

М.Б. АЛИМЖАНОВА, Б.Н. КЕНЕСОВ,
С.Е. БАТЫРБЕКОВА, L. CARLSEN, М.К. НАУРЫЗБАЕВ

ТРАНСФОРМАЦИЯ НЕСИММЕТРИЧНОГО ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА В ВОДНЫХ ЭКСТРАКТАХ ПОЧВ

Изучены процессы трансформации 1,1-диметилгидразина (1,1-ДМГ) в водных экстрактах из песка и тяжелого суглинка с использованием метода высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). На основании полученных данных установлено, что диметилгидразон формальдегида (ДМГФА) является промежуточным продуктом трансформации 1,1-ДМГ и принимает участие в реакциях образования 1-метил-1Н-1,2,4-триазола (МТА) и 1-формил-2,2-диметилгидразина (ФДМГ). Показано, что природа и химический состав воды оказывают влияние на скорость процессов, протекающих при трансформации 1,1-ДМГ, не влияя на их механизм. Работа выполнена при финансовой поддержке МНТЦ (проект К-1482).

Несимметричный диметилгидразин используется в качестве ракетного топлива в паре с тетраоксидом азота (N_2O_4), а также в производстве регуляторов роста растений [1–5].

Расчетные остаточные количества 1,1-ДМГ и окислителя вместе с отделяющимися частями ракет-носителей падают на участки территории, определенные под районы их падения и здесь происходит их дальнейшая трансформация [6].

Загрязнение почв 1,1-ДМГ создает опасность стойких изменений функционирования экосистем, нарушая биотические процессы и изменения чис-

ленность и видовой состав микробных и растительных сообществ. Высокие концентрации 1,1-диметилгидразина могут приводить к подавлению биологической активности почв [7].

В зависимости от природно-климатических и ландшафтно-геохимических условий компоненты ракетного топлива, поступающие в экосистемы, могут испаряться, разлагаться или поглощаться почвами. В работе [8] отмечается возможность нейтрализации токсичного действия 1,1-ДМГ при протекании природных процессов, однако количественные характеристи-

ки этого явления на данный момент не определены.

В ходе последних исследований [9-12] в почвах, загрязненных 1,1-ДМГ, с использованием методов хромато-масс-спектрометрии обнаружено более двадцати его производных, среди которых присутствуют вещества различных классов как линейного, так и циклического строения.

В работе [13] рассмотрены расчетные и экспериментальные физико-химические характеристики большинства производных 1,1-ДМГ. Показано, что все исследованные вещества являются полярными и обладают высокой растворимостью в воде, в результате чего сделан вывод об их высоком миграционном потенциале.

Наличие большого количества продуктов трансформации 1,1-ДМГ в почве, а также их высокая растворимость в воде приводит к тому, что они переходят из почвы в водную фазу [14], где происходят дальнейшие химические превращения, механизм которых в настоящий момент не установлен.

Цель данной работы – установить динамику трансформации 1,1-ДМГ в водных экстрактах из почвы.

Объектами исследования являлись образцы почвы и песка, водные экстракты из почв, загрязненные 1,1-ДМГ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и оборудование.

1,1-Диметилгидразин 98% (Sigma Aldrich); *p*-нитробензальдегид 98% (Fluka); ацетонитрил марки ОСЧ 0 для ВЭЖХ («Криохром», РФ); соляная кислота конц., хч.; калия гидроокись, хч.; натрия гидроокись, ч.; уксусная кислота ледяная, хч.; высокоэффективный жидкостный хроматограф Agilent 1100 series с микродегазатором, четырехканальным градиентным насосом, устройством для ручного ввода проб и диодно-матричным детектором; мембранный фильтр из регенерированной целлюлозы с диаметром пор 0,50 мкм; шприц медицинский «Рекорд».

1-Метил-1Н-1,2,4-триазол 99%, диметилгидразон формальдегида 90%, 1-формил-2,2-диметилгидразин 99% были синтезированы в ИХН им. А.Б. Бектурова (Алматы, РК).

Методика определения 1,1-ДМГ в образцах воды.

Для определения 1,1-ДМГ отобранную пробу воды помещали в перегонную колбу, добавляли 5 мл NaOH, перегоняли в стаканчик с 5 мл 40%-ного раствора уксусной кислоты. Пробу отгона доводили в мерной колбе до объема 50 мл, переливали в колбу на 250 мл, добавляли 1 мл 1М KOH и 5 мл 0,6% раствора *p*-нитробензальдегида, после чего выдерживали на водяной бане в течение 20 мин при 70°C. Пробу охлаждали под струей холодной воды, фильтровали через мембранный фильтр с диаметром пор 0,25 мкм и хроматографировали на ВЭЖХ.

Методика определения концентраций МТА, ДМГФА, ФДМГ в образцах воды.

Концентрации МТА, ДМГФА, ФДМГ определяли методом ВЭЖХ [15] по абсолютной градуировке. Метод основан на фильтровании пробы с последующим хроматографированием на колонке Zorbax Eclipse XDB-Phenyl длиной 75 см, внутренним диаметром 4,6 мм и размером частиц 3 мкм, используя подвижную фазу ацетонитрил: вода 5:95. МТА и ФДМГ детектировали при λ=195 нм, а ДМГФА – при λ=237 нм.

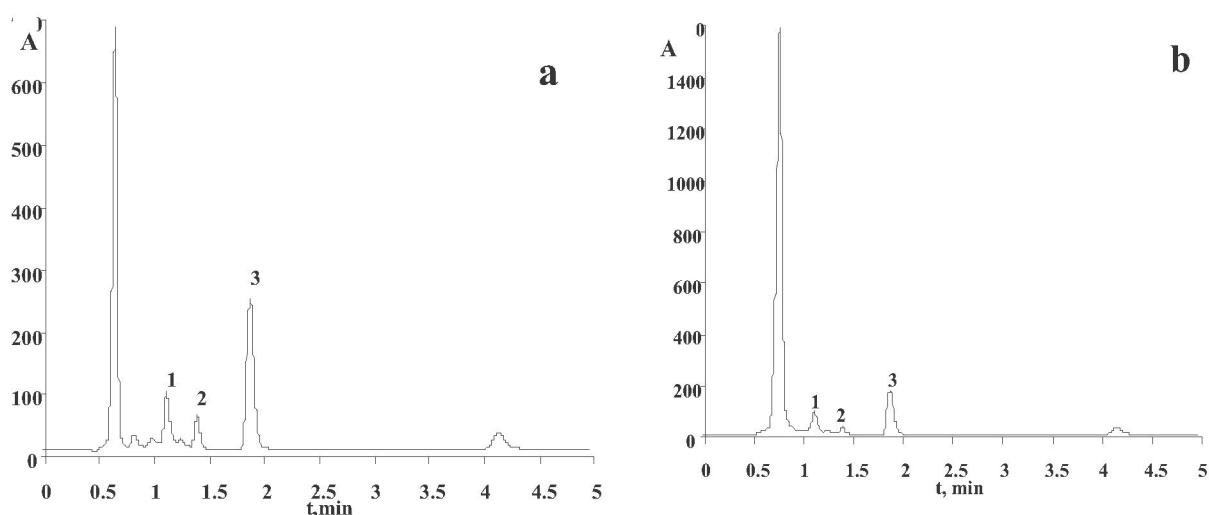
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследования были отобраны почвы разного типа – тяжелый суглинок и песок. Для получения почвенного экстракта к 800 г образца каждой почвы добавляли 800 мл дистиллированной воды, полученную суспензию встряхивали, выдерживали в течение 4 недель, после чего пробы отфильтровали и отбирали по 500 мл каждого фильтрата для эксперимента. В каждый образец вводили по 50 мкл 1,1-ДМГ. По прошествии различных интервалов времени образцы анализировали на содержание 1,1-ДМГ и продуктов его трансформации. Образцы полученных хроматограмм приведены на рис. 1.

Отобранные пробы воды (дистиллированная, экстракты из песка и из тяжелого суглинка) анализировали полуколичественно на элементный состав методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП/МС) (табл. 1).

На основании результатов анализа водных образцов построены зависимости концентраций 1,1-ДМГ, ДМГФА, МТА и ФДМГ от времени (рис. 2).

Во всех трех исследованных образцах концентрация 1,1-ДМГ закономерно снижается с



1 – 1-формил-2,2-диметилгидразин, 2 – 1-метил-1Н-1,2,4-триазол, 3 – диметилгидразон формальдегида

Рис. 1. Хроматограммы водных экстрактов из песка (а) и тяжелого суглинка (б), загрязненных 1,1-ДМГ

Таблица 1. Результаты анализа водных образцов на содержание элементов методом ИСП/МС

| Вода | Концентрации элементов, мг/л | | | | | | | | | | | |
|-----------------------------|------------------------------|-----|-------|------|-----|-----|------|-------|-----|-------|-----|------|
| | C | Na | Mg | Si | S | Cl | K | Ca | Zn | Fe | Ba | Mn |
| Дист. | 2,4 | 1,3 | 0,001 | 0,78 | 2,0 | 1,3 | 1,1 | 0,012 | н/о | 0,029 | н/о | н/о |
| Экстр. из песка | 140 | 13 | 9,0 | 5,2 | 24 | 17 | 6,6 | 36 | н/о | 0,035 | н/о | 0,57 |
| Экстр. из тяжелого суглинка | 53 | - | 21,0 | 1,2 | 460 | 360 | 0,93 | 140 | н/о | 6,1 | н/о | 0,06 |

текением времени, однако скорость превращения 1,1-ДМГ зависит от природы образца (рис. 2а). Так, наиболее интенсивная трансформация происходит в водном экстракте из песка, а наименее интенсивная – в дистиллированной воде. Наиболее высокая скорость превращения 1,1-ДМГ в водном экстракте из песка может быть обусловлена более высоким, по сравнению с другими образцами, содержанием марганца (0,57 мг/л), который способен катализировать процессы окисления 1,1-ДМГ (табл. 1).

Содержание ДМГФА в экстрактах увеличивается в течение первых 10 сут, а в воде – в течение первых 30 сут (рис. 2б). Затем происходит постепенное снижение его концентрации, которая в конце эксперимента составляет 1,2 мг/л для экстрактов и 2,2 мг/л для дистиллированной воды. Наибольшая концентрация ДМГФА обнаружена в водном экстракте из песка и составляет 31 мг/л.

МТА не был обнаружен в экстракте из песка по прошествии первых двух суток, в экстракте

из тяжелого суглинка – первых трех суток, а в дистиллированной воде – первых десяти суток после введения 1,1-ДМГ. Затем его концентрация в образцах возрастает и выходит на плато по истечении 40 сут для почвенных экстрактов и 60 суток для воды (рис. 2с). Как видно из рисунка, зависимости, полученные для почвенных экстрактов, существенно отличаются от зависимостей, полученных для дистиллированной воды, что может быть связано с особенностями механизма образования МТА. Максимальная концентрация МТА обнаружена в экстракте из песка и дистиллированной воде и составляет 8,1 мг/л.

Концентрация ФДМГ в экстрактах возрастает с течением времени, а в дистиллированной воде первые 8 суток не обнаруживается, после чего также возрастает. В образцах 2 и 3 концентрация ФДМГ выходит на плато по истечении 40 суток, а в образце 1 продолжает увеличиваться до конца эксперимента (рис. 2д). Максимальная концентрация ФДМГ обнаружена в дистиллированной воде по истечении 90 сут и составляет 16,1 мг/л.

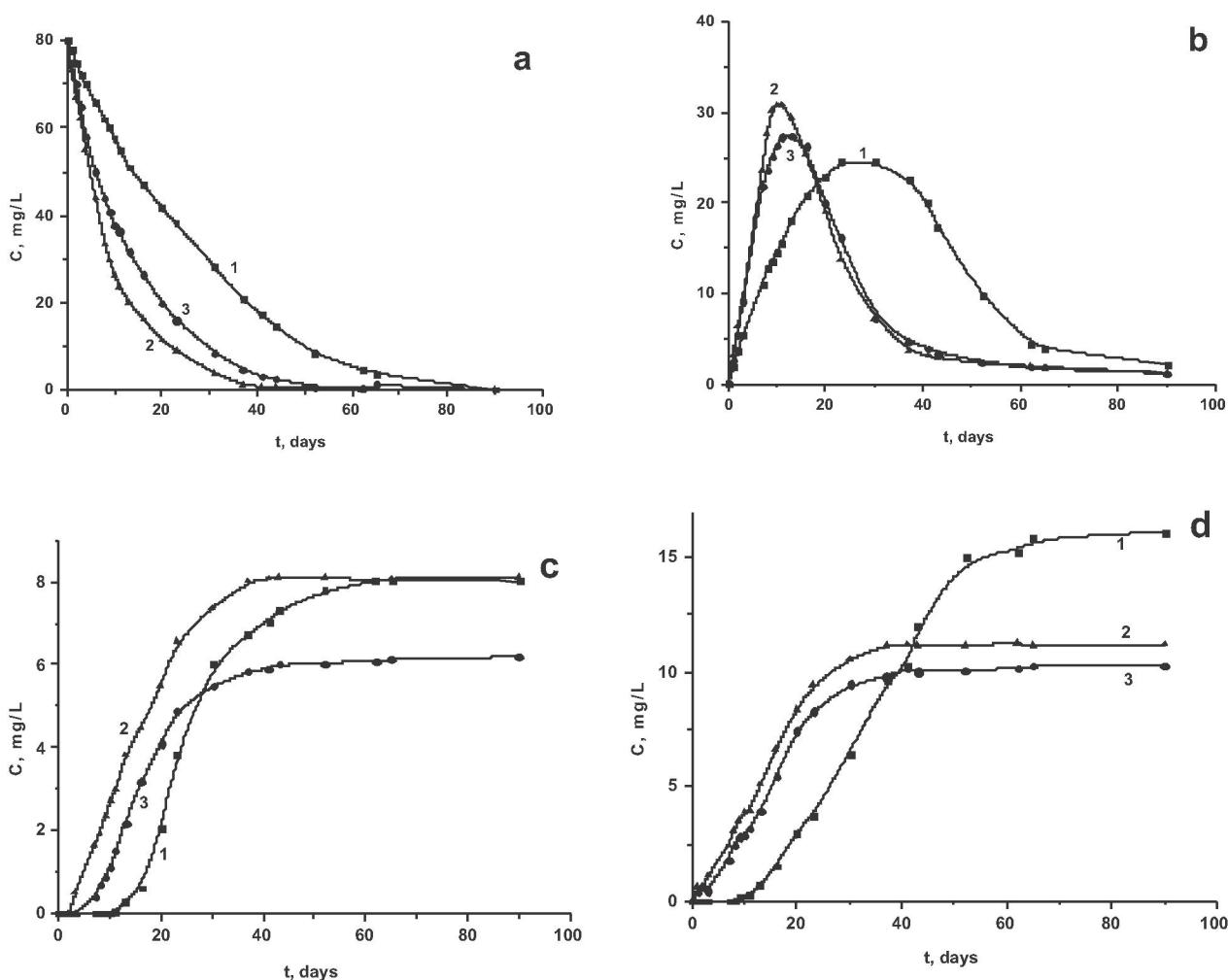


Рис. 2. Зависимости содержания 1,1-ДМГ и продуктов его трансформации в исследованных образцах от времени после введения 1,1-ДМГ.

а – 1,1-ДМГ; б – ДМГФА; в – МТА; г – ФДМГ; 1 – дистиллированная вода; 2 – водный экстракт из песка; 3 – водный экстракт из тяжелого суглинка

Для изучения возможного механизма протекания процессов трансформации 1,1-ДМГ для всех образцов построены зависимости концентраций 1,1-ДМГ (1), ДМГФА (2), МТА (3) и ФДМГ (4) от времени (рис. 3). Как показано на рис. 2, все полученные зависимости идентичны и отличаются только скоростью протекающих процессов, что свидетельствует о схожести механизмов происходящих химических реакций. На основании полученных зависимостей можно сделать вывод, что ДМГФА является промежуточным продуктом при трансформации 1,1-ДМГ, который, по-видимому, является исходным веществом в реакциях образования МТА и ФДМГ, протекающих параллельно. Все вышеперечисленное можно обобщить с помощью схемы, представленной на рис. 4.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что трансформация 1,1-ДМГ в водных образцах протекает с образованием диметилгидразона формальдегида, 1-метил-1Н-1,2,4-триазола и 1-формил-2,2-диметилгидразина.

Впервые показано, что промежуточным продуктом при трансформации 1,1-ДМГ является диметилгидразон формальдегида, который является исходным веществом в реакциях образования МТА и ФДМГ, протекающих параллельно.

При анализе кинетики образования ДМГФА, МТА и ФДМГ в исследованных образцах установлено, что природа и химический состав воды оказывают влияние на скорость протекающих процессов, однако не влияют на их механизм.

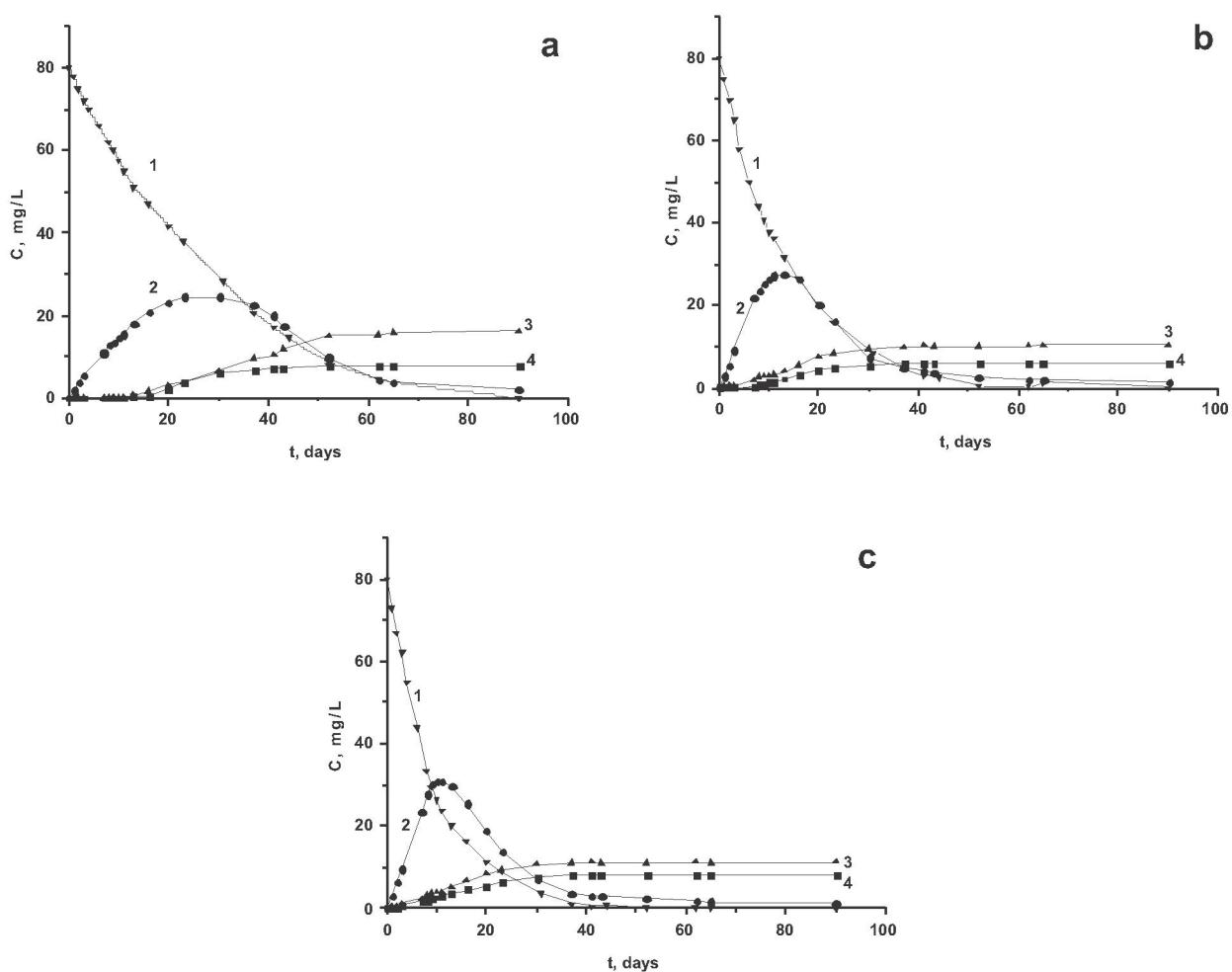


Рис. 3. Динамика поведения 1,1-ДМГ и продуктов его трансформации.

а – дистиллированная вода; б – водный экстракт из песка; в – водный экстракт из тяжелого суглинка; 1 – 1,1-ДМГ; 2 – ДМГФА; 3 – ФДМГ, 4 – МТА.

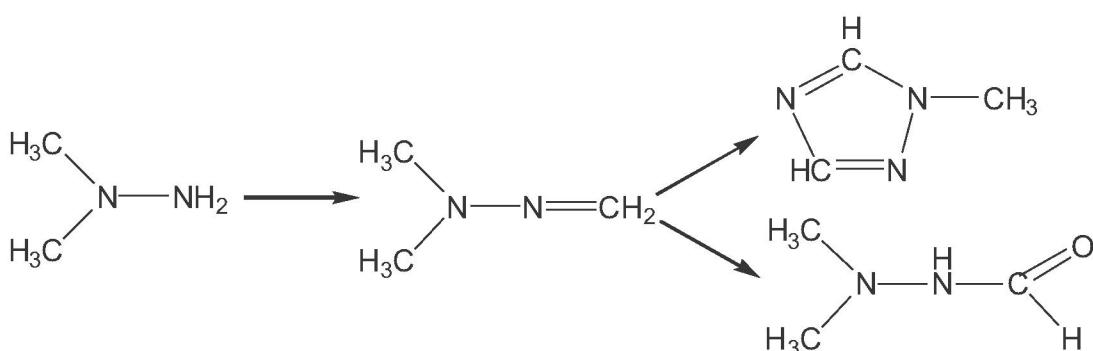


Рис. 4. Предполагаемый механизм трансформации 1,1-ДМГ в исследованных образцах

Полученные результаты могут быть использованы при прогнозировании уровня загрязнения природных вод в результате аварийных и штатных проливов токсичного топлива на основе 1,1-диметилгидразина при запусках ракетоносителей.

Авторы статьи выражают благодарность Курманкулову Н.Б. (ИХН им. А.Б. Бектурова, Алматы, РК) за проведение синтеза диметилгидразона формальдегида и 1-формил-2,2-диметилгидразина.

Работа выполнена в рамках проекта МНТЦ К-1482.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зрелов В.И. и др. Жидкие ракетные топлива.- М.:Химия, 1975. – 320с.
2. Экологические проблемы и риски воздействий ракетно-космической техники на окружающую природную среду // Под общей редакцией В.В.Адушкина, С.И.Козлова, А.В.Петрова. – М.:Изд-во «Анкил», 2000. – 640 с.
3. Братков А.А., Серегин Е.П., Горенков А.Ф. и др. Химмотология ракетных и реактивных топлив. – М.: Химия, 1987. – 304 с.
4. Виленский Е.Р., Бойко В.В. Растение раскрывает свои тайны. – М.: Колос, 1984. – С. 136-141.
5. Newsome W.H. Determination of Diaminozide Residues on Foods and Its Degradation to 1,1-Dimethylhydrazine by Cooking // J. Agric. Food Chem. – 1980. – Vol. 28, No. 2. – P. 319-321.
6. Касимов Н.С., Гребенюк В.Б., Королева Т.В., Прокуряков Ю.В. Поведение ракетного топлива в почве, воде и растениях // Почвоведение. – 1994. – №9. – С. 110 -120.
7. Королева Т.В., Самбров М.В., Кречетов П.П. Особенности загрязнения бурых пустынно-степных почв несимметричным диметилгидразином на местах падений первых ступеней ракет-носителей (Центральный Казахстан) // Двойные технологии. – 2002. – №2. – С.42-43.
8. Касимов Н.С., Кречетов П.П., Королева Т.В. Особенности пополнения несимметричного диметилгидразина почвами районов падений отделяющихся частей ракет-носителей Алтая-Саянского региона // Тезисы докл. междунар. конф. «Взаимодействие общества и окружающей среды в условиях глобальных и региональных изменений». – Барнаул, 2003. – С.165-166.
9. Буряк А.К., Татаурова О.Г., Ульянов А.В. Исследование продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина на модельных сорбентах методом газовой хроматографии/масс спектрометрии // Масс-спектрометрия. – 2004. – Т. 1(2). – С.147-152;
10. Родин И.А., Москвин Д.Н., Смоленков А.Д., Шпигун О.А. Трансформации несимметричного диметилгидразина в почвах // Журнал физической химии. – 2008. – №6 (82). – С.1039-1044;
11. 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. – No. 5-6 (67). – P. 421-424;

12. Кенесов Б.Н. Идентификация летучих продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина в почвах методом парофазного извлечения в сочетании с хромато-масс-спектрометрией // Известия НАН РК. Серия химическая. – 2008. – №5(371). – С.48-53;

13. Carlsen L., Kenessov B.N., Batyrbekova S.Ye. A QSAR/QSTR Study on the Environmental Health Impact by the Rocket Fuel 1,1-Dimethyl Hydrazine and its Transformation Products // Environmental Health Insights. – 2008. – No.1. – P.11-20.

14. Кенесов Б.Н., Алимжанова М.Б., Сайлауханулы Е., Мусрепов Б.А., Батырбекова С.Е., Наурызбаев М.К. Состояние системы «почва-вода», испытывающей негативное влияние токсичного компонента ракетного топлива и продуктов его трансформации. – Наука и вызовы времени // Матер. междунар. научно-практ. конф. – Алматы, 2008. – Т.2. – С. 107-114.

15. Кенесов Б.Н., Сайлауханулы Е., Мусрепов Б.А., Калдаров А.К. Определение 1-метил-1Н-1,2,4-триазола в воде методом высокоеффективной жидкостной хроматографии с диодно-матричным детектированием // Вестник КазНУ. Серия химическая. – 2008. – №1(49). – С.184-189.

Резюме

Жогары эффективтің сүйкі хроматография өдісін қолдану арқылы күмнан және ауыр саздақтан алынған сулы шаймалардағы 1,1-диметил-гидразиннің (1,1-ДМГ) трансформация процестері зерттелді. Алынған мәліметтерге сүйене отырып, 1,1-диметилгидразиннің трансформациясының қосалкы әнімі ретінде формальдегидтің диметилгидразоны (ДМГФА) болатыны болжалып және оның 1-метил-1Н-1,2,4-триазолдың (МТА) және 1-формил-2,2-диметилгидразиннің (ФДМГ) түзілу реакцияларына қатысадыны анықталды. Жұмыста судың табигаты мен химиялық құрамы 1,1-ДМГ трансформациясы кезіндегі процестердің жылдамдығына әсер ететіні, бірақ олардың механизмдеріне әсерін тигізбейтіндігі көрсетілген. Жұмыс XFTO (К-1482 жобасы) қаржылық қолдауымен жасалған.

әл-Фараби атындағы Қазак ұлттық университетінің
Физика-химиялық зерттеу және талдау орталығы

Берілген күні 3.02.2009 ж.