УДК 504.054

# ОСОБЕННОСТИ ОЦЕНКИ ВОЗДЕЙСТВИЯ НИЗКИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ГЕПТИЛА НА ОБЪЕКТЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ПРИ ЭКСПЛУАТАЦИИ РАКЕТНОЙ ТЕХНИКИ

***О. А. Шпигун***[1], ***А. Д. Кондратьев***[2]

ESTIMATION PECULIARITIES LOW CONCENTRATION OF UNSYMMETRICAL DIMETHYLHYDRAZINE INFLUENCE ON ENVIRONMENT DURING EXPLOITATION OF ROCKET EQUIPMENT

Shpigun O. A., Kondratev A. D.

The influence of unsymmetrical dimethylhydrazine (UDMH) on formation of activated oxygen species in the environment was studied. It was showen that the concentration less than maximum admissible concentration (MAC) caused huge increasing of stationary level of $H_2O_2$ in contradiction with concentration on MAC level and higher which showed low influence. It was found that production of $H_2O_2$ species governed by experimental conditions. This fact showes the necessity of individual approach during elaboration of criteria of UDMH permissible impact for each studied area.

При осуществлении экологического мониторинга территорий, подверженных воздействию ракетно-космической техники, одним из условий является формирование требований к методам и способам проведения анализов проб объектов окружающей среды. Перечень регламентируемых веществ-загрязнителей формируется исходя из согласованных нормативов выбросов и сбросов с учетом продуктов трансформации первичных загрязнителей. Чувствительность методик определения каждого загрязнителя должна задаваться на основе критериев допустимого воздействия. В случае отсутствия таких критериев следует руководствоваться данными экспертной оценки состояния окружающей природной среды.

Одним из компонентов ракетного топлива, длительное время используемого при эксплуатации ракетно-космической техники, является несимметричный диметилгидразин — гептил. Гептил является токсичным веществом, относящимся к первому классу опасности по ГОСТ 12.1.007–76, обладает максимально возможным канцерогенным действием [1].

При современном уровне техники, используемой в ракетно-космической промышленности, обращение гептила в процессе осуществления подготовки и проведения пусков ракетоносителей не представляет особой опасности для обслуживающего персонала.

Системы заправки функционируют по принципу «замкнутого цикла», исключающего попадание гептила в окружающую среду. Промышленные отходы, содержащие гептил, утилизируются. Работающий с компонентом персонал использует средства индивидуальной защиты. На случай аварийной ситуации имеются системы автоматического контроля.

Однако, в технологии проведения пусков ракет-носителей есть этап, когда невозмож-

[1]Шпигун Олег Алексеевич, д-р хим. наук, профессор кафедры аналитической химии Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова.

[2]Кондратьев Андрей Дмитриевич, заместитель начальника отдела ФГУП Центра эксплуатации наземной космической инфраструктуры.

но избежать «штатного» попадания какого-то количества гептила в окружающую среду: падение отработавших ступеней ракетоносителей, использующих гептил, в отведенный для этого «район падения».

По ряду технических причин выработка всего топлива при проведении пуска невозможна, в падающей ступени остается от 100 до 500 кг топлива. В этом случае возможны два сценария развития событий.

1. При падении на относительно мягкую подстилающую поверхность (болото, снег и др.) ступень частично разрушается, и происходит компактный пролив остатков гептила.

2. При падении на твердую поверхность, как правило, происходит взрыв и разрушение металлоконструкций с разлетом непрореагировавших остатков ракетного топлива в окрестности места падения.

Соответственно, возможны два типа загрязнения территории: локальное загрязнение с высокой концентрацией гептила в почве и незначительное загрязнение относительно больших территорий (10 000–20 000 м$^2$).

Необходимо отметить, что падение ступеней происходит на территориях, расположенных в безлюдных местах, вдали от дорог, водных объектов и населённых пунктов. Площадь одного такого района может составлять от 150 до 500 тыс. га. При отведении территорий для «приема» ступеней учитывался фактор обеспечения безопасности населения и минимизации ущерба, наносимого окружающей среде.

При проведении пусков ракет население близлежащих населенных пунктов заранее оповещается, находящиеся в районе падения люди эвакуируются на время проведения работ. Таким образом, опасность непосредственного воздействия загрязнений на людей отсутствует.

Для оценки возможных последствий загрязнения почвы в районах падения необходимо выяснить «механизм» воздействия гептила на элементы окружающей среды.

При компактном проливе гептила необходимо предусмотреть оперативное проведение мероприятий по локализации «пятна загрязнения» и его уничтожение с использованием современных технологий (термическим методом, химическими реагентами).

Гораздо сложнее принять решение о необходимости проведении каких-либо природоохранных мероприятий при площадном загрязнении территории гептилом в менее значимых концентрациях.

Исходя из специфических особенностей данных территорий, основным критерием воздействия должно являться условие сохранения биологического цикла.

Подобные критерии оценки допустимого воздействия на природную среду в настоящее время практически отсутствуют.

Если рассматривать с этой точки зрения воздействие площадных загрязнений территории гептилом на окружающую среду в местах, где постоянное пребывание людей исключено, то возможны различные подходы к оценке механизма этого влияния. Загрязнение почвы гептилом приводит к:

а) «отравлению» живых организмов на данной территории (токсическое воздействие);

б) изменению ее характеристик (кислотность, влажность, переход в связанную форму каких-либо микроэлементов и пр.) [2];

в) опосредованному влиянию на организмы (микроорганизмы), изменяя условия их функционирования.

Первый вид воздействия может быть оценен с использованием известных методов, которые применялись при разработке критериев допустимого воздействия гептила на человека (ПДК, ДСД,. . . ). Необходимо лишь учесть особенности функционирования живых организмов, обитающих на загрязненных территориях.

Для оценки уровня допустимости второго вида воздействия должны применяться подходы оценки допустимого изменения параметров с точки зрения сохранения благоприятного существования биологической среды (по степени изменения характеристик и масштабу зоны влияния). Далее требуется определить действительный масштаб загрязнений и степень изменения конкретного параметра при попадании в почву гептила.

Наименее изученным из этих воздействий в настоящее время является косвенное воздействие на организмы малых концентраций гептила (не приводящих к прямому токсическому воздействию).

В работе была предпринята попытка исследования влияния низких концентраций гептила на функционирование организмов через воздействие на активные формы кислорода в объектах окружающей среды.

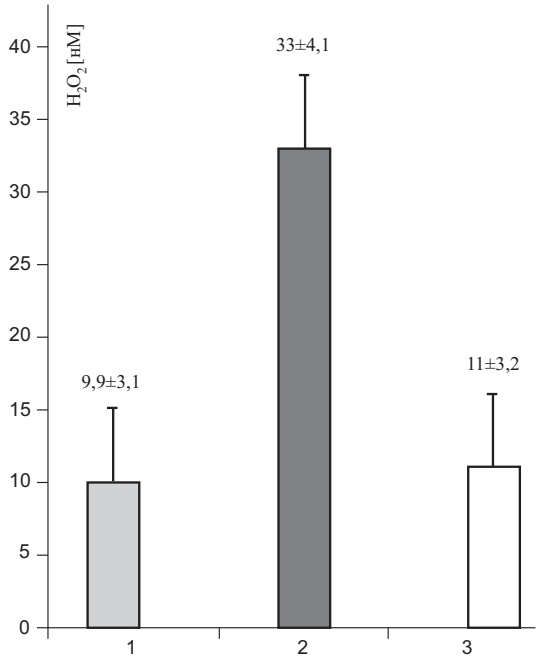

Рис. 1

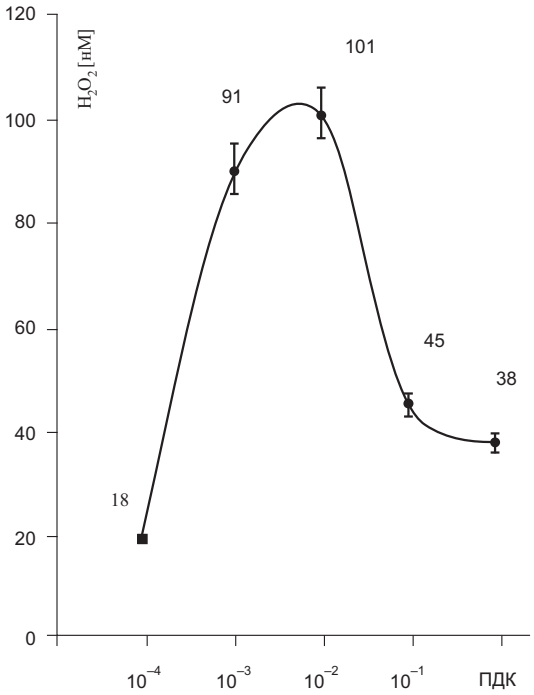

Рис. 2

Развитие биологии в настоящее время претерпевает качественный скачок. К настоящему времени накоплены данные, которые показывают, что факторы, регулирующие клеточное деление и апоптоз, эффективно образуются вне организмов, то есть в среде их обитания [3].

Известно, что свойствами таких регуляторов обладают активные формы кислорода (АФК). Наиболее существенными в этой проблеме являются наблюдения, согласно которым определяется уровень АФК во внешней среде, необходимый для существования живых организмов. Показано, что $\acute{O}_2^-$, содержащийся в атмосфере, играет роль регуляторов гормонального статуса теплокровных.

При этом нормальный уровень «внешних» гормонов-регуляторов определяется всем гомеостазом среды обитания в условиях ненарушенной экологии.

Соответственно, химические воздействия на среду обитания, которые изменяют нормальный уровень гормонов — «внешних» медиаторов, формально являются эквивалентом прямого токсического воздействия на живые системы.

Действительно, если «внешние» гормоны (медиаторы), образующиеся в окружающей среде, непосредственно управляют основным метаболизмом клетки, то изменение их уровня «снаружи» должно изменять основной метаболизм живых систем точно так же, как если бы происходило изменение уровня эндогенных медиаторов, образующихся внутри организма.

В качестве одного из факторов воздействия было исследовано влияние низких концентраций гептила на генерацию $H_2O_2$ в дистиллированной воде. Изучение такого влияния проводилось в условиях скачка температуры (от +20°C до +40°C в течение 10 мин) и последующего выдерживания образца в течение 3-х часов. В этих экспериментах были получены неожиданные результаты. Как видно из рис. 1, низкие концентрации гептила оказывают резкое повышение стационарного уровня $H_2O_2$ в системе. В тоже время более высокие концентрации гептила оказывают гораздо меньший эффект.

Этот результат потребовал более тщательного исследования полученного феномена. Было проведено детальное изучение эффекта низких концентраций гептила. Результаты проведенных опытов (рис. 2) показывают, что существует достаточно низкий диапазон концентраций гептила, на котором наблюдается максимальный эффект воздействия

Таблица 1

Эффект высоких доз гептила

| Контроль | НДМГ – 0,5 ПДК | НДМГ – 0,05 ПДК |
|---|---|---|
| 9.9±2.9 [$H_2O_2$] | 0 [$H_2O_2$] | 33±6.6 [$H_2O_2$] |

Примечание: pH = 5,8, температура + 40°C. Приведено среднее значение 25-ти измерений. Количество гептила дано в долях ПДК.

Таблица 2

Влияние гептила (НДМГ) на генерацию $H_2O_2$ (нМ) в системе «вода – растение» (этилированные проростки пшеницы)

| Время инкубации, мин | Контроль | НДМГ — 0,2 ПДК |
|---|---|---|
| 2 | 5,9±0,4 [$H_2O_2$] | 6,5±0,4 [$H_2O_2$] |
| 17 | 1,6±0,2[$H_2O_2$] | 1,4±0,4 [$H_2O_2$] |

Таблица 3

Влияние гептила (ДМГ) на уровень $H_2O_2$ (нМ) в системе «вода – этилированные проростки пшеницы», выращенные на воде, содержащей 0,2 ПДК гептила

| Время инкубации, мин | Контроль | НДМГ – 0,05 ПДК |
|---|---|---|
| 2 | 6,5±0,4 [$H_2O_2$] | 3,2 [$H_2O_2$] |
| 17 | 1,4±0,2[$H_2O_2$] | 2,8 [$H_2O_2$] |

Примечание: pH = 5,8, температура + 20°C. Число опытов — 10. Количество гептила дано в долях ПДК.

этого соединения на уровень $H_2O_2$, устанавливающийся в системе при +40°C.

На рис. 1 показан эффект низких концентраций гептила на накопление перекиси водорода в чистой воде: 1 — контрольное; 2 — добавлен гептил 0,001 ПДК; 3 — добавлен гептил 0,01 ПДК. Эксперимент проводился в следующих условиях. Накопление перекиси водорода измерялось после подъема температуры с +20°C до +40°C в течение 10 мин и последующего трехчасового нагревания при 40°C.

Рис. 2 иллюстрирует влияние нарастающих концентраций гептила (ДМГ) на стационарную концентрацию $H_2O_2$ в водной фазе, возникающую при подъеме температуры раствора «гептил – вода» с +20° до +40°C в течение 10 мин и последующего нагревания при +40°C в течение 3-х часов в условиях темноты. Приведены средние значения концентраций $H_2O_2$ из 4-х измерений для каждой точки, концентрация ДМГ дана в долях ПДК. На оси абсцисс использована логарифмическая шкала.

Высокие концентрации гептила действительно оказались малоэффективны в качестве генераторов $H_2O_2$ в водных составах.

Для подтверждения этого вывода были поставлены три серии опытов с большим числом повторов в системе «чистая вода — гептил» (табл. 1–3). Эти опыты продемонстрировали, что в разных системах концентрации гептила, соизмеримые с ПДК, как генераторы $H_2O_2$, мало эффективны.

В табл. 1 представлены данные, иллюстрирующие влияние гептила (НДМГ) на уровень спонтанно образующейся $H_2O_2$ (нМ) в чистой воде после быстрого подъема температуры от +20°C до + 40°C в течение 10 мин с последующим нагреванием при +40°C в течение 3-х часов.

В табл. 2 приведены данные для растений, выращиваемых в отсутствие света в течение трех суток на воде, содержащей гептил 0,2 ПДК. Измерения проводились в темноте в отсутствие гептила (вычтен фоновый уровень $H_2O_2$).

Новую порцию гептила 0,05 ПДК добавляли в среду перед измерениями (табл. 3).

Как видно из рис. 2, очень высокой активностью обладают гораздо более низкие концентрации гептила.

Рассматривая полученные результаты, приведенные на рис. 1 и 2, следует указать на две особенности этого процесса.

1. Обнаружена большая разница между измерениями, которые проводились в течение короткого интервала времени. На рис. 2 приведен разброс результатов экспериментов, величина которого резко превышает ошибку. Величина спонтанных колебаний уровня $H_2O_2$ в системе «гептил — вода», которые наблюдаются на коротких интервалах времени, больше, чем в чистой воде (рис. 1).

В больших интервалах времени могут иметь место колебания с еще большей амплитудой. В чистой воде наблюдались двукратные изменения уровня $H_2O_2$ при измерениях, проведенных в строго одинаковых условиях с интервалом в несколько дней.

Как отмечалось выше, причина неустойчивости процесса генерации распада $H_2O_2$ в водных системах может быть заложена в цепном механизме образования перекиси водорода, который является и активатором, и продуктом этой реакции.

2. Механизм увеличения $H_2O_2$ в системе «вода – гептил» (по сравнению с чистой водой) очевиден. Гидразины являются сильнейшими восстановителями (это одна из важнейших причин того, почему их используют в качестве ракетного топлива). Первые две стадии восстановления кислорода гептилом условно можно записать следующим образом:

$$RNH_2 + O_2 \rightarrow [R\acute{N}H] + \acute{O}_2H,$$

$$2\acute{O}_2H \rightarrow H_2O_2 + O_2 \uparrow .$$

Реакции такого типа в наших условиях протекают при очень низких концентрациях гептила ($10^{-3}$ ПДК, что соответствует $10^{-10}$M). В процессе восстановления кислорода может участвовать не только сам гептил, но и первичные продукты его окисления. Наблюдаемое снижение $[H_2O_2]$ в системе «вода — гептил» при повышении концентрации гептила говорит о взаимодействии избытка гептила с образовавшейся в системе перекисью водорода.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что при оценке воздействия низких концентраций гептила на объекты окружающей среды необходимо применять нетрадиционные подходы, учитывающие особенности ответной реакции среды, свойства объектов окружающей среды на конкретной территории и климатические характеристики. Таким образом, критерии допустимого воздействия должны разрабатываться для каждой конкретной территории индивидуально и не могут быть универсальными.

### *Литература*

1. *Brendler-Schwaab S. Y., Volkner W., Fautz R. et al.* Dimethylhydrazine: a reliable positive control for the short sanpling time in the UDS assay in viv // Mutat. Res. 2002. V. 520. No. 1–2. P. 57–62.
2. *Кречетов П. П., Королева Т. В., Чудакова А. Р.* Влияние несимметричного диметилгидразина на кислотно-основное и окислительно-восстановительные свойства почв // Современные проблемы загрязнения почв: Материалы Международной научной конференции. М., 2004. С. 59–60.
3. *Гольдштейн Н. И.* Применение газофазного супероксида $\acute{O}_2$ в клинике // Российский медицинский журнал. 2003. № 4. С. 49–52.

Статья поступила 20 декабря 2004 г.
Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
ФГУП Центр эксплуатации наземной космической инфраструктуры
© Шпигун О. А., Кондратьев А. Д., 2004