, methylhydrazine and 1,1-dimethylhydrazine in rat plasma by LC–MS/MS // *J. Liquid Chromatography Related Technologies.* 2014. V. 37. № 9. P. 1212–1225. <https://doi.org/10.1080/10826076.2012.745147>

Heptyl and Its Transformation Products in Soils: Sources, Diagnosis, Behavior, Toxicity and Remediation of Polluted Territories (Review)

T. V. Koroleva¹, I. N. Semenkov^{1, *}, S. A. Lednev¹, and O. S. Soldatova²

¹*Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

²*Center for Operation of Space Ground Based Infrastructure, Senter 'Yuzhniy', Baikonur, 468320 Kazakhstan*

**e-mail: semenkov@geogr.msu.ru*

Highlighting the context of soils, we discussed the issues of environmental safety of using a synthetic highly toxic organic substance – heptyl (or unsymmetric dimethylhydrazine, UDMH), carried out a comparative analysis of Russian methods for its identification, characterized the behavior and interaction with ecosystem components, and summarized the existing experience in soil detoxification. Despite the long-term use of UDMH, analytical methods for its determination in soil are far from perfect, have a number of uncertainties and require further improvement, since the possibility of its reverse synthesis from transformation products during sample preparation does not let assess the degree of danger to ecosystems and humans unambiguously and objectively. Environmental pollution by heptyl during normal operation of launch vehicles is currently negligible. However, large amounts of heptyl can enter ecosystems due to launch vehicle accidents. In acidic peat soils (Histosols) at the regular falling sites of the first stages of launch vehicles in the Arkhangelsk region, heptyl pollution persists for at least 10 years. And in alkaline soils (Arenosols, Gypsisols, Solonetz) at the falling sites in the Ulytau region of Kazakhstan, due to rapid evaporation and transformation, it preserves no more than one year. In Russia, the existing soil remediation techniques can be grouped into thermal, sorption, biological, and others, some of which are based on the oxidation of heptyl with the formation of a number of derivatives, the properties and toxicity of which are poorly understood.

Keywords: soil pollution, organic pollutants, rocket and space technology, propellants, quality standards, human health risk assessment, Proton launch vehicle