ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ЭЛЕКТРОХИМИИ
ИМ. А.Н. ФРУМКИНА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Карнаева Анастасия Евгеньевна

Комплексный подход к идентификации и количественному анализу токсичных компонентов углеводородных и гидразиновых горючих в объектах окружающей среды

1.4.4. – Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
член-корреспондент РАН, д.х.н., профессор
Буряк Алексей Константинович

Москва 2023

Оглавление

Список сокращений 6

Введение 7

Глава 1. Литературный обзор 18

1.1 Физико-химические методы анализа и идентификации экотоксикантов 18

1.2 Загрязнение Арктических территорий 22

1.2.1 Воздействие нефтепродуктов на арктические территории РФ 22

1.2.2 Сложности анализа объектов окружающей среды, загрязненных вследствие разлива нефти и нефтепродуктов 26

1.2.3 Воздействие 1,1-диметилгидразина на арктические территории РФ 30

1.3 1,1-Диметилгидразин и продукты его трансформации в окружающей среде 35

1.3.1 Описание методов анализа 1,1-диметилгидразина и продуктов его трансформации 36

1.3.2 Методы нейтрализации 1,1-диметилгидразина и продуктов его окислительной трансформации в объектах окружающей среды 41

1.3.3 Изучение трансформации 1,1-диметилгидразина в биологических объектах 44

Выводы по Главе 1 46

Глава 2. Экспериментальная часть 47

2.1 Объекты исследования 47

2.1.1 Продукты трансформации 1,1-диметилгидразина 47

2.1.2 1,1-Диметилгидразин и продукты его трансформации в биологических объектах на примере бентосных организмов 47

2.1.3 1,1-Диметилгидразин и продукты его трансформации в биологических объектах на примере растений 49

2.1.4 Нефтехимическое загрязнение биологических объектов на примере бентосных организмов 49

2.1.5 Нефтехимическое загрязнение почвогрунтов, вод и растений 49

2.2 Оборудование 52

2.2.2 Жидкостная хроматография 52

2.2.1 Масс-спектрометрия с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией 53

2.2.3 Газовая хроматография 53

2.2.4 Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой 54

2.3 Используемые вещества 55

2.3.1 Масс-спектрометрия с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией 55

2.3.2 Жидкостная хроматография 55

2.3.3 Газовая хроматография 56

2.3.4 Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой 56

2.4 Методология и методы исследования 56

2.4.1 Методы исследования продуктов трансформации НДМГ 56

2.4.2 Методы определения 1,1-диметилгидразина и нефтепродуктов в тканях бентосных организмов 58

2.4.3 Методы исследования 1,1-диметилгидразина и продуктов его трансформации в биологических объектах на примере растений 62

2.4.4 Методы исследования углеводородного загрязнения..... 66

2.4.5 Идентификация происхождения нефтяного загрязнения 67

2.4.6 Методы исследования полиметаллического загрязнения 69

2.4.7 Расчет коэффициента биоаккумуляции..... 71

2.4.8 Расчеты индексов удерживания углеводородных компонентов и продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина 71

2.4.9 Предсказание термодинамических характеристик производных 1,1-диметилгидразина в газовой фазе..... 72

Глава 3. Результаты и их обсуждение..... 76

3.1 Изучение продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина..... 76

3.1.1 Масс-спектрометрия МАЛДИ для анализа продуктов трансформации НДМГ..... 76

3.1.2 Масс-спектрометрия МАЛДИ для оценки сорбционной активности шунгита..... 82

3.2.3 ВЭЖХ-МС/МС для анализа продуктов трансформации НДМГ..... 84

Выводы по разделу 3.1 93

3.2 Детектирование 1,1-диметилгидразина и нефтепродуктов в тканях бентосных организмов..... 94

3.2.1 Анализ 1,1-диметилгидразина и продуктов его трансформации в тканях бентосных организмов 94

3.2.2 Анализ нефти и нефтепродуктов в тканях бентосных организмов ... 97

Выводы по разделу 3.2 108

3.3 Изучение трансформации 1,1-диметилгидразина в тканях растений 109

3.3.1 Характеристики разработанного метода 109

3.3.2 Результаты ГХ-МС анализа растений, выращенных на загрязненном субстрате 110

3.3.4 Результаты расчетов индексов удерживания продуктов трансформации НДМГ 118

Выводы по разделу 3.3 121

3.4 Нефтехимическое загрязнение арктических почв на территории ТРРС «Кама» 122

3.4.1 Анализ почвы и растений на нефтехимическое загрязнение 122

3.4.2 Анализ почвы, воды и растений на полиметаллическое загрязнения 134

Выводы по разделу 3.4 140

Заключение 141

Приложение 1 143

Список литературы 147

Список сокращений

ESI – электрораспылительная ионизация

RI – индексы удерживания Ковача

SIM – режим мониторинга избранных ионов

ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография

ГХ – газовая хроматография

ГХ×ГХ – двумерная газовая хроматография

ГХ-МС – газовая хроматография масс-спектрометрия

ДМФ – N,N-диметилформамид

ИСП-МС – масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

МАЛДИ – матрично-активированная лазерная десорбция/ионизация

МАЛДИ-МС – масс-спектрометрия с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией

МС – масс-спектрометрия

МС/МС – тандемная масс-спектрометрия

МТА – 1-метил-1Н-1,2,4-триазол

НДМГ – 1,1-диметилгидразин

ТРРС – тропосферная радиорелейная станция

УВ – углеводороды

УФ – ультрафиолетовый

ЭИ – электронная ионизация

Введение

Актуальность и степень разработанности темы исследования

Загрязнение окружающей среды является серьёзной угрозой для человечества. Восстановление загрязнённых и нарушенных экосистем требует разработки индивидуальных, надёжных и точных решений. В этом вопросе особую роль играют методы определения токсичных компонентов углеводородных и гидразиновых горючих в природных уязвимых объектах. Особо чувствительна к таким загрязнениям арктическая экосистема из-за высокой уязвимости и низкой способности к самоочищению. В связи с этим на первый план выходит использование быстрых, надежных и информативных методов контроля загрязнения объектов окружающей среды. Физико-химические методы в междисциплинарных экологических исследованиях являются основными способами идентификации экотоксикантов, изучения их воздействия на экосистему, а также разработки методов нейтрализации загрязнений.

Одним из самых распространённых физико-химических методов анализа различных объектов является хроматографическое разделение с масс-спектрометрическим детектированием. Под хроматографическим разделением понимается физико-химический метод разделения сложных смесей за счет различий межмолекулярных взаимодействий компонентов при их движении в системе двух фаз, одна из которых неподвижна, а вторая перемещается относительно первой. Современная масс-спектрометрия является наиболее чувствительным, информативным и надежным методом идентификации и количественного определения экотоксикантов любого типа в образцах объектов окружающей среды любой сложности. Таким образом, хромато-масс-спектрометрический метод позволяет не только идентифицировать известные загрязнители, но и определять

структуры новых, ранее не известных продуктов, образовавшихся при трансформации загрязнителя в объектах окружающей среды. Установление структуры соединений очень важно, поскольку на основе структуры можно предсказать токсичность новых веществ и разработать технологии их нейтрализации в объектах окружающей среды. Особое значение имеет комплексный подход к оценке как органической, так и неорганической составляющей загрязнения.

В качестве первого объекта исследования выбран 1,1-диметилгидразин (НДМГ) и продукты его трансформации. НДМГ — это высокоэффективное жидкое горючее, используемое в космической промышленности во всем мире. Благодаря своим свойствам (низкая температура замерзания, термическая стабильность и т.д.) НДМГ по-прежнему широко используется, несмотря на то что является токсичным органическим загрязнителем с канцерогенными и мутагенными свойствами. НДМГ попадает в окружающую среду при падении ступеней ракет, а также в результате аварийных разливов. Высокая реакционная способность НДМГ приводит к быстрому образованию продуктов, которые также могут активно вступать в различные окислительно-восстановительные реакции или взаимодействовать друг с другом. Ряд таких соединений хорошо известен, и уровень их токсичности может быть выше, чем у самого НДМГ. Также известно, что при попадании НДМГ в арктические регионы из-за высокого содержания органического вещества, влажности и кислотности торфяной почвы происходят процессы связывания НДМГ, которые способствуют длительному сохранению уровня загрязнения с постепенным высвобождением и трансформацией НДМГ в условиях дефицита кислорода и низких температур. С развитием физико-химических методов исследования удается обнаруживать новые продукты трансформации в различных объектах окружающей среды. Стоить отметить, что часто идентификация является предположительной, не подтвержденной дополнительными методами исследования. Таким образом, разработка комплексного подхода к изучению и идентификации продуктов трансформации НДМГ является

актуальной задачей. Изучение воздействия НДМГ на растительные объекты с целью выявления соединений-маркеров является перспективной задачей при оценке загрязнений экосистемы при аварийных ситуациях.

Вторым объектом исследования является загрязнение окружающей среды нефтепродуктами в условиях арктического климата. Известно, что арктические экосистемы характеризуются высокой уязвимостью и низкой способностью к самоочищению в отношении нефти и нефтепродуктов. При этом сопутствующее углеводородному загрязнению попадание тяжелых металлов в экосистему негативно влияет на развитие растений, качество почвы и подземных вод. Российская система мониторинга не всегда в состоянии охватить большую территорию арктической зоны России, а интерпретация данных спутникового мониторинга может быть неопределенной, если отсутствуют данные экологического мониторинга. Идентификация источников «хронического» нефтяного загрязнения и установление региональных нормативов по содержанию веществ по сей день остаются актуальной темой для современных исследований. Определение видов растений, устойчивых к металлам и толерантных к высокому уровню содержания нефтяных углеводородов, является ключом к эффективной рекультивации почв с помощью фиторемедиации. Таким образом, результаты, полученные благодаря комплексному подходу к изучению загрязнения компонентами углеводородных горючих, могут помочь в разработке специфичных и надежных методов предотвращения загрязнений в природных уязвимых объектах, в том числе и в арктических регионах.

Цели и задачи исследования

Целью работы является разработка комплексного подхода к анализу токсичных компонентов углеводородных и гидразиновых горючих в объектах окружающей среды, сочетающего идентификацию известных соединений в сложных смесях и

выяснение структуры неизвестных соединений, и апробация разработанного подхода на реальных объектах окружающей среды.

Для достижения поставленной цели требовалось решить следующие задачи:

1. Изучить продукты трансформации НДМГ и идентифицировать новые, ранее неизвестные, соединения с помощью комплексного использования физико-химических методов – МАЛДИ-МС, ЖХ-УФ и ВЭЖХ-МС/МС.

2. Усовершенствовать хромато-масс-спектрометрические методы идентификации органических веществ в сложных смесях с помощью комплексного использования физико-химических характеристик удерживания и масс-спектрометрии.

3. Методом ГХ-МС изучить продукты трансформации НДМГ, образующиеся при воздействии загрязнителя. Определить продукты трансформации, которые могут быть маркерами загрязнения НДМГ.

4. Определить источник загрязнения на основе совместного использования хромато-масс-спектрометрии и ИСП-МС при комплексной оценке отобранных проб почвы, воды и растений с загрязненной арктической территории. Идентифицировать компоненты углеводородного загрязнения. Получить экспериментальные значения физико-химических характеристик удерживания (индексов удерживания) и сравнить их с литературными и предсказанными значениями. Изучить распределение загрязняющих веществ на примере уязвимой арктической системы.

5. Применить разработанные методы и полученные результаты анализа токсичных компонентов углеводородных и гидразиновых горючих к реальным биологическим объектам растительного или животного происхождения.

Научная новизна

1. Впервые удалось выделить, идентифицировать с помощью ВЭЖХ-МС/МС и установить структурные формулы 5 веществ из смеси продуктов трансформации НДМГ, не обнаруженных ранее как продукты трансформации НДМГ и не описанных в литературе.

2. Впервые в лабораторных условиях изучены продукты трансформации НДМГ в растительных тканях кабачков (*Cucurbita pepo*) и кресс-салата (*Lepidium sativum*).

3. Для определения продуктов трансформации НДМГ в растительном материале предложен ГХ-МС метод. 1-Метил-1Н-1,2,4-триазол, 1,3-диметил-1Н-1,2,4-триазол и 1-формил-2,2-диметилгидразин выбраны возможными маркерами загрязнения НДМГ растений.

4. Установлен источник загрязнения территории в арктическом регионе РФ (п-ов Ямал, п. Мыс Каменный), подвергшейся загрязнению в результате антропогенной деятельности. Впервые получены данные о содержании в почвах металлов для данного региона методом ИСП-МС, отмечены региональные особенности по содержанию тяжелых металлов в почвах. Впервые получены сведения о способности тяжелых металлов и углеводородных компонентов к аккумуляции в тканях растения *Eriophorum scheuchzeri*.

5. Впервые установлено содержание нефтяных углеводородов и металлов в тканях морских организмов (*Strongylocentrotus intermedius*, *Telmessus cheiragonus* и *Pagurus middendorffii*), обитающих в Авачинском заливе вблизи полуострова Камчатка.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость работы заключается в разработке подхода, который позволяет увеличить степень надежности идентификации токсичных компонентов

углеводородных и гидразиновых горючих и который можно переносить на другие объекты исследования. Кроме этого, были обнаружены новые вещества и установлены их структуры, а также получены термодинамические характеристики ряда экотоксикантов.

Практическая значимость работы заключается в получении уникальных сведений о загрязнении объектов окружающей среды и разработке рекомендаций по уменьшению негативного воздействия на загрязненные территории.

Методология и методы исследования

Изучение свойств объектов исследования выполнено на основе использования комплекса физико-химических методов, включающих современные аналитические методики и расчёты физико-химических характеристик, и принятых нормативных документов. Основными методами исследования в работе были жидкостная хроматография, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС), хромато-масс-спектрометрия совместно с расчётом физико-химических характеристик удерживания. Обработка результатов лабораторных исследований проводилась с использованием программных продуктов MS Excel, Compass DataAnalysis 4.2, GCMS Postrun Analysis software и методов математической статистики, предсказывание индексов удерживания проводилось с помощью программного обеспечения, разработанного в лаборатории ФХОХиХМС ИФХЭ РАН.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты экспериментального определения и теоретических расчетов физико-химических характеристик сорбции практически важных экотоксикантов различных классов (азотсодержащих и углеводородных).

2. Экспериментальные данные о загрязнении объектов окружающей среды, ставших местом экологических катастроф, полученные хромато-масс-спектрометрическими и ИСП-МС методами.

3. Рекомендации о выборе маркеров загрязнения НДМГ объектов окружающей среды, основанные на результатах лабораторных экспериментов.

Степень достоверности и апробация результатов. Научные результаты выполненной работы обладают высокой степенью достоверности, что обеспечивается использованием разнообразных современных инструментов, способов и приемов научного исследования, применением методов математической статистики для определения погрешностей измерений, а также сопоставлением с теоретическими и экспериментальными результатами других работ.

Результаты оформлены в виде рецензируемых научных статей, получивших оценку специалистов в области физической химии, экологии и экотоксикологии. Результаты работы прошли апробацию на научных конференциях и опубликованы в высокорейтинговых журналах, рекомендованных ВАК РФ.

Основные положения диссертации докладывались и обсуждались на V всероссийском симпозиуме «Кинетика и динамика обменных процессов» (Сочи, 2017 г.), III всероссийской конференции «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез» (Туапсе, 2017 г.), 71-ой Международной молодежной конференции «Нефть и газ 2017» (Москва, 2017 г.), XII конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия – 2017» (Москва, 2017 г.), 72-ой Международной молодежной конференции «Нефть и газ 2018» (Москва, 2018 г.), XI International Mass Spectrometry Conference on Petrochemistry, Environmental and Food Chemistry (Petromass 2018) (Блед, 2018 г.), VII Всероссийском симпозиуме «Кинетика и динамика обменных процессов» (Сочи, 2018 г.), 19th European Meeting on Environmental Chemistry (Клермон-Ферран, 2018г.), 73-ой Международной

молодежной конференции «Нефть и газ 2019» (Москва, 2019 г.), 2nd Euro-Mediterranean Conference for Environmental Integration (EMCEI) (Сус, 2019 г.), девятом съезде ВМСО VIII Всероссийской конференции с международным участием «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы» (Москва, 2019 г.), SETAC North America 41st Annual Meeting (Техас, 2020 г.), XV конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия – 2020» (Москва, 2020 г.), XVI конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия – 2021» (Москва, 2021 г.), XVII конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия – 2022» (Москва, 2022 г.).

В 2018 году работа выиграла ACE scholarship по результатам выступления на 19th European Meeting on Environmental Chemistry. В 2020 году работа выиграла студенческий грант для участия в виртуальном ежегодном собрании SETAC North America SciCon2/41. В 2022 году работа заняла 1 место на XVII конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия – 2022» (Москва, 2022).

Работа выполнена в лаборатории «Физико-химических основ хроматографии и хромато-масс-спектрометрии» Института физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, а также на кафедре промышленной экологии Российского государственного университета нефти и газа (национального исследовательского университета) имени И.М. Губкина в течение 2017 – 2022 гг.

По материалам диссертации опубликовано 14 печатных работ, в том числе 8 публикаций в рецензируемых журналах, рекомендуемых ВАК:

1. Karnaeva, A. E. 1-Methyl-1H-1, 2, 4-triazole as the main marker of 1, 1-dimethylhydrazine exposure in plants / **A. E. Karnaeva**, A. L. Milyushkin, Z. B. Khesina, A. K. Buryak //Environmental Science and Pollution Research. – 2022. – Т. 29. – №. 42. – С. 64225-64231. (Q1 Scopus)

2. Karnaeva, A. Aged diesel and heavy metal pollution in the Arctic tundra (Yamal Peninsula, Russia) / **A. Karnaeva**, O. Kulikova, E. Mazlova, A. Buryak //Science of The Total Environment. – 2021. – Т. 792. – С. 148471. (Q1, WoS)

3. Kulikova O. Surfactant-enhanced treatment of oil-contaminated Arctic tundra soil: Ecotoxicological assessment / O. Kulikova, E. Mazlova, V. Terekhova, **A. Karnaeva**, N. Malina, T. Smirnova //Environmental Technology & Innovation. – 2021. – Т. 23. – С. 101570. (Q1, WoS)

4. Khesina, Z. B. The mysterious mass death of marine organisms on the Kamchatka Peninsula: A consequence of a technogenic impact on the environment or a natural phenomenon? / Z. B. Khesina, **A. E. Karnaeva**, I. S. Pytskii, A. K. Buryak //Marine Pollution Bulletin. – 2021. – Т. 166. – С. 112175. (Q1, WoS)

5. Куликова О. А. Идентификация источника нефтяного загрязнения арктических почвогрунтов и их рекультивация IN-SITU методами / О. А. Куликова, **А. Е. Карнаева**, Е. А. Мазлова, Д. И. Брадик, И. А. Шаверин, Н. В. Ткачев //Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2019. – №. 6. – С. 27-33.

6. Milyushkin A. L. Isomeric derivatives of triazoles as new toxic decomposition products of 1, 1-dimethylhydrazine / A. L. Milyushkin, K. P. Birin, D. D. Matyushin, A. V. Semeikin, S. D. Iartsev, **A. E. Karnaeva**, A. K. Buryak, //Chemosphere. – 2019. – Т. 217. – С. 95-99. (Q1, WoS)

7. Iartsev S. D. Surface-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry for the detection of low-molecular-weight and oligomeric products of 1, 1-dimethylhydrazine transformation on the surfaces of construction materials / S. D. Iartsev, I. S. Pytskii, A. E. **Karnaeva**, A. K. Buryak //Russian Journal of Physical Chemistry B. – 2017. – Т. 11. – №. 4. – С. 680-683.

8. Карнаева А. Е. Скрининг продуктов трансформации 1, 1-диметилгидразина на поверхности шунгита методом масс-спектрометрии

МАЛДИ / **А. Е. Карнаева**, С. Д. Ярцев, И. А. Полунина, А. К. Буряк // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2017. – Т. 17. – №. 2. – С. 196-203.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертация изложена на 173 страницах, содержит 20 таблиц, 60 рисунков, состоит из введения, заключения, 3 глав, приложения, списка цитируемой литературы, включающего 202 источника.

Личный вклад автора. Автором с учетом рекомендаций научного руководителя сформулированы проблемы, поставлены цель и задачи, выбраны методы и объекты исследования. Автором выполнены работы по анализу теоретического материала по теме исследования, изучению методик, проведению лабораторных исследований, также обобщены и интерпретированы полученные результаты, подготовлены публикации по результатам выполненной работы. Экспериментальные данные, представленные в диссертации, получены лично автором и опубликованы в соавторстве с научным руководителем и сотрудниками, работавшими совместно с автором в процессе выполнения исследований.

Благодарности. Автор выражает искреннюю признательность за ценные рекомендации, помощь в написании диссертации и предоставление объектов исследования д.т.н., проф. Е.А. Мазловой. Автор выражает глубокую благодарность за помощь, поддержку и ценные советы при подготовке диссертационной работы научному руководителю д.х.н., проф. А.К. Буряку, а также всем коллегам, принимавшим участие в исследовании и оказавшим влияние на его ход, за доброжелательное отношение и поддержку. Также автор выражает искреннюю признательность за ценные советы и помощь в проведении экспериментов к.т.н. О.А. Куликовой и к.х.н. А.Л. Милюшкину. Благодарность к.х.н. Ю.В. Миненкову (лаборатория квантово-химических расчетов ФИЦ ХФ РАН) за выполнение расчетов термодинамических характеристик.

Исследование выполнено при финансовой поддержке в рамках соглашения № 075-15-2020-782 от 28.09.2020 «Физико-химические основы решения проблем селективности для создания инновационных технологий».

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Физико-химические методы анализа и идентификации экотоксикантов

Хромато-масс-спектрометрия в экологическом анализе

В последние десятилетия во всем мире растет проблема антропогенного загрязнения окружающей среды. Интенсивное использование, вопреки запрету несколько десятилетий назад, таких широко известных высокотоксичных для человека и животных веществ, как дихлордифенилтрихлорэтан, полихлорированные бифенилы, хлордекон и др., привело к высокой устойчивости этих загрязнителей в окружающей среде. В настоящее время новые синтетические вещества производятся в больших количествах и попадают в окружающую среду. Более того, загрязняющие вещества в окружающей среде часто встречаются в виде смесей, которые могут иметь синергетические/антагонистические эффекты, которые часто плохо изучены [1]. Наиболее сильным источником загрязнения окружающей среды является промышленность. Воздействие промышленности на окружающую среду зависит от характера ее географического расположения, объемов добычи и потребления ресурсов и энергии.

Экологические исследования являются приоритетом для оценки воздействия на окружающую среду и выявления источников воздействия. Физико-химические методы в междисциплинарных экологических исследованиях являются основными способами идентификации экотоксикантов, а также изучения воздействия на экосистему. Одним из самых распространённых физико-химических методов анализа различных объектов является хроматографическое разделение с масс-спектрометрическим детектированием. Под хроматографическим разделением понимается физико-химический процесс разделения сложных смесей за счет различий

межмолекулярных взаимодействий компонентов при их движении в системе двух фаз, одна из которых неподвижна, а вторая перемещается относительно первой [2]. В ходе этого перемещения вещества непрерывно перераспределяются между двумя фазами, временно задерживаясь в неподвижной фазе. Если вещества имеют разную степень сродства к неподвижной и подвижной фазам, то они перемещаются с различными скоростями и могут быть физически разделены.

Современная масс-спектрометрия (МС) является наиболее чувствительным, информативным и надежным методом идентификации и количественного определения экотоксикантов любого типа в объектах окружающей среды любой сложности. Возможность работать с самыми разными аналитами (от химических элементов до сложнейших биомолекул) в сложнейших матрицах иногда даже без предварительного разделения ставит масс-спектрометрию в приоритетное положение по сравнению с любыми другими методами анализа. Еще одним преимуществом масс-спектрометрии является возможность получения информации о сотнях аналитов в процессе единичного анализа одной пробы.

Газовая хроматография (ГХ) — это универсальный и мощный метод определения и мониторинга летучих соединений. Преимуществами, по сравнению с другими физико-химическими методами анализа, являются: высокая эффективность разделения (в том числе разделение изомеров и изотопов), универсальность метода, высокая скорость и точность анализа, чувствительность, малый размер необходимой пробы для анализа [2]. Методы на основе ГХ широко используются для анализа образцов окружающей среды, загрязненных различными экотоксикантами. В последние годы одной из основных тенденций в области ГХ стало развитие многомерной ГХ, особенно двумерной газовой хроматографии (ГХ×ГХ) [3]. В типичной системе ГХ×ГХ две независимые ГХ колонки с различными механизмами удерживания соединены последовательно. Во время разделения на первой колонке фракции аналита удерживаются и фокусируются криогенным модулятором, а затем

переносятся для дополнительного разделения на вторую колонку, которая обычно короче первой. Модуляция может улучшить чувствительность благодаря эффекту криогенной перефокусировки, которая дает очень узкие пики (ширина <60 мс) [4]. По сравнению с традиционной газовой хроматографией, ГХ×ГХ имеет значительные преимущества, которые включают в себя более высокую пиковую емкость, лучшую разделительную способность, меньший эффект матрицы и более высокое разрешение: до нескольких тысяч пиков за один цикл разделения. Следовательно, ГХ×ГХ имеет широкие перспективы в разделении и определении характеристик очень сложных смесей.

Газовая хроматография в сочетании с масс-спектрометрией (ГХ-МС) — это метод, наиболее часто используемый сегодня для анализа органических загрязнителей в образцах окружающей среды. Такое широкое применение является результатом эффективности газохроматографического разделения и высокой чувствительности, обеспечиваемой масс-спектрометрией. По получаемым масс-спектрам часто можно обеспечить однозначную идентификацию компонентов путем их сравнения с библиотечными масс-спектрами [5]. Хроматография привносит в комбинированный метод ГХ-МС очень важный параметр — время выхода пика (время удерживания), который можно пересчитать в более универсальный параметр – индекс удерживания. Газохроматографический индекс удерживания (RI) — это величина, которая не зависит от конкретных условий хроматографии и характеризует способность данной стационарной фазы удерживать определенную молекулу. Время удерживания зависит от всех параметров хроматографического разделения (таких как температура и поток подвижной фазы) и не переносится между различными системами и условиями в отличие от индексов удерживания, которые являются безразмерными стандартизированными величинами, зависящими только от химической структуры соединения и неподвижной фазы и характеризующими относительное удерживание соединений. Индексы удерживания широко используются в газовой хроматографии и

могут использоваться как дополнительный критерий при поиске кандидатов в библиотеке масс-спектров, повышая надежность идентификации молекул [6]. Предсказанные индексы удерживания с помощью методов машинного обучения бывают неточны по сравнению с экспериментальными, но могут быть использованы в качестве ориентира для поиска кандидатов в библиотеках ГХ-МС при отсутствии литературных данных. Использование предсказанных индексов делает ГХ-МС идентификацию более надежной как при использовании масс-спектральной базы данных, так и без нее [7]. Благодаря этому параметру появляется возможность различать изомеры даже в тех случаях, когда их масс-спектры очень близки друг другу. Это особо важно для экологических исследований, поскольку токсичность изомеров может отличаться в несколько раз (например, бенз[а]пирен и бенз[е]пирен; 2,3,7,8-тетрахлордибензодиоксин и его многочисленные изомеры). Таким образом, индекс удерживания может играть ключевую роль в установлении (подтверждении) структуры аналита. ГХ-МС метод пока остается наиболее активно используемым методом для целей экологического анализа. Он надежен, чувствителен, во многих случаях автоматизирован, успешно подкреплен компьютерными библиотеками масс-спектров и программным обеспечением [8].

Исторически наиболее интересной для экологического мониторинга группой веществ были пестициды, большинство из которых могло анализироваться методом ГХ с различными видами детектирования, включая масс-спектрометрию. Однако ГХ — оптимальный метод для летучих и неполярных молекул. Полярные и нелетучие компоненты требуют предварительной дериватизации, что усложняет пробоподготовку. Кроме того, ГХ не подходит для термически неустойчивых молекул, так как при разделении используются высокие температуры [8].

Жидкостная хроматография с масс-спектрометрией (ЖХ-МС) — это метод аналитической химии, который объединяет возможности физического разделения жидкостной хроматографии с возможностями масс-спектрометрии. Этот сложный

метод может быть использован для анализа различных соединений, в том числе органических и неорганических. Жидкостная хроматография (ЖХ) по своей природе удобна для анализа полярных (так как они легко растворяются в водных растворах) и термически нестабильных молекул (так как разделение проводится при температурах, близких к комнатной). Поэтому при использовании ЖХ для таких соединений не нужна дериватизация. В ЖХ для анализа образцов из окружающей среды практически всегда используются градиентные методы. Элюирующая сила растворителя увеличивается со временем для обеспечения прохождения через колонку молекул, взаимодействие которых с неподвижной фазой сильнее [9]. С помощью ЖХ-МС можно качественно и количественно определять соединения на «следовых» значениях (нг/л) [9]. ЖХ-МС стала широко используемым аналитическим инструментом для качественного и количественного анализа загрязняющих веществ в различных объектах окружающей среды. Преимущества ЖХ-МС заключаются в менее сложной подготовке проб, хорошей селективности, чувствительности, воспроизводимости, а также в том, что она позволяет эффективно анализировать широкий спектр соединений за один цикл анализа, что обеспечивает ее широкое применение.

1.2 Загрязнение Арктических территорий

1.2.1 Воздействие нефтепродуктов на арктические территории РФ

Особо тяжелые последствия при загрязнении нефтью и нефтепродуктами наблюдаются на территориях с низкими температурными условиями. Арктический регион уже несколько десятилетий привлекает особое внимание экологов, так как достаточно длительное время он подвергался возрастающему антропогенному воздействию [10]. К основным источникам загрязнения территории российской Арктики можно отнести интенсивное развитие нефтегазовой и металлургической

промышленности, начавшееся в 20 веке, экологические аварии (например, аварии на теплоэлектростанциях и нефтеперерабатывающих заводах, разрывы трубопроводов, аварийные разливы и т.д.) [11], а также перенос загрязняющих веществ на большие расстояния воздушными массами и водными потоками из других промышленных регионов [12].

Экологические последствия загрязнения российской Арктики изучаются многими научными группами с использованием средств дистанционного зондирования, экологического моделирования и постоянного мониторинга [11, 13]. На международном уровне ведутся очень активные исследования по сохранению арктической флоры и фауны, их разнообразия и условий обитания, а также по защите арктических экосистем от угрозы негативного воздействия. Для этих целей существует ряд международных программ, таких как международная организация АМАР, КАФФ (Conservation of Arctic Flora and Fauna) и ПАМЕ (Working Group on Protection of the Arctic Marine Environment). Загрязнение наземных экосистем часто изучается и в региональном масштабе. Происходящие быстрые экологические, климатические и социально-экономические изменения влияют на сложные и уязвимые арктические пресноводные и наземные экосистемы, которые в меньшей степени подвергаются мониторингу и контролю в основном из-за удаленности территорий [14]. Российская система мониторинга не в состоянии охватить большую территорию арктической зоны России [15, 16] и, в частности, особо охраняемые природные территории [17]. Следует отметить, что, помимо недостаточного спутникового покрытия российской Арктики [16], интерпретация данных спутникового мониторинга может быть неопределенной, если отсутствуют данные экологического мониторинга. Относительно недавняя экологическая катастрофа – разлив дизельного топлива в Норильске [11] – показала важность своевременного экологического контроля и уязвимость наземных и речных экосистем Арктики к негативному антропогенному воздействию. По опубликованным данным [18] в

Арктике насчитывается более 2500 загрязненных территорий в результате функционирования научных и военных баз, горно-металлургических комплексов, а также разведки, добычи, хранения и транспортировки газа и нефти. Данный список не включает арктическую зону России из-за отсутствия необходимой информации в открытом доступе (рисунок 1.1).

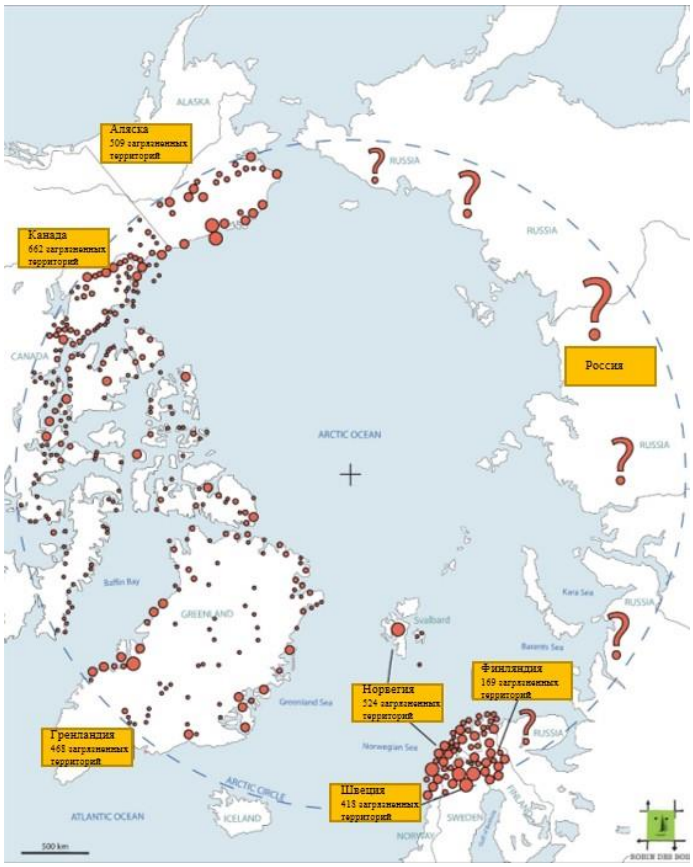


Рисунок 1.1 – Карты инвентаризации загрязненных участков Арктики [18].

Ущерб от загрязнения, связанного с разливами нефти и нефтепродуктов, зависит от конкретного места, а в арктическом климате общая сниженная скорость выветривания нефти создает опасность хронического воздействия органических загрязнителей на организмы [19]. Нефтяное загрязнение арктических земель приводит к изменению структурно-морфологических характеристик почвогрунтов, в частности

усиливаются процессы оглеения почв, увеличивается количество охристых, ржаво-бурых пятен, Fe-Mn-пленок [20,21]. Происходит изменение физических свойств почв, образуются гидрофобизированные агрегаты, а также нарушается газовый и водный режимы в почве, что препятствует поступлению питательных веществ. Также может происходить повышение температуры почвогрунтов вследствие изменения альбедо нефтезагрязненной земной поверхности, что влияет на физические и химические свойства почв северных регионов [20]. Согласно многочисленным исследованиям [22, 23] нефтяные разливы могут быть источником загрязнения металлами арктических экосистем наряду с другими факторами [24]. Так, в обзоре [25] подчеркивается, что Zn, Mn, As, Co, Cr, Se, Hg, Cd, Cu, Pb, Ni, Sn, Sb, V в значительной степени присутствуют в разных объектах окружающей среды, таких как осадки и морские организмы, полученные из загрязненных нефтью районов, а также то, что концентрации Zn, Cd, Ni, V и Mn повышены в загрязненных нефтью почвах. Такие элементы, как As, Cd, Cr, Cu, Pb, Zn, токсичны для живых организмов в относительно низких концентрациях и обладают высокой способностью к биоаккумуляции [26, 27]. Хорошо известно негативное влияние таких элементов, как As, Cd, Cr, Cu, Mn, Pb, Zn и Fe, на рост и развитие растений, качество почвы и грунтовых вод [27, 28]. Также загрязнения металлами влияет на биологическую активность почв. Загрязнение хромом вызывает подавление каталазной активности чернозема, а оксиды кобальта и хрома снижают способность почвы разлагать целлюлозу [29]. Изменение биологической активности почвы может снизить эффективность конечной стадии фито- и биоремедиации [28].

Вместе с тем идентификация источника нефтяного загрязнения, в особенности "старого", по сей день остается актуальной для современных исследований. Кроме того, возможности быстрого реагирования на нефтяные разливы и их ликвидации в Арктике крайне ограничены, что создает значительные трудности для внедрения методов предотвращения загрязнения, а стандартные методы могут быть даже

неприменимы [30, 31]. Необходимо оценить происхождение и "возраст" загрязнения, его возможные пути миграции и воздействие на окружающую среду, чтобы в результате разработать адекватную стратегию её восстановления [32]. Определение видов, устойчивых к металлам и толерантных к высокому уровню содержания нефтяных углеводородов, является ключом к эффективной фиторемедиации. В литературе имеются обширные данные о способности отдельных растений восстанавливать загрязненные участки [33,34]. Однако при создании эффективного фиторемедиационного растительного сообщества важным фактором является поиск аборигенных видов растений, которые хорошо развиваются на загрязненной территории и которые также эффективны в удалении интересующих загрязнителей. Одним из важных преимуществ использования таких видов растений для фиторемедиации является неиспользование потенциально инвазивных новых видов растений, которые могут представлять угрозу для регионального разнообразия [35].

1.2.2 Сложности анализа объектов окружающей среды, загрязненных вследствие разлива нефти и нефтепродуктов

Этапы производственной цепочки нефтедобычи (разведка, добыча, транспортировка, хранение, переработка и распределение) могут стать причиной утечки нефти, например проливы нефти, аварии на нефтеперерабатывающих заводах, нефтяных танкерах и платформах или в процессе очистки емкостей судов [36]. Мониторинг углеводородного загрязнения в окружающей среде и особенно в морской среде осложняется процессами выветривания, которые влияют на химический состав нефти и нефтепродуктов [37]. Кроме того, из-за сложного состава нефти лишь небольшая часть компонентов может быть идентифицирована с помощью традиционных аналитических методов, таких как газовая хроматография с пламенно-

ионизационным детектированием (ГХ-ПИД) и ГХ-МС [38], только часть насыщенных и ароматических углеводородов можно анализировать методом ГХ. К сожалению, часто только произошедшие катастрофы стимулируют появление новых исследований [39]. Экологическая катастрофа, связанная с разливом нефти на месторождении Deepwater Horizon, в связи с гибелью людей привела к финансированию передовых исследований во многих областях, включая здоровье человека [40], восстановление побережья [41], воздействие на морские виды [42, 43], микробную экологию [44] и моделирование рассеивания загрязнения [45]. В таблице 1.1 кратко описаны основные аналитические методы и вещества, которые использовались для изучения последствий после катастрофы на Deepwater Horizon.

Таблица 1.1 – Основные аналитические методы и целевые аналиты, исследованные при выветривании сырой нефти после катастрофы на Deepwater Horizon [39]

	Аналитическая методика	Целевые аналиты
1	Газовая хроматография-масс-спектрометрия (ГХ-МС)	Ароматические углеводороды [46,37]; полиароматические углеводороды (ПАУ) и алкилированные ПАУ [46, 47]; алкилированные бензолы [46, 48]; нефтяные биомаркеры [48, 49].
2	Газовая хроматография-пламенно-ионизационное детектирование (ГХ-ПИД)	Общее количество извлекаемых растворителем насыщенных углеводородов [50, 51].
3	Двумерная ГХ (ГХ × ГХ)	Насыщенные углеводороды [48, 50]; нефтяные биомаркеры [50, 52].

Продолжение таблицы 1.1

4	Тонкослойная хроматография с пламенно-ионизационным детектором (ТСХ-ПИД) *	Насыщенные, ароматические и кислородсодержащие фракции [52].
5	Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье (ИК-Фурье)	Окисленные углеводороды (являются продуктами выветривания) [51,52].
6	Масс-спектрометрия ионного циклотронного резонанса со сверхвысоким разрешением с преобразованием Фурье (FT-ICR MS) *	Насыщенные, ароматические и полярные углеводороды (включая высокомолекулярные фракции до ~C_{100}) [38]
7	Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС)	Металлы [53].
8	Масс-спектрометрия изотопного отношения (EA–IRMS) *	Асфальтены [54].

*ТСХ-ПИД с использованием прибора Iatroscan используется как быстрый и недорогой способ определения фракций SARA (насыщенные, ароматические углеводороды, смолы и асфальтены) в сырой нефти и битумных экстрактах [55].

*Масс-анализатор ионно-циклотронного резонанса с Фурье-преобразованием - тип масс-анализатора для определения отношения массы к заряду по циклотронной частоте иона в фиксированном магнитном поле. В масс-спектрометрах ионного циклотронного резонанса ионы удерживаются в ячейке прибора благодаря приложенным перпендикулярным магнитным и электростатическим полям, а движение идет по круговым траекториям, перпендикулярным магнитному полю.

Частоты ионов, движущихся в ячейке, зависят от их значений *m/z*. Можно провести возбуждение ионов радиочастотным импульсом и перевести их на резонансные орбиты. Движение ионов в ячейке генерирует во внешних пластинах детектора наведенный ток, причем его частота точно соответствует значению *m/z* ионов в ячейке. Затухание этих наведенных токов регистрируется как временной сигнал, который может быть конвертирован в классическую форму масс-спектра приложением преобразований Фурье. Поскольку ионы не покидают ячейку, процесс возбуждения и детектирования может повторяться многократно [8].

* Метод EA-IRMS, в котором в качестве носителя используется газ He, позволяет быстрее и проще проводить стабильный изотопный анализ ряда образцов, некоторые из которых ранее было трудно анализировать. Единый процесс подготовки пробы, очистки газа и онлайн-масс-спектрометрия значительно расширили возможности получения большого количества данных по стабильным изотопам [56].

При разливах нефть может физически и химически изменяться под воздействием биотических и абиотических факторов, называемых процессами выветривания [57, 58]. Выветривание нефти в морской среде или при наличии воды как средства физического контакта включает такие процессы, как адсорбция, биодеградация, дисперсия (горизонтальная и вертикальная), растворение, эмульгирование, рассеивание, испарение и фотоокисление [58, 59, 60]. Эти факторы изменяют или разрушают компоненты нефти, такие как углеводороды, и другие соединения, входящие в ее состав [61, 62]. С помощью хроматографического и изотопного анализов можно провести идентификацию типа разлитого нефтесодержащего материала и его происхождения после разлива нефти. Нефтяные биомаркеры и стабильные изотопы углерода позволяют определить происхождение нефти [36]. Биомаркеры — это молекулярные ископаемые, полученные из

соединений, присутствующих в живых организмах, которые мало изменяются в процессе образования и остаются присутствовать в нефти, помогая установить ее происхождение. Среди наиболее изученных — разветвленные алканы (изопреноиды, такие как пристан и фитан), циклические (терпаны, стераны и т.д.) и ароматические соединения (ретен, кадален, метилфенантрен и т.д.) (рисунок 1.2).

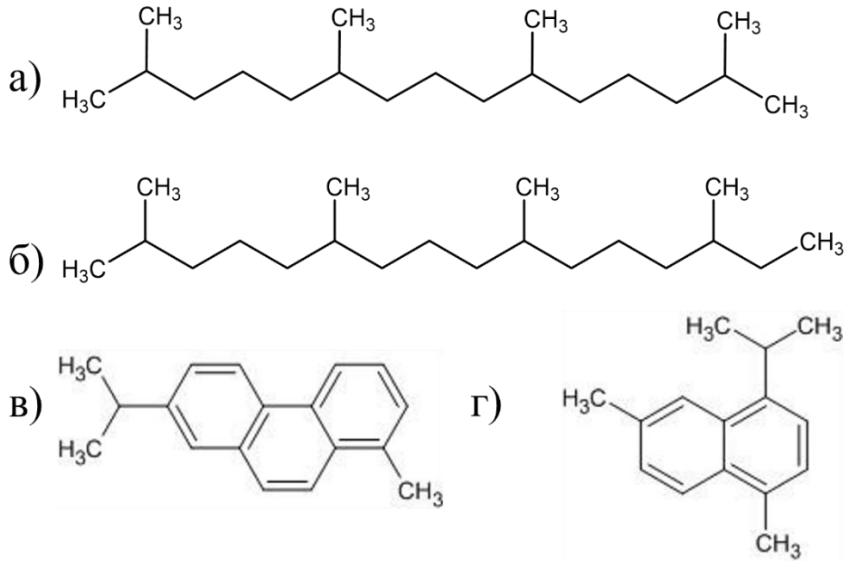


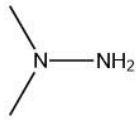
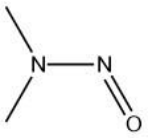
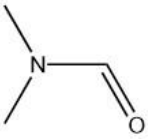
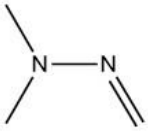
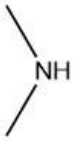
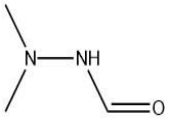
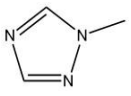
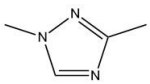
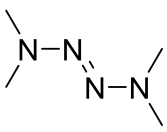
Рисунок 1.2 – Биомаркеры нефти, где а) пристан, б) фитан, в) ретен, г) кадален

1.2.3 Воздействие 1,1-диметилгидразина на арктические территории РФ

Одной из важных экологических проблем, связанных с запусками космических аппаратов, является попадание в окружающую среду высокотоксичного ракетного горючего на основе НДМГ и образование сточных вод, содержащих это соединение в высоких концентрациях [63]. НДМГ широко используется в качестве высокоэффективного жидкого ракетного горючего для космической промышленности во многих странах, включая Россию, Казахстан и Китай [64]. Кроме того, в ряде работ указывается, что НДМГ также используется в производстве

регулятора роста растений, химическом синтезе, фотохимикатах, в качестве стабилизатора для топливных присадок [65, 66, 67]. Его структура, регистрационный номер CAS, молекулярная формула, молекулярный вес и свойства указаны в таблице 1.2. НДМГ является высокотоксичным органическим загрязнителем с канцерогенными, мутагенными, тератогенными и эмбриотоксическими свойствами, представляющими опасность для человека и других живых организмов [68, 69]. Высокая реакционная способность НДМГ приводит к быстрому образованию огромного количества азотсодержащих продуктов трансформации при контакте с атмосферным воздухом. В почве и снеге, загрязненных НДМГ, зарегистрировано увеличение содержания нитратов и нитрат-ионов [70]. Между тем реакция НДМГ с окислителями, например реактивом Фентона, перекисью водорода (H_2O_2), перманганатом калия ($KMnO_4$) и гипохлоритом, может образовывать потенциально опасные продукты в ходе процесса детоксикации почв и воды, загрязненных в результате разлива НДМГ [71]. В работе [72] использовали масс-спектрометрию высокого разрешения для изучения окисления НДМГ пероксидом водорода и обнаружили сотни азотсодержащих промежуточных и конечных продуктов с группами CHN и CHNO, которые образуются по радикальному механизму. Продукты трансформации НДМГ представлены линейными структурами, гетероциклическими соединениями (имины, пиперидины, пирролидины, дигидропиразолы, дигидроимидазолы, триазолы, аминотриазины, тетразины) [71], а также сложными структурами, содержащими до десяти атомов азота [73]. Основные продукты трансформации НДМГ включают N-нитрозодиметиламин (НДМА), N,N-диметилформамид (ДМФ), диметиламин (ДМА), диметилгидразон формальдегида (ДМГФ), диметилгидразид муравьиной кислоты (ДМГФ), 1-метил-1 H-1,2,4-триазол (МТА), 1,3-диметил-1 H-1,2,4-триазол (ДМТА) и 1,1,4,4-тетраметилтетразен (ТМТ) (табл. 1.2).

Таблица 1.2 – Структура, номер CAS, молекулярная формула, молекулярная масса и свойства НДМГ и его основных продуктов трансформации

Соединение	Структура	Регистрационный номер CAS	Молекулярная формула	Молекулярная масса (Da)	Температура кипения (°C)
1,1-диметилгидразин (НДМГ)		57-14-7	$C_2H_8N_2$	60	62
N-нитрозодиметиламин (НДМА)		62-75-9	$C_2H_6N_2O$	74	152
N, N-диме-тилформамид (ДМФ)		68-12-2	C_3H_7NO	73	153
Диметилгидразон формальдегида (ДМГФ)		2035-89-4	$C_3H_8N_2$	72	60
Диметиламин (ДМА)		124-40-3	C_2H_7N	45	7
Диметилгидразид муравьиной кислоты (ДГМК)		3298-49-5	$C_3H_8N_2O$	88	97
1-метил-1,2,4-триазол (МТА)		6086-21-1	$C_3H_5N_3$	83	175
1,3-диметил-1,2,4-триазол (ДМТА)		16778-76-0	$C_4H_7N_3$	97	205.9
1,1,4,4-тетраметилтетразен (ТМТ)		6130-87-6	$C_4H_{12}N_4$	116	111.4

НДМГ загрязняет окружающую среду во время падения отработанных ступеней ракет, заправки и слива топливных баков, а также аварийных проливов. Кроме этого, существует риск попадания НДМГ в окружающую среду при хранении и транспортировке горючего, а также при промывке топливных баков. Длительное воздействие загрязненного воздуха приводит к повышенному риску для здоровья, качества культурных растений и сельскохозяйственных животных, особенно в зоне падения отработанных ступеней ракет [74]. С другой стороны, НДМГ обладает высокой растворимостью в воде и ограниченной испаряемостью с её поверхности. По данным моделирования, которые не подтверждены полевыми экспериментами, время пребывания НДМГ в речных водах оценивается в 0,75 года, а в озерной воде - около 8,1 года [75]. НДМГ является чрезвычайно опасным веществом по степени воздействия на живые организмы и влияет на биологическую активность почвы [76]. Однако низкая (до 10 мг/кг) концентрация НДМГ вызывает увеличение интенсивности дыхания почвы и не влияет на аммонификацию и нитрификацию. После инкубации в течение двух недель почвенные микробные сообщества сохранялись при концентрации НДМГ 20 мг/кг и полностью подавлялись при концентрации НДМГ более 200 мг/кг [77]. Добавление НДМГ в почву вызывает изменение пищевых цепей детритофагов в сторону относительного увеличения доли организмов, живущих на поверхности почвы и способных быстро передвигаться. В то же время было зарегистрировано значительное снижение популяций некоторых из представителей акар и всей мезофауны почв при воздействии НДМГ в концентрациях 6 и 60 г/м^2 соответственно, а также видового разнообразия и популяций *Oribatida* и *Mesostigmata acarus* при воздействии НДМГ в концентрациях 600 г/м^2. Кроме того, при значении концентрации НДМГ от 10 г/кг до 50 г/кг состояние растений значительно ухудшается, а когда это значение достигает 100 г/кг, растения погибают [77].

В Архангельской области более 50 лет осуществляет деятельность первый испытательный космодром «Плесецк». В настоящее время это самый северный космодром, который используется для запуска ракет в Российской Федерации. Негативное воздействие от ракетно-космической деятельности на окружающую среду наиболее выражено в местах падения отделяющихся частей ракет. Для этого используются специальные районы – районы падения отделяющихся частей ракет-носителей. Особенностью таких районов является их большая площадь, удаленность от населенных пунктов, отсутствие дорожной сети, труднодоступность [78]. В работе указывается, что «эксплуатация районов падения сопровождается следующими факторами воздействия на окружающую среду: засорение территории фрагментами отделяющихся частей ракет, техногенная трансформация ландшафтов (например – нарушение слоя почвы), загрязнение атмосферы, водных объектов и почвы компонентами ракетного топлива и продуктами его сгорания и разложения» [78]. Но при оценке воздействия НДМГ на окружающую среду необходимо учитывать особенности экосистемы субарктической зоны вследствие пониженной способности к самовосстановлению, низких температур и крайней уязвимости [78].

В литературе практически отсутствует достоверная информация о содержании НДМГ и его продуктов трансформации в почве в местах падения ракет-носителей, запущенных с космодрома Плесецк (>1600 запусков с 1966 года) [79]. Это связано с труднодоступностью мест падения, расположенных в малонаселенных заболоченных районах Европейского Севера России, а также со сложностью торфа как аналитической матрицы. Из-за высокого содержания органического вещества (>90%), влажности (>80%) и кислотности торфяной почвы при попадании ракетного топлива в торфяно-болотную почву, характерную для субарктических территорий, происходят процессы связывания НДМГ. Они включают ионообменные взаимодействия и образование гидразонов, которые способствуют длительному (десятилетия) сохранению уровня загрязнения с постепенным высвобождением и трансформацией

НДМГ в условиях дефицита кислорода и низких температур [79]. Это ограничивает миграцию загрязняющих веществ и способствует длительному сохранению высокого уровня загрязнения почвы в местах падения отработавших ступеней ракет-носителей. Авторы работы пишут, что большие количества НДМГ и продуктов его трансформации в почве обнаруживаются на расстоянии не более 10 м от центра мест падения, а на расстоянии 100 м загрязнение не наблюдается вообще. Максимальная концентрация НДМГ (240 мг/кг) была обнаружена вблизи центра и соответствовала 2400-кратному превышению предельно допустимой концентрации даже спустя 11 лет после падения ступени ракеты. Наибольшее загрязнение наблюдается как в поверхностном слое почвы (0-20 см), так и в следующем за ним горизонте (20-40 см) [79]. Метилгидразин, 1-метил-1H-1,2,4-триазол, 1-формил-2,2-диметилгидразин, формальдегид и ацетальдегид, N,N-диметилгидразоны и ДМФ являются основными продуктами трансформации НДМГ в почве торфяника. С увеличением расстояния от центра состав продуктов трансформации меняется в пользу последних трех соединений. N,N-диметилгидразон формальдегид и ДМФ присутствуют во всех образцах почвы и могут быть надежными маркерами загрязнения ракетным топливом. В поверхностных водах торфяника, взятых из кратера, образовавшегося в результате падения ступени ракеты, в заметных концентрациях содержатся четыре продукта трансформации НДМГ - 1-метил-1H-1,2,4-триазол, 1-формил-2,2-диметилгидразин, ДМФ и N-нитрозодиметиламин, которые обладают наибольшей подвижностью и способны мигрировать из почвы в природные воды. Таким образом, места падения требуют постоянного мониторинга, независимо от времени, прошедшего после разлива ракетного топлива.

1.3 1,1-Диметилгидразин и продукты его трансформации в окружающей среде

1.3.1 Описание методов анализа 1,1-диметилгидразина и продуктов его трансформации

В настоящее время достигнут значительный прогресс в разработке методов определения органических соединений, загрязняющих окружающую среду. Жидкостная хроматография, газовая хроматография и сенсорные методы становятся все более популярными в идентификации НДМГ и продуктов его трансформации. Краткая характеристика и сравнение этих подходов представлены в Таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Преимущества и недостатки методов, используемых для анализа НДМГ и продуктов его трансформации в образцах окружающей среды [64]

Аналитический метод		Преимущества	Недостатки
Основанные на высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) методы	ВЭЖХ-МС (QQQ)	Простота в эксплуатации; высокая эффективность разделения, селективность, чувствительность; возможность количественного определения.	Относительно низкое разрешение; отсутствие возможности осуществлять нецелевой анализ; возможность получения ложноположительных или ложноотрицательных результатов.

Продолжение таблицы 1.3

Основанные на высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) методы	ВЭЖХ-МС (TOF)	Быстрое сканирование и высокая скорость получения данных; высокое разрешение и возможность измерять массы с точностью до четырех десятичных знаков; надежная идентификации при работе в режиме полного сканирования; обеспечение лучшей разрешающей способности при высоких значениях *m/z* по сравнению с Orbitrap МС; исключительная производительность при нецелевом анализе.	Более низкая чувствительность по сравнению с QQQ МС. дорогой прибор и сложное обслуживание; требуется частая калибровка; базовые линии TOF более шумные, чем Orbitrap МС.
	ВЭЖХ-МС (Orbitrap)	Более высокое разрешение, возможность измерять массы до пяти знаков после запятой; лучшая масс-разрешающая способность при низких значениях *m/z* по сравнению с TOF МС.	Более низкая чувствительность по сравнению с QQQ МС
	ВЭЖХ-МС (Orbitrap)	Возможность мультиплексирования (Q-Orbitrap); возможность надежной идентификации при работе в режиме полносканової регистрации; исключительная производительность при нецелевом анализе.	дорогой прибор и сложное обслуживание; ограниченная ионная емкость.

Продолжение таблицы 1.3

Основанные на ВЭЖХ методы	ВЭЖХ-УФ	Простота, быстрота, удобство; экономическая эффективность; низкий уровень шума и широкий линейный диапазон.	Меньшая селективность и чувствительность по сравнению с МС/МС детектором; может требоваться трудоемкая дериватизация.
Основанные на газовой хроматографии методы		Высокая эффективность разделения; быстрый анализ и высокая чувствительность; небольшой объем необходимого образца; многомерная ГХ: более высокая пиковая емкость, лучшая разделительная мощность и масс-спектральное качество. ГХ с другими детекторами: простота в эксплуатации, простота прибора.	Сложность обнаружения высокополярных, высокомолекулярных термически нестабильных или малолетучих соединений; сложный прибор ГХ-МС/МС и ГХ с масс-спектрометром высокого разрешения.
Сенсоры (электрохимические, на основе полупроводникового оксида металла, на основе проводящих полимеров)		Высокая мобильность; короткое время отклика; низкое энергопотребление; отсутствие предварительной обработки и дорогостоящего оборудования; большой потенциал применения для определения в полевых условиях	Относительно низкая селективность и чувствительность.

Благодаря своим преимуществам жидкостная хроматография (ЖХ) в сочетании с МС или другими детекторами является оптимальным выбором для разделения, количественного определения и идентификации НДМГ и продуктов его трансформации в природных матрицах. ЖХ-МС для определения НДМГ и продуктов его трансформации получила широкое применение благодаря менее сложной

подготовке проб, хорошей селективности, чувствительности, воспроизводимости. Источник ионизации является важной частью системы ЖХ-МС. Электрораспылительная ионизация (ESI) и химическая ионизация при атмосферном давлении (APCI) – два распространенных метода ионизации. Как правило, ESI подходит для полярных, умеренно-полярных и макромолекулярных соединений, в то время как APCI благоприятен для веществ с низкой полярностью. ESI в режиме положительно заряженных ионов (ESI+) применяется чаще, чем APCI в режиме положительно заряженных ионов (APCI+) [64] для ионизации НДМГ и продуктов его трансформации. Фотоионизация при атмосферном давлении (APPI) представляет собой хорошую альтернативу ESI и APCI [80], поскольку демонстрирует более широкий линейный диапазон, менее чувствительна к матричным эффектам, чем ESI, и дает меньший базовый шум, чем APCI [81].

В последнее время методы лазерной десорбции/ионизации стали актуальными для исследований. Как метод мягкой ионизации, матрично-активированная лазерная десорбция/ионизация (МАЛДИ) становится все более популярной для быстрого качественного анализа НДМГ и сопутствующих продуктов благодаря простоте подготовки образцов, легкости интерпретации данных и широкой области применения.

Масс-спектрометры высокого разрешения привели к революционному развитию нецелевого анализа, который является областью активных исследований [82]. ЖХ совместно с масс-спектрометрией высокого разрешения обладает высокой пропускной способностью и отличными возможностями сбора данных, что позволяет проводить скрининг и идентификацию широкого спектра соединений, а это особо важно для анализа вредных веществ в сложных природных матрицах. Авторы разработали простой и эффективный метод на основе ЖХ-МС Orbitrap для нецелевого анализа продуктов трансформации НДМГ в сточных водах и почвах, загрязненных ракетным топливом [71]. В этой работе впервые осуществлена комплексная

идентификация продуктов трансформации НДМГ и обнаружены продукты, которые включали 303 структуры классов CHN и CHNO, большинство из которых ранее не были описаны в литературе. Кроме того, дополнительное подтверждение структуры может быть реализовано с помощью использования времени удерживания, которое может стать решающим фактором для идентификации изомеров. Прогнозирование времени удерживания в ЖХ в сочетании с независимыми данными МС/МС значительно снижает количество ложных идентификаций [64].

Газовая хроматография используется многими научными группами при изучении продуктов трансформации НДМГ. ГХ используется в сочетании с различными детекторами, включая МС [83], азотно-фосфорный [84] и хемилюминесцентный детектор на азот [85] для анализа НДМГ и продуктов его трансформации. Среди этих методов наиболее широко применяется ГХ в паре с МС. ГХ-МС обладает отличной количественной и качественной способностью и обеспечивает довольно низкий предел обнаружения, поэтому он позволяет определять НДМГ и продукты его трансформации на следовом уровне (мкг/л и нг/л) [64] . Что касается методов ионизации, то в ГХ-МС используются две основные формы: электронная ионизация (ЭИ) и химическая ионизация (ХИ). ЭИ — это метод жесткой ионизации, который обеспечивает максимальную ионизацию соединений, обеспечивая богатую картину фрагментации. ЭИ при высокой энергии (70 эВ) более широко используется для ионизации НДМГ и продуктов его трансформации. ХИ — это процесс мягкой ионизации, требующий специального источника ионов и газа-реагента. Он обеспечивает значительный выигрыш в чувствительности и специфичности, поскольку при использовании ХИ можно получить больше ионов высокой массы, тогда как при использовании ЭИ сильная фрагментация может привести к образованию неспецифических ионов низкой массы. В последнее время приобретает популярность ГХ с квадрупольным масс-анализатором. С ростом популярности тройных квадруполей (QQQ) метод ГХ-МС (QQQ) становится

оптимальным выбором для анализа целевых соединений. ГХ-МС (QQQ) широко применяется для анализа НДМГ и продуктов трансформации, так как его скорость, чувствительность и селективность существенно выше по сравнению с ГХ-МС с одним квадруполем (Q). Ионная ловушка (ИЛ МС) также используется во многих лабораториях для ГХ-МС низкого разрешения или ГХ-МС/МС. Благодаря высокой чувствительности, высокой скорости анализа и относительно низкой стоимости прибора ГХ-ИЛ МС привлекательна для идентификации и количественного определения НДМА и подобных соединений [86]. В последнее время внедрение ГХ с масс-спектрометром высокого разрешения для анализа объектов окружающей среды увеличилось. Квадрупольно-времяпролётный масс-анализатор (Q-TOF) — это мощный аппарат, обеспечивающий точные значения масс, информацию о полном спектре и высокую скорость анализа [87]. Помимо того, что Q-TOF является инструментом идентификации для качественных исследований, он обеспечивает отличную производительность при количественном анализе. По сравнению с ГХ-МС низкого разрешения ГХ-Q-TOF обладает лучшей селективностью и чувствительностью для анализа соединений, связанных с НДМГ, благодаря снижению фонового шума и увеличению отношения сигнал/шум [88]. ГХ-МС Orbitrap стал современным аналитическим методом для продуктов трансформации НДМГ. ГХ-МС Orbitrap имеет большой потенциал в одновременном проведении целевой идентификации и нецелевого анализа с высоким уровнем чувствительности и селективности. Более того, этот метод привлекателен для количественных анализов благодаря большой разрешающей способности и низкому значению предела обнаружения.

1.3.2 Методы нейтрализации 1,1-диметилгидразина и продуктов его окислительной трансформации в объектах окружающей среды

В последние годы развиваются технологии предварительной обработки, определения и удаления НДМГ и его продуктов трансформации в различных средах. К основным методам нейтрализации НДМГ можно отнести окислительные процессы, адсорбцию и биодеградацию [64]. Было доказано, что сложные окислительные процессы (advanced oxidation processes) (СОП) эффективны для нейтрализации органических загрязнителей в окружающей среде. Для нейтрализации НДМГ в природных матрицах широко используются многочисленные СОП, такие как фотокаталитические процессы, протекающие при участии оксида титана (TiO_2), методы Фентона и Фентон-подобные методы, кавитация и каталитическое пероксидное окисление. Все эти процессы основаны на генерации и утилизации гидроксильных радикалов (-OH), которые могут быстро осуществить неселективное окисление органических соединений [64]. Стоит также отметить использование сверхкритических сред для нейтрализации НДМГ. В работе [89] исследовали поведение НДМГ в условиях сверхкритического водного пиролиза, показав возможность образования токсичных азотсодержащих соединений, например МТА и ДГМК. Было установлено, что при температуре 650 °C состав продуктов трансформации НДМГ становится более простым и характеризуется преобладанием МТА, содержание которого составляет 1,2% от исходной массы НДМГ. В исследовании [90] утилизировали НДМГ методом сверхкритической водной газификации в условиях 400-550 °C в кварцевом реакторе. Результаты показали, что для полного разложения НДМГ с выделением большого количества газообразных продуктов, включая метан и водород, потребовалось 3 мин. Примечательно, что в этом процессе не образовывалось токсичный НДМА. Кроме того, авторы провели молекулярно-динамическое исследование производства водорода в результате разложения НДМГ и обнаружили, что при повышении температуры с 426 °C до 726 °C выход водорода увеличивался, а выход метана уменьшался, что

может быть связано с множеством свободных радикалов, образующихся при высокой температуре [91].

Адсорбция считается эффективной технологией очистки сточных вод, содержащих НДМГ, поскольку она обладает значительными преимуществами: низкой стоимостью, простотой эксплуатации, хорошей эффективностью и отсутствием возможностей для образования опасных веществ. В качестве адсорбента используют активированный уголь, оксид графена, хитозан, лигнин и углеродно-минеральный природный материал шунгит [64]. Благодаря различным элементам в гетерогенной структуре шунгит может осуществлять одновременную адсорбцию и каталитическое разложение НДМГ. Оксид графена занимает важное место в этой области благодаря своей высокой удельной поверхности [92], большой адсорбционной емкости и быстрой скорости адсорбции. Оксид графена имеет множество кислородных функциональных групп, таких как гидроксильные, эпоксидные и карбоксильные группы, которые обеспечивают адсорбционные центры для загрязняющих веществ [93]. Хитозан является перспективным биополимерным материалом, широко используемым в адсорбционных приложениях для восстановления окружающей среды, благодаря наличию многочисленных амино- и гидроксильных групп в его молекулярной структуре и таким преимуществам, как низкая стоимость, отсутствие токсичности, хорошая биоразлагаемость и биосовместимость. В настоящее время изучается модификация хитозана для удаления загрязняющих веществ [94]. О-карбоксиметилхитозан, полученный путем модификации хитозана карбоксильными группами, обеспечивает увеличение адсорбционных активных участков и улучшение флокуляционных и хелатирующих свойств. Лигнин также привлекает значительное внимание в качестве дешевого, эффективного, доступного, экологически чистого адсорбента для удаления НДМГ. Благодаря наличию большого количества карбонильных и карбоксильных групп

сорбент на основе лигнина способен к ионному обмену и ковалентному связыванию НДМГ [64].

В прошлом лишь немногие методы биоремедиации использовались в загрязненной НДМГ среде из-за их высокой токсичности и ингибирующего действия на бактерии. По мере обнаружения бактерий, устойчивых к НДМГ, все больше внимания привлекает технология биологической очистки НДМГ. Авторы работы [95] выделили два штамма (*Stenotrophomonas sp.* M12 и *Comamonas sp.* P4) из акклиматизированного активного ила и подтвердили их способность к биодеградации НДМГ в водной среде и почве (нейтрализуемые концентрации составляли 50 мг/л и 100-600 мг/л соответственно). Система биофильтров также является целесообразной и эффективной для удаления НДМГ из воздушного потока. В работе [96] для биодеструкции НДМГ в загрязненном воздушном потоке был применен биофильтр. После оптимизации были получены средняя эффективность удаления (88%) и производительность нейтрализации (0,72 г/м^{3}ч).

1.3.3 Изучение трансформации 1,1-диметилгидразина в биологических объектах

Таким образом, НДМГ и продукты его трансформации являются крайне важной, интересной темой исследования для многих научных групп. Тем не менее стоит отметить, что в основном эти исследования посвящены изучению трансформации НДМГ в таких объектах окружающей среды, как почва, вода, сточные воды, воздух. На сегодняшний день практически нет публикаций, изучающих метаболизм НДМГ в растениях, а исследуется он в большинстве случаев на животных (собаках и крысах) [97, 98]. Много исследований посвящены изучению воздействия на живые организмы, в том числе и на человека, самых известных и опасных продуктов трансформации

НДМГ, таких как нитрозодиметиламин [99], формальдегид [100]. Однако существует достаточно мало исследований, касающихся изучения токсикологических свойств новых продуктов трансформации НДМГ. Стоит отметить, что на окисление НДМГ влияет множество факторов среды, в том числе и pH. Скорость реакции и доля газообразных и летучих соединений среди образующихся продуктов трансформации увеличиваются с ростом pH [101, 102]. При снижении pH процессы окисления затрудняются, что может привести к отсутствию основных продуктов трансформации (тетраметилтетразен, нитрозодиметиламин и ДМФ) [103]. В то время как трансформация НДМГ в организме животных изучалась в более ранних работах, влияние НДМГ и его продуктов на прорастание и рост растений остается неизученной областью. Известно, что загрязнение почвы НДМГ влияет на растения по-разному, в зависимости от диапазона концентрации. Концентрация 1 г/кг НДМГ в почве может стимулировать рост, развитие и продуктивность растений, тогда как 100 г/кг приводит к деградации растений [77]. Также НДМГ может попасть в растения не только в результате случайного разлива ракетного топлива, но и как продукт гидролиза даминозида, который является регулятором роста растений, химическим веществом, ранее его распыляли на плоды для регулирования роста и облегчения сбора урожая [104]. Таким образом, НДМГ и продукты его трансформации могут попадать в растения разными путями. Поэтому определение маркеров воздействия НДМГ на растения и разработка аналитических методов экспресс обнаружения данных веществ становится интересной исследовательской задачей. Триазолы, в отличие от многих других продуктов трансформации, являются высокостабильными химическими веществами и потенциально могут быть использованы в качестве биомаркеров НДМГ совместно с другими продуктами трансформации. 1-Метил-1H-1,2,4-триазол (МТА) является наиболее стабильным продуктом, концентрации которого достигают 100 мг/кг в почвах в местах падения ракет-носителей [105], а в некоторых случаях и до 608 мг/кг почвы [106].

Выводы по Главе 1

Рост и развитие промышленности и сельского хозяйства приводят к увеличению антропогенной нагрузки на окружающую среду. Загрязнение токсичными компонентами природных объектов Арктики остается серьезной экологической проблемой, угрожающей распространением в окружающей среде, в частности в подземных водах и пищевых цепях, опасных компонентов. В связи с этим на первый план выходит использование быстрых, надежных и информативных методов контроля загрязнения объектов окружающей среды. Обзор современных подходов к обнаружению и идентификации экотоксикантов позволил выделить наиболее эффективные физико-химические методы анализа. Основными методами являются хроматография и масс-спектрометрия.

Анализ литературных данных по проблеме загрязнения территорий арктической зоны РФ нефтью и нефтепродуктами показал важность исследования арктических экосистем, а также факторов, влияющих на механизм самовосстановления. Также актуальным представляется идентификация источника загрязнений арктических территорий с целью определения наиболее перспективных подходов для снижения антропогенной нагрузки на арктическую экосистему.

Анализ литературных данных по изучению НДМГ и продуктов его трансформации показал актуальность изучения данного направления вследствие сложности анализа данного объекта. Многие продукты трансформации НДМГ остаются неизученными. Также актуальным представляется изучение воздействия НДМГ на растения с возможностью разработки аналитических методов обнаружения продуктов его трансформации, которые являлись бы маркерами воздействия данного экотоксиканта.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1 Объекты исследования

2.1.1 Продукты трансформации 1,1-диметилгидразина

В качестве модельной смеси продуктов трансформации НДМГ была взята проба сточных вод с НДМГ из резервуаров, где в течение длительного времени в условиях доступа кислорода из воздуха хранились сточные воды, подготовленные для термической утилизации. Данная смесь представляет собой вязкий раствор черного цвета (рисунок 2.1).

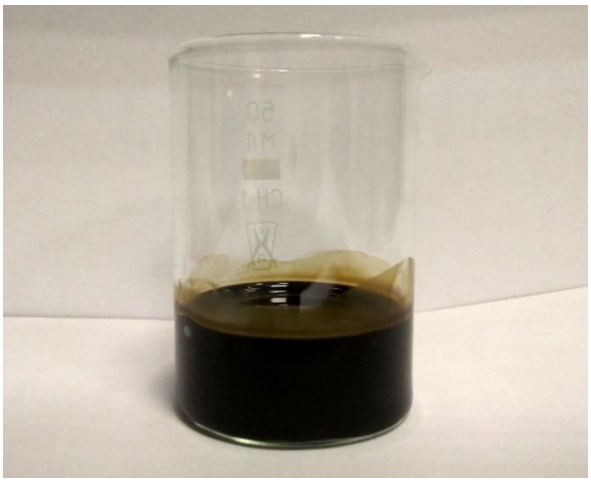


Рисунок 2.1 – Смесь продуктов окислительной трансформации НДМГ

2.1.2 1,1-Диметилгидразин и продукты его трансформации в биологических объектах на примере бентосных организмов

Экологическая катастрофа, произошедшая на п-ве Камчатка в 2020 г., привлекла очень большое внимание ученых. На момент катастрофы основными причинами

гибели морских организмов называли пролив нефти/нефтепродуктов или ракетного горючего – 1,1-диметилгидразина. Для возможного детектирования следов НДМГ и его продуктов трансформации выборка морских организмов (краб (*Telmessus cheiragonus*), рак-отшельник (*Pagurus middendorffii*) и морской еж (*Strongylocentrotus intermediateus*)) была передана в лабораторию. Образцы были собраны в октябре 2020 года в районе бухты Гротовая (рисунок 2.2) на глубине 6 м в ходе исследовательской экспедиции, организованной телеканалом "LIFE.RU". Задача этого исследования – проанализировать организмы бентоса, отобранные в бухте в наиболее пострадавшем после экологической катастрофы районе, и выяснить, стало ли антропогенное воздействие причиной массовой гибели морских организмов или нет. Образцы промывались чистой водой в месте сбора, помещались в предварительно очищенные полиэтиленовые пакеты, а затем переносились в лабораторию в холодильной камере. В лаборатории эти организмы хранились в морозильной камере при температуре -18 °C.

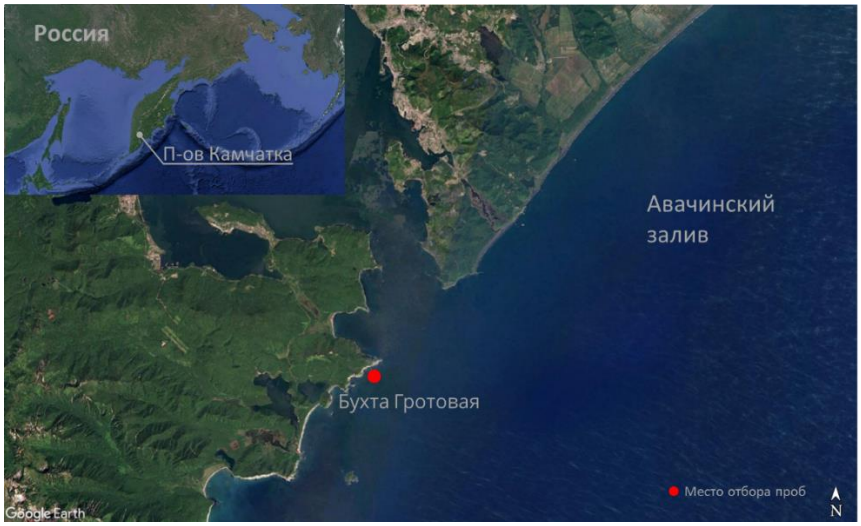


Рисунок 2.2 – Фрагмент географической карты, на которой показан район экологической катастрофы. Красной точкой на карте отмечена бухта Гротовая, где были взяты пробы для анализа

2.1.3 1,1-Диметилгидразин и продукты его трансформации в биологических объектах на примере растений

При изучении воздействия НДМГ и продуктов его трансформации на растения объектами исследования были кабачок и кресс-салат. Семена кабачка (*Cucurbita pepo L.*) были приобретены в компании "Русский Огород" (г. Щёлково, Россия). Это раннеспелый кустовидный сорт кабачка. Этот вид растений часто используется в качестве модельного объекта [107,108]. Семена кресс-салата огородного (*Lepidium sativum L.*) были приобретены в компании "Гавриш" (г. Москва, Россия). Это раннеспелый легкорастущий сорт кресс-салата с низкими побегами, густо покрытыми листьями, он может выращиваться гидропонным способом [109,110]. Семена хранили при комнатной температуре.

2.1.4 Нефтехимическое загрязнение биологических объектов на примере бентосных организмов

Для возможного детектирования следов углеводородного загрязнения выборка морских организмов (краб (*Telmessus cheiragonus*) и морской еж (*Strongylocentrotus intermediateus*)) была передана в лабораторию для анализа. Пробы были отобраны и хранились как описано в пункте 2.1.2.

2.1.5 Нефтехимическое загрязнение почвогрунтов, вод и растений

Объектом исследования стали образцы почвогрунтов, вод и растений, отобранных на территории нефункционирующей тропосферной радиорелейной

станции (ТРРС) «Кама» во время летних экспедиций в 2018-2019 гг., организованных РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина и НП «Российский центр освоения Арктики» [111]. Станция расположена поблизости от п. Мыс Каменный (Карское море, Обская губа, юго-восточный Ямал) и представляет собой комплекс металлоконструкций, хозяйственно-бытовых построек и площадок хранения горюче-смазочных материалов (ГСМ) (рисунок 2.3).

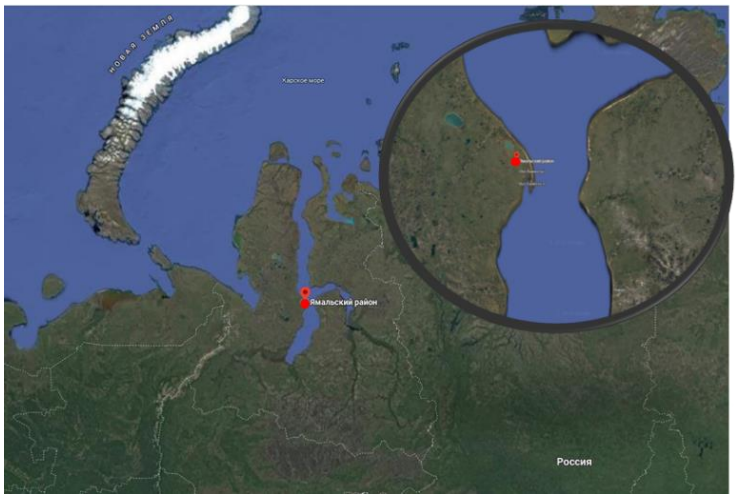


Рисунок 2.3 – Местоположение ТРРС «Кама»

В качестве мест заложения экспериментов были выбраны некоторые участки на территории объекта (рисунок 2.4). Отбор проб почв (образцы П1, П2, П4) и поверхностных вод (образец В) (рисунок 2.4) производились в соответствии с требованиями [112, 113, 114, 115, 116, 117, 118].

Так как на обследуемой территории были обнаружены бочки и цистерны ГСМ, то основным предположением стало загрязнение объектов окружающей среды топливными нефтепродуктами, например, дизельным топливом или мазутами. Для изучения возможной вертикальной миграции загрязнителей на территории в месте

заложения почвенного разреза (П3) были отобраны пробы почвогрунтов с разных глубин (0 – 20 см; глубина 20 – 40 см; глубина 40 – 70 см) (рисунок 2.4).

Рисунок 2.4 – Схема расположения испытательных участков

Для сравнения полученных концентраций тяжелых металлов в почве был отобран фоновый образец почвы. Отбор пробы происходил на возвышенности на расстоянии от станции (рисунок 2.5). В ходе визуального обследования на данной территории не было обнаружено загрязнений и потенциальных источников загрязнения.

Для изучения миграции загрязнителей в системе почва – растения были отобраны образцы почвогрунтов (образец П5) и произрастающего на нем высшего растения пушицы – *Eriophorum scheuchzeri* (образец Р) (рис 2.5).

Рисунок 2.5 – Внешний вид растения пушица (*Eriophorum scheuchzeri*)

2.2 Оборудование

2.2.2 Жидкостная хроматография

Препаративное разделение проводили методом жидкостной хроматографии с УФ-детектированием, используя хроматограф Agilent 1200. Хроматографическое разделение проводилось на хроматографической колонке ZORBAX SB-C18, 150 x 2.1 мм, 3.5 мкм (Agilent, США).

Хроматорафическое разделение ВЭЖХ методом проводили на жидкостном хроматографе Agilent 1260 Infinity (Agilent Technologies, США) с градиентным насосом Quaternary Pump 1260, дегазатором, автосэмплером, спектрофотометрическим многоволновым (MWD) детектором. Идентификацию и детектирование соединений проводили на высокопроизводительном комбинированном квадруполь-времяпролетном масс-спектрометре MaXis Impact (Bruker, США) со следующими характеристиками: регистрацией положительных и отрицательных ионов, разрешением 40000, диапазоном масс 20–15839 *m/z*, точностью определения масс 0.5 ppm (при внутренней калибровке), возможностью проведения

МС/МС-экспериментов. Программное обеспечение для обработки хроматографических и масс-спектрометрических данных Compass DataAnalysis 4.2 (Bruker, США). Параметры работы масс-детектора следующие: электроспрей ионизация (ESI); положительная регистрация ионов; *m/z* 50–1500 диапазон; температура источника 200°С; объем азота для сухого и распыляющего газа 7 л мин$^{-1}$ и 1.5 л мин$^{-1}$ соответственно, напряжение на капилляре 4 кВ. Хроматографическое разделение проводилось на хроматографической колонке ZORBAX SB-C18, 150 x 2.1 мм, 3.5 мкм (Agilent, США).

2.2.1 Масс-спектрометрия с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией

Анализ методом МАЛДИ проводили на масс-спектрометре Bruker Daltonics Ultraflex II (Bruker, Германия), оснащенном времяпролетным масс-анализатором, азотным лазером (длина волны лазера – 337 нм, максимальная энергия – 110 мкДж, частота импульсов – 20 и 50 Гц, время между импульсами – 1 мкс). Детектировали положительные ионы в диапазоне *m/z* 20–2000 Да. Сбор и обработку масс-спектров проводили с помощью программного обеспечения FlexControl 3.4 и FlexAnalysis 3.4.

2.2.3 Газовая хроматография

Хроматографическое разделение проводили на тандемном газовом хромато-масс-спектрометре GCMS-TQ8040 (SHIMADZU, Япония). Масс-селективный детектор со следующими характеристиками: системы ионизации – электронный удар, химическая ионизация, диапазон масс 10 - 1090 Дальтон, стабильность определения масс 0,1 а.е.м./48 ч), возможность проведения MS/MS-экспериментов, возможные

режимы работы – Q1 SCAN, Q3 SCAN, Q1 SIM, Q3 SIM, MRM, Precursor ion scan, Product ions scan, Neutral loss scan или произвольная комбинация всех перечисленных режимов в ходе одного анализа. Программное обеспечение для обработки хроматографических и масс-спектрометрических данных GCMS Postrun Analysis software (SHIMADZU, Япония). Хроматографическое разделение проводилось на капиллярных колонках:

SH-Stabilwax (30 м×0,25 мм × 0.1 мкм) (Restek, США);

SH-Rtx-5MS (30 м×0,25 мм×0,25 мкм) (SHIMADZU, Япония);

ZB-5MS (60 м × 0,25 мм × 0,25 мкм) (Phenomenex, США).

Для проведения ускоренной экстракции растворителем использовали ASE 150 Accelerated Solvent Extractor (Thermo Scientific Dionex, США).

2.2.4 Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

Анализ микроэлементного состава проводился на квадрупольном масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой ICP-MS 7500 (Agilent, США). Технические характеристики: максимальная мощность плазмы 1660 Вт, диапазон анализируемых масс от 2 до 260 а.е.м., скорость обсчета цифровых и аналоговых сигналов: 100 микросекунд, рабочий линейный диапазон детектора: 9 порядков, уровень образования двухзарядных ионов менее 3 %, изотопная чувствительность во всем диапазоне масс.

2.3 Используемые вещества

2.3.1 Масс-спектрометрия с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией

Для разбавления смеси продуктов трансформации НДМГ использовали деионизированную воду (Milli-Q, Millipore, США), пиридин (HPLC-grade, Sigma-Aldrich, США), ацетон (Реахим, Россия), хлороформ (Реахим, Россия), диметилформамид (Реахим, Россия), метанол (Реахим, Россия).

В качестве адсорбента был взят порошок минерального шунгита-III Зажогинского месторождения (Карелия, РФ) с размером частиц не более 20 мкм. Адсорбцию НДМГ и продуктов его трансформации на шунгите из водных и органических растворов проводили путем перемешивания суспензий на лабораторном шейкере.

В качестве матрицы использовали 2,5-дигидроксибензойную кислоту (Bruker Daltonics, Германия).

2.3.2 Жидкостная хроматография

В качестве элюентов использовали ацетонитрил (PanReac, Испания) и дистиллированную воду, полученную с помощью установки для очистки воды (Milli-Q, Millipore, США).

2.3.3 Газовая хроматография

В качестве растворителей, экстрагентов использовали гексан (PanReac, Испания), дихлорметан (PanReac, Испания), ацетон (PanReac, Испания), метанол (Реахим, Россия). В качестве стандартов использовали следующие вещества: *н*-декан и *н*-гексадекан (Реахим, Россия), 3-метил-1Н-1,2,4-триазол (Sigma-Aldrich, США) и диметилформамид (Sigma-Aldrich, США).

2.3.4 Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

Для построения калибровочных кривых использовали стандартный раствор для 30 элементов (ICP multi-element standard solution VI, Merck, Germany). Для мокрого озоления использовали HNO_3 (TraceSELECT Ultra, Fluka ACS Reagent, 65%), HCl, H_2O_2 (30%) (Реахим, Россия).

2.4 Методология и методы исследования

2.4.1 Методы исследования продуктов трансформации НДМГ

Методом МАЛДИ-МС исследованы продукты длительной трансформации 1,1-диметилгидразина.

Для проведения анализа с помощью метода МАЛДИ-МС исследуемые образцы готовили методом высушенных капель. Исходный раствор продуктов трансформации НДМГ наносили на мишень из нержавеющей стали без матрицы. Также был подобран ряд растворителей – вода, метанол, ацетон, дихлорметан, хлороформ, пиридин и диметилформамид. Исследуемые растворы смешивали с

раствором матрицы, после чего каплю полученной смеси наносили на мишень из нержавеющей стали. Образцы выдерживали при комнатной температуре до испарения растворителя. Также была проведена параллельная серия экспериментов, в котором исследуемые растворы не смешивали с матрицей. Анализ проводился при тех же условиях.

Для оценки сорбционной активности шунгита к продуктам трансформации, растворенным в ДМФ и пиридине, добавляли навеску шунгита. Надосадочную жидкость анализировали через 30 минут и 2 часа.

Препаративное разделение смеси продуктов трансформации НДМГ в воде проводили методом жидкостной хроматографии с УФ-детектированием (210 нм), используя хроматограф Agilent 1200 с колонкой Zorbax SB C-18. В качестве элюента использовали смесь воды с ацетонитрилом (1:1). Полученные фракции анализировались методом МАЛДИ.

Хроматографическое разделение ВЭЖХ методом проводили, используя Agilent 1260 с колонкой Zorbax SB C-18. В качестве элюента использовали смесь воды с ацетонитрилом.

Для полупрепаративного разделения[1] использовался хроматограф Agilent 1200, оснащенный колонкой Phenomenex Luna C_{18} с подвижной фазой вода-ацетонитрил. Препаративно выделенные и очищенные образцы отправили на анализ методом ЯМР (Приложение 1).

[1] Анализ выполнен к.х.н. Милюшкиным А.Л.

2.4.2 Методы определения 1,1-диметилгидразина и нефтепродуктов в тканях бентосных организмов

Морские организмы препарировались с помощью предварительно очищенных высококачественных скальпелей из нержавеющей стали (рисунок 2.6). У крабов брали мягкие ткани, клешню и панцирь, а у морского ежа – гонады, внутренности и панцирь отдельно. Для анализа возможного нефтяного загрязнения морских животных за основу были взяты исследования, направленные на анализ объектов окружающей среды после разливов нефти [119].

Рисунок 2.6 – Клешни краба *Telmessus cheiragonus*

Ткани особей каждого вида моллюсков и ракообразных, а также части их раковин гомогенизировали после замораживания в жидком азоте и затем взвешивали. Взвешенные порции растворяли в гексане (рисунок 2.7) и экстрагировали в ультразвуковой ванне (Elmasonic S15H, Elma, Германия) в течение часа. Затем полученную смесь центрифугировали, отбирали гексановый слой и очищенный

экстракт анализировали на ГХ-МС GCMS-TQ8040. Подготовка проб для анализа на содержание НДМГ и продуктов его трансформации аналогична пробоподготовке для анализа на содержание нефтяных загрязнителей, но в качестве экстрагента использовался ацетон (рисунок 2.7). Хромато-масс-спектрометрический анализ был проведен для 10 соединений, представленных в таблице 2.1. Для каждого из соединений набор характерных фрагментных ионов использовался для установления присутствия этого соединения в смеси. Для хроматографического разделения использовали капиллярную колонку ZB-5MS. Объем ввода: 2 мкл, температура ввода образца: 250°C, режим ввода: разделение с соотношением 1:20, газ-носитель: гелий, скорость потока газа-носителя: 1,39 мл/мин, температурный режим: от 0 до 2 мин изотерма при 40°C, затем градиентное нагревание от 40 до 130°C со скоростью 20°C/мин, затем нагревание от 130 до 320°C со скоростью 10°C/мин, затем 5 мин изотерма при 320°C. Масс-спектрометрическое детектирование проводили в режиме электронной ионизации, температура источника ионов: 200°C, хроматограммы полного сканирования получали в диапазоне от 40 до 600 *m/z* при скорости сканирования 0,2 с/скан, хроматограммы также получали в режиме мониторинга избранных ионов (SIM) для анализа маркеров нефти или ракетного топлива.

Таблица 2.1 – Продукты трансформации НДМГ и их фрагментные ионы с относительными интенсивностями [83].

№	Вещество	фрагментные ионы *m/z*, относительная интенсивность (%)
1	Тетраметилгидразин	88 (100%), 73 (89%), 44 (73%), 42 (63%)
2	Диметилгидразон формальдегид	72 (100%), 71 (71%), 42 (61%), 57 (15%)
3	Диметилгидразонацетальдегид	86 (100%), 44 (51%), 42 (48%), 85 (34%)
4	Тетраметилтетразен	116 (100%), 43 (53%), 72 (42%), 42 (32%)
5	N-нитрозодиметиламин	74 (100%), 42 (37%), 43 (15%), 41 (4%)
6	N, N-диметилформамид	73 (100%), 44 (42%), 42 (19%), 72 (9%)
7	1-метил-1H-1,2,4-триазол	83 (100%), 56 (29%), 84 (5%), 40 (4%)
8	1,3-диметил-1H-1,2,4-триазол	97 (100%), 56 (48%), 42 (11%), 98 (5%)
9	1-метил-1H-имидазол	45 (100%), 43 (55%), 44 (27%), 42 (15%)
10	1H-1,2,4-триазол	69 (100%), 42 (28%), 40 (4%), 41 (4%)

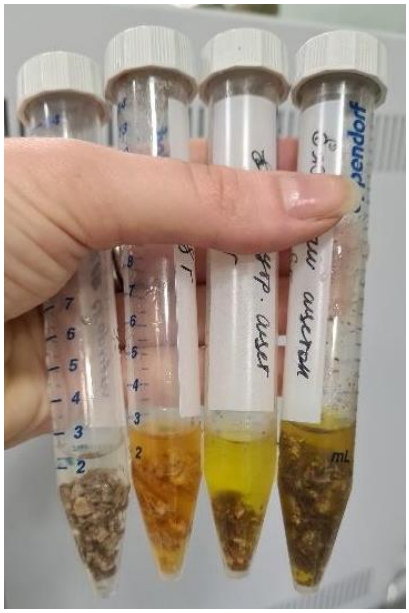


Рисунок 2.7 – Пробоподготовка образцов тканей морских животных

Содержание металлов (Li, B, Na, Mg, Al, K, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Sr, Mo, Ag, Cd, Sn, Ba, Hg, Tl, Pb, Bi, U) в тканях морских организмов измеряли с помощью аналитической процедуры, адаптированной из работы [120]. Сначала исследуемые образцы растворяли в 2 мл азотной кислоты при 80°C в течение 4 часов (рисунок 2.8); после полного растворения образцы охлаждали до комнатной температуры и подвергали центрифугированию. Супернатант затем разбавляли в 100 раз дистиллированной водой. Подготовленные таким образом образцы анализировались с помощью ICP-MS 7500 для определения содержания элементов. Значения выражены в мкг/г влажного веса ткани. Для построения калибровочных кривых использовали стандартный раствор для 30 элементов.

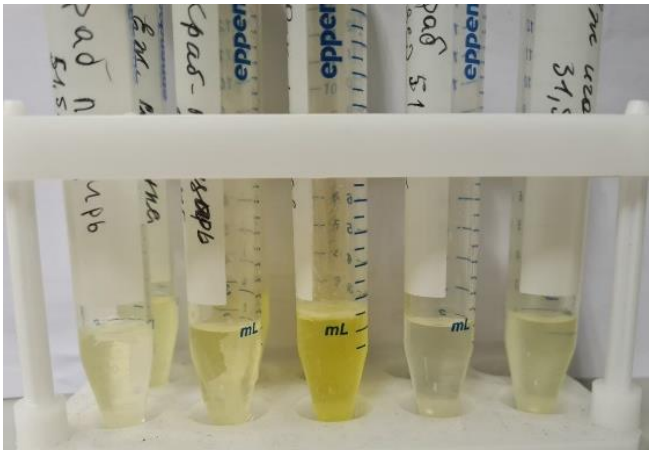


Рисунок 2.8 – Пробоподготовка образцов тканей морских животных

2.4.3 Методы исследования 1,1-диметилгидразина и продуктов его трансформации в биологических объектах на примере растений

Выращивание и обработка растений

В данном эксперименте проращивание семян и рост побегов растений проводили в чашках Петри в соответствии со стандартными методиками [121,122]. Для свободного роста растений использовали чашки Петри и банки объемом 1 л (высота - 14,5 см, диаметр - 9,5 см). 8 семян кабачков и 12 семян кресс-салата были помещены на два диска из фильтровальной бумаги Whatman № 1, смоченные 9 мл дистиллированной воды. Каждая процедура имела три повторения. Выращенные растения получали свет от светодиодной фитолампы с 8 утра до 6 вечера. Стандартный рабочий раствор НДМГ готовили путем растворения НДМГ в сверхчистой воде до необходимой концентрации, затем 1 мл раствора НДМГ добавляли в чашки Петри, создавая следующие концентрации: 0 г/л (контроль), 2 г/л, 5 г/л и 10 г/л . В контрольном эксперименте отслеживался процент прорастания. Растворы НДМГ добавляли один раз на 7-й или 10-й день после посадки семян (рисунок 2.9). Растения удаляли на 2-7 день после добавления растворов и сразу же

готовили для анализа методом газовой хроматографии-масс-спектрометрии (ГХ-МС). Для сравнения трансформации НДМГ в тканях растений и в воде, водный субстрат, который содержался в чашке Петри в тех же условиях, что и проросшие растения (светодиодное освещение, температура), анализировался тем же методом ГХ-МС. Перед проведением ГХ-МС анализа образцы центрифугировали, чтобы избежать загрязнения растительными тканями или фильтровальной бумагой. Кроме того, выращенные в дистиллированной воде проростки кабачков опрыскивали концентрированным водным раствором НДМГ (50%) из пульверизатора и анализировали через 2, 4 и 24 часов после воздействия. Для анализа был взят 1 грамм растительного материала.

Рисунок 2.9 – Выращивание растений

Приготовление растительных экстрактов

Ростки многократно промывали водой (Milli-Q) для удаления внешних продуктов трансформации НДМГ и слегка подсушивали. Для гомогенизации растений использовали жидкий азот [123]. Метанол добавляли к полученным образцам растительной ткани, после чего их помещали в ультразвуковую ванну на 20 минут для ускорения экстракции. Затем полученную смесь разделяли в центрифуге, собирали надосадочную жидкость и анализировали с помощью ГХ-МС. Все образцы до анализа хранились замороженными при температуре -22 °C. Метанольные экстракты растений анализировали при таких условиях: инжектор работал в режиме без деления потока газа-носителя и был соединен с капиллярной колонкой SH-Stabilwax. Объем ввода составлял 0,2 мкл. Колонка поддерживалась при постоянном потоке гелия со скоростью 0,63 мл/мин. Программа термостата ГХ была следующей: 40 ºC в течение первых 10 мин, затем нагрев со скоростью 8 ºC/мин до 240 ºC, далее изотермическое выдерживание в течение 5 мин перед охлаждением. Каждый анализ длился 40 мин. Масс-спектрометрическое детектирование проводилось в режиме ионизации электронами (70 эВ), температура источника ионов: 200 ºC, хроматограммы полного сканирования получали в диапазоне *m/z* 32–250 при скорости сканирования 0,3 с/скан. Температура инжектора поддерживалась на уровне 250 ºC. Анализ водных растворов НДМГ проводили в режиме деления потока с соотношением 1:5 и объемом ввода 0,1 мкл. Управление системой ГХ-МС, сбор и предварительную обработку данных проводили с помощью программы GCMS Postrun Analysis. Идентификацию отдельных компонентов проводили, применяя библиотечный поиск (NIST-17).

Для оценки эффекта переноса хроматографической системы бланковый метанольный образец вводили в хроматографическую систему сразу после анализа растительного экстракта. Эффект переноса для аналитов не превышал 0,1% от

площади хроматографического пика этих соединений, полученного во время предыдущего анализа.

Для определения линейности были получены калибровочные кривые с использованием метанольных растворов выбранных стандартов (3-метил-1H-1,2,4-триазол (3МТА) и диметилформамид (ДМФ) в диапазоне 50 - 500 мкг/мл для 3МТА и в диапазоне 10 - 100 мкг/мл для ДМФ (три реплики для каждой из шести концентраций). Предел обнаружения был рассчитан на основе концентраций с отношением сигнал/шум, равным 3.

Для учета матричного эффекта метанольные стандартные растворы 3МТА и ДМФ (концентрации 2000 мкг/мл и 400 мкг/мл соответственно) вводились в ткани ростков кабачка в двух концентрациях (50 и 30 мкл, n = 3 для каждого уровня). После этого была проведена та же процедура предварительной обработки образцов (см. раздел 2.2). Статистическую обработку экспериментальных данных проводили по результатам трех параллельных экспериментов. Прецизионность и правильность методики определения веществ определяли на двух уровнях — в течение 1 рабочего дня (inter-day accuracy и inter-day precision) и в течение нескольких рабочих дней (intra-day accuracy и intra-day precision). Эффективность разработанного метода предварительной обработки образцов оценивалась с помощью степени извлечения (СИ), которая показывала процент от общего количества извлеченного аналита. СИ рассчитывали следующим образом:

СИ = C_{final}*V_{final} / $C_{initial}$*$V_{initial}$, где C_{final} — концентрация данного аналита в супернатанте, полученном после процедуры предварительной обработки образца, рассчитанная по уравнению калибровочной кривой, $C_{initial}$ - концентрация аналита в приготовленном стандартном растворе, который был добавлен в растение, $V_{initial}$ - объем раствора аналита, добавленного в ткань растения, а V_{final} - объем фазы экстрагента.

2.4.4 Методы исследования углеводородного загрязнения

Образцы почвы сначала высушивали на воздухе при комнатной температуре (20±2 °C), затем удаляли посторонние частицы (камни, растения и т.д.); образцы гомогенизировали с диатомитом в соотношении 4:1. Экстракцию образцов почвы проводили методом ускоренной экстракции растворителями в соответствии с EPA-Method-3545A [124], используя прибор ASE 150. Аликвоты образцов почвы экстрагировали смесью дихлорметана и ацетона 1:1 (v/v) при давлении 10,3 МПа и температуре 170°C в течение 5 мин.

Почвенные экстракты анализировали методом ГХ-МС. Для разделения компонентов использовалась неполярная капиллярная колонка (SH-Rtx-5MS). Один микролитр конечного образца вводили в ГХ в режиме деления потока, газом-носителем был He, скорость потока 1,13 мл/мин. Термостат хроматографа для анализа экстракта почвы был запрограммирован на постепенное повышение температуры от 30°C до 100°C со скоростью 7°C/мин, затем температура повышалась от 100°C до 300°C со скоростью 5°C/мин и выдерживалась при 300°C в течение 10 мин. Полуколичественный анализ почвенных экстрактов проводили с использованием н-декана в качестве внутреннего стандарта. Идентификация отдельных компонентов проводилась с помощью масс-спектральной библиотеки NIST/EPA/NIH. Предел количественного определения и предел обнаружения составляли 0,01 мкг/мл и 0,005 мкг/мл соответственно.

Подготовка образцов растительного материала (*Eriophorum scheuchzeri*) заключалась в следующем: навеску надземных побегов и корней отбирали, промывали дистиллированной водой и подсушивали при 50°C. Экстракция органической части проводилась методом ускоренной экстракции согласно методике

EPA-Method-3545A «Pressurized Fluid Extraction» (PFE) и техническим рекомендациям Dionex Technical Note 209 [125]. Условия экстракции: образцы растений экстрагировали смесью дихлорметана и ацетона 1:1 (v/v) при давлении 10,3 МПа и температуре 170°С в течение 5 мин. Полученные экстракты упаривали досуха на автоматическом испарителе TurboVap® LV Biotage и растворяли в 5 мл смеси дихлорметана с ацетоном (1:1). На первичный ГХ-МС анализ отбирали по 1 мл полученной смеси. Анализ растительных экстрактов проводился так же, как анализировали почвенные экстракты. Для очистки оставшегося объема от природной полярной органики экстракты снова упаривали досуха и растворяли в 5 мл уже чистого дихлорметана. Очистку проводили с помощью колоночной хроматографии, в качестве загрузки слой оксида алюминия (II степень активности по Брокману, «ХромЛаб»). В качестве промывочного реагента брали дихлорметан. Полученные очищенные экстракты доводили до 10 мл в мерной колбе. Для анализа на ГХ-МС отбирали по 1 мл полученных растворов.

Идентификация индивидуальных компонентов осуществлялась с использованием встроенной библиотеки масс-спектров NIST’17 от Национального Института Стандартов и Технологий США).

2.4.5 Идентификация происхождения нефтяного загрязнения

Наиболее характерный класс углеводородов, встречающихся в дистиллятах и дистиллятных топливах, представляет собой ряд нормальных алканов, начиная с начальной температуры кипения продукта, в диапазоне от *н*-C_8 до *н*-C_{10} и заканчивая алканами выше *н*-C_{20} в зависимости от конечной температуры кипения состава. Таким образом, дизельные компоненты (от *н*-C_9 до *н*-C_{32}) будут перекрываться с частью бензиновых компонентов (от *н*-C_3 до *н*-C_{12}). Такие нефтепродукты будут включать другой класс алканов в том же диапазоне температур кипения — изоалканы.

Изопреноиды относятся к классу изоалканов. Изопреноиды названы на основе правила изопрена, когда метильная группа (CH_3) замещается на каждом четвертом углероде вдоль алканового ряда [126]. С помощью методов газовой хроматографии семь изопреноидов, легкие (C_{13}, C_{14}, C_{15}, C_{16}) и тяжелые (C_{18}, C_{19} и C_{20}), легко идентифицируются в дистиллятных топливах ранней и средней дистилляции в их первоначальном виде. Эти семь изопреноидов становятся более интенсивными на стандартной хроматограмме ГХ по мере деградации нормальных алканов в результате выветривания.

Именно эти семь изопреноидов позволяют идентифицировать типы и смеси различных дистиллятных топлив, даже когда нормальные алканы были потеряны. Ключом к этому подходу является устойчивость изопреноидов к атмосферным воздействиям, в частности к биоразложению. Из-за этой устойчивости, дистиллятное топливо, попавшее в окружающую среду, обычно сохраняет изопреноиды в течение многих лет. Соответственно, соотношение легких и тяжелых изопреноидов для конкретного продукта может быть использовано в качестве параметра для идентификации продукта нефтепереработки.

Соотношение легких и более тяжелых изопреноидов варьируется в зависимости от типа нефтепродукта. Светлые дистиллятные топлива с более легким углеводородным сырьем имеют соответственно большую долю легких изопреноидов по сравнению с более тяжелыми. Более тяжелые дистиллятные виды топлива имеют соответственно меньшую долю легких по сравнению с более тяжелыми изопреноидами. Было рассчитано отношение (R) лёгких и более тяжёлых изопреновых углеводородов по формуле [127]:

$$\boldsymbol{R} = \frac{\sum_{\boldsymbol{n=13}}^{\boldsymbol{16}} \boldsymbol{S}(\boldsymbol{C_n})}{\sum_{\boldsymbol{n=18}}^{\boldsymbol{20}} \boldsymbol{S}(\boldsymbol{C_n})}$$

где $\sum_{\boldsymbol{n=13}}^{\boldsymbol{16}} \boldsymbol{S}(\boldsymbol{C_n}) =$ арифметическая сумма площадей (или высот) пиков для легких изопреноидов для указанного образца.

$\sum_{n=18}^{20} S(C_n)$= арифметическая сумма площадей (или высот) пиков для тяжелых изопреноидов для указанного образца.

2.4.6 Методы исследования полиметаллического загрязнения

Для анализа твердых образцов на содержание тяжелых металлов предварительно проводили окисление органических веществ мокрым озолением согласно стандартной методике Method 3050B (SW-846) Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils [128]. Этот способ обработки позволяет получить только подвижные формы элементов, не является методом полного озоления. Перед пробоподготовкой образцы пушицы промывали в дистиллированной воде от частиц почвы.

Для анализа брали по 1 г сухой почвы или 1 г растительного материала и озоляли с повторяющимся добавлением при нагревании концентрированной азотной кислоты до прекращения выделения бурого газа, для дополнительного окисления добавляли пероксид водорода. Для удерживания в смеси серебра и ртути добавляли соляную кислоту. Обработка одного образца занимала 5 – 6 часов. Полученные растворы перед анализом разбавлялись в 10 – 15 раз в зависимости от полученного объема дистиллированной водой. Определение тяжёлых металлов в образцах воды также включало предварительную стадию окисления органических веществ добавлением по 5 мл концентрированной азотной и соляной кислот к 90 мл аликвоте пробы воды и последующий нагрев (без кипячения) в течение 30 минут для интенсификации окислительных реакций.

Содержание кислоторастворимых форм тяжелых металлов и мышьяка выполняли атомноэмиссионным методом с атомизацией в индуктивно-связанной аргоновой плазме на приборе ICP-MS Agilent 7500. Для построения калибровочных

кривых использовали стандартный раствор для 30 элементов. Линейность калибровочных кривых оценивалась по соответствующим коэффициентам корреляции (R^2). Анализ образцов повторялся 2-3 раза после кислотного озоления, и все результаты представляют собой среднеарифметические значения. Степень извлечения элементов составила 93,5-104,1%. Относительные стандартные отклонения для элементов составляли менее 5%. Значения пределов обнаружения для всех элементов представлены в Таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Валидационные параметры метода ИСП-МС

Элемент	Предел обнаружения, мкг/л	R^2
V	0.0057	1.0000
Cr	0.0191	1.0000
Mn	0.1085	1.0000
Fe	0.8239	0.9999
Co	0.0029	1.0000
Ni	0.0452	0.9999
Cu	0.0582	0.9999
Zn	1.2830	0.9997
As	0.0448	1.0000
Mo	0.0179	1.0000
Ag	0.0110	0.9999
Cd	0.0025	0.9999
Ba	0.0203	1.0000
Pb	0.0270	1.0000
Bi	0.0225	0.9989
U	0.0010	1.0000

2.4.7 Расчет коэффициента биоаккумуляции

Для оценки поведения накопления микроэлементов (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Ag, Cd, Ba, Pb, Bi, U) в тканях растений был введен коэффициент биоаккумуляции (КБ). Значения КБ рассчитывались, как описано в работе [129]:

$$\text{КБ} = C_{\text{раст}}/C_{\text{почва}}$$

где $C_{раст}$ - концентрация элемента в тканях растения, и

$C_{почва}$ - концентрация элемента в соответствующей почве.

2.4.8 Расчеты индексов удерживания углеводородных компонентов и продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина

Индексы удерживания Ковача (RI) широко используются в аналитической химии для идентификации молекул в реакционной смеси [130]. Согласно Ковачу [131] индекс удерживания аналита x — это его относительное временное положение между ближайшими н-алканами, элюируемыми непосредственно перед и после целевого аналита. Экспериментальный индекс удерживания Ковача (RI) рассчитывали с помощью времен удерживания н-алканов, используемых в качестве стандартов, по следующей формуле:

$$RI = \frac{\lg(t_x) - \lg(t_N)}{\lg(t_{N+1}) - \lg(t_N)} \times 100 + 100N$$

где t_x относится к установленному времени удерживания интересующего соединения, N - число атомов углерода н-алкана, элюируемого до, и (N + 1) - число атомов углерода н-алкана, элюируемого после интересующего вещества; t_N, t_{N+1} –

время удерживания н-алкана, элюируемого до и после интересующего вещества соответственно.

В условиях программируемой температуры применяют линейный индекс удерживания, рассчитываемый по формуле [132]:

$$RI = 100 * (N + \frac{(t_x - t_N)}{(t_{N+1} - t_{N)}})$$

Для задач машинного обучения химические структуры исследуемых соединений были представлены в формате SMILES. Строки SMILES были взяты с сайта PubChem. ГХ-МС индексы удерживания предсказывали с помощью ранее опубликованного мультимодального метода машинного обучения [133]. Соответствующее программное обеспечение содержит четыре модели машинного обучения (три нейронные сети и градиентное усиление), а средневзвешенное значение их результатов представляет собой предсказанный индекс удерживания. Каждая из моделей представляет собой модель машинного обучения, связывающую двумерную структуру (представленную в виде матрицы или в виде молекулярных дескрипторов) молекулы и значение индекса удерживания. Полное описание моделей приведено в соответствующей работе [7].

2.4.9 Предсказание термодинамических характеристик производных 1,1-диметилгидразина в газовой фазе

Детали расчетов по методу Феллера-Петерсона-Диксона[2]

[2] Расчеты выполнены зав.лаб. Миненковым Ю.В. в ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семенова РАН

Теоретическая стандартная энтальпия реакции ($\Delta_r H^0$) при 298.15 K была рассчитана с помощью следующего модифицированного метода Феллера-Петерсона-Диксона (FPD) [134,135], представленного в уравнении:

$$\Delta_r H^0(298.15\ \text{K}) = \Delta E_{CBS} + \Delta H_{CORR} + \Delta E_{CV} + \Delta E_{IT} + \Delta E_{PNO} \quad (1)$$

где ΔE_{CBS} - изменение электронной энергии реакции при экстраполяции на бесконечный базисный набор; ΔH_{CORR} – изменение энтальпийных поправок в реакции при комнатной температуре; ΔE_{CV} - эффект от учета корреляции под-валентных электронов; ΔE_{IT} - эффект от использования итеративных триплетов в методе DLPNO-CCSD(T) [136,137] в подходе DLPNO-CCSD(T); ΔE_{PNO} — это поправка, вызванная использованием по умолчанию NormalPNO вместо более точных, но требовательных к вычислительным ресурсам настроек TightPNO. Этот подход был успешно применен в недавних исследованиях [138, 139].

Оптимизация геометрии и расчет частот

Геометрии всех соединений, включенных в реакции, были оптимизированы с использованием метода PBE0 [140,141] теории функционала плотности (DFT), реализованной в программном пакете ORCA 5.0 [142]. Эмпирическая дисперсионная поправка D3(BJ) была включена для учета внутримолекулярных нековалентных дисперсионных взаимодействий. Полноэлектронные базисные наборы def2-TZVP[21] Karlsruhe были использованы для всех атомов. Вспомогательные базисные наборы кулоновской аппроксимации def2/J использовались в сочетании с приближением RIJCOSX для ускорения вычислений. Для процедуры оптимизации геометрии использовались следующие более жесткие, чем по умолчанию, настройки: изменение энергии $\text{TolE} = 1 \times 10^{-6}$ а.е., среднеквадратический градиент $\text{TolRMSG} = 3 \times 10^{-5}$ а.е. Для устранения численного шума использовалась сетка интегрирования DFT большего размера, чем по умолчанию, DEFGRID3. Для оптимизированных структур были рассчитаны частоты колебаний, чтобы подтвердить их соответствие минимумам

на поверхности потенциальной энергии (ППЭ). Вычисленные частоты были масштабированы с коэффициентом 0.983, недавно предложенным Bakowies and von Lilienfeld [143] для подхода PBE0-D3/TZVP с целью получения точных тепловых поправок к энтальпиям (ΔH_{CORR}) в приближении идеального газа - жесткого ротора - гармонических осциллятора.

Опорные энтальпии образования

В рамках подхода, основанного на составлении реакций, теплота образования целевого соединения рассчитывается в соответствии с законом Гесса из теоретической энтальпии реакции $\Delta_r H^0$), рассчитанной по уравнению (1) и точных справочных значений стандартных молярных энтальпий образования других реагентов. В этой работе основные опорные энтальпии образования были взяты из активных термохимических таблиц (ATcT) [144, 145, 146] Аргоннской национальной лаборатории и перечислены в Таблице 2.3.

Таблица 2.3 Опорные энтальпии образования в ккал/моль.

Молекула	$\mathbf{\Delta_f H_m^\circ(g, 298.15\ K)}$
C_6H_6 (бензол)	19.892±0.053[а]
CH_4 (метан)	-17.811±0.011[а]
C_8H_8 (стирол)	35.492±0.129[а]
C_4H_6 (бутин)	26.546±0.076[а]
C_4H_5N (пиррол)	25.88±0.12[б]
CNH_5 (метиламин)	-5.079± 0.055[а]
NH_3 (аммиак)	-10.888±0.007[а]
C_2NH_7 (диметиламин)	-4.166±0.096[а]
C_7H_8 (толуол)	-122.94±0.30[а]

Продолжение таблицы 2.3

C_2H_4 (этилен)	12.52±0.029[a]
C_2H_6 (этан)	-20.081±0.029[a]
C_2H_5N (этенамин)	13.076±0.165[a]
C_5H_5N (пиридин)	33.6±0.10[a]
$C_6H_5NH_2$ (анилин)	20.75±0.2[a]
а Взяты из активных термохимических таблиц (ATcT) [144,145,146]. б Взято из работы [147].	

Для расчета энтальпий образования в газовой фазе для производных НДМГ по методу Феллера-Петерсона-Диксона, основанному на составлении химических уравнений, использовали автоматический генератор, описанный в работе [148]. При составлении химических уравнений информация о гибридизации углерода в продуктах и реагентах игнорировалась. Сначала все химические реакции были отсортированы в порядке возрастания их N + |ΔN| значения, т. е. сумма всех коэффициентов всех участников реакции (N) плюс абсолютное значение разницы между суммой коэффициентов продуктов и реагентов. Меньшая сумма N + |ΔN| подразумевает большую компенсацию ошибок. Далее мы группируем химические реакции в слои на основе их дискретного N + |ΔN| значения. В данной работе использовали только слой 0, который соответствовал химическим реакциям с минимально возможным N + |ΔN| значением.

В рамках приближения идеального газа – жесткого ротора – гармонического осциллятора были предсказаны энтропии в газовой фазе для ряда производных 1,1-диметилгидразина.

Глава 3. Результаты и их обсуждение

3.1 Изучение продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина

3.1.1 Масс-спектрометрия МАЛДИ для анализа продуктов трансформации НДМГ

При исследовании раствора продуктов трансформации НДМГ без разбавления методом МАЛДИ-МС выяснено, что изучаемый объект является сложной смесью веществ. Также было получено, что анализ методом МАЛДИ-МС можно проводить без добавления матрицы, зарегистрированный масс-спектр представлен на рисунке 3.1.

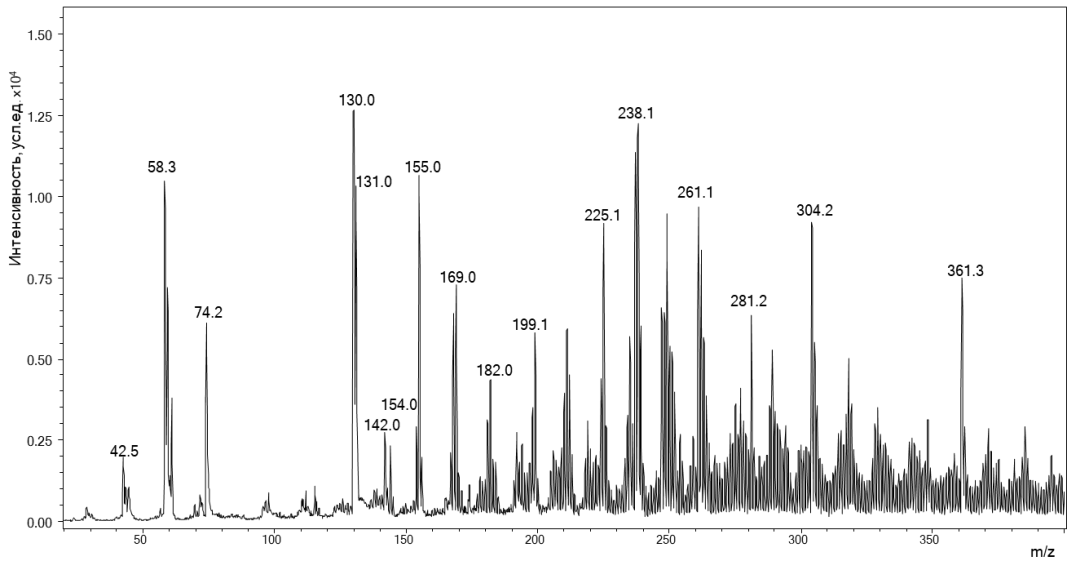


Рисунок 3.1 – Масс-спектр раствора продуктов трансформации НДМГ в режиме регистрации положительных ионов

На основании того, что изучаемая смесь образовалась из НДМГ, а также закономерностей химических реакций и литературных данных, можно предположить, что в масс-спектрах зарегистрированы сигналы, соответствующие протонированным молекулам $[M+H]^+$ диметилформамида или 1,3-оксазолидина (*m/z* 74) и 3,4-диазогексатриена-1,3,5 (*m/z* 199). Данный метод анализа позволяет получать достаточно полное представление о сложном составе продуктов окисления НДМГ, но имеет недостатки: полное высушивание образца занимает достаточно много времени. Также выбранный режим анализа не позволяет получать масс-спектры высокого разрешения, что приводит к усложнению идентификации.

Для устранения некоторых недостатков было проведено сравнение разных методов пробоподготовки для анализа методом МАЛДИ-МС. Был взят ряд растворителей для растворения продуктов трансформации НДМГ. Сравнительное исследование методом МАЛДИ-МС образцов растворов и экстрактов продуктов трансформации НДМГ позволило выявить вещества, которые лучше всего подходят в качестве растворителей (вода, пиридин и диметилформамид) (рисунок 3.2, 3.3), а также то, что использование 2,5-дигидроксибензойной кислоты в качестве матрицы не влияет на процесс ионизации исследуемых веществ. Как видно на рисунке 3.4, при использовании других растворителей интенсивности сигналов были меньше, часть компонентов не видно, с хлороформом образуется эмульсия, которая разрушается самопроизвольно через 10 минут. Опираясь на полученные результаты, было решено использовать как растворитель дистиллированную воду в последующих экспериментах.

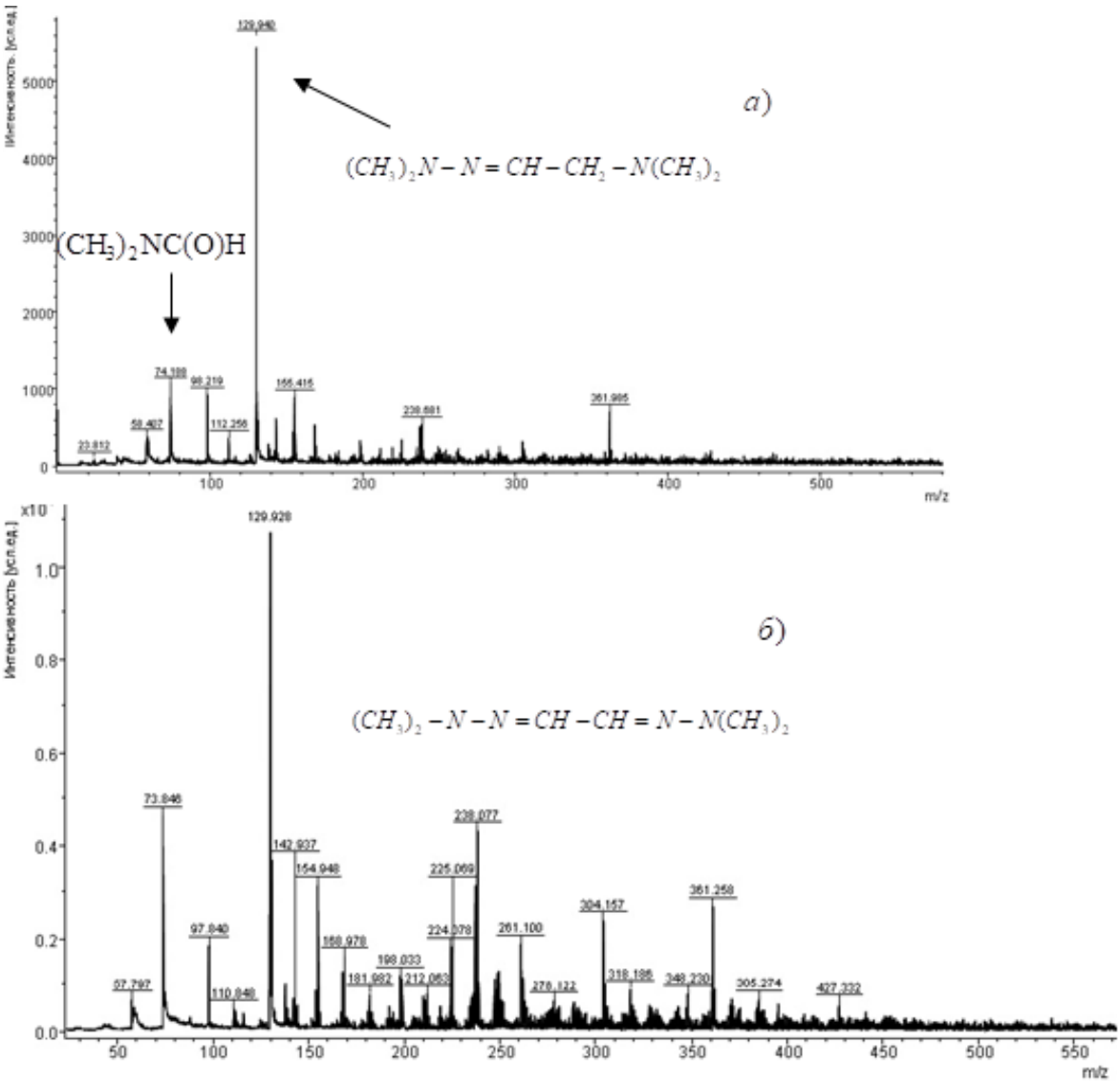


Рисунок 3.2 – Масс-спектры продуктов трансформации НДМГ в растворителях: а) диметилформамид; б) вода

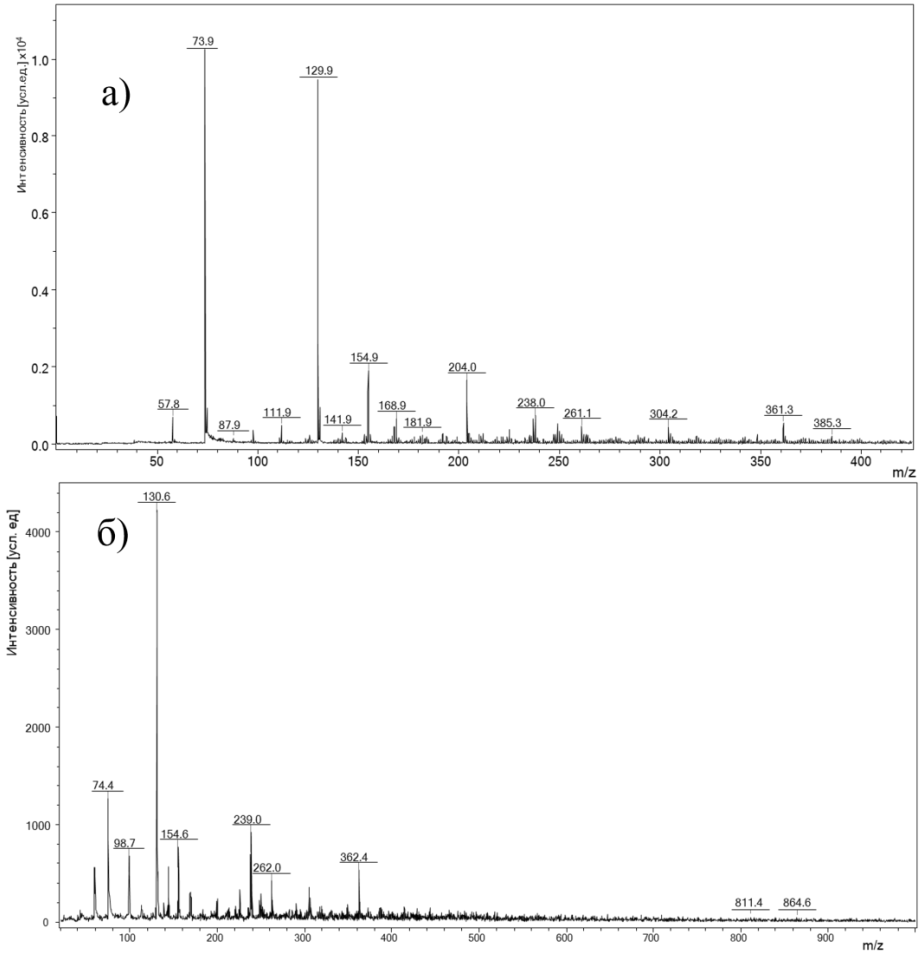


Рисунок 3.3 – Масс-спектры продуктов трансформации НДМГ в растворителях: а) пиридин; б) метанол

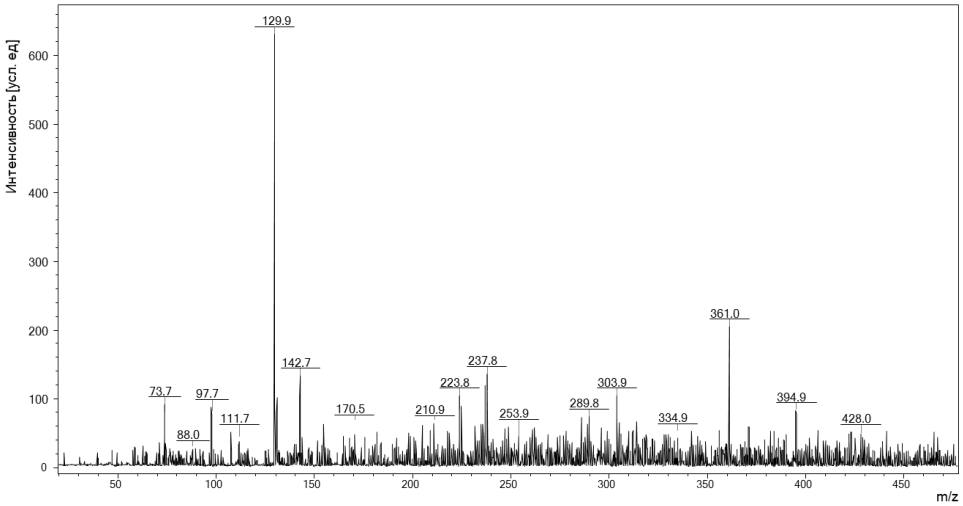


Рисунок 3.4 – Масс-спектры продуктов трансформации НДМГ в ацетоне

В масс-спектрах (рисунки 3.2, 3.3а) наблюдаются сигналы, которые возможно соответствуют протонированным молекулам $[M+H]^+$ 1,3-диметил-1Н-1,2,4-триазола или 1-этил-1Н-1,2,4-триазола (*m/z 98),* диметилгидразона ацетальдегида (*m/z* 87*)*, бисдиметилгидразона глиоксаля (*m/z* 144), монометилгидразона формальдегида (*m/z* 59). Также были зарегистрированы сигналы, соответствующие протонированным молекулам $[M+H]^+$ с *m/z* 154, 169, 198, 224 и более. Ряд этих веществ ранее не упоминался как продукты трансформации НДМГ. Компонент, которому соответствует пик *m/z* 130, что соответствует иону $[M+H]^+$, является достаточно характерным и воспроизводимым. В ряде работ, посвященных окислению НДМГ, диметилгидразон диметиламиноацетальдегид был указан как продукт трансформации с молекулярной массой 129.2, поэтому можно предположить, что в исследуемом образце присутствует это соединение [149]. Методом МАЛДИ в режиме распада после источника (МАЛДИ-МС/МС) был проанализирован компонент, дающий ион 130, но полученный спектр распада не является достаточно информативным, чтобы подтвердить или опровергнуть, что данному соединению соответствует диметилгидразон диметиламиноацетальдегид.

Следующим этапом работы стала попытка разделить на фракции водный раствор продуктов трансформации методом жидкостной хроматографии. Хроматографическое разделение исследуемой смеси продуктов трансформации НДМГ методом ЖХ с УФ детектором позволило выделить несколько фракций, каждую из которых проанализировали методом МАЛДИ-МС (рисунок 3.5). Предположено, что фракция №3 содержит диметилгидразон диметиламиноацетальдегид (*m/z* 130, что соответствует иону $[M+H]^+$) (рисунок 3.6).

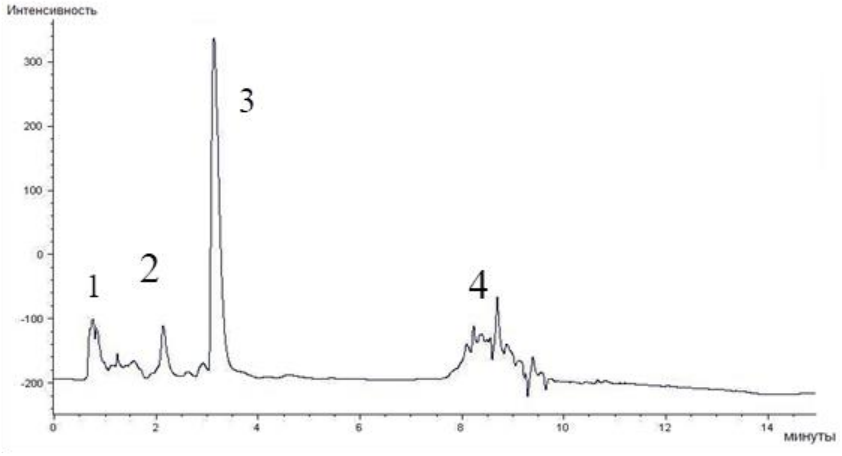


Рисунок 3.5 – Хроматограмма раствора продуктов трансформации НДМГ

Однако после хроматографического отделения фракции с диметилгидразоном диметиламиноацетальдегида (*m/z* 130, что соответствует иону $[M+H]^+$) из смеси продуктов трансформации НДМГ использование метода МАЛДИ-МС без матрицы оказалось сложным.

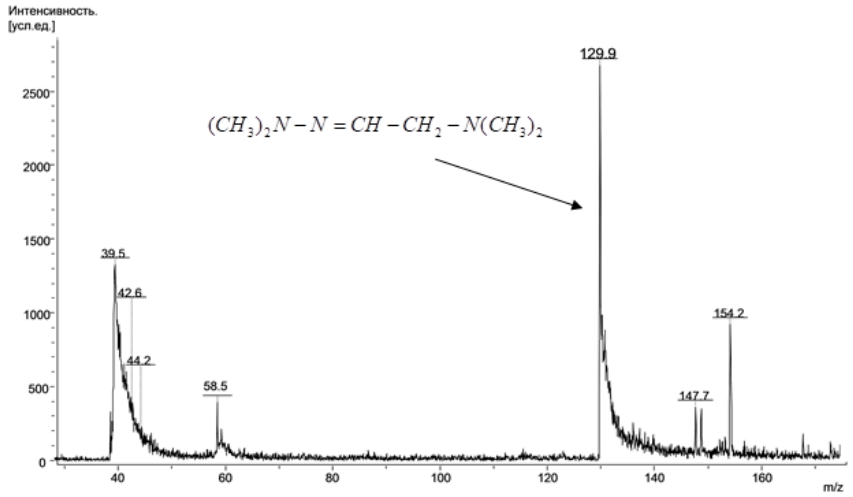


Рисунок 3.6 – Масс-спектр, полученный при исследовании препаративно выделенной фракции 3 водного раствора продуктов трансформации НДМГ: предположительно диметилгидразон диметиламиноацетальдегид (*m/z* 129.9)

Из-за сложного состава продуктов трансформации НДМГ для качественного анализа на данном этапе работы приборных возможностей МАЛДИ-МС было недостаточно. Поэтому для дальнейшего исследования компонентного состава продуктов трансформации НДМГ необходимо использовать методы, включающие разделение и идентификацию, т.е. газовую и жидкостную хромато-масс-спектрометрию.

3.1.2 Масс-спектрометрия МАЛДИ для оценки сорбционной активности шунгита

Использование природных сорбентов для нейтрализации объектов, загрязненных НДМГ, является перспективным решением. Для данных целей можно использовать природный материал – шунгит, который удовлетворяет требованиям экологической безопасности, доступности и цены [150]. Обнаружено, что использование шунгита позволяет снизить концентрацию НДМГ в течение 24 часов до 5000 раз за счет сорбции и хемосорбции и последующего его разложения на поверхности сорбента [151]. Также использование шунгита в рекультивации почв, загрязненных НДМГ, предотвращает образование наиболее токсичного продукта его трансформации – N-нитрозодиметиламина [150].

Таким образом, представляется интересным оценить возможное применение шунгита для сорбции продуктов трансформации НДМГ – ликвидации старых проливов НДМГ. На рисунке 3.8 приведен масс-спектр водного раствора продуктов трансформации НДМГ, взаимодействовавшего с шунгитом в течение различного времени. По сравнению с масс-спектром исходного водного раствора продуктов трансформации (рисунок 3.2 б) снизилась интенсивность пиков соединений с *m/z* менее 160. Можно заключить, что низкомолекулярные компоненты (*m/z* <160*)*

сорбируются на шунгите в большей степени. Подобная картина не меняется со временем (исследовалась динамика сорбции в течение 2 часов). Сравнивая масс-спектры растворов продуктов трансформации НДМГ в воде и пиридине (рисунок 3.7, 3.8), можно заметить, что компонент с *m/z* 130, возможно являющийся диметилгидразон диметиламиноацетальдегидом, сорбируется из пиридина в меньшей степени, чем из водного раствора.

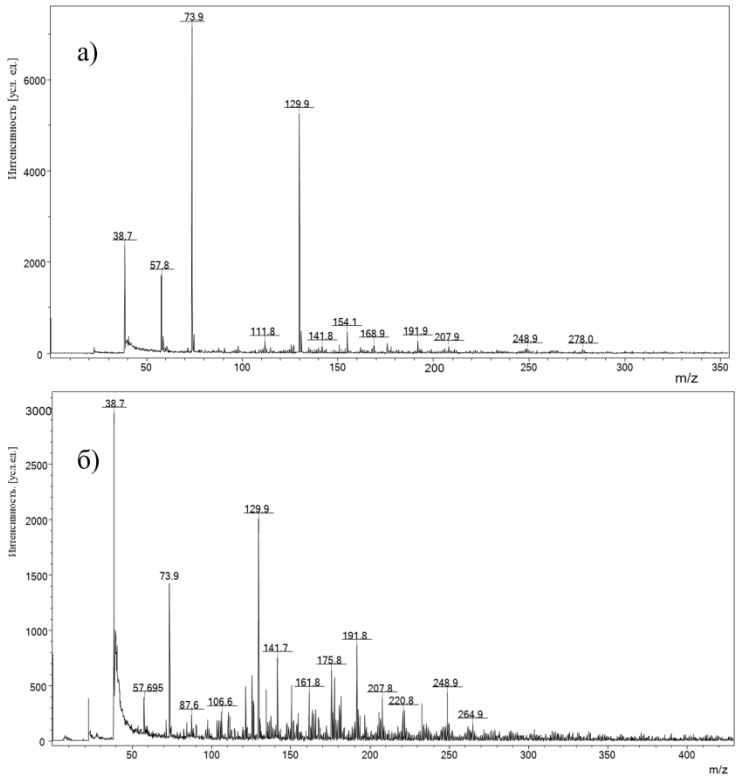


Рисунок 3.7 – Масс-спектры раствора продуктов окислительной трансформации НДМГ в воде после сорбции на шунгите в течение 30 минут (*а*) и после сорбции на шунгите в течение 2 ч (*б*)

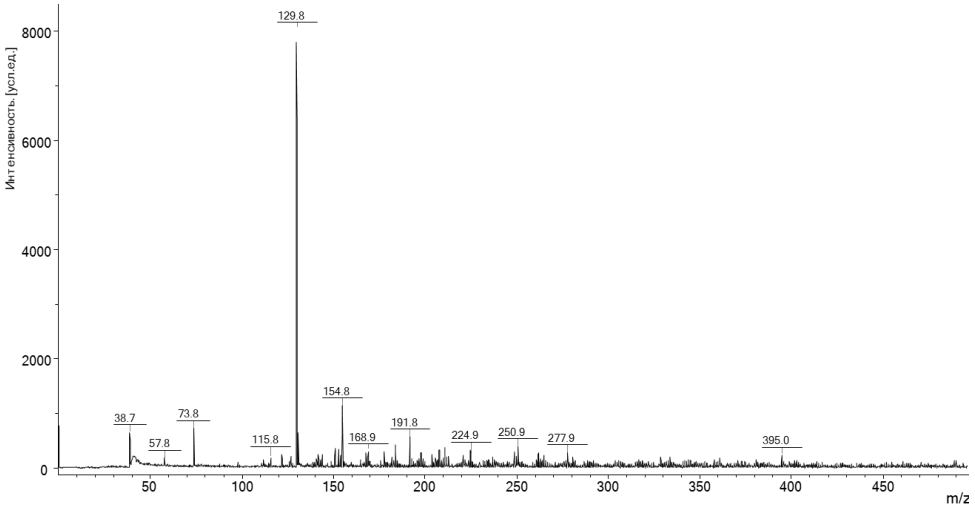


Рисунок 3.8 – Масс-спектр раствора продуктов окислительной трансформации НДМГ в пиридине после сорбции на шунгите в течение 2 ч.

Таким образом, методом масс-спектрометрии МАЛДИ обнаружено, что низкомолекулярные соединения сорбируются на шунгитовой породе. Данный результат делает возможным использование сорбентов на основе шунгита для ликвидации старых проливов НДМГ, но для использования этого сорбента в качестве промышленного материала необходимы дальнейшие исследования и новые способы обработки шунгита.

3.2.3 ВЭЖХ-МС/МС для анализа продуктов трансформации НДМГ

Для более детального компонентного анализа продуктов трансформации НДМГ необходимо использовать более точные методы. Для этого качественный анализ исследуемого образца выполнили методом ВЭЖХ с ESI-МС. Общий вид полученной хроматограммы изображен на рисунке 3.9. Удалось зарегистрировать сигналы, которым соответствуют соединения с *m/z в* диапазоне от 100 до 300.

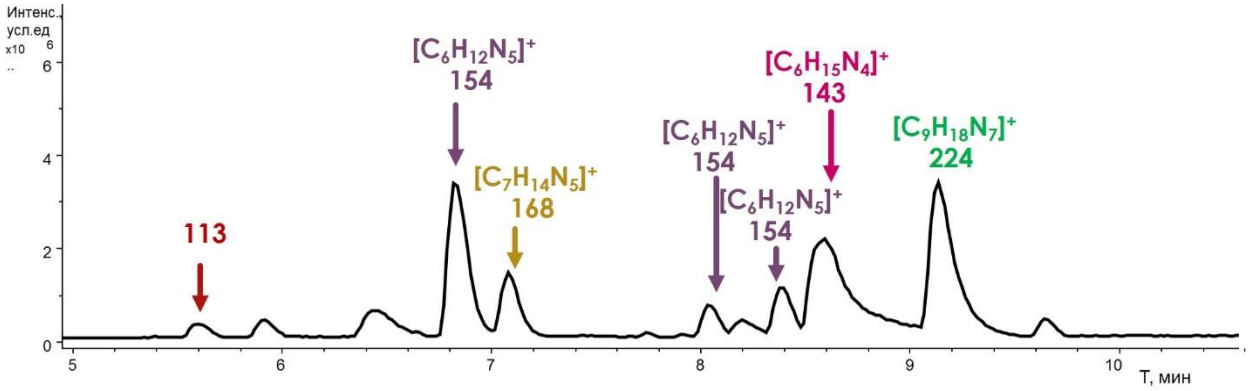


Рисунок 3.9 – Общий вид хроматограммы по ПИТ.

По полученным результатам для вещества, дающего ион 143.13, была получена брутто-формула ($C_6H_{14}N_4$) Опираясь на результаты по идентификации соединений, полученные методом МАЛДИ-МС, можно идентифицировать соединение с *m/z* 143.13 как бис-диметилгидразон глиоксаля (рисунок 3.10).

При исследовании хроматограммы ПИТ в масс-спектрах были обнаружены сигналы ионов с *m/z* 154 и *m/z* 224. Соединения с указанным значением целочисленной массы ранее не упоминаются среди продуктов трансформации НДМГ. На данном этапе работы было решено проводить анализ именно для этих соединений. По полученным масс-спектрам с помощью программного обеспечения были подобраны наиболее вероятные брутто-формулы (рисунок 3.9).

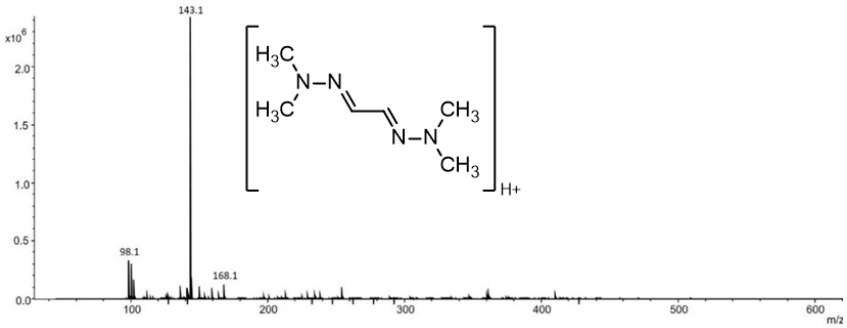


Рисунок 3.10 – Масс-спектр, полученный во время выхода пика, содержащего ион с *m/z* 143.13 с брутто-формулой $C_6H_{15}N_4$

Основной задачей на данном этапе работы являлось определение структуры компонентов с *m/z* 224.163 и 154.110. Для обнаружения возможных изомеров и определения, являются ли обнаруженные ионы фрагментами от родительских ионов или индивидуальными соединениями, проведено хроматографическое разделение в градиентном режиме на колонке Agilent Zorbax C18. Обнаружены 3 пика с *m/z* 154.110 и 2 пика с *m/z* 224.163 (рисунок 3.11).

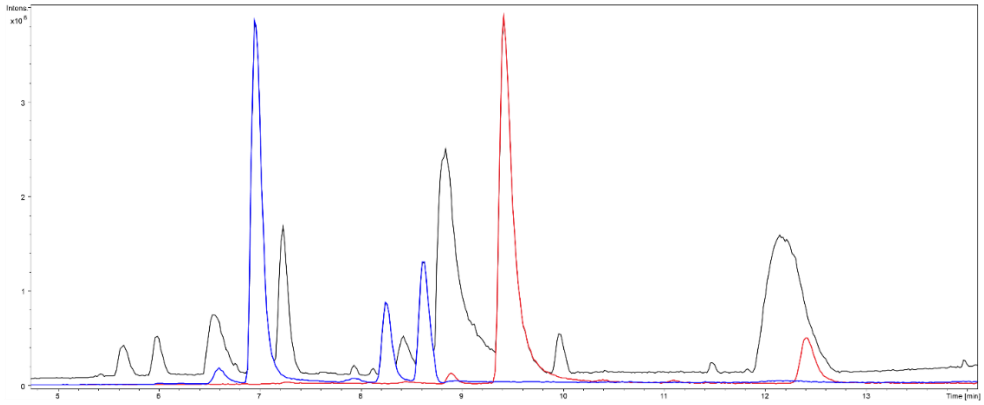


Рисунок 3.11 – Хроматограмма по ПИТ (черный) с выделенными 154 ионом (синий) и 224 ионом (красный)

Компонент с *m/z* 224 удалось эффективно выделить из анализируемой смеси (рисунок 3.12). На спектре можно увидеть сигнал, характерный для соединения с *m/z* 143. Этот сигнал является примесью, занесенной предыдущим пиком. Как можно наблюдать на объединенных хроматограммах по выделенным ионам, пики немного накладываются. Также на хроматограмме можно увидеть второй пик с *m/z* 224, который, возможно, соответствует изомерной форме (рисунок 3.11).

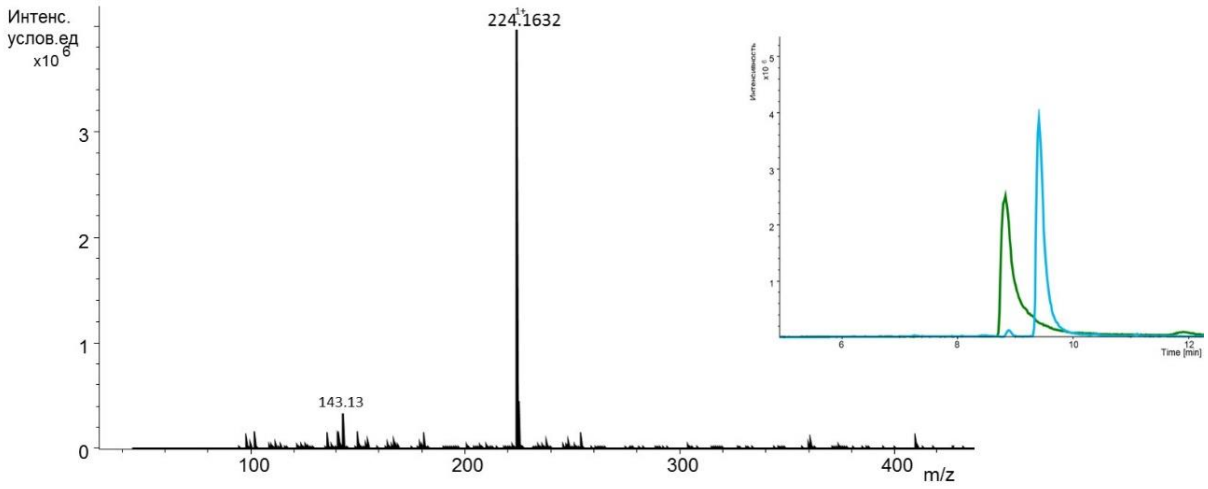


Рисунок 3.12 – Масс-спектр, зарегистрированный во время выхода пика с *m/z* 224

Были проанализированы масс-спектры, зарегистрированные в различные времена выхода пиков, содержащих ион с *m/z* 154.110 (рисунок 3.13 – 3.15). По полученным масс-спектрам можно сделать предположение, что анализируемые соединения с *m/z* 154.110 являются изомерными веществами.

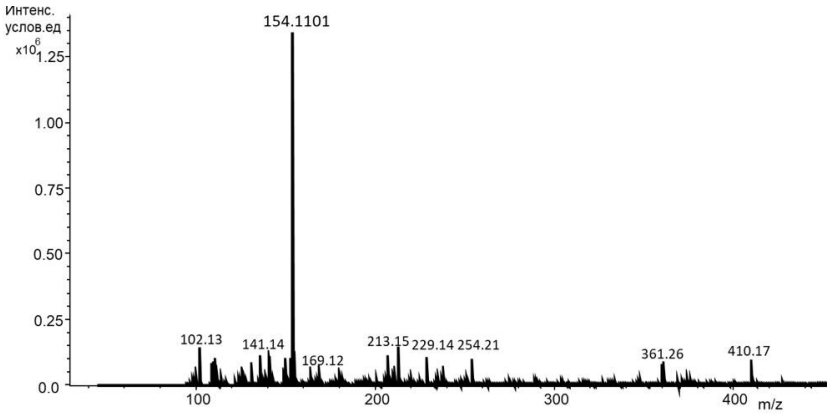


Рисунок 3.13 – Масс-спектр, зарегистрированный во время выхода пика 1, содержащего ион с *m/z* 154

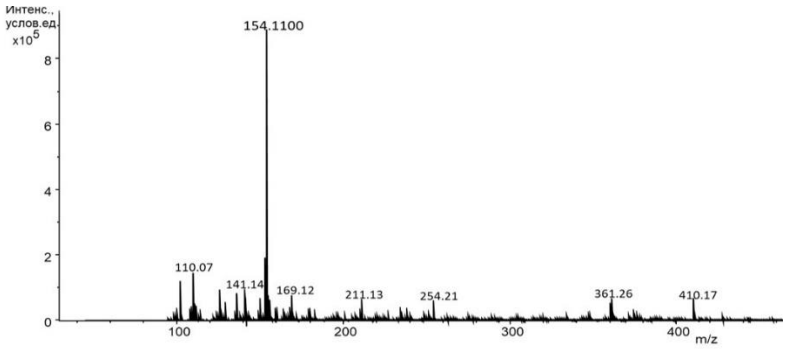


Рисунок 3.14 – Масс-спектр, зарегистрированный во время выхода пика 2, содержащего ион с *m/z* 154

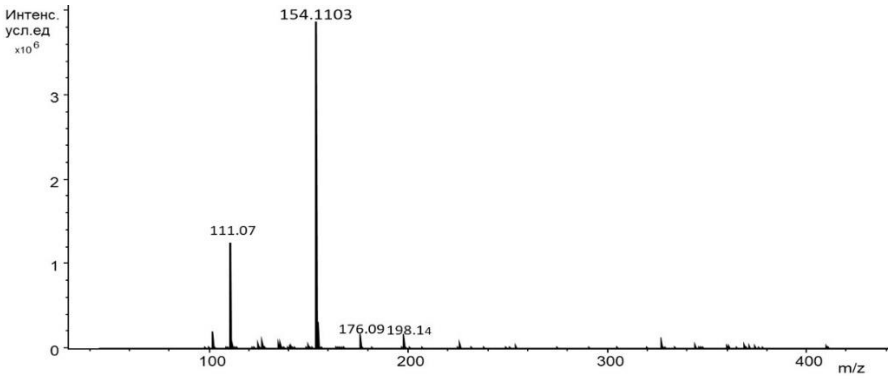


Рисунок 3.15 – Масс-спектр, зарегистрированный во время выхода пика 3, содержащего ион с *m/z* 154

Подобранные брутто-формулы для изучаемых компонентов могут давать сотни возможных структур. Для получения более полной информации о структурах соединений, а также вероятности обнаружения изомеров был также проведен анализ исследуемых соединений методом тандемной масс-спектрометрии (рисунки 3.16 – 3.19).

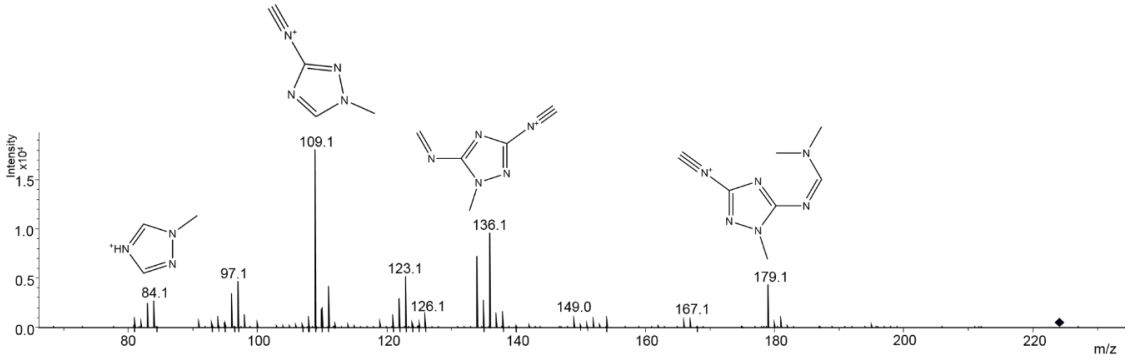


Рисунок 3.16 – Тандемный масс-спектр распада иона с *m/z* 224.1632

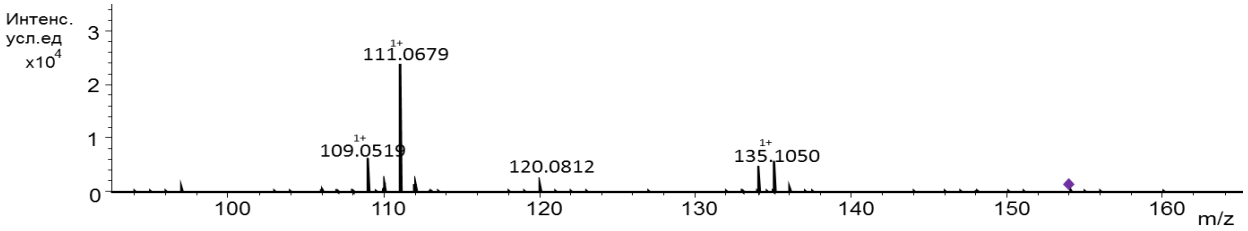


Рисунок 3.17 – Тандемный масс-спектр распада иона с *m/z* 154.1102 (пик 1)

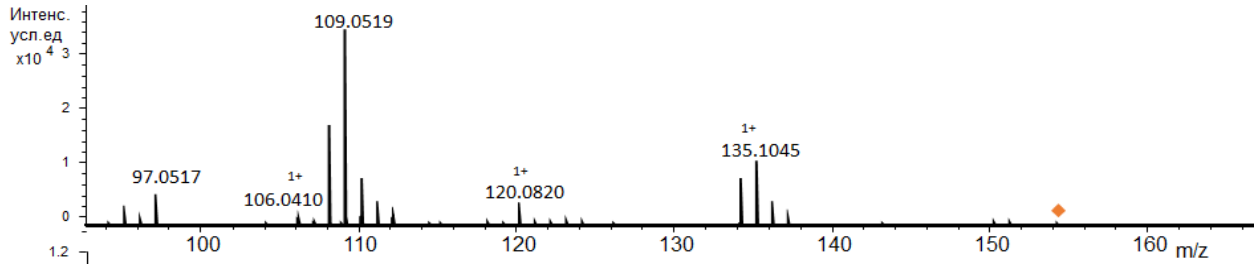


Рисунок 3.18 – Тандемный масс-спектр распада иона с *m/z* 154.1102 (пик 2)

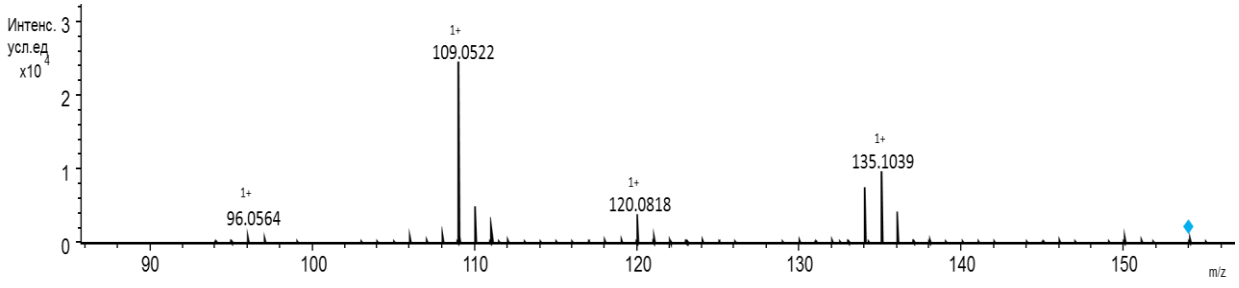


Рисунок 3.19 – Тандемный масс-спектр распада иона с *m/z* 154.1102 (пик 3)

Полученные результаты делают возможным предположить структуры изучаемых соединений. Можно утверждать, что удалось выделить из смеси продуктов трансформации НДМГ изомерные вещества с *m/z* 154. Из-за того что исследуемые соединения не были ранее описаны как продукты трансформации НДМГ, поиск их структур в химических базах по спектрам распада не помог в установлении структуры, т.к. эти вещества не описаны и ранее не были исследованы или синтезированы, и, соответственно, не были в базе данных.

Для получения более полной информации о молекулярном строении исследуемых компонентов необходимо было выделить исследуемые вещества. Препаративно выделенные и очищенные два образца веществ, дающих ион 224, и три образца веществ, дающих ион 154, отправили на анализ методом ЯМР. Опираясь на полученные результаты, удалось подтвердить предполагаемые структуры анализируемых соединений (Приложение 1). Эти вещества относятся к триазолам, которые являются продуктами трансформации НДМГ. Обнаруженные соединения изображены на рисунках 3.20 и 3.21. Это 3 структурных изомера N,N-диметил-N'-(1-метил-1H-1,2,4-триазол-3-ил)формимидамид (IUPAC N,N-dimethyl-N'-(1-methyl-1H-1,2,4-triazol-3-yl)formimidamide), N,N-диметил-N'-(1-метил-1H-1,2,4-триазол-5-ил)формимидамид (IUPAC N,N-dimethyl-N'-(1-methyl-1H-1,2,4-triazol-5-yl)formimidamide), N,N-диметил-N'-(4-метил-4H-1,2,4-триазол-3-ил)формимидамид (IUPAC N,N-dimethyl-N'-(4-methyl-4H-1,2,4-triazol-3-yl)formimidamide) (рисунок 3.20), дающие молекулярный ион с *m/z* 154, и 2 структурных изомера N',N''-(1-метил-1H-1,2,4-триазол-3,5-диил)бис(N,N-диметилформимидамид (IUPAC N',N''-(1-methyl-1H-1,2,4-triazole-3,5-diyl)bis(N,N-dimethylformimidamide)) и N',N''-(4-метил-4H-1,2,4-триазол-3,5-диил)бис(N,N-диметилформимидамид) (IUPAC N',N''-(4-methyl-4H-1,2,4-triazole-3,5-diyl)bis(N,N-dimethylformimidamide)) (рисунок 3.21), дающие ион с *m/z* 224. На рисунке 3.22 представлена возможная схема фрагментации иона с *m/z* 224.

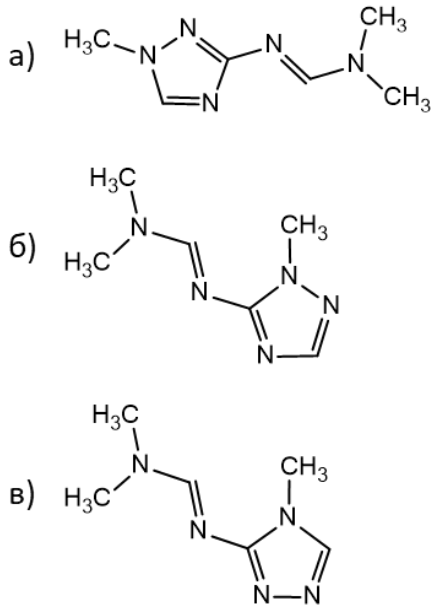


Рисунок 3.20 – Структурные изомеры N,N-диметил-N'-(1-метил-1H-1,2,4-триазол-3-ил)формимидамид (а), N,N-диметил-N'-(1-метил-1H-1,2,4-триазол-5-ил)формимидамид (б), N,N-диметил-N'-(4-метил-4H-1,2,4-триазол-3-ил)формимидамид (в)

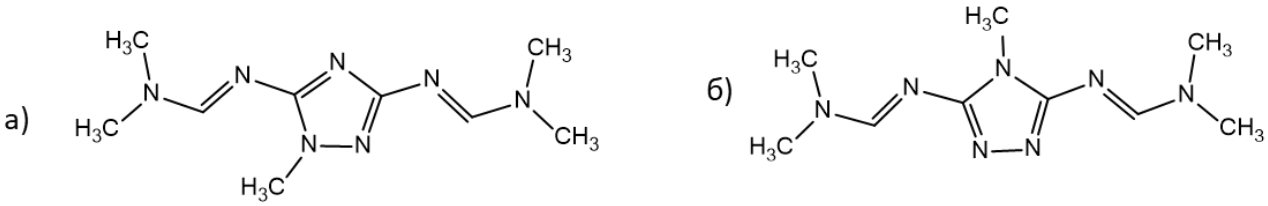


Рисунок 3.21 – Структурные изомеры N',N''-(1-метил-1H-1,2,4-триазол-3,5-диил)бис(N,N-диметилформимидамид) (а) и N',N''-(4-метил-4H-1,2,4-триазол-3,5-диил)бис(N,N-диметилформимидамид) (б)

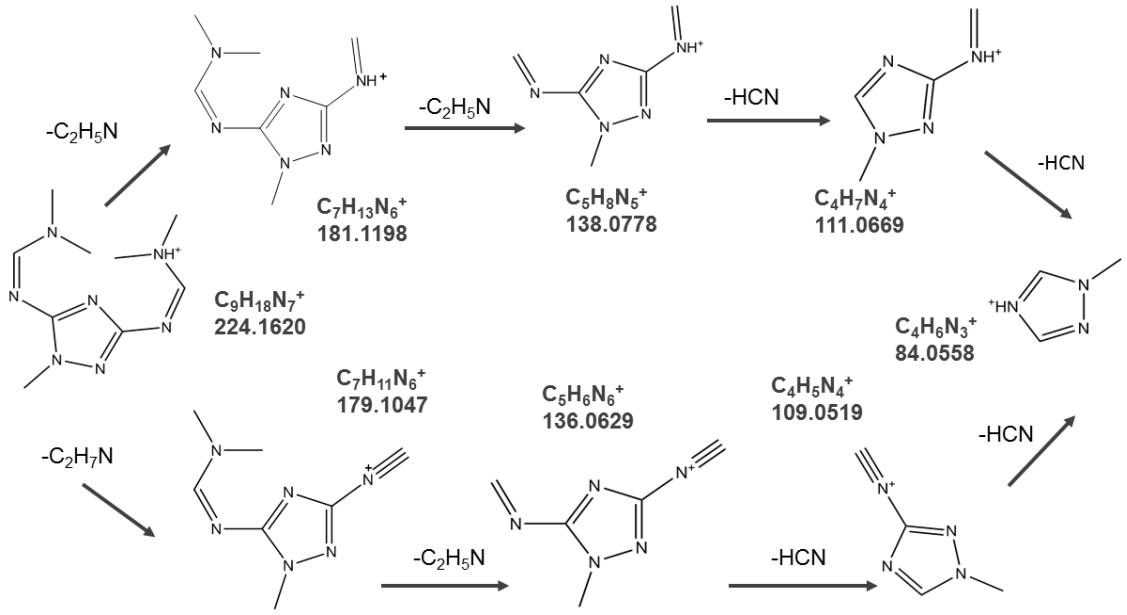
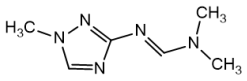
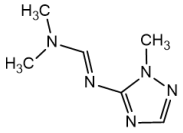
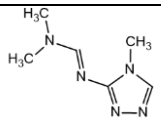
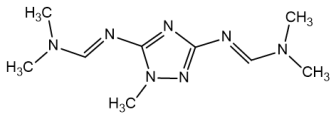
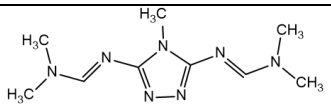


Рисунок 3.22 – Возможные схемы фрагментации иона с *m/z* 224

Для выделенных новых продуктов трансформации НДМГ в рамках приближения идеального газа – жесткого ротора – гармонического осциллятора были предсказаны энтропии в газовой фазе, а в рамках метода Феллера-Петерсона-Диксона, основанного на построении химических реакций, были получены надежные энтальпии образования в газовой фазе. Полученные результаты представлены в Таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Абсолютные энтропии в газовой фазе в кал/(моль К) и предсказанные энтальпии образования в газовой фазе при 298.15 К ккал/моль для производных 1,1-диметилгидразина.

Вещество	S° (RRHO)[а]	$\Delta_f H_m^\circ(g, 298.15\ K)$ FPD[б]
	108.4	58.2±0.6 [538][в]
	109.4	54.3±0.6 [538][в]
	111.1	63.3±0.6 [538][в]
	144.5	71.7±0.7 [1675][в]
	146.6	76.9±0.7 [1675][в]

[а] Приближение идеального газа – жесткого ротора – гармонического осциллятора.

[б] Метод Феллера-Петерсона-Диксона, основанный на построении химических реакций.

[в] Количество сгенерированных и сбалансированных химических реакций, по которым было произведено усреднение и расчет погрешностей.

Выводы по разделу 3.1

Проведено сравнение методов пробоподготовки для анализа масс-спектрометрическим методом и показано, что метод МАЛДИ-МС позволяет проводить экспрессное обнаружение продуктов трансформации НДМГ в исследуемых растворах, что делает его ценным инструментом для изучения процессов

трансформации НДМГ. Методом МАЛДИ-МС исследованы продукты трансформации НДМГ в различных растворителях, а также показана возможность использования шунгита для сорбции токсичных продуктов трансформации НДМГ.

В работе представлено эффективное использование ВЭЖХ-МС/МС для идентификации и определения структуры продуктов трансформации НДМГ, которые ранее не были описаны как продукты трансформации НДМГ. Данные результаты были подтверждены ЯМР спектроскопией. Удалось выделить изомерные вещества из смеси продуктов трансформации НДМГ, установить их структурные формулы, которые ранее не были обнаружены или описаны в литературе. Для этих веществ получены значения энтропии и энтальпии образования в газовой фазе.

3.2 Детектирование 1,1-диметилгидразина и нефтепродуктов в тканях бентосных организмов

3.2.1 Анализ 1,1-диметилгидразина и продуктов его трансформации в тканях бентосных организмов

В качестве экстрагента для НДМГ и продуктов его трансформации использовали ацетон, т. к. ацетон вступает в реакции с НДМГ с образованием легко детектируемого диметилгидразона ацетона (рисунок 3.23). Таким образом, если на поверхности панцирей или в тканях животных сохранился НДМГ, то его можно было бы увидеть. На рисунке 3.24 приведена хроматограмма по полному ионному току ацетонового экстракта, полученного из тканей рака-отшельника. Хромато-масс-спектрометрический анализ в режиме SIM был проведен для 10 соединений, указанных в таблице 2.1 (рисунок 3.25). Для каждого из соединений использовался набор его характерных фрагментных ионов для установления присутствия этого

соединения в смеси. Присутствие компонента считалось подтвержденным, если хроматограмма для выбранных ионов содержала область с перекрыванием всех четырех сигналов его характеристических ионов, а их относительная интенсивность должна была коррелировать с данными таблицы 2.1. Для всех десяти наборов фрагментных ионов их интенсивности находились на уровне фона, а характерное соотношение интенсивностей ионов не наблюдалось.

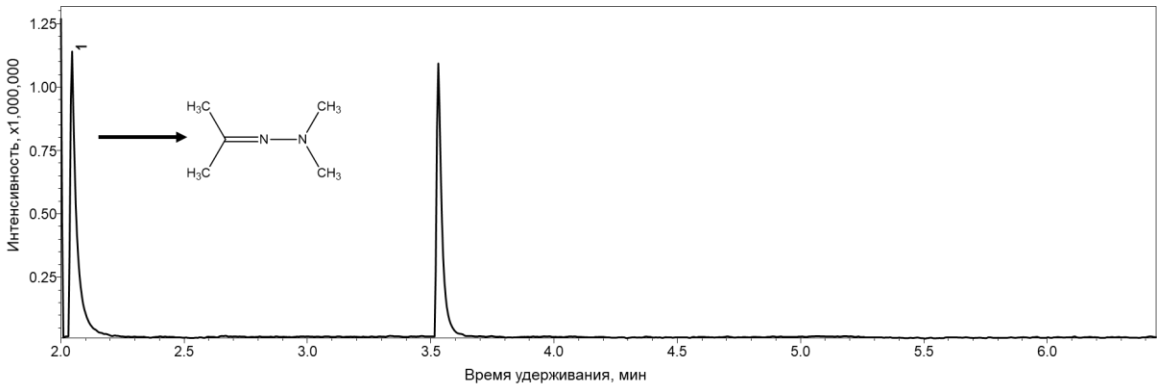


Рисунок 3.23 – Хроматограмма ПИТ с идентифицированным аддуктом НДМГ – диметилгидразоном ацетона

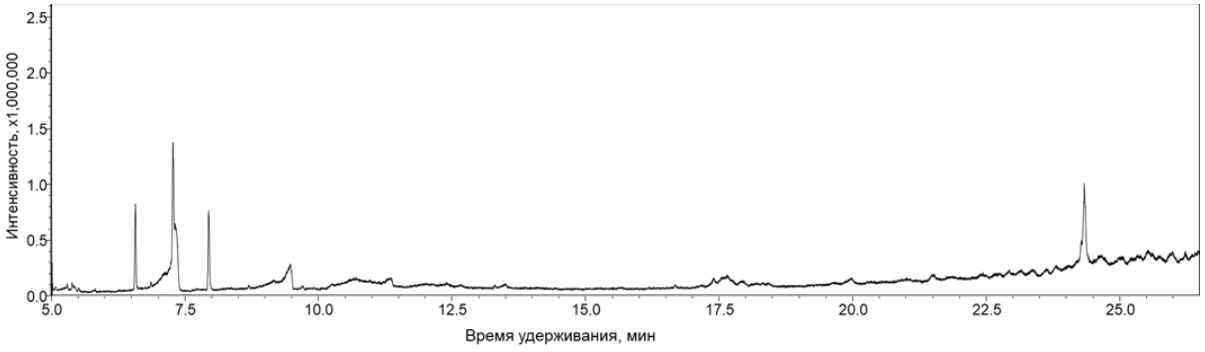
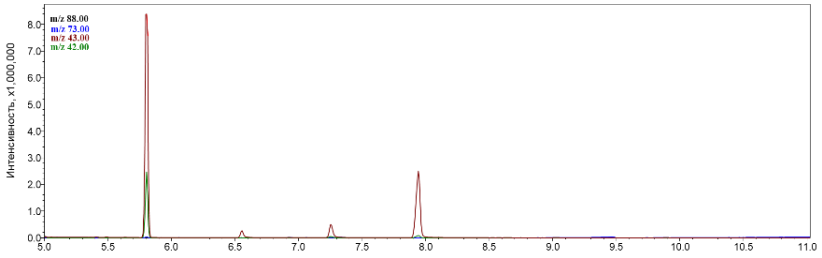
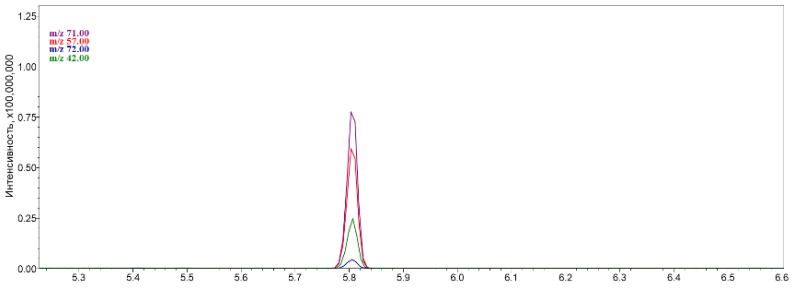


Рисунок 3.24 – Хроматограмма ПИТ ацетонового экстракта, полученного из тканей рака-отшельника

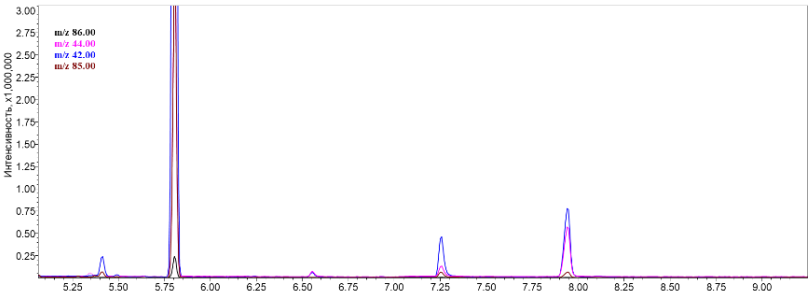
а)



б)



в)



г)

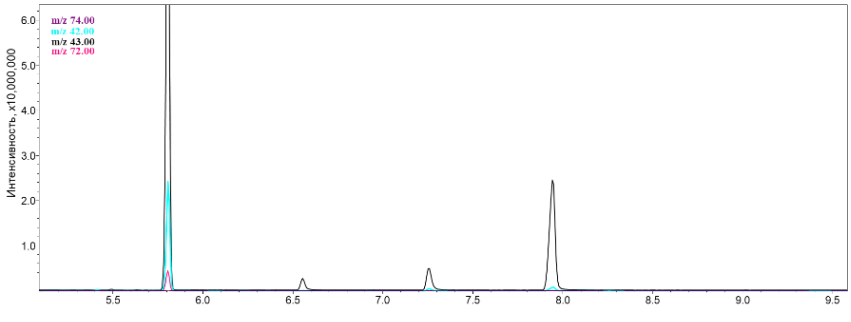


Рисунок 3.25 – Масс-хроматограммы ацетонового экстракта, полученного из тканей рака-отшельника по характеристическим ионам, которые соответствуют а) тетраметилгидразину; б) диметилгидразону формальдегида; в) диметилгидразону ацетальдегида; г) N-нитрозодиметиламину

В качестве примера на рисунке 4.3 (г) приведена хроматограмма для выделенных ионов для диметилнитрозоамина. Сигналы характерных фрагментных

ионов для этого вещества (*m/z* 74, *m/z* 42, *m/z* 43, *m/z* 41) находятся практически на уровне фона, их соотношение не соответствует литературным данным (таблица 2.1). На основании полученных результатов был сделан вывод, что содержание диметилнитрозоамина ниже предела обнаружения используемого метода (6 нг/мл). Аналогичные выводы можно сделать и для всех остальных соединений из таблицы 2.1. Отсутствие совпадений характеристических ионов и их интенсивностей указывает (рисунок 3.25) на отсутствие данных соединений в исследуемых образцах. В связи с этим можно сделать вывод, что НДМГ и продукты его трансформации не были обнаружены в образцах.

3.2.2 Анализ нефти и нефтепродуктов в тканях бентосных организмов

Для анализа загрязнителей, имеющих нефтяное происхождение, за основу были взяты исследования, направленные на анализ объектов окружающей среды после разливов нефти [119]. Многие исследования, направленные на идентификацию нефтяных разливов, ориентированы на следующие показатели: содержание общего количества нефтяных углеводородов, *н*-алканов (C_7 - C_{40}), наличие или отсутствие биомаркеров нефти, таких как терпаны, гопаны и стераны [152]. Для проверки гипотезы о возможном разливе нефти на Камчатке необходимо было провести анализ на наличие этих соединений. Известно, что в морскую среду углеводороды могут поступать различными путями [153,154]. К естественным способам попадания нефти и нефтепродуктов в водные объекты относят подводное просачивание и эрозию осадочных пород [155], в то время как антропогенные углеводороды могут появляться в окружающей среде в результате хронических или аварийных разливов нефти и нефтепродуктов, бытовых и промышленных сточных вод. Необходимо проводить мониторинг морской среды на предмет влияния антропогенного поступления углеводородов, однако ранее анализ бентосных морских организмов,

обитающих вблизи полуострова Камчатка, не проводился. Поэтому дополнительной целью данного исследования было получение информации о содержании антропогенных углеводородов и тяжелых металлов в образцах тканей бентосных организмов, способных накапливать их, именно из этой географической зоны для помощи в планировании будущих мер реагирования на чрезвычайные ситуации.

Полученные хроматограммы гексановых экстрактов морских организмов (краба, рака-отшельника и морского ежа) не показали типичного для нефтяных углеводородов распределения алканов (рисунки 3.26 – 3.29). Были обнаружены такие *н*-алканы, как *н*-C_7, *н*-C_8, *н*-C_{15}, *н*-C_{17}, *н*-C_{20} (таблица 3.2). Основные биогенные *н*-алканы (*н*-C_{17} и *н*-C_{15}) наблюдались во всех образцах, однако известно, что эти *н*-алканы наиболее распространены в морском фитопланктоне и макроводорослях [156].

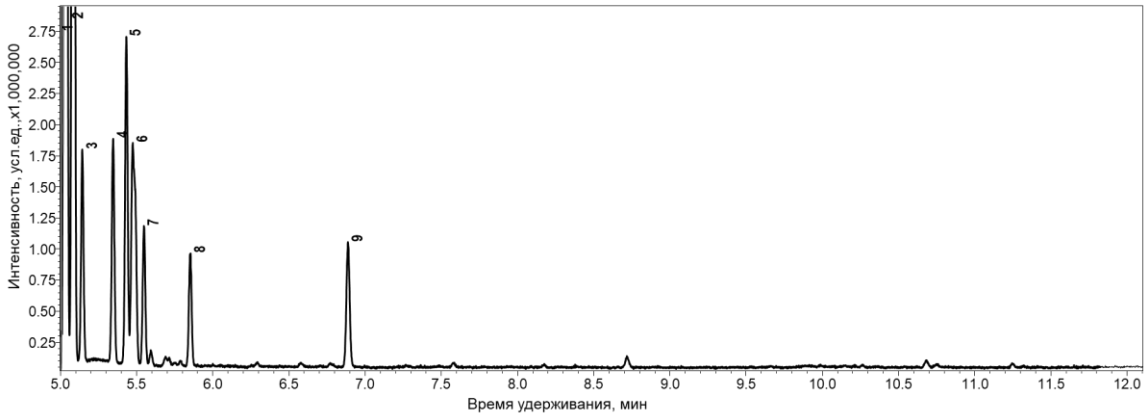


Рисунок 3.26 – Хроматограмма по ПИТ гексанового экстракта, полученного из клешни краба

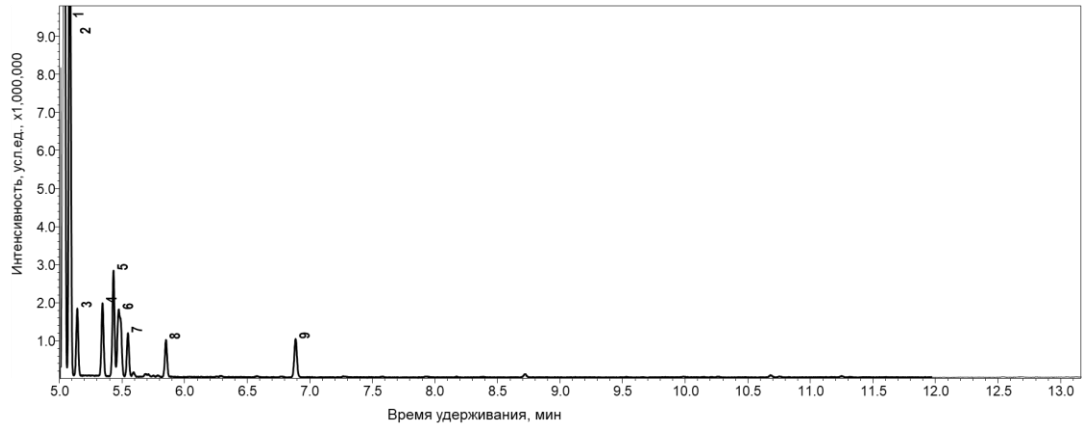


Рисунок 3.27 – Хроматограмма по ПИТ гексанового экстракта, полученного из внутренних органов краба

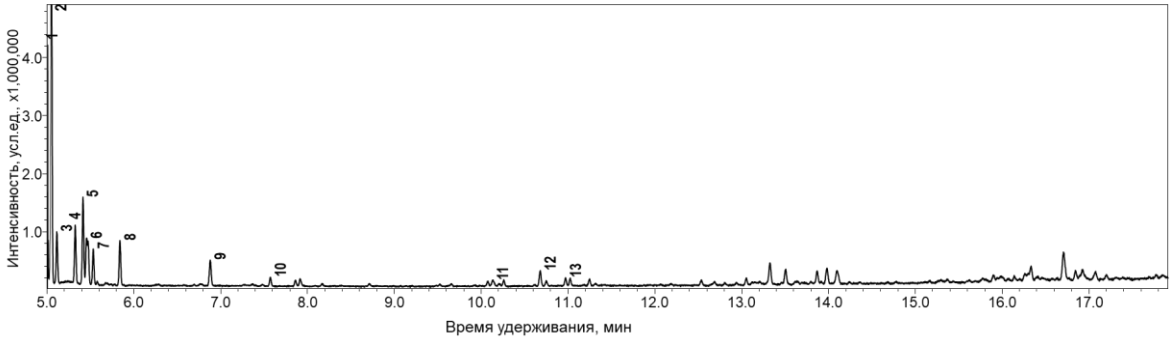


Рисунок 3.28 – Хроматограмма по ПИТ гексанового экстракта, полученного из внутренних органов морского ежа

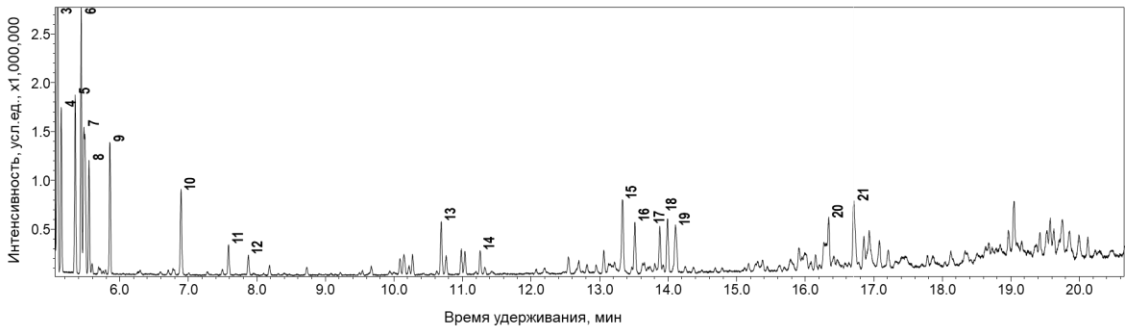


Рисунок 3.29 – Хроматограмма по ПИТ гексанового экстракта, полученного из панциря морского ежа

Таблица 3.2 – Идентификация углеводородного состава экстрактов

№ пика	Время удерживания	Компонент
Объект: краб (*T. cheiragonus)*, клешня		
1	5.04	2,4-диметилпентан
2	5.09	метилциклопентан
3	5.14	2,2,3-триметилбутан
4	5.345	3,3-диметилпентан
5	5.43	2-метилгексан
6	5.48	циклогексан
7	5.55	3-метилгексан
8	5.84	гептан
9	6.89	1,3,5-циклогептариен
Объект: краб (*T. cheiragonus)*, внутренние органы		
1	5.04	2,4-диметилпентан
2	5.09	метилциклопентан
3	5.14	2,2,3-триметилбутан
4	5.35	3,3-диметилпентан
5	5.43	2-метилгексан
6	5.48	циклогексан
7	5.55	3-метилгексан
8	5.84	гептан
9	6.89	1,3,5-циклогептариен
Объект: морской ёж (*S. intermediateus)*, внутренние органы		
1	5.04	2,4-диметилпентан
2	5.09	метилциклопентан
3	5.12	2,2,3-триметилбутан
4	5.33	3,3-диметилпентан
5	5.42	2-метилгексан
6	5.46	циклогексан
7	5.58	3-метилгексан

Продолжение таблицы 3.2

8	5.84	гептан
9	6.89	1,3,5-циклогептариен
10	7.58	2,4-диметилгептан
11	10.14	3,6-диметилдекан
12	10.68	3,7-диметилундекан
13	10.98	3,7,11-триметил -1-додеканол
Объект: морской ёж (*S. Intermediateus)*, панцирь		
1	5.01	
2	5.04	2,4-диметилпентан
3	5.09	метилциклопентан
4	5.15	2,2,3-триметилбутан
5	5.35	3,3-диметилпентан
6	5.44	2-метилгексан
7	5.48	циклогексан
8	5.55	3-метилгексан
9	5.86	гептан
10	6.89	1,3,5-циклогептариен
11	7.59	2,3,5-триметилгексан
12	7.87	2,4-диметил-1-гептен
13	10.69	3,7-диметилундекан
14	11.25	5-этил-метилоктан
15	13.33	1,3-бис(1,1-диметилэтил)бензол
16	13.51	5-бутилнонан
17	13.88	11-метилдодеканол
18	13.99	11-метилдодеканол
19	14.11	2-гексил-1-додеканол
20	16.34	эйкозан
21	16.71	2,4-ди-трет-бутилфенол

Гопаны, стераны и триароматические стероиды считаются стойкими и не подверженными выветриванию [157]. Трициклические, тетрациклические и пентациклические терпаны (*m/z* 191), метилгопаны (*m/z* 205), стераны (*m/z* 217/218), метилстераны (*m/z* 217/231) и диастераны (*m/z* 217/259) являются биомаркерами для характеристики сырой нефти и нефтяных фракций. На рисунке 3.30 показано наложение хроматограмм извлеченных ионов, полученных для выбранных характеристических ионов с *m/z* 191 (гопаны), 217 и 218 (стераны) и 231 (терпаны) экстракта образца внутренностей морского ежа. Имеется сигнал, соответствующий характеристическому иону гопанов (*m/z* 191), но нет сигналов для характеристических ионов других биомаркеров нефти. В статье [158] описано влияние процессов выветривания и аэробного разложения на соотношение биомаркеров нефти. Авторами было отмечено, что в более старых образцах донных отложений хроматограммы по выделенному *m/z* 191 не изменяются относительно хроматограмм свежего разлива нефти, в то время как хроматограммы для *m/z* 217, 218, 231 показали значительную деградацию по сравнению с исходным образцом нефти Макондо. Как видно из рисунка 3.32, масс-спектр, зарегистрированный во время выхода этого пика, имеет совершенно другой паттерн фрагментации, чем представители гопанового ряда. Таким образом, наличие иона с *m/z* 191 в данном случае не говорит о возможном присутствии в исследуемом образце нефтяных маркеров.

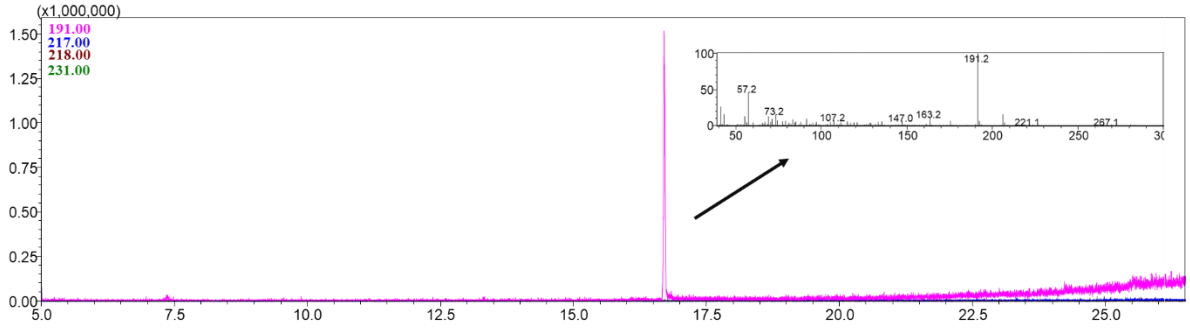


Рисунок 3.30 – Хроматограммы выбранных ионов *m/z* 191 (гопаны) - розовая линия, 217, 218 (стераны) - синяя и коричневая линии, 231 (терпаны) - зеленая линия. На хроматограмме виден сигнал только *m/z* 191

Кроме того, загрязнение нефтью вносит вклад в повышение уровня содержания тяжелых металлов в различных объектах окружающей среды [159, 160]. Основными тяжелыми металлами, присутствующими в сырой нефти и буровых растворах, являются кадмий (Cd), свинец (Pb), никель (Ni), хром (Cr), ванадий (V) и цинк (Zn) [161]. В статье [162] было показано, что концентрации тяжелых металлов в замазученных регионах были высокими и превышали ПДК для данного региона. Превышение концентраций тяжелых металлов вызывает серьезную обеспокоенность из-за их токсичности и возможности биоаккумуляции в морских организмах [163,164]. Бентосные морские организмы являются отличными индикаторами для долгосрочного мониторинга уровня загрязнения тяжелыми металлами в морской среде [165].

Большинство связанных с металлами исследований морских ежей было посвящено токсичности металлов для эмбрионов морских ежей или их личиночного развития [166]. В литературе не было найдено исследований, посвященных морскому ежу *Strongylocentrotus intermedius*, который был проанализирован в ходе данной работы. Это затрудняет сравнение данных, полученных в этом исследовании, с образцами, которые не подвергались никакому техногенному воздействию. Таким

образом, мы сравнили содержание металлов в гонадах морского ежа с опубликованными данными, полученными для *Strongylocentrotus* [167, 168, 169]. Полученные концентрации (табл. 3.3) находятся в соответствии с ранее опубликованными данными, кроме того, не было обнаружено превышения концентраций в гонадах элементов, кроме Al, по сравнению с литературными данными [169].

Таблица 3.3 – Концентрация микроэлементов (мкг/г влажной массы) в гонадах, иглах и панцире исследуемого ежа (*Strongylocentrotus intermedius)* и их сравнение с литературными данными

Образец / Элемент	Гонады *S.intermedius*	Иглы *S.intermedius*	Панцирь *S.intermedius*	Гонады S. *nudus* [169]
Al	58.70	0.100	0.400	4.2
Fe	4.019	344.83	597.76	11.9
Ni	0.085	1.328	2.823	0.19
Zn	0.393	0.181	1.001	36.4
As	0.277	0.088	0.101	-
V	0.012	0.005	0.011	-
Cr	0.013	0.006	0.006	0.18
Co	0.002	0.036	0.061	0.12
Cu	0.053	0.026	0.120	0.92
Cd	0.010	0.006	0.007	0.06
Hg	0.003	0.024	0.002	-
Pb	0.031	0.035	0.001	-
Sr	3.300	152.8	412.5	4.0

Высокие уровни накопления стронция в образцах панциря и иглах морского ежа могут быть результатом повышенной способности стронция замещать катионы кальция в живых организмах [170]. Полученные концентрации других элементов также не превышают значений, выявленных другими научными группами для данного рода [171].

Полученные значения содержания тяжелых металлов для ракообразных сравнивались с международными стандартами, регламентирующими концентрации этих элементов для потребления человеком, т.к. высокие концентрации этих элементов могут свидетельствовать о возможном разливе нефти [172]. Концентрации Hg, Cd, Ni в мягких тканях и панцирях исследованных краба и рака-отшельника представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Концентрация микроэлементов (мкг/г влажной массы) мягких тканей и раковин *T.cheiragonus* и *P.middendorffii* и их сравнение с установленными нормативами

Образец	Hg	Cd	Ni
Панцирь *T.cheiragonus*	0.009	0.002	0.098
Мышечная ткань *T.cheiragonus*	0.015	0.005	0.033
Клешня *P. middendorffii*	0.001	0.005	0.224
Мягкие ткани *P. middendorffii*	0.011	0.195	0.177
ВОЗ[1]	0.500	0.200	0.380
ANZFA[2]	0.500	2.000	-
USFDA[3]	0.500	2.000	1.000
FAO[4]	0.500	0.750	0.500

[1]ВОЗ - Всемирная организация здравоохранения; [2]ANZFA - Австралийско-Новозеландские пищевые стандарты; [3]USFDA - Управление по контролю за продуктами и лекарствами США; [4]FAO - Продовольственная и сельскохозяйственная организация.

Согласно Таблице 3.4, содержание металлов не превышает предельно допустимые нормы, но можно отметить, что рак-отшельник накапливает больше тяжелых металлов. Концентрация Cd в мягких тканях рака-отшельника по стандартам ВОЗ находится на предельно допустимом уровне. Концентрация Ni в панцире превышает концентрацию в мягких тканях. Этот металл содержится в нефти, и его концентрации колеблются в широких интервалах [173], но полученные результаты не указывают на возможное загрязнение нефтью.

Концентрации As и Cu в мягких тканях не превышают допустимых уровней (86 мкг/г и 20 мкг/г соответственно) [120]. Концентрации As в мышцах краба и мягких тканях рака-отшельника ниже концентраций, полученных для различных видов ракообразных, в то время как концентрации Cu в мягких тканях рака-отшельника достаточно высоки для промысловых видов крабов (11.2 мкг/г) [174,120]. Средние концентрации Pb в мышечной ткани краба составили 0.05 мкг/г, а в мягких тканях рака-отшельника – 0,07 мкг/г. Концентрации Pb, полученные во всех образцах, были ниже нормативных пределов (от 0,5 до 1,0 мкг/г), установленных в Европе и Южной Корее [120]. Средние концентрации Zn в мышцах краба и мягких тканях рака-отшельника составили 0.05 и 5.11 мкг/г соответственно. Следует отметить, что способность накапливать элементы в тканях у рака-отшельника выше, чем у краба (рисунок 3.31).

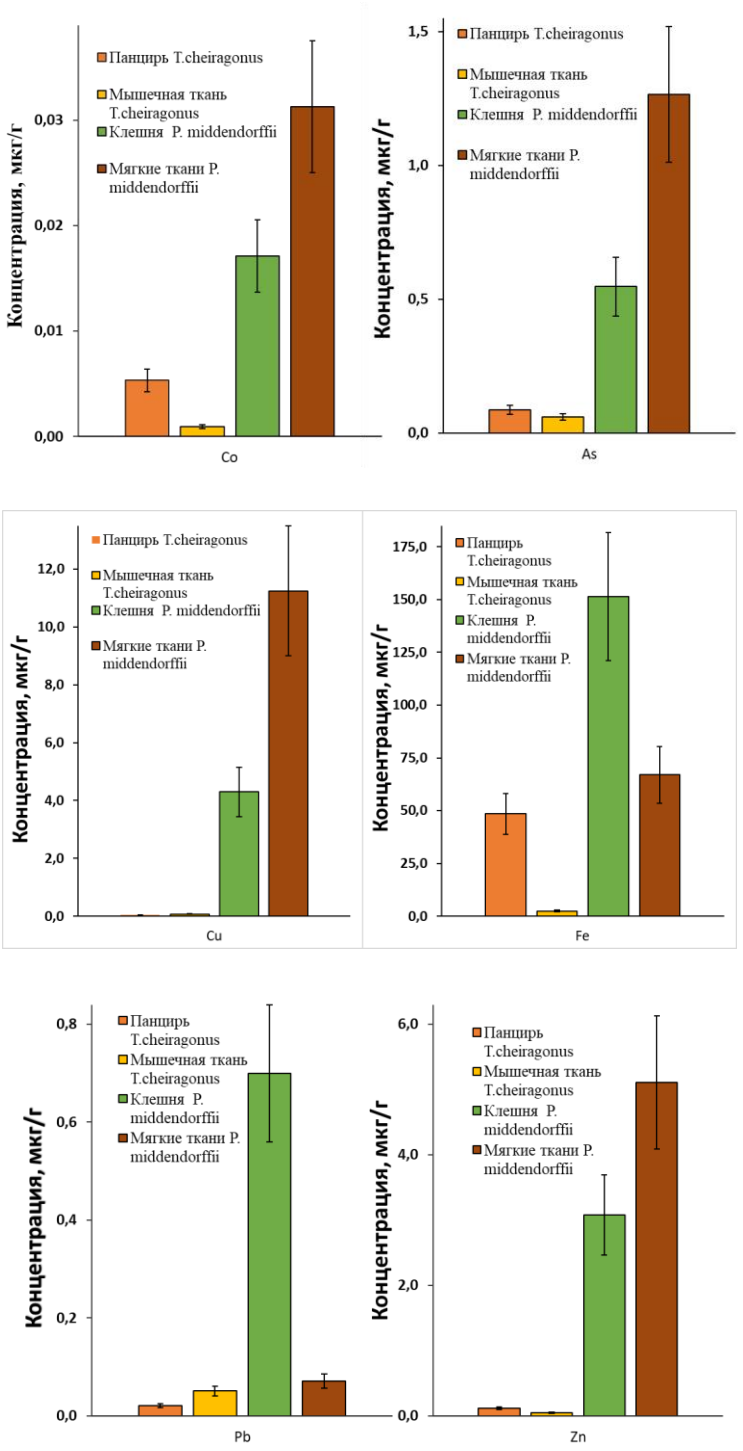


Рисунок 3.31 – Концентрация микроэлементов (Co, As, Cu, Fe, Pb и Zn) (мкг/г влажной массы) в образцах тканей *T.cheiragonus* и *P.middendorffii*

Выводы по разделу 3.2

Исключены две основные техногенные версии экологической катастрофы, приведшей к массовой гибели морских организмов на Камчатке. Можно сделать вывод, что гибель исследуемых организмов не была следствием ни пролива нефти, ни пролива ракетного горючего. Впервые получены результаты по определению нефтяных углеводородов и микроэлементов в тканях *S. intermedius, T. cheiragonus* и *P. middendorffii*, обитающих в Авачинском заливе вблизи полуострова Камчатка. Можно сделать вывод, что, хотя образцы морского ежа и содержат некоторые следы нефтяного загрязнения, это загрязнение не является свежим, поскольку очевидны следы биодеградации нефтяных углеводородов. Таким образом, следы нефтяного загрязнения, обнаруженные в биоматериале морского ежа, попали в его организм гораздо раньше, чем произошла экологическая катастрофа на Камчатке и последовавшая за ней массовая гибель морских организмов. Образцы биоматериалов краба и рака-отшельника практически не содержали антропогенных углеводородов; биомаркеры нефтяного загрязнения (терпаны, гопаны и стераны) также не были обнаружены в этих образцах. Сильный биогенный сигнал от *н*-C_{15} и *н*-C_{17} присутствовал во всех исследованных образцах бентосных организмов, и, несмотря на довольно интенсивное морское судоходство через омывающие воды Камчатки, следов возможного нефтяного пролива не было обнаружено. Различия в содержании нефтяных компонентов между морским ежом и другими проанализированными организмами (раком-отшельником и крабом) могут быть связаны с принадлежностью к разным родам и, как следствие, с разным жизненным метаболизмом этих морских организмов.

В дальнейшем полученная информация может быть использована для экологического мониторинга региона и при разработке методов экспресс-анализа

таких загрязнителей, как тяжелые металлы, углеводороды, НДМГ и продукты его трансформации в тканях морских организмов.

3.3 Изучение трансформации 1,1-диметилгидразина в тканях растений

3.3.1 Характеристики разработанного метода

Полученные калибровочные кривые имели коэффициенты определения $R^2 = 0,994$ для 3-метил-1H-1,2,4-триазола и $R^2 = 0,991$ для диметилформамида, ясно показывая, что аналитический метод надежен для количественного анализа. Предел обнаружения составил 5.6 мкг/мл для 3МТА.

Степень извлечения при предложенной пробоподготовке превысила 80% как для циклических, так и для линейных соединений. Результаты, приведенные в таблице 3.5, показывают, что предложенный метод адекватен для определения маркеров воздействия 1,1-диметилгидразина в растениях.

Таблица 3.5 – Расчет степени извлечения

Аналит	Объем раствора стандарта, мкл	Масса стандарта, мкг	Экспериментальная масса, мкг	Степень извлечения, %
3МТА	50	100	80.6	82.5 ± 7.2
			93.2	
			89.7	
	30	60	46.4	
			46.9	
			45.5	
ДМФ	50	20	18.1	86.1 ± 4.4
			16.8	
			16.1	
	30	12	11.0	
			10.3	
			10.1	

3.3.2 Результаты ГХ-МС анализа растений, выращенных на загрязненном субстрате

При ГХ-МС анализе водного раствора НДМГ, подвергшегося окислению, было обнаружено небольшое количество продуктов трансформации. Поскольку среда в наших экспериментах была слабокислой, основные продукты трансформации НДМГ в водном растворе, такие как тетраметилтетразен, нитрозодиметиламин и диметилформамид, отсутствовали (рисунок 3.32).

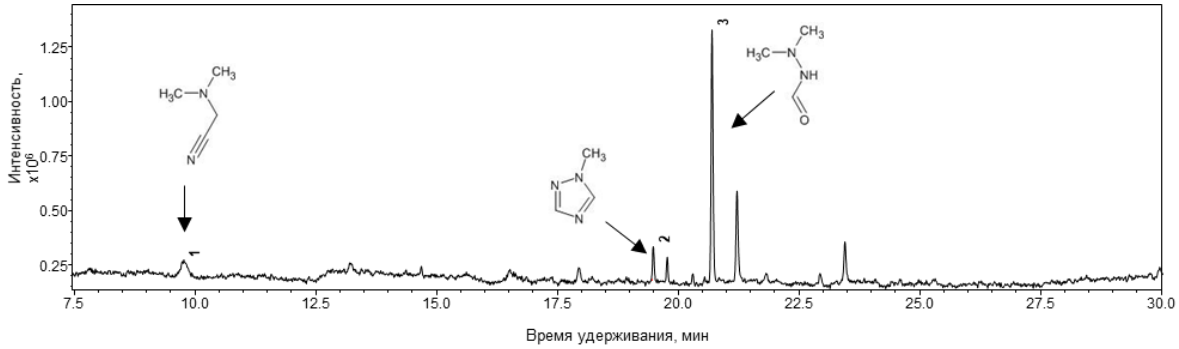
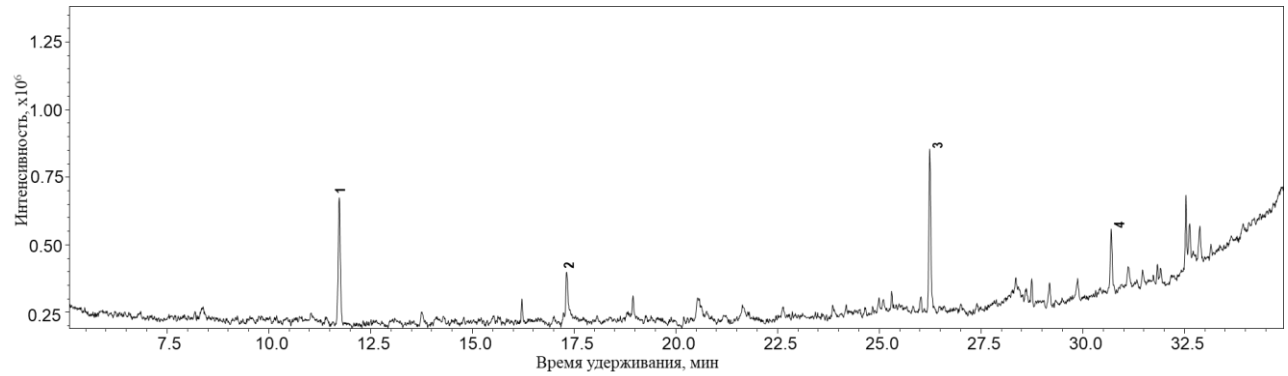
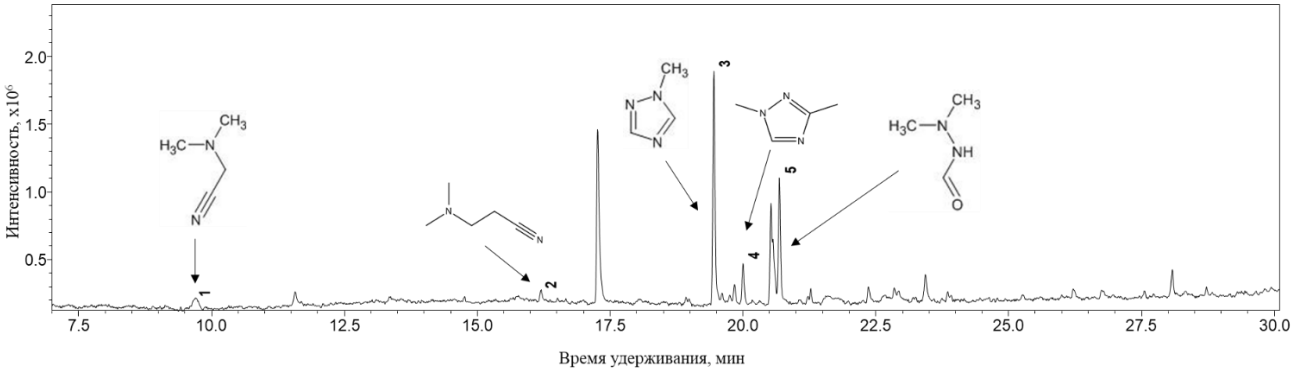


Рисунок 3.32 – Хроматограмма по полному ионному току водного раствора НДМГ после 1 недели окисления в тех же условиях, что и проросшие растения; 1 – диметиламиноацетонитрил; 2 - 1-метил-1Н-1,2,4-триазол; 3 - 1-формил-2,2-диметилгидразин

В данном исследовании проявилось токсическое действие НДМГ на семена кабачков и кресс-салата; рост и развитие семян были подавлены, наблюдалась деградация ростков. Анализ растительных экстрактов методом ГХ-МС показал, что МТА образовывался при всех концентрациях НДМГ. 1,3-диметил-1Н-1,2,4-триазол и 1-формил-2,2-диметилгидразин (рисунок 3.33) были обнаружены в тканях кабачков при концентрациях НДМГ 5 и 10 г/л. 1-формил-2,2-диметилгидразин (рисунок 3.34) был обнаружен в тканях кресс-салата, когда семена проращивались в воде с концентрацией 5 и 10 г/л НДМГ.



а)



б)

Рисунок 3.33 а) Хроматограмма ПИТ экстракта кабачка, культивируемого на дистиллированной воде, 1 – неидентифицированное соединение, относящееся к растительным веществам, 2 - уксусная кислота, 3 - 2-пирролидинон, 4 - дигидробензофуран

б) Хроматограмма ПИТ экстракта кабачка, обработанного 10 г/л раствором НДМГ, 1 - диметиламиноацетонитрил, 2 - диметиламинопропионитрил, 3 - 1-метил-1Н-1,2,4-триазол, 4 - 1,3-диметил-1Н-1,2,4-триазол, 5 - 1-формил-2,2-диметилгидразин

На рисунке 3.33 (а) показана хроматограмма экстрактов, полученных из контрольного эксперимента с кабачками. Было отмечено, что при проращивании

растений в воде с различными концентрациями НДМГ (5 и 10 г/л) набор продуктов трансформации был одинаковым, однако интенсивность их сигналов возрастала по мере увеличения концентрации раствора НДМГ. При этом во всех растительных тканевых экстрактах после воздействия НДМГ содержался только МТА, даже при самой низкой концентрации 2 г/л (рисунок 3.35). Таким образом, наличие МТА во всех образцах позволяет предложить это вещество в качестве основного маркера загрязнения растений НДМГ.

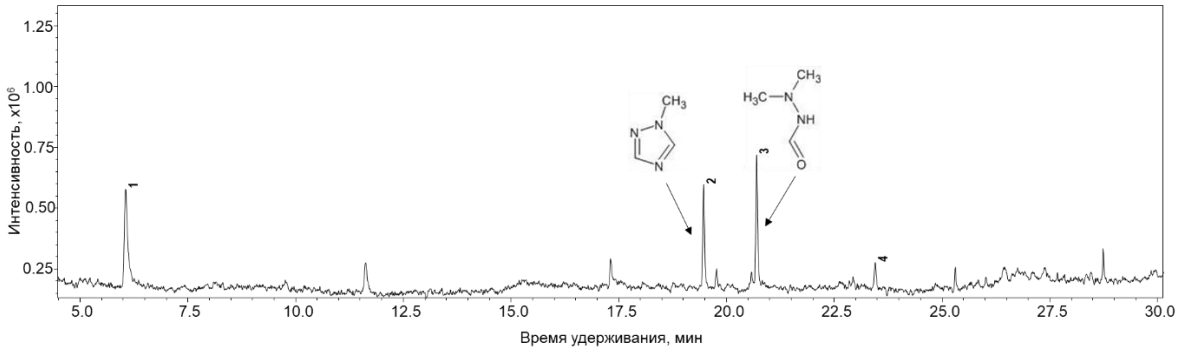


Рисунок 3.34 – Хроматограмма ПИТ экстракта из кресс-салата, культивируемого с 10 г/л раствором НДМГ, 1 - неопределенное соединение, 2 - 1-метил-1Н-1,2,4-триазол е, 3 - 1-формил-2,2-диметилгидразин, 4 - неопределенное соединение. Неопределенные пики относятся к растительным компонентам

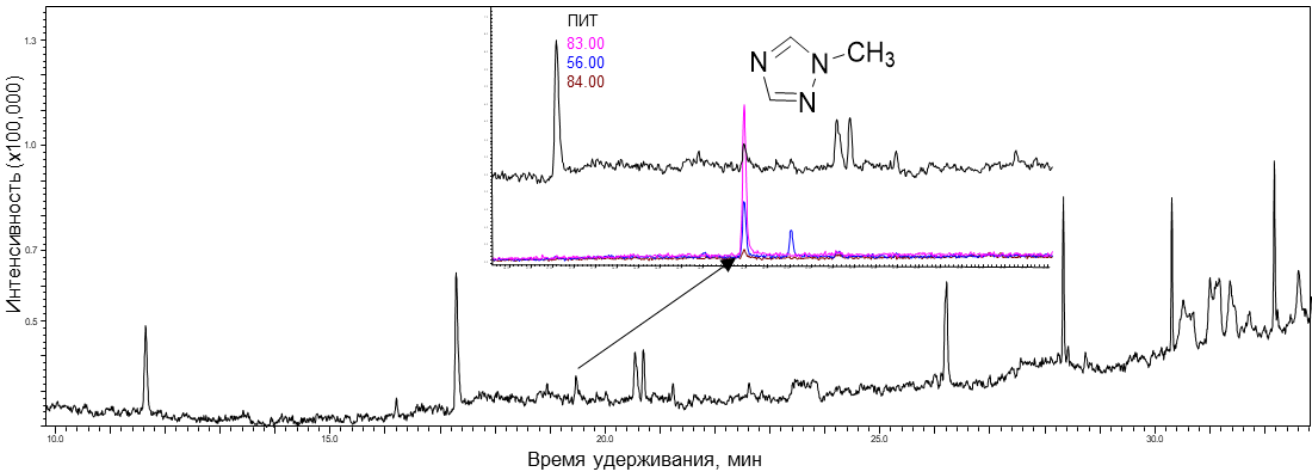


Рисунок 3.35 – Хроматограмма ПИТ экстракта кабачка, обработанного 2 г/л раствором НДМГ

Для контроля достоверности пробоподготовки контрольные ростки кабачков погружали в водную смесь продуктов трансформации НДМГ на 15 минут, после чего растения обрабатывали, как описано в пункте 2.4.3. Следов продуктов трансформации НДМГ не было обнаружено в течение всего времени эксперимента. Поскольку продукты окисления НДМГ в тканях растений были похожи на те, которые образуются при окислении в воде (рисунок 3.32, рисунок 3.33 (б)), было решено провести дополнительный эксперимент. Для этого проросшие семена кабачков опрыскивали водным раствором НДМГ для имитации загрязнения только тканей растения, в то время как субстрат не подвергался воздействию загрязнителя. Таким образом, исключалось попадание продуктов трансформации НДМГ, образовавшихся в водном растворе, в растительные экстракты. Чашки Петри оставляли открытыми, чтобы обеспечить испарение веществ, не поглощенных растением. Растения, отобранные для анализа, дополнительно промывали дистиллированной водой для удаления следов НДМГ и продуктов его трансформации, не адсорбированных растениями. По результатам эксперимента оказалось, что однократное воздействие НДМГ не вызвало ослабления растений в период нашего эксперимента. На рисунке

3.36 представлены хроматограммы экстрактов растений, полученные через 24 часа (а) и через 4 часа (б) после опрыскивания водным раствором НДМГ.

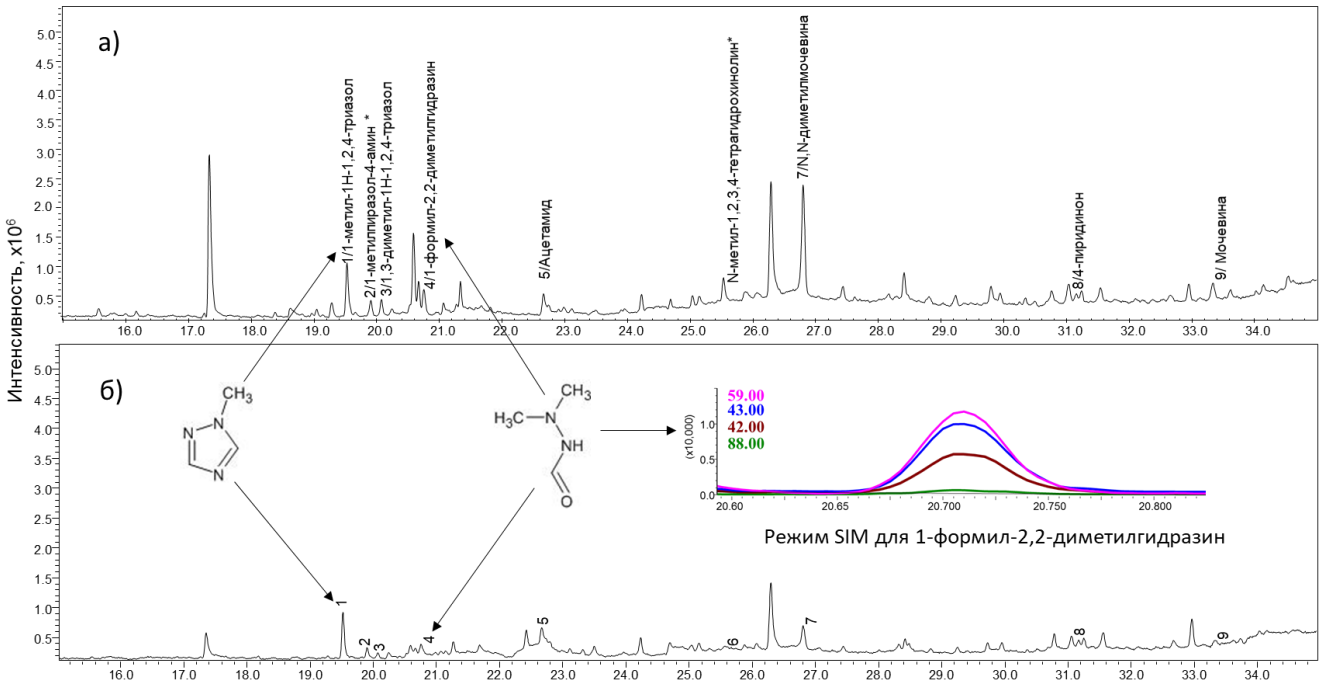


Рисунок 3.36 – Хроматограмма ПИТ экстрактов кабачков после 24 часов воздействия НДМГ (а) и 4 часов воздействия НДМГ (б). Непомеченные пики относятся к растительным соединениям. * - соединения с совпадением в библиотеке NIST MS ≤ 90%

Как видно на рисунке 3.36, интенсивность сигналов, соответствующих продуктам трансформации, увеличивалась со временем. По сравнению с результатами, полученными при проращивании семян в загрязненной воде, сформировался более широкий список продуктов трансформации НДМГ (Таблица 3.6), и следует отметить, что МТА был обнаружен через 2 часа воздействия НДМГ в концентрации 12.4±1.2 мкг/г. Через 4 часа концентрация МТА достигла 24.9±2.5 мкг/г,

а через 24 часа – 30.8±3.1 мкг/г. Эти данные свидетельствуют о том, что НДМГ можно обнаружить в тканях растений уже через несколько часов после воздействия.

Таблица 3.6 – Список соединений, обнаруженных в экстрактах кабачков после опрыскивания раствором НДМГ

№	Название вещества	Время удерживания (мин)	CAS	% совпадения по библиотеке NIST MS library
1	1-метил-1H-1,2,4-триазол	19.5	6086-21-1	≥90%
2	1-метилпиразол-4-амин *	19.9	69843 - 13 - 6	≤ 90%
3	1,3-диметил-1H-1,2,4-триазол	20.1	16778-76-0	Нет совпадений. Определено через соотношение характеристических ионов – 97(100); 56(48); 42(11); 98(5) [83]
4	1-формил-2,2-диметилгидразин	20.8	3298-49-5	Нет совпадений. Определено через соотношение характеристических ионов – 59(100); 43(73); 42(36); 88(6) [83] (рисунок 3.38).
5	Ацетамид	22.7	60 - 35 - 5	≥90%

Продолжение таблицы 3.6

6	N-метил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин *	25.5	491-34-9	≤ 90%
7	N,N-диметилмочевина	26.8	598 - 94 - 7	≥90%
8	4-пиридинон	31.0	108-96-3	≥90%
9	Мочевина	33.4	57 - 13 - 6	≥90% Идентифицирован путем сравнения со спектром стандарта

Благодаря методике пробоподготовки были обнаружены продукты трансформации НДМГ и 2 соединения с низким совпадением результатов МС (и, следовательно, меньшей вероятностью в правильной идентификации, Таблица 3.6). Так, классические продукты трансформации НДМГ были идентифицированы: 1-метил-1H-1,2,4-триазол [175], 1-формил-2,2-диметилгидразин [176], N,N-диметилмочевина и 1,3-диметил-1H-1,2,4-триазол [83]. Стоит отметить, что МТА оказался наиболее удобным для идентификации веществом, поскольку его легко было определить по библиотекам (рисунок 3.37). Иначе обстоит дело с 1-формил-2,2-диметилгидразином и 1,3-диметил-1H-1,2,4-триазолом. В ходе анализа мы обнаружили, что в некоторых случаях поиск по библиотеке NIST MS не дает точных совпадений. Для точной идентификации необходимо знать соотношения основных ионов или иметь стандарт. Таким образом, МТА может быть использован в качестве основного маркера загрязнения растений НДМГ. В то же время совместное нахождение этого маркера и других соединений, обнаруженных в данном исследовании, таких как 1-формил-2,2-диметилгидразин и 1,3-диметил-1H-1,2,4-

триазол, можно рассматривать как дополнительное подтверждение загрязнения НДМГ.

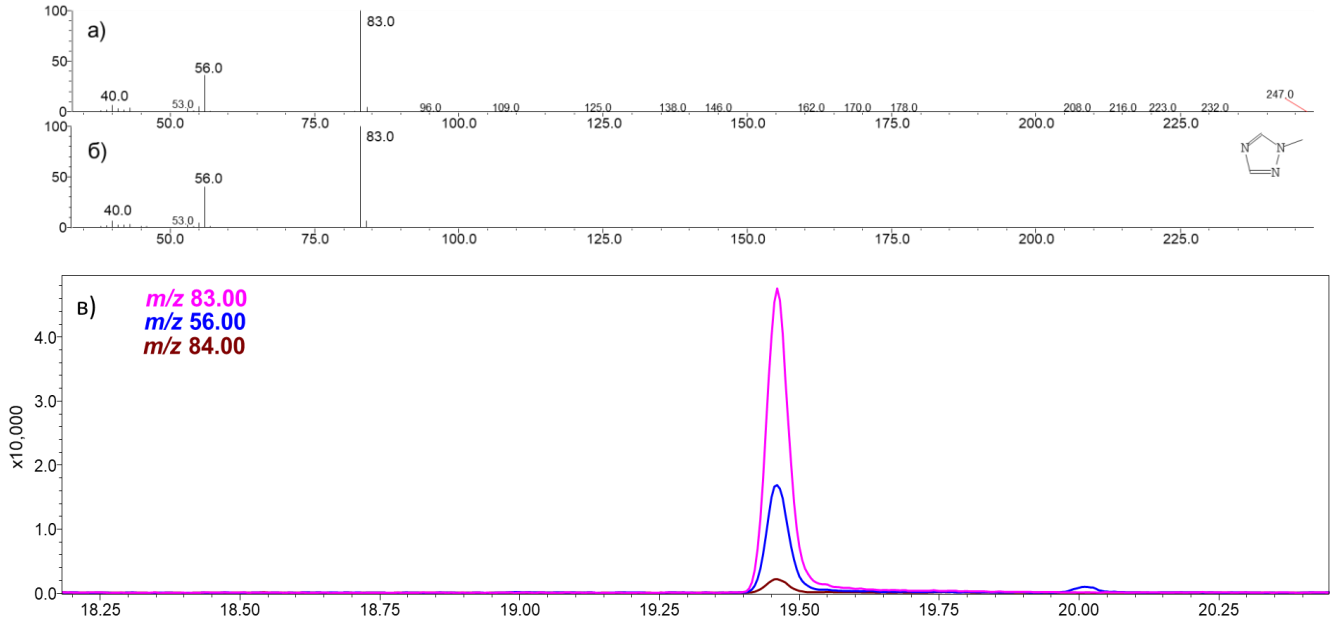


Рисунок 3.37 – Сравнение масс-спектров 1-метил-1Н-1,2,4-триазола, обнаруженного в экстракте кресс-салата, культивируемого с 10 г/л раствора НДМГ (а) и библиотечного масс-спектра (б), и хроматограммы по выделенным ионам экстракта кресс-салата, культивируемого с 10 г/л раствора НДМГ(в): *m/z* 83 - розовая линия, 56 - синяя линия, 84 - коричневая линия

3.3.4 Результаты расчетов индексов удерживания продуктов трансформации НДМГ

В Таблице 3.7 представлены расчеты физико-химических характеристик удерживания – экспериментальные индексы удерживания и предсказанные. Как видно из таблицы, для данных веществ можно найти мало литературных значений индексов удерживания, что усложняет идентификацию. Для контроля точности

предсказанных индексов с помощью программного обеспечения на основе мультимодального метода машинного обучения были использованы 3 стандарта – уксусная к-та, 3-метил-1Н-1,2,4-триазол и мочевина. В отличие от предсказывания индексов удерживания на неполярной фазе, предсказывание на полярной фазе допускает более широкий диапазон расхождения индексов удерживания, авторами как критерий правильности идентификации используется интервал ±100 единиц [7, 132, 177]. Это связано с более низкой точностью предсказания индексов удерживания для полярных неподвижных фаз по сравнению с предсказанием для неполярных неподвижных фаз. В качестве нашего критерия идентификации мы решили принять промежуток в ±10%, если значения рассчитанного индекса выходило за данный промежуток, то считалось, что идентификация, скорее всего, была неверной.

Таблица 3.7 – Расчеты физико-химических характеристик удерживания продуктов трансформации НДМГ

№	Время удерживания, мин	Название вещества	Экспериментальный RI	SMILES	Предсказанный RI	Литературный RI
1	17.3	Уксусная кислота *	1426	CC(=O)O	–	1429
2	19.6	1-метил-1Н-1,2,4-триазол	1541	CN1C=NC=N1	1354±135	–
3	20.2	1,3-диметил-1Н-1,2,4-триазол	1573	CC1=NN(C=N1)C	1429±157	–

Продолжение таблицы 3.7

4	20.7	1-формил-2,2-диметилгидразин	1602	CN(C)NC=O	1804±180	–
5	21.4	3-метилгидразин	1648	CNN(C)C	813±81	–
6	22.8	Ацетамид	1735	CC(=O)N	–	1764
7	26.4	2-пирролидинон	1995	C1CC(=O)NC1	–	1998
8	27.0	N,N-диметилмочевина	2036	CN(C)C(=O)N	1952±195	–
9	29.5	3-метил-1H-1,2,4-триазол*	2243	CC1=NC=NN1	1931±193	–
10	31.2	4-пиридинон	2384	C1=CNC=CC1=O	2203±220	–
11	33.5	Мочевина*	2603	C(=O)(N)N	1812±181	–
* – дополнительно подкалывались стандарты этих веществ						

Для таких компонентов, как уксусная кислота, ацетамид и 2-пирролидинон, есть литературные индексы, которые совпадают с рассчитанными по экспериментальным данным индексами удерживания. С помощью предсказанных индексов удерживания удалось подтвердить структуры для таких компонентов, как 1,3-диметил-1H-1,2,4-триазол, N,N-диметилмочевина, 2-пирролидинон и 4-пиридинон. На основании предсказанных индексов удерживания можно сделать вывод, что соединение с временем удерживания 21.4 мин не является 3-метилгидразином из-за большой разницы между предсказанным индексом удерживания и экспериментальным. Также стоит отметить, что предсказывание индексов удерживания для триазолов на полярной фазе затруднительно из-за возможного наличия специфического

взаимодействия данных веществ с неподвижной фазой, которое не учитывается в программе. Это можно увидеть на примере 3-метил-1Н-1,2,4-триазола, для которого использовался стандарт. Разница между предсказанным и экспериментальным индексами удерживания составляет 312 единиц. Для 3-метил-1Н-1,2,4-триазола и мочевины впервые были получены экспериментальные значения физико-химической характеристики удерживания, и они составили RI=2243 и RI=2603 соответственно.

Выводы по разделу 3.3

Впервые в лабораторных условиях были проведены эксперименты по изучению продуктов трансформации НДМГ в растительных тканях. Для определения продуктов трансформации НДМГ в растительном материале был разработан простой и надежный ГХ-МС метод.

Было обнаружено, что несколько веществ накапливаются в растениях даже при трансформации НДМГ в слабокислой среде. Среди них были выявлены вещества, которые можно считать маркерами воздействия НДМГ в результате пролива ракетного горючего или химических реакций, приводящих к образованию НДМГ. Они были обнаружены как в растениях, выращенных *in vitro* в среде раствора НДМГ, так и в растениях, подвергшихся однократному воздействию НДМГ только через листья. Среди всех продуктов 1-метил-1Н-1,2,4-триазол, 1-формил-2,2-диметилгидразин и 1,3-диметил-1Н-1,2,4-триазол образовывались во всех опытах. 1-Метил-1Н-1,2,4-триазол по сравнению с другими продуктами трансформации был обнаружен в растениях даже при концентрации НДМГ в 2 г/л. Его можно легко идентифицировать с помощью библиотечного поиска и без использования коммерческих стандартов. Таким образом, совместное обнаружение этих продуктов в растительной ткани, вероятно, может служить маркером загрязнения НДМГ растений

и, соответственно, окружающей среды. Также были рассчитаны физико-химические характеристики удерживания продуктов трансформации НДМГ. С помощью предсказанных индексов удерживания мультимодальным методом машинного обучения удалось подтвердить структуры для таких компонентов, как 1,3-диметил-1H-1,2,4-триазол, N,N-диметилмочевина, 2-пирролидинон.

3.4 Нефтехимическое загрязнение арктических почв на территории ТРРС «Кама»

3.4.1 Анализ почвы и растений на нефтехимическое загрязнение

Обследованная территории представляла собой комплекс металлоконструкций, хозяйственно-бытовых построек и площадок хранения горюче-смазочных материалов [20]. Основным предположением о происхождении источника загрязнения почвы стал возможный пролив нефтепродуктов в результате функционирования этой станции, например, дизельным топливом или мазутом. Для проверки данного предположения был проведен качественный анализ органических экстрактов, полученных из проб почвогрунтов, отобранных на исследуемой территории. На рисунке 3.38 представлена хроматограмма по полному ионному току органической составляющей анализируемых экстрактов, полученных из образцов почвогрунта.

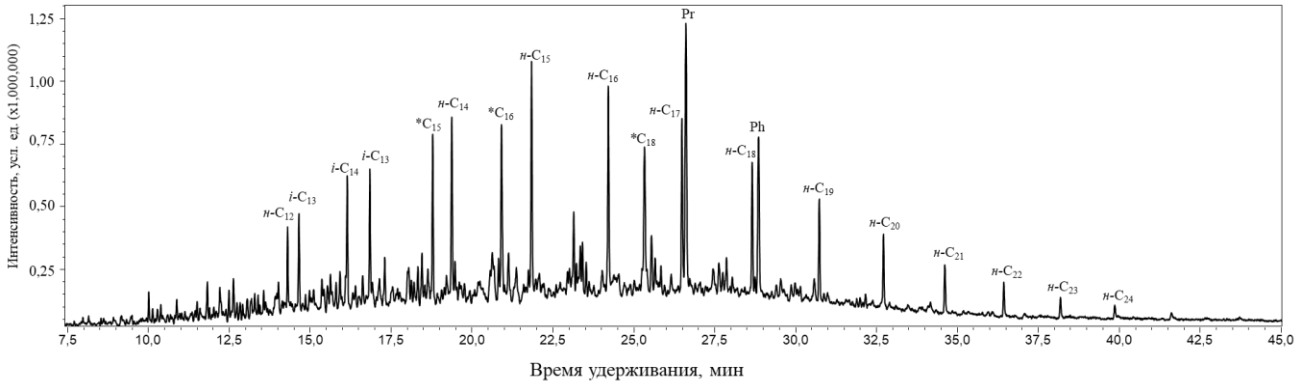


Рисунок 3.38– Хроматограмма по полному ионному току образца П1

н-C_n – *н*-алканы; *i*-C_n – *изо*-алканы; *C_n – изопреноидные УВ; Pr – 2,6,10,14-тетраметилпентадекан (пристан); Ph – 2,6,10,14-тетраметилгексадекан (фитан)

Большинство соединений (Таблица 3.8), которые удалось идентифицировать, – ундекан, додекан, тридекан, 2,6,10-триметилдодекан (фарнезан), тетрадекан, пентадекан, гексадекан, 2,6,10-триметилпентадекан (норпристан), гептадекан, 2,6,10,14-тетраметилпентадекан (пристан), октадекан, 2,6,10,14-тетраметилгексадекан (фитан), нонадекан, эйкозан, геникозан, докозан, трикозан, тетракозан. Эти вещества являются целевыми соединениями, часто встречающимися в дизельном топливе [178, 179] и используются для идентификации дизельного топлива в соответствии со стандартом ASTM E1618[3].

В таблице 3.8 приведены рассчитанные по экспериментальным данным индексы удерживания идентифицируемых соединений, а также литературные индексы удерживания, которые соответствуют соединению, установленному по библиотеке масс-спектров. Литературные индексы совпадают с рассчитанными по экспериментальным данным индексами удерживания. По полученным результатам

[3] American Society for Testing and Materials, ASTM E1618-14: Standard Test Method for Ignitable Liquid Residues in Extracts from Fire Debris Samples by Gas Chromatography – Mass Spectrometry," ASTM Int., 2014.

можно предположить, что 1-метилдекагидронафталин (RT=12.6) и 4,6-диметилдодекан (RT=14.7) идентифицированы не верно, т.к. экспериментальный индекс удерживания 1-метилдекагидронафталина отличается от литературного и расчётного на 25 ед., а экспериментальный индекс удерживания 4,6- диметилдодекана отличается от расчетного на 27 ед. Компонент с временем удерживания 17.3 мин был идентифицирован как 3,5- диметилдодекан, но для данного вещества отсутствует литературный индекс удерживания. Для данной структуры был предсказан индекс удерживания на неполярной неподвижной фазе, который составил 1314. Данный результат указывает на правильную идентификацию этого компонента.

Таблица 3.8 – Идентифицированные компоненты органических экстрактов образцов почвы П1-П4 и сравнение индексов удерживания

№	Время удерживания, мин	Соединение	Индекс удерживания, экспериментальный	Индекс удерживания, литературный
1	11.8	Ундекан	1100	
2	12.6	1-Метилдекагидронафталин	1133	1159
3	14.3	Додекан	1200	
4	14.7	3,6-диметилдодекан	1214	1215
5	16.2	4,6- диметилдодекан	1272	1325
6	16.9	Тридекан	1300	
7	17.3	3,5- диметилдодекан	1318	– $RI_{предсказ}$=1314
8	18.3	2,3- диметилдодекан	1358	1353
9	18.8	Фарнезан (2,6,10- триметилдодекан)	1376	1379
10	19.4	Тетрадекан	1400	
11	19.5	4,8-диметил-тридекан	1404	1407

Продолжение таблицы 3.8

12	20.6	октил-циклогексан	1450	1440
13	20.8	4-метил-тетрадекан	1458	1459
14	20.9	2,6,10-триметилтридекан	1462	1461
15	21.1	3-метил-тетрадекан	1470	1472
16	21.9	пентадекан	1500	
17	23.2	4-метил - пендадекан	1558	1560
18	23.5	3-метил - пендадекан	1571	1572
19	24.2	Гексадекан	1600	
20	25.4	Норпристан (2,6,10-триметилпентадекан)	1649	1649
21	26.5	Гептадекан	1700	
22	26.6	Пристан (2,6,10,14-тетраметилпентадекан)	1706	1707
23	28.7	Октадекан	1800	
24	28.9	Фитан (2,6,10,14-тетраметилгексадекан)	1809	1811
25	30.8	Нондекан	1900	
26	32.7	Эйкозан	2000	
27	34.6	Генэйкозан	2100	
28	36.5	Докозан	2200	
29	38.2	Трикозан	2300	
30	39.9	Тетракозан	2400	

Полученные в ходе анализа хроматографические профили совпадают с хроматографическими профилями, полученными при изучении загрязненных дизельным топливом почв (рисунок 3.39) [180]. Отсутствие легких углеводородов связано с длительными (более 20 лет) процессами испарения и выветривания, а также деградации и трансформации в естественных арктических условиях [181]. Кроме того, рассчитанное соотношение лёгких и тяжелых изопреноидов R = 0,907 - 1,044

характерно для дистиллятных топлив средней группы, таких как дизельное топливо [127]. Диагностические соотношения изопреноидов приведены в Таблице 3.9.

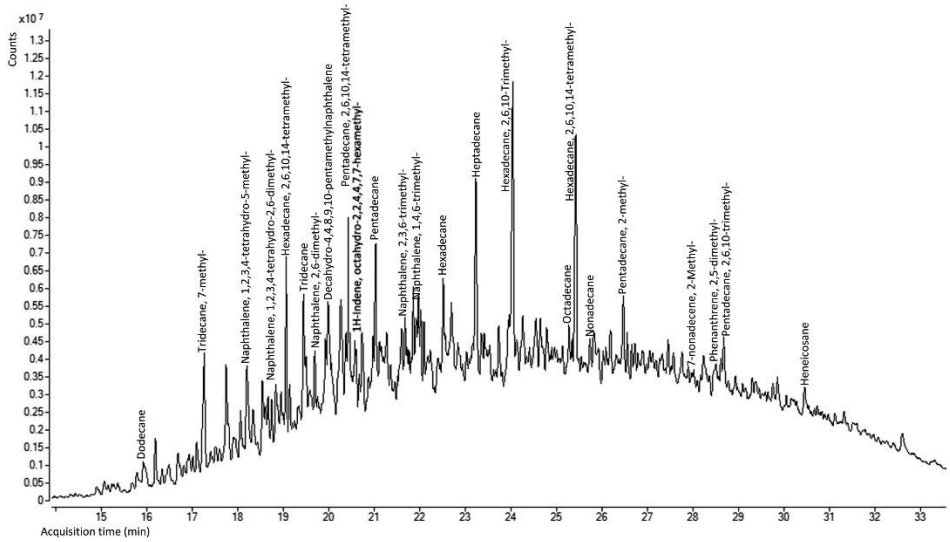


Рисунок 3.41 – ГХ-хроматограмма старого дизельного топлива, экстрагированного из загрязненной почвы [180]

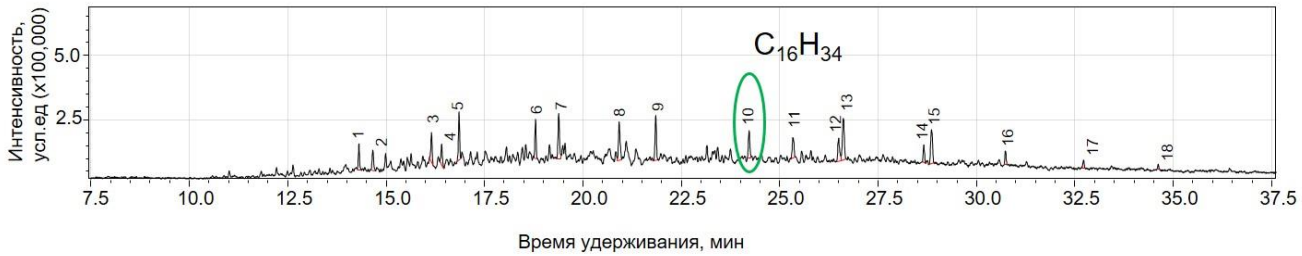
Рассчитанные диагностические соотношения изопреноидов (таблица 3.9) также подтверждают предположение о происхождении нефтяного загрязнения [179, 182]. Значения соотношений сравнивались с теми, которые были установлены для свежего дизельного топлива [179]. Поскольку фарнезан менее устойчив при выветривании, соотношение пристан/фарнезан было выше, чем для свежего дизельного топлива, как и соотношение пристан/фитан, поскольку пристан имеет наибольшее относительное содержание, а фитан разлагается быстрее, чем пристан [179]. Значения соотношения норпристан/фарнезан, норпристан/2,6,10-триметилтридекан и норпристан/фитан были в целом ниже, а соотношение пристан/норпристан - выше, чем для свежего дизельного топлива. Все эти результаты подтверждают гипотезу о том, что источником загрязнения почвы было дизельное топливо.

Таблица 3.9 – Диагностические соотношения изопреноидов

Изопреноиды	П1	П2	$П3_{0-20}$	П4	Свежий дизель [179]
C_{17}/пристан	0.52	0.49	0.39	0.13	2.63
C_{17}/норпристан	1.12	1.18	0.78	0.30	1.57
C_{18}/ норпристан	0.75	0.69	0.49	0.13	1.04
C_{18}/фитан	0.58	0.36	0.36	0.08	2.33
C_{17}/2,6,10-ТМТ*	0.93	0.66	0.57	0.37	2.05
Пристан / норпристан	2.17	2.40	1.99	2.29	0.6
Пристан / фитан	1.70	1.25	1.47	1.38	1.34
Пристан /2,6,10-ТМТ	1.80	1.34	1.38	2.90	0.78
Норпристан / фитан	0.78	0.52	0.74	0.60	2.24
Пристан /2,6,10-ТМТ	0.83	0.56	0.69	1.27	1.3
C_{17}/фарнезан	1.23	0.92	0.57	0.59	2.22
Пристан /фарнезан	2.39	1.87	1.45	4.57	0.85
Норпристан / фарнезан	1.10	0.78	0.73	2.00	1.41
*2,6,10-ТМТ = 2,6,10-триметилтридекан					

Полуколичественный ГХ-МС анализ проводили методом внутреннего стандарта (декан) (рисунок 3.40). Удалось установить, что концентрация неполярных органических загрязнителей находится на уровне 120 г/кг, что указывает на значительное загрязнение углеводородами. Результаты, полученные другими учеными при исследовании этих же объектов [20], но другими методами, подтверждают эти значения.

а)



б)

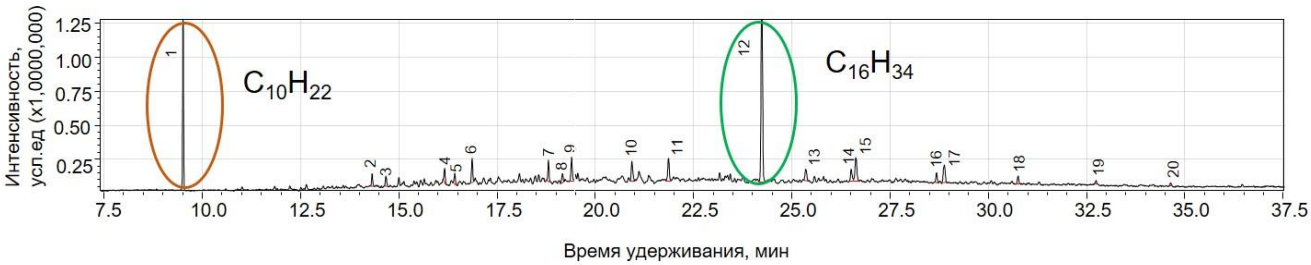


Рисунок 3.40 – Хроматограммы по полному ионному току органической составляющей исследуемого образца почвогрунта П4 (а) и органической составляющей исследуемого образца почвогрунта П4 с добавлением стандартов (б)

Для изучения вертикальной миграции загрязнителей через почвенный профиль были изучены органические экстракты образцов, полученных при заложении разреза до уровня вечной мерзлоты. Выявлено присутствие 2,6,11-триметилдодекана – изопрена нерегулярной структуры – в экстракте пробы, взятой на месте заложения почвенного разреза с глубины 40 – 70 см. Этот УВ может быть отнесен к фоновым органическим веществам, так как данное соединение в меньшей степени характерно для нефтяных УВ [183]. Интересно отметить присутствие полициклических УВ – метилдекалинов – в пробе, отобранной на глубине 0 – 20 см по месту почвенного разреза, которые рассматриваются исследователями как характерные компоненты авиационного и ракетного керосинов [184]. Однако низкая относительная интенсивность хроматографических пиков, соответствующих данным веществам, не

позволяет утверждать, что источником нефтяного загрязнения являлись именно керосины. Кроме того, следует отметить уменьшение относительной интенсивности пиков органических веществ и изменение их качественного состава, заключающегося в снижении количества разветвленных УВ, с увеличением глубины отбора проб в месте заложения почвенного разреза. Также мы можем наблюдать существенное снижение концентрации нефтепродуктов вглубь по профилю почвенного разреза до уровня вечной мерзлоты (рисунок 3.41). Данная закономерность может объясняться хроматографическим эффектом разделения самой почвы и удержания веществ в зависимости от их молекулярной массы и строения в процессе вертикальной миграции загрязнителей через толщу почвогрунта.

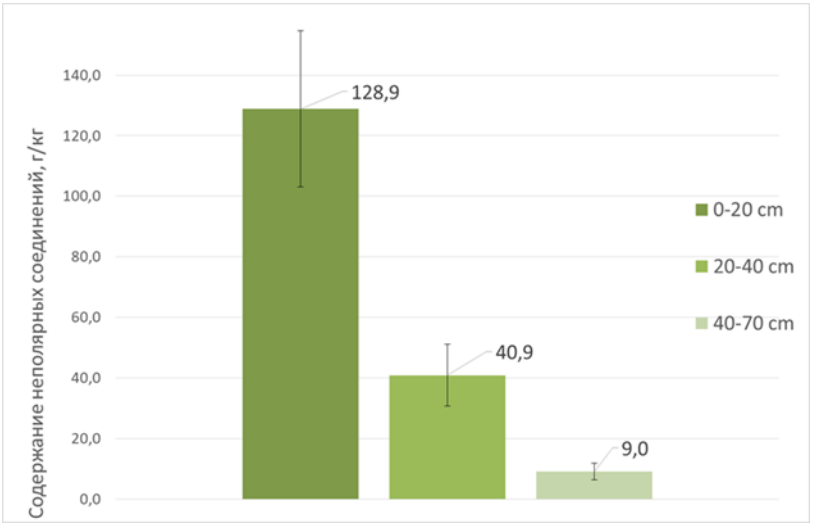


Рисунок 3.41 – Снижение концентрации неполярных УВ в почвенном профиле (глубина 0 – 70 см)

Исследование возможной миграции углеводородных загрязнителей, а именно полиароматичских углеводородов, в системе почва – растение в условиях арктического климата является крайне важным в понимании и оценке уровня

воздействия на окружающую среду, а также ее способности к самоочищению и самовосстановлению [185 , 186]. Растения способны аккумулировать в себе загрязняющие вещества из почвы. Основные проблемы при анализе растений связаны со сложностью растительной матрицы. Состав растительной ткани зависит от конкретного вида растения и его возраста, но в любом случае включает в себя большое число пигментов, эфирных масел, жирных кислот и спиртов (рисунок 3.42). Эти компоненты неминуемо выделяются из растений вместе с исследуемыми УВ в процессе экстракции, мешают дальнейшему обнаружению и исследованию. Результаты, полученные в ходе первичного ГХ-МС анализа, представлены на рисунке 3.43.

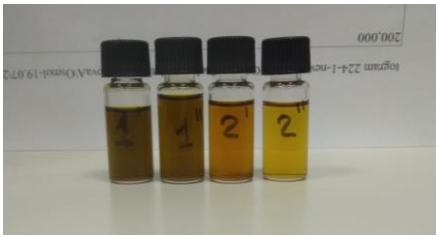
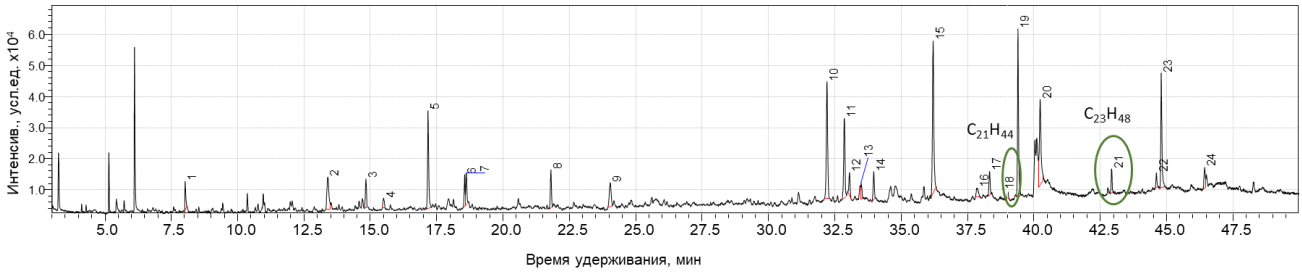


Рисунок 3.42 – Экстракты, полученные после упаривания, где 1’,1” – две параллели экстрактов из наземной части растений, 2’, 2” – две параллели экстрактов из корней

а)



б)

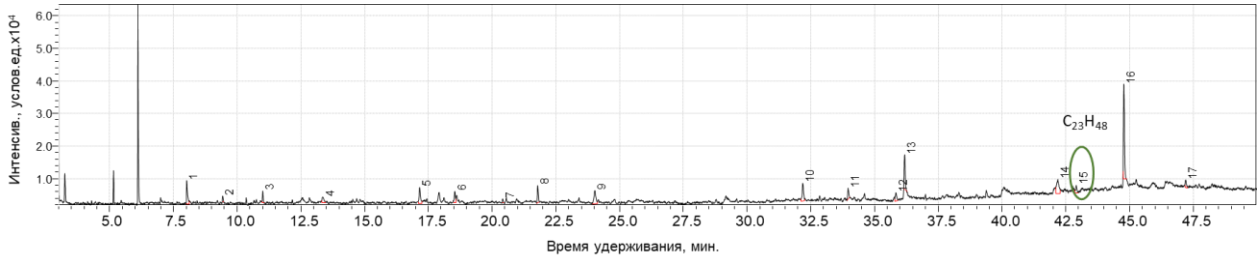


Рисунок 3.43 – Хроматограммы неочищенных экстрактов ПИТ

а) наземной части растения; б) корневой части

Удалось зарегистрировать лишь два вещества, относящихся к парафиновым УВ, в экстракте наземной части (*н*-генейкозан и *н*-трикозан), и одно вещество в экстракте корневой части (*н*-трикозан). Полученные хроматограммы обладают сложной структурой, зарегистрированные сигналы, характерные для спиртов, сложных эфиров жирных кислот и кислот, перекрывают возможные сигналы ПАУ. Так как растения имеют сложную матрицу, важной задачей являлось устранение мешающего влияния компонентов растений, поэтому изучаемые экстракты очищали на оксиде алюминия (рисунок 3.44).

Рисунок 3.44 – Экстракты после очистки на оксиде алюминия

Используемые методы для пробоподготовки и очистки экстрактов применялись многими авторами для определения полиароматических углеводородов в растительных образцах [187,188], т.к. известно, что ПАУ поступают в растения через почву и там накапливаются [185]. Полученные таким образом результаты представлены на рисунке 3.45. Так как изначально экстракция подземной части растений проводилась из небольшого количества образца, после очистки на оксиде алюминия интересующие нас соединения не были обнаружены.

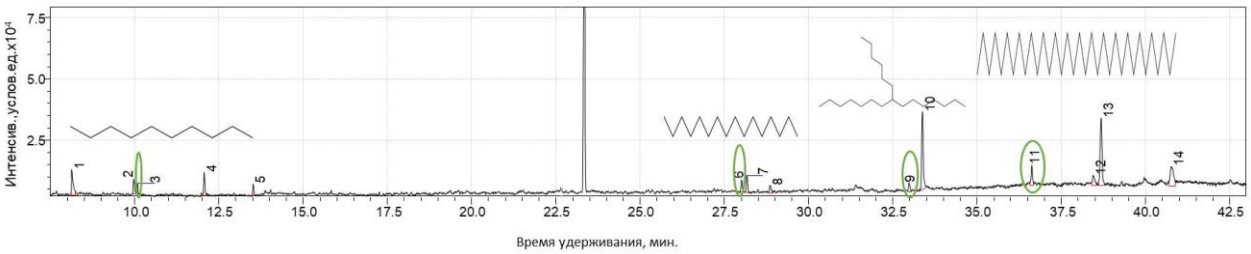
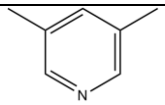
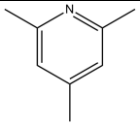
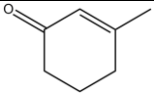
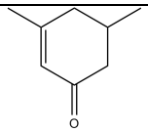
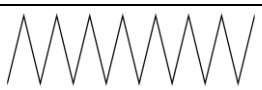


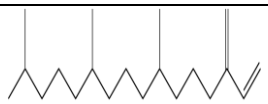
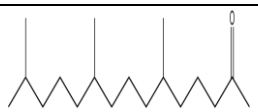
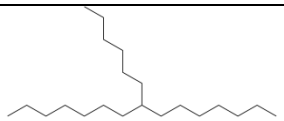
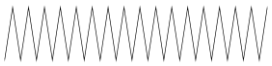
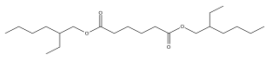
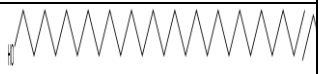
Рисунок 3.45 – Хроматограмма ПИТ экстракта наземной части растений после очистки

Полный качественный компонентный анализ органической части экстракта наземной части растений представлен в таблице 3.10. Предложенный нами метод очищения экстрактов, полученных из растительного материала, позволил нам удалить все кислоты и большую часть спиртов и эфиров. Удалось зарегистрировать больше веществ, относящихся к алканам. На данном этапе работы не удалось обнаружить следы ПАУ в исследуемых образцах, что может объясняться недостаточной чувствительностью аппаратуры к имеющимся концентрациям. Одной из причин этого можно выделить отсутствие необходимого количества образцов для анализа. Необходимо анализировать экстракты, полученные из образцов большей массы, а также подбирать подходящий способ очистки полученных экстрактов.

Таблица 3.10 – Качественная идентификация органической части экстракта наземной части растений после очистки

№	Время удерживания	Предполагаемое вещество	Структурная формула
1	8.1	3,5-диметилпиридин	
2	10.0	2,4,6-триметилпиридин	
3	10.1	н-декан	
4	12.1	3-метил-2-циклогексен-1-он	
5	13.5	3,5-диметил-2-циклогексен-1-он	
6	23.3	н-гексадекан	

Продолжение таблицы 3.10

7	28.0	неофитадиен	
8	28.2	6,10,14-триметил-2-пентадеканон	
9	33.0	8-гексил-пентадекан	
10	33.4	фитол	
11	36.6	тетратриаконтан	
12	38.7	бис-(2-этилгексил)эфир гексадекановой кислоты	
13	40.8	1-гептакозанол	

3.4.2 Анализ почвы, воды и растений на полиметаллическое загрязнения

Образцы почвы, растений и воды проанализированы для оценки концентрации кислоторастворимых форм металлов и металлоидов. Результаты элементного анализа (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Ag, Cd, Ba, Pb, Bi, U) для образца воды из озера (В) и сравнение с предельно допустимыми концентрациями показаны в таблице 3.11. В таблице 3.12 представлены результаты анализа содержания металлов для образцов верхнего слоя почвы и фоновой почвы, а также сравнение полученных данных с предельно допустимыми концентрациями.

Таблица 3.11 – Концентрация элементов в пробе поверхностных вод, мг/л

Элемент	**Поверхностные воды (В)**	**ПДК**
V	0.04±0.001	0.001
Cr	0.12±0.0003	0.05
Mn	0.01±0.0002	0.01
Fe	0.25±0.04	0.1
Co	0.0001±0.00003	0.01
Ni	0.002±0.0006	0.01
Cu	0.004±0.0002	0.001
Zn	0.006±0.002	0.01
As	0.02±0.001	0.05
Mo	0.002±0.0001	0.001
Ag	0.0006±0.0002	-
Cd	0.0002±0.00003	0.005
Ba	0.02±0.0003	0.74
Pb	0.003±0.001	0.006
Bi	0.005±0.002	-
U	0.0003±0.0001	0.001

Таблица 3.12 – Концентрация элементов в почвенных образцах, мг/кг

Элемент	**П1**	**П2**	**П3$_{0-20}$**	**Фоновый образец (Ф)**	**ПДК[4], мг/кг**
V	**23.14±0.61**	**20.18±0.53**	**27.6±0.7**	6.57±0.17	150.0
Cr	**18.55±0.04**	**15.78±0.03**	**21.10±0.10**	8.06±0.018	6.0
Mn	125.9±0.2	113.0±0.1	177.0±0.2	101.0±5.0	1500
Fe	8324±249	5922±177	12040±361	8325±250	н.у.
Co	**6.02±0.24**	**4.40±0.03**	**7.77±0.31**	-	5
Ni	**14.17±0.03**	**10.3±0.5**	**18.0±0.9**	4.78±0.01	80.0
Cu	12.90±2.08	11.4±1.8	15.1±2.4	-	132.0
Zn	**42.04±2.19**	**27.2±1.4**	**29.4±1.5**	7.16±0.37	220.0
As	3.24±0.55	2.54±0.43	3.63±0.61	3.01±0.51	10
Mo	3.67±0.54	1.70±0.06	2.08±0.30	-	н.у.
Ag	0.30±0.06	0.35±0.09	0.39±0.11	-	н.у.
Cd	**0.36±0.07**	**0.14±0.03**	**0.14±0.03**	0.022±0.004	2.0
Ba	87.5±0.2	166.3±0.3	86.8±0.2	-	н.у.
Pb	**17.17±1.81**	**12.6±1.33**	**9.10±0.96**	4.48±0.47	130.0
Bi	3.99±1.11	3.89±1.08	3.98±1.11	-	н.у.
U	0.6±0.2	0.6±0.2	0.7±0.4	0.3±0.1	н.у.
н.у.– не установлено					

Поскольку разливы нефти также могут способствовать загрязнению металлами объектов окружающей среды [22,23], были определены концентрации тяжелых металлов и As в воде и почве. Наиболее распространенными элементами были Fe (5.9 - 12.0 г/кг) и Mn (0.1 - 0.2 г/кг), а их концентрации в почве были сопоставимы с фоновыми значениями (8.3 г/кг и 0.1 г/кг соответственно). Высокий уровень Fe и Mn в образцах почвы был характерен для исследованных тундровых глеевых почв, содержащих до 10 - 13% (масс.) Fe_2O_3. Другие исследования [189] также показывают,

[4] СанПиН 1.2.3685-21 "Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания"

что в зависимости от типа почвы и региона концентрация Mn находится в диапазоне 0.1 - 1.8 г/кг. Таким образом, высокие концентрации Fe и Mn не являются свидетельством антропогенного загрязнения.

Концентрация Cr в образцах почвы, превышающая установленный национальный порог в 2.6 - 3.5 раза и фоновые значения в 1.9 - 2.6 раза, представляет собой сочетание природных и антропогенных факторов, которые трудно разграничить (таблица 3.13). Высокая концентрация Mn в почве делает возможным образование подвижного Cr (VI) из естественно связанного Cr (III) путем окисления природными окислителями [190,191]. На скорость и степень окисления Cr (III) под действием MnOx влияют различные факторы, включая pH. Возможно, что окисление в нашем случае может быть связано с кислотностью почвы (pH <6.0). Кроме того, лакокрасочные материалы, используемые для строительства и обслуживания станционных сооружений, могут быть антропогенным источником повышенных концентраций Cr [192].

Концентрации V, Cd и Ni не превышали предельно допустимые концентрации для почвы (таблица 3.11). Тем не менее их концентрации превышали фоновые значения в 2.9 - 4.3, 6.7 и 2.1 - 3.8 раза соответственно. Расхождение между установленными ПДК и фоновыми значениями подчеркивает важность установления региональных концентрационных уровней.

Повышенная концентрация Fe (0.25 мг/л) в воде озера также является региональной особенностью, связанной с химическими свойствами почвы. Концентрации Mo (0.002 мг/л), Cr (0.12 мг/л), Cu (0.004 мг/л) и V (0.04 мг/л) в пробе воды превышали ПДК значения в 2, 2.4, 4 и 40 раз соответственно (табл. 3.10), что свидетельствует о том, что Cr, Cu, V были перенесены дождем с первоначального участка загрязнения в озеро, расположенное ниже по склону, загрязняя территории вокруг станции. Территория станции не огорожена и находится в доступности для животных. В 30 км от исследуемой территории находится заповедник "Ямальский".

Там могут пастись мелкие дикие животные и крупные, например северные олени. Растения *Eriophorum* являются основным кормом для северных оленей в весенний период и могут сильно влиять на скорость набора веса и численность популяции [193]. Поэтому рекультивация заброшенной территории является актуальной темой.

Для анализа распределения металлов между растениями и почвой был исследован образец растения (Р) и почвы (П5), на которой оно росло. Результаты анализа ИСП-МС и значения фактора биоаккумуляции, рассчитанные для *E. scheuchzeri*, приведены в таблице 3.13.

КБ является полезным инструментом для оценки фиторемедиационного потенциала растения. При КБ> 1 растение накапливает микроэлементы из почвы и переносит их в надземную часть [194]. Согласно нашим результатам (Таблица 3.13) *E. scheuchzeri* обладает высокой способностью к накоплению Mo ($КБ_{Mo}$=21,0). Наблюдаемая концентрация Mo (72 мкг/г) в тканях растения превышает необходимое содержание микроэлемента (0.1 - 1 мкг/г) [195]. При концентрации >1.5 мг/кг почвы Mo оказывает неблагоприятное воздействие на растения и сельскохозяйственные культуры [196], поскольку нормальный диапазон содержания Mo в почве составляет 1 - 2 мг/кг [197]. Тем не менее, учитывая нормальный рост и развитие растений при наблюдаемой концентрации Mo (1,7 - 3,6 мг/кг) в исследованных образцах почвы, *E. scheuchzeri* демонстрирует сильный потенциал накопления Mo, а также Cd ($КБ_{Cd}$=1,8) и Pb ($КБ_{Pb}$=4,7). Высокие концентрации Fe и Mn в тканях растений можно объяснить избыточными концентрациями этих элементов, характерными для тундро-глеевых почв.

Таблица 3.13 – Концентрация тяжелых металлов в тканях растений и почве

Элемент	Растение (Р), мг/кг	Образец почвы (П5), мг/кг	$КБ_{сред}$
V	0.33±0.13	2.4±0.8	0.2
Cr	0.95±0.16	6.0±0.1	0.2
Mn	29±0.2	18±0.3	1.6
Fe	343±10	294±8	1.2
Co	0.02±0.01	0.07±0.02	0.3
Ni	0.69±0.25	0.97±0.35	0.8
Cu	1.8±0.1	3.9±0.3	0.5
Zn	7.4±1.0	18±2	0.4
As	1.1±0.2	2.2±0.4	0.5
Mo	72±11	3.5±0.5	21.0
Ag	0.79±0.15	0.90±0.18	0.9
Cd	0.12±0.02	0.07±0.01	1.8
Ba	14±0.3	6.0±0.2	2.3
Pb	17±0.5	4.0±1.2	4.7
Bi	3.7±1.0	3.8±1.0	1.0
U	0.15±0.05	0.30±0.09	0.5

Стоит отметить, *E. scheuchzeri* оказывает очень сильное влияние на круговорот углерода в арктическом болоте [198] и может стимулировать рост местных микробных сообществ [199], значительно повышая их углеводородоразлагающую активность [200]. *E. scheuchzeri* является основным видом, обитающим на загрязненных дизельным топливом участках в районе исследования. Растение стимулирует естественное очищение почвы, усиливая воздухообмен и разрыхляя почву своей корневой системой [201]. Также отмечалось, что виды *Eriophorum* также толерантны к загрязнению почвы Cd и As [202]. В работе [111] *E. scheuchzeri* предлагается как аборигенный фиторемедиант при биорекультивации загрязненных арктических почв без предварительной очистки почвогрунтов. Результаты, полученные в ходе данного исследования, подтверждают возможность использования пушицы в качестве потенциального фиторемедиатора для загрязненных арктических почв.

Выводы по разделу 3.4

Было исследовано загрязнение токсичными компонентами углеводородных горючих территории нефункционирующей ТРРС «Кама» в арктическом регионе РФ (п-ов Ямал, п. Мыс Каменный). Был проведен анализ ГХ-МС с целью идентификации органических загрязнителей. Посчитанные хроматографические индексы удерживания были сравнены с литературными и расчетными индексами удерживания для подтверждения результатов ГХ-МС идентификации. Анализ ГХ-МС и рассчитанные значения диагностического соотношения изопреноидов подтвердили, что основным загрязнителем было дизельное топливо, использовавшееся во время работы станции. За более чем 20 лет в условиях арктического климата загрязнение дизельным топливом не полностью деградировало, и в настоящее время концентрация углеводородного загрязнения достигает уровня 100 г/кг и выше. Нефтяные углеводороды медленно проникают в глеевую почву тундры до уровня вечной мерзлоты, но с оттаиванием грунта и дождевой водой загрязняющие вещества мигрируют вниз по склону. Органические загрязнители таким образом попадают в водоемы, где происходит их аккумуляция.

Высокие концентрации Fe и Mn в образцах почвы и воды объясняются составом тундровой глеевой почвы. В образцах почвы было обнаружено превышение фоновых концентраций таких элементов, как V, Cr, Cd, Pb, Ni и Zn. Содержание V и Cr в воде озера превышало ПДК, что свидетельствует о миграции V, Cr с загрязненной территории.

Вид растения *E. scheuchzeri*, обитающего на исследуемой территории, толерантен к загрязнению дизельным топливом и металлами. Растение накапливает Cd ($КБ_{Cd}$=1.8) и Pb ($КБ_{Pb}$=4.7), улучшает структуру почвы и газообмен, тем самым стимулируя процессы естественного очищения или биоремедиации почвы.

Заключение

В данном исследовании был разработан комплексный подход к анализу токсичных углеводородных и гидразиновых компонентов топлив в объектах окружающей среды и определению источника загрязнения. Выработанный алгоритм позволяет улучшить подход к идентификации токсичных компонентов углеводородных и гидразиновых горючих, который можно распространить на другие объекты исследования. Разработан надежный газо-хроматографический метод анализа продуктов трансформации НДМГ в растениях. Показано, что растения могут выступать индикаторами загрязнения НДМГ экосистемы. Были изучены продукты трансформации НДМГ и идентифицированы новые, ранее не описанные вещества, и рассчитаны физико-химические характеристики удерживания для подтверждения структур.

В ходе данной работы можно сделать следующие выводы:

1. С помощью комплексного использования физико-химических методов идентифицированы новые продукты трансформации НДМГ и установлена их структура. Эти вещества N,N-диметил-N'-(1-метил-1H-1,2,4-триазол-3-ил)формимидамид, N,N-диметил-N'-(1-метил-1H-1,2,4-триазол-5-ил)формимидамид, N,N-диметил-N'-(4-метил-4H-1,2,4-триазол-3-ил)формимидамид, N',N''-(1-метил-1H-1,2,4-триазол-3,5-диил)бис(N,N-диметилформимидамид и N',N''-(4-метил-4H-1,2,4-триазол-3,5-диил)бис(N,N-диметилформимидамид).

2. На основании лабораторных экспериментов предложены маркеры загрязнения НДМГ растений: 1-метил-1H-1,2,4-триазол, 1,3-диметил-1,2,4-триазол, 1-формил-2,2-диметилгидразин.

3. Выполнены теоретические расчеты физико-химических характеристик удерживания аминных и углеводородных загрязнителей в хорошем согласии с

определенными в настоящей работе экспериментальными значениями. Полученные физико-химические характеристики удерживания с помощью мультимодального метода машинного обучения позволяют увеличить степень надежности идентификации.

4. Выполнен комплексный анализ загрязнений в районе локальной экологической катастрофы в арктическом регионе РФ (п-ов Ямал, п. Мыс Каменный). Показано, что основным источником хронического загрязнения территории стал разлив дизельного топлива.

5. Выполнен комплексный анализ образцов, отобранных в районе экологической катастрофы на п-ве Камчатка (Авачинский залив). Показано, что гибель изученных морских животных не была вызвана проливом НДМГ или нефти.

6. Показано, что такое эндемичное растение, как пушица (*E. scheuchzeri*), проявляет устойчивость к тяжелым металлам (Mo, Cd, Pb) и толерантна к высокому уровню содержания нефтяных углеводородов. Данные особенности *E. scheuchzeri* подтверждают возможность использования этого растения в качестве фиторемедианта в районах углеводородного загрязнения территорий, находящихся в арктических широтах.

Приложение 1

1H ЯМР спектры были получены [5] на спектрометре Bruker Avance III с протонной частотой 600 МГц в D_2O при 303 K. Следует отметить, что все предполагаемые структуры изомерных соединений, дающих ионы с *m/z* 154 и ионы *m/z* 224 обладают различной симметрией, и, значит, следует ожидать различные наборы резонансов в спектрах 1H ЯМР.

Сравнение структур изомеров с *m/z* 224 четко указывает на более высокую симметрию одного из них. Как и ожидалось, спектр 1H ЯМР одного из соединений с *m/z* 224 демонстрирует 2 одинаковых синглета в ароматической области при 7.22 и 7.10 мд, которые относятся к двум типам N=CH фрагментов (рисунок 1). Синглет, соответствующий одной метильной группе, наблюдается при 3.90 мд и может быть обоснованно отнесен к метильной группе в триазольном фрагменте. Более того, два синглета с интегральной интенсивностью 6H наблюдаются при 3.07 и 2.96 мд и приписываются двум диметиламиногруппам. В отличие от этого, спектр другого изомера демонстрирует только один резонанс группы N=CH при 7.18 мд, что свидетельствует о повышенной симметрии структуры (рисунок 2). Резонанс метильной группы триазола наблюдается при 3.84 мд, а резонанс диметиламиногруппы присутствует при 3.04 мд.

В случае изомерных соединений с *m/z* 154 данные ЯМР также соответствуют предполагаемым структурам (рисунок 3). Характерные области для рассматриваемых функциональных групп можно обнаружить при анализе данных ЯМР для соединений с *m/z* 224. Так, в спектре наблюдаются резонансы протонов ароматических триазолов в области 8.4-9.1 мд. Резонансы, соответствующие фрагментам N=CH, присутствуют при 6.8-7.2 мд. Метильные группы, присоединенные к триазольному гетероциклу,

[5] Анализ выполнен д.х.н. Бириным К.П. в ЦКП ИФХЭ РАН

показывают соответствующие резонансы при 3.8-4.0 мд, а синглеты, соответствующие диметиламиногруппе, наблюдаются при 3.1-3.8 мд. На основании сравнения ЯМР-спектров соединений были выявлены конкретные положения резонансов характерных групп (рисунки 4-5).

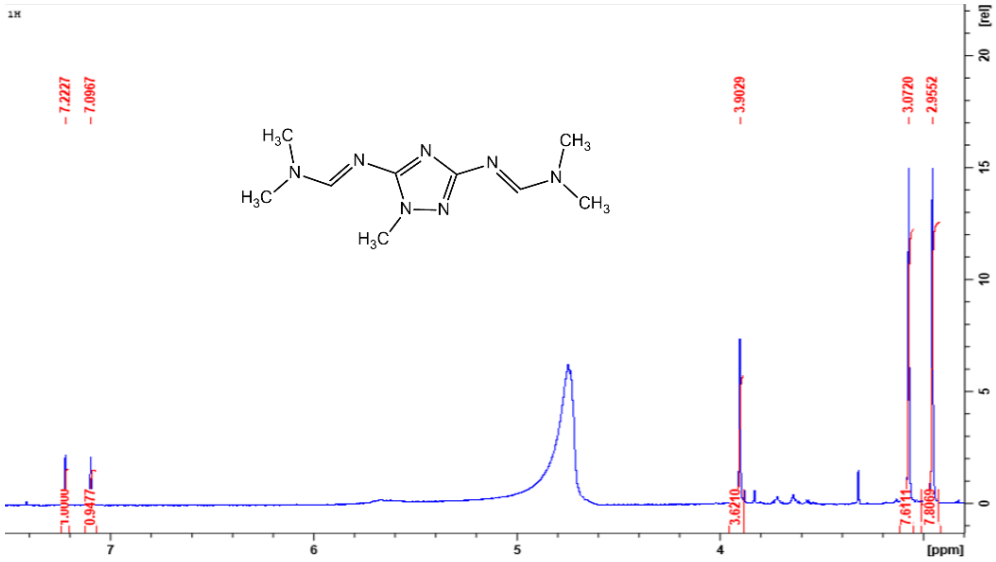


Рисунок 1 – ЯМР-спектр вещества, дающий ион 224

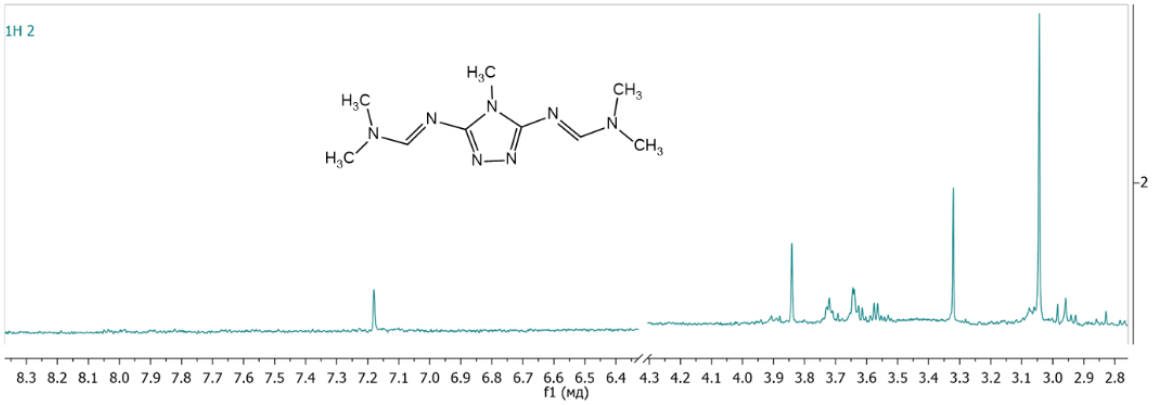


Рисунок 2 – ЯМР-спектр вещества, дающий ион 224

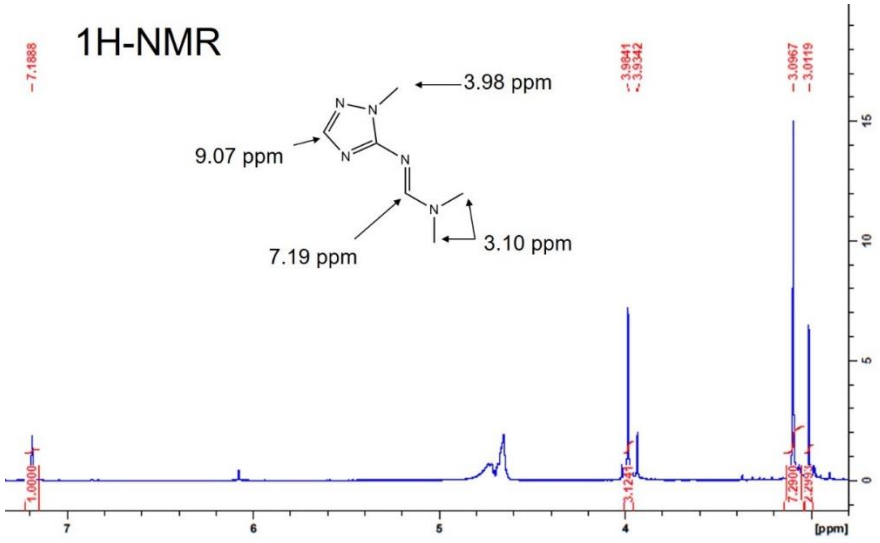


Рисунок 3 – ЯМР-спектр вещества, дающий ион 154

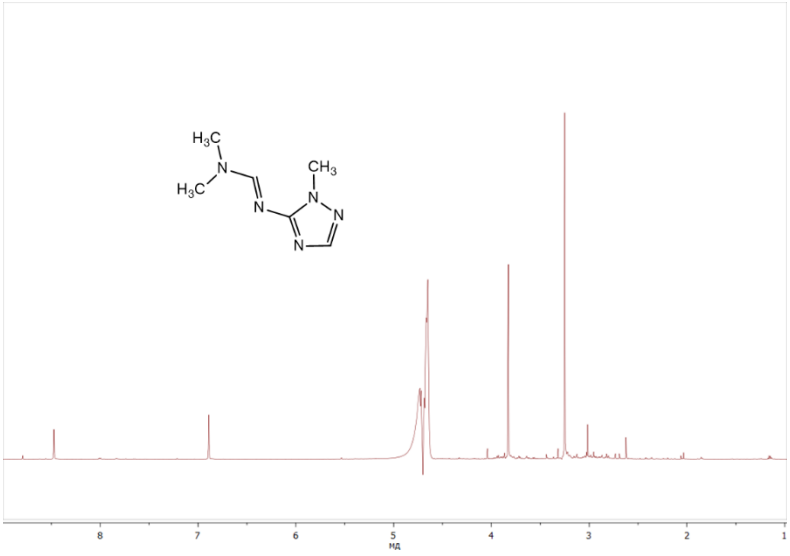


Рисунок 4 – ЯМР-спектр вещества, дающий ион 154

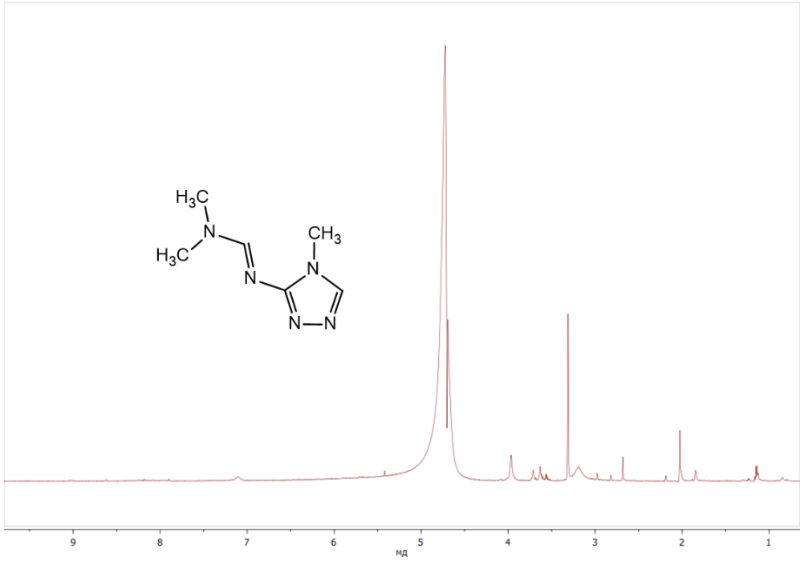


Рисунок 5 – ЯМР-спектр вещества, дающий ион 154

Список литературы

1. Gouveia, D. Ecotoxicoproteomics: A decade of progress in our understanding of anthropogenic impact on the environment / D. Gouveia, C. Almunia, Y. Cogne, O. Pible et al. // Journal of proteomics. – 2019. – Т. 198. – С. 66-77.

2. Яшин, Я.И. Физико-химические основы хроматографического разделения / Я. И. Яшин – Москва: Химия, 1976.– 216 с.

3 . Prebihalo, S.E. Multidimensional gas chromatography: advances in instrumentation, chemometrics, and applications / S. E. Prebihalo, K. L. Berrier, C. E. Freye, H. D. Bahaghighat et al. // Analytical chemistry. – 2018. – Т. 90. – №. 1. – С. 505-532.

4. Pico, Y. How recent innovations in gas chromatography-mass spectrometry have improved pesticide residue determination: An alternative technique to be in your radar / Y. Pico, A. H. Alfarhan, D. Barcelo // TrAC Trends in Analytical Chemistry. – 2020. – Т. 122. – С. 115720.

5. Santos, F.J. Modern developments in gas chromatography–mass spectrometry-based environmental analysis / F.J. Santos, M.T. Galceran // Journal of Chromatography A. – 2003. – Т. 1000. – №. 1-2. – С. 125-151.

6. Matyushin, D.D. Various aspects of retention index usage for GC-MS library search: A statistical investigation using a diverse data set / D.D. Matyushin, A.Y. Sholokhova, A.E. Karnaeva, A.K. Buryak // Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems. – 2020. – Т. 202. – С. 104042.

7 . Matyushin, D.D. Gas Chromatographic Retention Index Prediction Using Multimodal Machine Learning / D.D. Matyushin, A.K. Buryak // IEEE Access. – 2020. – Т. 8. – С. 223140-223155.

8. Лебедев, А.Т Масс-спектрометрия для анализа объектов окружающей среды / А.Т. Лебедев – Москва: Техносфера, 2013. – 632 с.

9. Mottaleb, M.A. Use of LC-MS and GC-MS Methods to measure emerging contaminants pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in fish / M.A. Mottaleb, M.K. Bellamy, M.A. Mottaleb, M.R. Islam // Journal of Chromatography & Separation Techniques. – 2015. – Т. 6. – №. 3. – С. 1.

10. Zhu, C. Polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated biphenyl ethers (PBDEs) in environmental samples from Ny-Ålesund and London Island, Svalbard, the Arctic / C. Zhu, Y. Li, P. Wang, Z. Chen et al. //Chemosphere. – 2015. – Т. 126. – С. 40-46.

11. Rajendran, S. Monitoring oil spill in Norilsk, Russia using satellite data / S. Rajendran, F. N. Sadooni, H.A.S. Al-Kuwari, O. Anisimov et al. // Scientific Reports. – 2021. – Т. 11. – №. 1. – С. 1-20.

12. Macdonald, R. W. Contaminants in the Canadian Arctic: 5 years of progress in understanding sources, occurrence and pathways / R. W. Macdonald, L. A. Barrie, T. F. Bidleman, M. L. Diamond et al. // Science of the Total Environment. – 2000. – Т. 254. – №. 2-3. – С. 93-234.

13. Kirdyanov, A.V. Ecological and conceptual consequences of Arctic pollution / A. V. Kirdyanov, P.J. Krusic, V.V. Shishov, E.A. Vaganov et al. // Ecology Letters. – 2020. – Т. 23. – №. 12. – С. 1827-1837.

14. Caff. Arctic biodiversity assessment. Status and trends in Arctic biodiversity //Conservation of Arctic Flora and Fauna, Akureyri. – 2013. – С. 557.

15. Sorokina, T.Y. A national system of biological monitoring in the Russian Arctic as a tool for the implementation of the Stockholm Convention / T.Y. Sorokina // International Environmental Agreements: Politics, Law and Economics. – 2019. – Т. 19. – №. 3. – С. 341-355.

16. Russkova, I. Russia’s Arctic is as an object of environmental monitoring / I. Russkova, N. Dolgikh, V. Salkutsan, Y. Logvinova, // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – IOP Publishing, 2019. – Т. 302. – №. 1. – С. 012028.

17. Dolgikh, N.U. Ecological Monitoring of Specially Protected Natural Areas of the Russian Arctic / N.U. Dolgikh, M.A. Kusticova // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – IOP Publishing, 2019. – Т. 272. – №. 2. – С. 022171.

18. des Bois R. 2750 contaminated sites in Arctic [Электронный ресурс] / R. des Bois // Polar Star. 2009. – Режим доступа: https://robindesbois.org/wp-content/uploads/2015/09/2750-contaminated-sites-in-Arctic_robin-des-bois.pdf.

19. Brown, K.E. Impacts of petroleum fuels on fertilization and development of the Antarctic sea urchin Sterechinus neumayeri / K. E. Brown, C. K. King, P. L. Harrison // Environmental Toxicology and Chemistry. – 2020. – Т. 39. – №. 12. – С. 2527-2539.

20 . Куликова, О.А. Идентификация источника нефтяного загрязнения арктических почвогрунтов и их рекультивация IN-SITU методами / О. А. Куликова, А. Е. Карнаева, Е. А. Мазлова, Д. И. Брадик, и др. // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2019. – №. 6. – С. 27-33.

21. Шамраев, А.В. Влияние нефти и нефтепродуктов на различные компоненты окружающей среды / А. В. Шамраев, Т. С. Шорина // Вестник Оренбургского государственного университета. – 2009. – №. 6. – С. 642-645.

22. Yavari, S. A review on phytoremediation of crude oil spills / S. Yavari, A. Malakahmad, N. B. Sapari // Water, Air, & Soil Pollution. – 2015. – Т. 226. – №. 8. – С. 1-18.

23. Zhang, S. Are oil spills an important source of heavy metal contamination in the Bohai Sea, China? / S. Zhang, H. Guo, S. Zhang, H. Fan, et al. //Environmental Science and Pollution Research. – 2020. – Т. 27. – №. 3. – С. 3449-3461.

24. Węgrzyn, M. What influences heavy metals accumulation in arctic lichen Cetrariella delisei in Svalbard? / M. Węgrzyn, P. Wietrzyk, M. Lisowska, B. Klimek, et al. // Polar Science. – 2016. – Т. 10. – №. 4. – С. 532-540.

25. Mustafa, A. D. Oil spill related heavy metal: a review / A. D. Mustafa, H. Juahir, K. Yunus, M. A. Amran et al. // Malaysian Journal of Analytical Sciences. – 2015. – Т. 19. – №. 6. – С. 1348-1360.

26. Khan, M.A. Soil contamination with cadmium, consequences and remediation using organic amendments / M. A. Khan, S. Khan, A. Khan, M. Alam // Science of the total environment. – 2017. – Т. 601. – С. 1591-1605.

27. Zhao, Q. Heavy metal contamination in soils from freshwater wetlands to salt marshes in the Yellow River Estuary, China / Q. Zhao, J.Bai, Y. Gao, G. Zhang et al. // Science of The Total Environment. – 2021. – Т. 774. – С. 145072.

28. Zhu, Y. Nanomaterials and plants: Positive effects, toxicity and the remediation of metal and metalloid pollution in soil / Y. Zhu, F. Xu, Q. Liu, M. Chen et al. // Science of the Total Environment. – 2019. – Т. 662. – С. 414-421.

29. Vodyanitskii, Y. N. Contamination of soils with heavy metals and metalloids and its ecological hazard (analytic review) / Y. N. Vodyanitskii // Eurasian Soil Science. – 2013. – Т. 46. – №. 7. – С. 793-801.

30. Ji, X. The ecological impact of mineral exploitation in the Russian Arctic: A field-scale study of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in permafrost-affected soils and lichens of the Yamal-Nenets autonomous region / X. Ji, E. Abakumov, V. Polyako, X. Xie et al. // Environmental Pollution. – 2019. – Т. 255. – С. 113239.

31. Abakumov, E. Soil polychemical contamination on Beliy Island as key background and reference plot for Yamal region / E. Abakumov, G. Shamilishviliy, A. Yurtaev // Polish Polar Research. – 2017. – Т. 38. – №. 3.

32. Doherty, S. J. Ecotoxicity of 2, 4-dinitrotoluene to cold tolerant plant species in a sub-Arctic soil / S. J. Doherty, K. S. Messan, R. R. Busby, R. A. Barbato // International journal of phytoremediation. – 2019. – Т. 21. – №. 10. – С. 958-968.

33. Chekol, T. Phytoremediation of polychlorinated biphenyl-contaminated soils: the rhizosphere effect / T. Chekol, L. R. Vough, R. L. Chaney // Environment international. – 2004. – Т. 30. – №. 6. – С. 799-804.

34. Nedunuri, K. V. Evaluation of phytoremediation for field-scale degradation of total petroleum hydrocarbons / K. V. Nedunuri, R. S. Govindaraju, M. K. Banks, A. P. Schwab et al. // Journal of Environmental Engineering. – 2000. – Т. 126. – №. 6. – С. 483-490.

35. Futughe, A. E. Phytoremediation using native plants / A. E. Futughe, D. Purchase, H. Jones // Phytoremediation. – Springer, Cham, 2020. – С. 285-327.

36. de Oliveira O. M. C. Environmental disaster in the northeast coast of Brazil: forensic geochemistry in the identification of the source of the oily material / O. M. de Oliveira, A. F. D. S. Queiroz, J. R. Cerqueira, S. A. Soares et al. // Marine Pollution Bulletin. – 2020. – Т. 160. – С. 111597.

37. Stout, S. A. Weathering of field-collected floating and stranded Macondo oils during and shortly after the Deepwater Horizon oil spill / S. A. Stout, J. R. Payne, S. D. Emsbo-Mattingly, G. Baker //Marine pollution bulletin. – 2016. – Т. 105. – №. 1. – С. 7-22.

38. McKenna, A. M. Expansion of the analytical window for oil spill characterization by ultrahigh resolution mass spectrometry: Beyond gas chromatography / A. M. McKenna, R. K. Nelson, C. M. Reddy, J. J. Savory et al. // Environmental Science & Technology. – 2013. – Т. 47. – №. 13. – С. 7530-7539.

39. Seeley, M. E. Environmental petroleum pollution analysis using ramped pyrolysis-gas chromatography–mass spectrometry / M. E. Seeley, Q. Wang, H. Bacosa, B. E. Rosenheim et al. // Organic Geochemistry. – 2018. – T. 124. – C. 180-189.

40. Shultz, J. M. The 2010 Deepwater Horizon oil spill: the trauma signature of an ecological disaster / J. M. Shultz, L. Walsh, D. R. Garfin, F. E. Wilson et al. // The journal of behavioral health services & research. – 2015. – T. 42. – №. 1. – C. 58-76.

41. Zengel, S. Heavily oiled salt marsh following the Deepwater Horizon oil spill, ecological comparisons of shoreline cleanup treatments and recovery / S. Zengel, B. M. Bernik, N. Rutherford, Z. Nixon et al. // PloS one. – 2015. – T. 10. – №. 7. – C. e0132324.

42. Almeda, R. Interactions between zooplankton and crude oil: toxic effects and bioaccumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons / R. Almeda, Z. Wambaugh, Z. Wang, C. Hyatt et al. //PloS one. – 2013. – T. 8. – №. 6. – C. e67212.

43. Wilson, M. J. A targeted health risk assessment following the Deepwater Horizon oil spill: polycyclic aromatic hydrocarbon exposure in Vietnamese-American shrimp consumers / M. J. Wilson, S. Frickel, D. Nguyen, T. Bui et al. //Environmental health perspectives. – 2015. – T. 123. – №. 2. – C. 152-159.

44. King, G. M. Microbial responses to the Deepwater Horizon oil spill: from coastal wetlands to the deep sea / G. M. King, J. E. Kostka, T. C Hazen, P. A. Sobecky //Annu Rev Mar Sci. – 2015. – T. 7. – №. 1. – C. 377.

45. Valentine, D. L. Fallout plume of submerged oil from Deepwater Horizon / D. L. Valentine, G. B. Fisher, S. C. Bagby, R. K. Nelson et al. // Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2014. – T. 111. – №. 45. – C. 15906-15911.

46. Faksness, L. G. Chemical comparison and acute toxicity of water accommodated fraction (WAF) of source and field collected Macondo oils from the Deepwater Horizon spill

/ L. G. Faksness, D. Altin, T. Nordtug, P. S. Daling et al. // Marine Pollution Bulletin. – 2015. – Т. 91. – №. 1. – С. 222-229.

47. Yin, F. Long-term monitoring data to describe the fate of polycyclic aromatic hydrocarbons in Deepwater Horizon oil submerged off Alabama's beaches / F. Yin, G. F. John, J. S. Hayworth, T. P. Clement // Science of the Total Environment. – 2015. – Т. 508. – С. 46-56.

48. Aeppli, C. Oil weathering after the Deepwater Horizon disaster led to the formation of oxygenated residues / C. Aeppli, C. A. Carmichael, R. K. Nelson, K. L. Lemkau et al. // Environmental science & technology. – 2012. – Т. 46. – №. 16. – С. 8799-8807.

49. Reddy, C. M. Composition and fate of gas and oil released to the water column during the Deepwater Horizon oil spill / C. M. Reddy, J. S. Arey, J. S. Seewald, S. P. Sylva et al. // Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2012. – Т. 109. – №. 50. – С. 20229-20234.

50. Ward, C. P. Partial photochemical oxidation was a dominant fate of Deepwater Horizon surface oil / C. P. Ward, C. M. Sharpless, D. L. Valentine, D. P. French-McCay et al. // Environmental science & technology. – 2018. – Т. 52. – №. 4. – С. 1797-1805.

51. White, H. K. Long-term weathering and continued oxidation of oil residues from the Deepwater Horizon spill / H. K. White, C. H. Wang, P. L. Williams, D. M. Findley et al. // Marine pollution bulletin. – 2016. – Т. 113. – №. 1-2. – С. 380-386.

52. Aeppli, C. How persistent and bioavailable are oxygenated Deepwater Horizon oil transformation products? / C. Aeppli, R. F. Swarthout, G. W. O'Neil, S. D. Katz S. D. et al. // Environmental science & technology. – 2018. – Т. 52. – №. 13. – С. 7250-7258.

53. Liu, Z. The weathering of oil after the Deepwater Horizon oil spill: insights from the chemical composition of the oil from the sea surface, salt marshes and sediments / Z.

Liu, J. Liu, Q. Zhu W. Wu // Environmental research letters. – 2012. – T. 7. – №. 3. – C. 035302.

54. Lewan, M. D. Asphaltene content and composition as a measure of Deepwater Horizon oil spill losses within the first 80 days / M. D. Lewan, A. Warden, R. F. Dias, Z. K. Lowry et al. // Organic geochemistry. – 2014. – T. 75. – C. 54-60.

55. Jiang, C. TLC–FID (Iatroscan) analysis of heavy oil and tar sand samples / C. Jiang, S. R. Larter, K. J. Noke, L. R. Snowdon // Organic Geochemistry. – 2008. – T. 39. – №. 8. – C. 1210-1214.

56. Grassineau, N. V. High-precision EA-IRMS analysis of S and C isotopes in geological materials / N. V. Grassineau // Applied Geochemistry. – 2006. – T. 21. – №. 5. – C. 756-765.

57. Yang, Z. Effect of storage period on the dominant weathering processes of biodiesel and its blends with diesel in ambient conditions / Z. Yang, B. P. Hollebone, Z. Wang, C. Yang et al. // Fuel. – 2013. – T. 104. – C. 342-350.

58. Anderson, C. J. The effects of oil exposure and weathering on black-needle rush (Juncus roemerianus) marshes along the Gulf of Mexico / C. J. Anderson, T. A. Hess // Marine pollution bulletin. – 2012. – T. 64. – №. 12. – C. 2749-2755.

59. Ho, S. J. GC–MS analysis of two types of mixed oils, a comparison of composition and weathering patterns / S. J. Ho, C. Y. Wang, Y. M. Luo // Marine pollution bulletin. – 2015. – T. 96. – №. 1-2. – C. 271-278.

60. Reyes, C.Y. Weathering of petroleum biomarkers: review in tropical marine environment impacts / C.Y. Reyes, Í.T. Moreira, D.A. Oliveira, N.C. Medeiros et al. // Open Access Library Journal. – 2014. – T. 1. – №. 9. – C. 1-13.

61. Al-Majed, A.A. A sustainable approach to controlling oil spills / A.A. Al-Majed, A.R. Adebayo, M.E. Hossain // Journal of environmental management. – 2012. – T. 113. – C. 213-227.

62. Andersen, L.E. An assessment of an oil spill in Gladstone, Australia–impacts on intertidal areas at one month post-spill / L.E. Andersen, F. Melville, D. Jolley // Marine Pollution Bulletin. – 2008. – T. 57. – №. 6-12. – C. 607-615.

63. Ul'yanovskii, N.V. Rapid quantification and screening of nitrogen-containing rocket fuel transformation products by vortex assisted liquid-liquid microextraction and gas chromatography–high-resolution Orbitrap mass spectrometry / N.V. Ul'yanovskii, D.S. Kosyakov, M.S. Popov, I.S. Shavrina et al. // Microchemical Journal. – 2021. – T. 171. – C. 106821.

64. Hu, C. Unsymmetrical dimethylhydrazine and related compounds in the environment: Recent updates on pretreatment, analysis, and removal techniques / C. Hu, Y. Zhang, Y. Zhou, Z.F. Liu et al. // Journal of Hazardous Materials. – 2022. – C. 128708.

65. Angaji, M.T. Decontamination of unsymmetrical dimethylhydrazine waste water by hydrodynamic cavitation-induced advanced Fenton process / M.T. Angaji, R. Ghiaee // Ultrasonics Sonochemistry. – 2015. – T. 23. – C. 257-265.

66. Moulik, S. Pervaporation performance of PPO membranes in dehydration of highly hazardous mmh and udmh liquid propellants / S. Moulik, K. P. Kumar, S. Bohra, S. Sridhar // J. Hazard. Mater. – 2015. – T. 288 – 69–79c.

67. Zarei A.R. Adsorption of 1,1-dimethylhydrazine (UDMH) from aqueous solution using magnetic carbon nanocomposite: kinetic and thermodynamic study / A. R. Zarei, A. Pedram, H. Rezaeivahidian // Desalin. Water Treat. – 2016. – T. 57 – № 40 – 18906–18914c.

68. Carlsen, L. A QSAR/QSTR study on the environmental health impact by the rocket fuel 1, 1-dimethyl hydrazine and its transformation products / L. Carlsen, B.N.

Kenessov, S.Y. Batyrbekova // Environmental health insights. – 2008. – Т. 1. – С. EHI. S889.

69. Carlsen, L. 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 / L. Carlsen, B.N. Kenessov, S.Y. Batyrbekova // Environmental toxicology and pharmacology. – 2009. – Т. 27. – №. 3. – С. 415-423.

70. Koroleva, T.V. Transformation of chemical composition of snow in the impact areas of the first stage of the expandable launch system Proton in Central Kazakhstan / T.V. Koroleva, P.P. Krechetov, I.N. Semenkov, A.V. Sharapova et al. // Russian Meteorology and Hydrology. – 2016. – Т. 41. – №. 8. – С. 585-591.

71. Kosyakov, D. S. Effects of oxidant and catalyst on the transformation products of rocket fuel 1, 1-dimethylhydrazine in water and soil / D. S. Kosyakov, N. V. Ul'yanovskii, I. I. Pikovskoi, B. Kenessov et al. // Chemosphere. – 2019. – Т. 228. – С. 335-344.

72 . Ul'yanovskii, N.V. et al. Characterisation of oxidation products of 1, 1-dimethylhydrazine by high-resolution orbitrap mass spectrometry / N.V. Ul'yanovskii, D.S. Kosyakov, I.I. Pikovskoi, Y.G.Khabarov // Chemosphere. – 2017. – Т. 174. – С. 66-75.

73. Milyushkin, A. L. Isomeric derivatives of triazoles as new toxic decomposition products of 1, 1-dimethylhydrazine / A. L. Milyushkin, K. P. Birin, D. D. Matyushin, A. V. Semeikin et al. // Chemosphere. – 2019. – Т. 217. – С. 95-99.

74. Byers, M. Toxic splash: Russian rocket stages dropped in Arctic waters raise health, environmental and legal concerns / M. Byers, C. Byers //Polar Record. – 2017. – Т. 53. – №. 6. – С. 580-591.

75. Carlsen, L. A preliminary assessment of the potential environmental and human health impact of unsymmetrical dimethylhydrazine as a result of space activities / L. Carlsen,

O. A. Kenesova, S. E. Batyrbekova // Chemosphere. – 2007. – Т. 67. – №. 6. – С. 1108-1116.

76. Blagodatskaya, E. V. Assessment of the resistance of soil microbial communities to pollutants / E. V. Blagodatskaya, N. D. Anan'eva // Eurasian Soil Science. – 1996. – Т. 29. – №. 11. – С. 1251-1255.

77. Koroleva, T. V. Ecological consequences of space rocket accidents in Kazakhstan between 1999 and 2018 / T. V. Koroleva, I. N. Semenkov, A. V. Sharapova, P. P. Krechetov et al. // Environmental Pollution. – 2021. – Т. 268. – С. 115711.

78 . Кожевников, А.Ю. Экологический мониторинг районов падения отделяющихся частей ракет в арктических и субарктических территориях / А.Ю. Кожевников, К.Г. Боголицын, Д.С. Косяков, Н.В. Ульяновский и др. // Arctic Environmental Research. – 2013. – №. 3. – С. 24-32.

79. Ul'yanovskii, N.V. Migration and transformation of 1, 1-dimethylhydrazine in peat bog soil of rocket stage fall site in Russian North / N.V. Ul'yanovskii, D.E. Lakhmanov, I.I. Pikovskoi, D.I. Falev et al. // Science of The Total Environment. – 2020. – Т. 726. – С. 138483.

80 . Popov, M.S. Application of Atmospheric Pressure Photoionization to the Determination of 1, 1-Dimethylhydrazine Transformation Products by Liquid Chromatography/Mass Spectrometry / M. S. Popov, N. V.Ul’yanovskii, D. S. Kosyakov // Journal of Analytical Chemistry. – 2020. – Т. 75. – №. 13. – С. 1700-1707.

81. Kauppila, T. J. Recent developments in atmospheric pressure photoionization-mass spectrometry / T. J. Kauppila, J. A. Syage, T. Benter // Mass spectrometry reviews. – 2017. – Т. 36. – №. 3. – С. 423-449.

82. Shao, B. Nontargeted detection methods for food safety and integrity / B. Shao, H. Li, J. Shen, Y. Wu //Annu. Rev. Food Sci. Technol. – 2019. – Т. 10. – №. 1. – С. 429-455.

83. Kenessov, B. N. Screening of transformation products in soils contaminated with unsymmetrical dimethylhydrazine using headspace SPME and GC–MS / B. N. Kenessov, J. A. Koziel, T. Grotenhuis, L.Carlsen // Analytica Chimica Acta. – 2010. – Т. 674. – №. 1. – С. 32-39.

84. Jurado-Sánchez, B. Screening of N-nitrosamines in tap and swimming pool waters using fast gas chromatography / B. Jurado-Sánchez, E.Ballesteros, M. Gallego // Journal of Separation Science. – 2010. – Т. 33. – №. 4-5. – С. 610-616.

85. Ramírez, N. Determination of nicotine and N-nitrosamines in house dust by pressurized liquid extraction and comprehensive gas chromatography—Nitrogen chemiluminiscence detection / N. Ramírez, M. Z. Özel, A. C. Lewis, R. M. Marcé et al. // Journal of Chromatography A. – 2012. – Т. 1219. – С. 180-187.

86. Llop, A. Fully automated determination of N-nitrosamines in environmental waters by headspace solid-phase microextraction followed by GC–MS–MS / A. Llop, F. Borrull, E. Pocurull // Journal of separation science. – 2010. – Т. 33. – №. 23-24. – С. 3692-3700.

87. Gröger, T. M. Gas chromatography in combination with fast high-resolution time-of-flight mass spectrometry: Technical overview and perspectives for data visualization / T. M. Gröger, U. Käfer, R. Zimmermann // TrAC Trends in Analytical Chemistry. – 2020. – Т. 122. – С. 115677.

88. Gruber, B. Capillary gas chromatography-mass spectrometry: Current trends and perspectives / B. Gruber, F. David, P. Sandra // TrAC Trends in Analytical Chemistry. – 2020. – Т. 124. – С. 115475

89 . Kosyakov, D.S. Transformation of Unsymmetrical Dimethylhydrazine in Supercritical Water / D.S. Kosyakov, N.V. Ul'yanovskii, A.D. Ivakhnov, I.I. Pikovskoi // Russian Journal of Physical Chemistry B. – 2019. – Т. 13. – №. 7. – С. 1103-1110.

90. Yi, L. Gasification of unsymmetrical dimethylhydrazine in supercritical water: Reaction pathway and kinetics / L. Yi, L. Guo, H. Jin, J. Kou et al. // International journal of hydrogen energy. – 2018. – Т. 43. – №. 18. – С. 8644-8654.

91. Yi, L. Molecular dynamic study on hydrogen production from unsymmetrical dimethylhydrazine in supercritical water / L. Yi, L. Wang, L. Guo, H. Jin et al. // Journal of Molecular Liquids. – 2021. – Т. 339. – С. 117051.

92. Wang, C. Review of recent progress on graphene-based composite gas sensors / C. Wang, Y. Wang, Z. Yang, N. Hu // Ceramics International. – 2021. – Т. 47. – №. 12. – С. 16367-16384.

93. Wang, H. UDMH adsorption on graphene oxides: A first-principles study / H. Wang, Y. Jia // Diamond and Related Materials. – 2021. – Т. 117. – С. 108457.

94. Saheed, I. O. Chitosan modifications for adsorption of pollutants–A review / I. O. Saheed, W. Da Oh, F. B. M. Suah // Journal of hazardous materials. – 2021. – Т. 408. – С. 124889.

95. Liao, Q.Biodegradation of unsymmetrical dimethylhydrazine in solution and soil by bacteria isolated from activated sludge / Q. Liao, C. Feng, L. Wang // Applied Sciences. – 2016. – Т. 6. – №. 4. – С. 95.

96. Hajizadeh, Y. Biodeterioration of 1, 1-dimethylhydrazine from air stream using a biofilter packed with compost-scoria-sugarcane bagasse / Y. Hajizadeh, M. M. Amin, K. Ebrahim, I. Parseh // Atmospheric Pollution Research. – 2018. – Т. 9. – №. 1. – С. 37-46.

97 . Godoy, H.M. Metabolism and activation of 1, 1-dimethylhydrazine and methylhydrazine, two products of nitrosodimethylamine reductive biotransformation, in rats

/ H. M. Godoy M. I. Díaz Gómez J. Castro // Journal of the National Cancer Institute. – 1983. – Т. 71. – №. 5. – С. 1047-1051.

98. Smith, E. B. Absorption of unsymmetrical dimethylhydrazine (UDMH) through canine skin / E. B. Smith, D. A. Clark // Toxicology and applied pharmacology. – 1971. – Т. 18. – №. 3. – С. 649-659.

99. Mitch, W.A. N-nitrosodimethylamine (NDMA) as a drinking water contaminant: a review / W.A. Mitch, J.O. Sharp, R.R. Trussell, R.L. Valentine et al. //Environmental engineering science. – 2003. – Т. 20. – №. 5. – С. 389-404.

100. Bernardini, L. Formaldehyde toxicity reports from in vitro and in vivo studies: a review and updated data / L. Bernardini, E. Barbosa, M. F. Charao, N. Brucker // Drug and Chemical Toxicology. – 2022. – Т. 45. – №. 3. – С. 972-984.

101. Banerjee, S. Kinetics of oxidation of methylhydrazines in water. Factors controlling the formation of 1, 1-dimethylnitrosamine / S. Banerjee, E. J. Pack, H. C. Sikka, M. Kelly // Chemosphere. – 1984. – Т. 13. – №. 4. – С. 549-559.

102. Lunn, G. Oxidation of 1, 1-dimethylhydrazine (UDMH) in aqueous solution with air and hydrogen peroxide / G. Lunn, E. B. Sansone // Chemosphere. – 1994. – Т. 29. – №. 7. – С. 1577-1590.

103. Karnaeva, A. E. 1-Methyl-1H-1, 2, 4-triazole as the main marker of 1, 1-dimethylhydrazine exposure in plants / A. E. Karnaeva, A. L. Milyushkin, Z. B. Khesina, A. K. Buryak // Environmental Science and Pollution Research. – 2022. – С. 1-7.

104. Rutschmann, M. A. Determination of daminozide and dimethylhydrazine residues in Swiss apple juice concentrates using gas chromatography-mass spectrometry / M. A. Rutschmann, H. R. Buser // Journal of agricultural and food chemistry. – 1991. – Т. 39. – №. 1. – С. 176-181.

105 . Yegemova, S. Determination of 1-methyl-1H-1, 2, 4-triazole in soils contaminated by rocket fuel using solid-phase microextraction, isotope dilution and gas chromatography–mass spectrometry / S. Yegemova, N. V. Bakaikina, B. Kenessov, J. A. Koziel et al. // Talanta. – 2015. – Т. 143. – С. 226-233.

106 Zhubatov, Z. K. Fast determination of 1-methyl-1H-1, 2, 4-triazole in soils contaminated by rocket fuel using solvent extraction, isotope dilution and GC–MS / Z. K. Zhubatov, B. Kenessov, N. V. Bakaikina, A. O. Bimaganbetova et al. // Chromatographia. – 2016. – Т. 79. – С. 491-499.

107. Ananieva, K. Methyl jasmonate down-regulates endogenous cytokinin levels in cotyledons of Cucurbita pepo (zucchini) seedlings / K. Ananieva, J. Malbeck, M. Kamínek, J.Van Staden // Physiologia Plantarum. – 2004. – Т. 122. – №. 4. – С. 496-503.

108 . Boucherit, N. Degradation of direct azo dye by Cucurbita pepo free and immobilized peroxidase / N. Boucherit M. Abouseoud L. Adour // Journal of Environmental Sciences. – 2013. – Т. 25. – №. 6. – С. 1235-1244.

109. Baygildiev, T. Monitoring of hydrolysis products of mustard gas, some sesqui- and oxy-mustards and other chemical warfare agents in a plant material by HPLC-MS/MS / T. Baygildiev, M. Vokuev, A. Braun, I. Rybalchenko et al. // Journal of Chromatography B. – 2021. – Т. 1162. – С. 122452.

110. Sarvin, B. Nerve agent markers screening after accumulation in garden cress (Lepidium sativum) used as a model plant object / B. Sarvin, M. Himmelsbach, T. Baygildiev, O. Shpigun et al. // Journal of Chromatography A. – 2019. – Т. 1597. – С. 214-219.

111 . Куликова О.А. Экологические аспекты применения ПАВ для восстановления нарушенных арктических земель: дис. ... канд. техн. наук. РГУ нефти и газа, Москва 2019.

112. ГОСТ 17.4.4.02-84 Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа. М.: Стандартинформ, 2008. 9 с.

113. ГОСТ 28168-89 Почвы. Отбор проб. М.: Стандартинформ, 2008. 11 с.

114. ГОСТ Р 53123-2008 (ИСО 10381-5:2005) Качество почвы. Отбор проб. Часть 5. Руководство по изучению городских и промышленных участков на предмет загрязнения почвы. М.: Стандартинформ, 2009. 40 с.

115 . ГОСТ 31861-2012 Вода. Общие требования к отбору проб. М.: Стандартинформ, 2013. 38 с.

116 . ГОСТ 17.1.5.05-85 Охрана природы (ССОП). Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков». М.: ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 2010. 14 с.

117. Р (Рекомендации) 52.24.353-2012 Отбор проб поверхностных вод суши и очищенных сточных вод. Ростов-на-Дону: Росгидромет, ФГБУ «ГХИ», 2012. 40 с.

118. ISO 5667-11:2009 Качество воды. Отбор проб. Часть 11. Руководство по отбору проб грунтовых вод.

119. Yang, Z. Occurrence, characterization, and ecological assessment of petroleum-related hydrocarbons in intertidal marine sediments of Burrard Inlet, Vancouver, British Columbia, Canada / Z. Yang, K. Shah, S. Laforest, E. Cardinal et al. // Marine Pollution Bulletin. – 2020. – Т. 157. – С. 111304.

120. Hwang, D. W. Concentrations of trace metals in tissues of Chionoecetes crabs (Chionoecetes japonicus and Chionoecetes opilio) caught from the East/Japan Sea waters and potential risk assessment / D. W. Hwang, M. Choi, I. S. Lee, K. B. Shim et al. // Environmental Science and Pollution Research. – 2017. – Т. 24. – №. 12. – С. 11309-11318.

121. Dawood, M. F. A. Insights into the oxidative status and antioxidative responses of germinating broccoli (Brassica oleracea var. italica L.) seeds in tungstate contaminated water / M. F. A. Dawood, M. M. Azooz // Chemosphere. – 2020. – Т. 261. – С. 127585.

122. Liu, Y. Effects of three-dimensional soil heterogeneity on seed germination in controlled experiments / Y. Liu, F. Hou // Journal of Plant Ecology. – 2021. – Т. 14. – №. 1. – С. 1-9.

123. Persson, J. A GC‐MS method for determination of amino acid uptake by plants / J. Persson, T. Näsholm // Physiologia Plantarum. – 2001. – Т. 113. – №. 3. – С. 352-358.

124. EPA method 3545 Pressurized Fluid Extraction (PFE) [Электронный ресурс] // United States Environmental Protection Agency [Official site]. – Режим доступа: https://www.epa.gov/esam/method-3545a-sw-846-pressurized-fluid-extraction-pfe.

125. Accelerated Solvent Extraction (ASE®) Sample Preparation Techniques for Food and Animal Feed Samples, Dionex Technical Note 209.

126. Morrison, R. T. Organic chemistry / R. T. Morrison, R. N. Boyd– Allyn and Bacon, 1959.

127. Wade, M. J. The use of isoprenoid ratios to calculate percentage mixing of different distillate fuels released to the environment / M. J. Wade // Environmental Forensics. – 2005. – Т. 6. – №. 2. – С. 187-196.

128. Method 3050B (SW-846) Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils.

129. Ma, L. Accumulation, translocation and conversion of six arsenic species in rice plants grown near a mine impacted city / L. Ma, L. Wang, Y. Jia, Z. Yang // Chemosphere. – 2017. – Т. 183. – С. 44-52.

130. Verevkin, S. P. Comprehensive Thermodynamic Study of Alkyl-Cyclohexanes as Liquid Organic Hydrogen Carriers Motifs / S. P. Verevkin, A. A. Samarov, S. V. Vostrikov, P. Wasserscheid et al. // Hydrogen. – 2023. – Т. 4. – №. 1. – С. 42-59.

131 . Kovats, E. Gas-chromatographische charakterisierung organischer verbindungen. Teil 1: retentionsindices aliphatischer halogenide, alkohole, aldehyde und ketone / E. Kovats // Helvetica Chimica Acta. – 1958. – Т. 41. – №. 7. – С. 1915-1932.

132. Sholokhova, A.Y. Machine learning-assisted non-target analysis of a highly complex mixture of possible toxic unsymmetrical dimethylhydrazine transformation products with chromatography-mass spectrometry / A.Y. Sholokhova, O.I. Grinevich, D.D. Matyushin, A.K. Buryak // Chemosphere. – 2022. – Т. 307. – С. 135764.

133 . Matyushin, D. D. Gas chromatographic retention index prediction using multimodal machine learning / D. D. Matyushin, A. K. Buryak // Ieee Access. – 2020. – Т. 8. – С. 223140-223155.

134 . Dixon, D. A. A practical guide to reliable first principles computational thermochemistry predictions across the periodic table / D. A. Dixon, D. Feller, K. A.Peterson // Annual reports in computational chemistry. – Elsevier, 2012. – Т. 8. – С. 1-28.

135 . Peterson, K. A. Chemical accuracy in ab initio thermochemistry and spectroscopy: current strategies and future challenges / K. A. Peterson, D. Feller, D. A Dixon. // Theoretical Chemistry Accounts. – 2012. – Т. 131. – С. 1-20.

136. Riplinger, C. An efficient and near linear scaling pair natural orbital based local coupled cluster method / C. Riplinger, F. Neese // The Journal of chemical physics. – 2013. – Т. 138. – №. 3. – С. 034106.

137 . Guo, Y. Communication: An improved linear scaling perturbative triples correction for the domain based local pair-natural orbital based singles and doubles coupled

cluster method [DLPNO-CCSD (T)] / Y. Guo, C. Riplinger, U. Becker, D. G. Liakos et al. // The Journal of chemical physics. – 2018. – Т. 148. – №. 1. – С. 011101.

138. Minenkova, I. Gas phase silver thermochemistry from first principles / I. Minenkova, V. V. Sliznev, L. Cavallo, Y. Minenkov // Inorganic Chemistry. – 2019. – Т. 58. – №. 12. – С. 7873-7885.

139. Minenkova, I. Gas-phase thermochemistry of MX3 and M2X6 (M= Sc, Y; X= F, Cl, Br, I) from a composite reaction-based approach: Homolytic versus heterolytic cleavage I. Minenkova, E. L. Osina, L. Cavallo, Y. Minenkov // Inorganic Chemistry. – 2020. – Т. 59. – №. 23. – С. 17084-17095.

140. Perdew, J. P. Generalized gradient approximation made simple / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // Physical review letters. – 1996. – Т. 77. – №. 18. – С. 3865.

141. Adamo, C. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model / C. Adamo, V. Barone // The Journal of chemical physics. – 1999. – Т. 110. – №. 13. – С. 6158-6170.

142. Neese F. Software update: The ORCA program system—Version 5.0 //Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science. – 2022. – Т. 12. – №. 5. – С. e1606.

143. Bakowies, D. Density functional geometries and zero-point energies in ab initio thermochemical treatments of compounds with first-row atoms (H, C, N, O, F) / D. Bakowies, O. A. von Lilienfeld // Journal of Chemical Theory and Computation. – 2021. – Т. 17. – №. 8. – С. 4872-4890.

144. Ruscic, B. Active Thermochemical Tables (ATcT) values based on ver. 1.122r of the Thermochemical Network / B. Ruscic, D. H. Bross [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://atct.anl.gov.

145. Ruscic, B. Uncertainty quantification in thermochemistry, benchmarking electronic structure computations, and Active Thermochemical Tables / B. Ruscic // International Journal of Quantum Chemistry. – 2014. – Т. 114. – №. 17. – С. 1097-1101.

146. Ruscic, B. Introduction to active thermochemical tables: Several “key” enthalpies of formation revisited / B. Ruscic, R. E. Pinzon, M. L. Morton, G. von Laszevski et al. //The Journal of Physical Chemistry A. – 2004. – Т. 108. – №. 45. – С. 9979-9997.

147. Scott, D. W. Pyrrole: Chemical thermodynamic properties / D. W. Scott, W. T. Berg, I. A. Hossenlopp, W. N. Hubbard et al. //The Journal of Physical Chemistry. – 1967. – Т. 71. – №. 7. – С. 2263-2270.

148. Minenkova, I. Gas-phase thermochemistry of polycyclic aromatic hydrocarbons: An approach integrating the quantum chemistry composite scheme and reaction generator / I. Minenkova, A. A. Otlyotov, L. Cavallo, Y. Minenkov //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2022. – Т. 24. – №. 5. – С. 3163-3181.

149. Khmeleva, M.V. Effect of an electric discharge on decomposition of asymmetric dimethylhydrazine / M. V. Khmeleva, V. I. Faerman, A. D. Zorin, V. F. Zanozina // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2011. – V. 84. – P. 826–831.

150. Голуб, С. Л. Хромато-масс-спектрометрическое и термодесорбционное исследование продуктов взаимодействия несимметричного диметилгидразина с шунгитовым материалом / С. Л. Голуб, А. В. Ульянов, А. К. Буряк, И. Г. Луговская и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2006. – Т. 6. – №. 5. – С. 855-868.

151. Попов, О. В. Каталитически активный мембранный сорбент шунгит для очистки грунта от гептила / О. В. Попов, Д. А. Маньшев, В. М. Островская, А. К. Буряк и др. //Мембраны. – 2005. – №. 1. – С. 25.

152. Yang, Z. Occurrence, source and ecological assessment of petroleum related hydrocarbons in intertidal marine sediments of the Bay of Fundy, New Brunswick, Canada / Z. Yang, K. Shah, C. Crevier, S. Laforest et al. // Marine pollution bulletin. – 2018. – T. 133. – C. 799-807.

153. Brassell, S. C. The origin and fate of lipids in the Japan Trench / S. C. Brassell, P. A. Comet, G. Eglinton, P. J. Isaacson et al. // Physics and Chemistry of the Earth. – 1980. – T. 12. – C. 375-392.

154. Gao, X. Petroleum pollution in surface sediments of Daya Bay, South China, revealed by chemical fingerprinting of aliphatic and alicyclic hydrocarbons / X. Gao, S. Chen // Estuarine, Coastal and Shelf Science. – 2008. – T. 80. – №. 1. – C. 95-102.

155. National Research Council et al. Oil in the sea III: inputs, fates, and effects. – 2003.

156. Youngblood W. W. Saturated and unsaturated hydrocarbons in marine benthic algae / W. W. Youngblood, M. Blumer, R. L. Guillard, F. Fiore // Marine Biology. – 1971. – T. 8. – №. 3. – C. 190-201.

157. Wang, Z. Development of oil hydrocarbon fingerprinting and identification techniques / Z. Wang, M. F. Fingas // Marine pollution bulletin. – 2003. – T. 47. – №. 9-12. – C. 423-452.

158. Tarr, M. A. Weathering of oil spilled in the marine environment / M. A. Tarr, P. Zito, E. B. Overton, G. M. Olson et al. // Oceanography. – 2016. – T. 29. – №. 3. – C. 126-135.

159. Onojake, M. C. Assessment of heavy metals in a soil contaminated by oil spill: a case study in Nigeria / M. C. Onojake, O. Frank // Chemistry and Ecology. – 2013. – T. 29. – №. 3. – C. 246-254.

160. Nie, M. The interactive effects of petroleum-hydrocarbon spillage and plant rhizosphere on concentrations and distribution of heavy metals in sediments in the Yellow River Delta, China / M. Nie, N. Xian, X. Fu, X. Chen et al. // Journal of Hazardous Materials. – 2010. – Т. 174. – №. 1-3. – С. 156-161.

161. Krzyzanowski, J. Environmental pathways of potential impacts to human health from oil and gas development in northeast British Columbia, Canada / J. Krzyzanowski // Environmental Reviews. – 2012. – Т. 20. – №. 2. – С. 122-134.

162. Fu, J. Monitoring of non-destructive sampling strategies to assess the exposure of avian species in Jiangsu Province, China to heavy metals / J. Fu, Q. Wang, H. Wang, H. Yu et al. // Environmental Science and Pollution Research. – 2014. – Т. 21. – №. 4. – С. 2898-2906.

163. Raknuzzaman, M. Trace metal contamination in commercial fish and crustaceans collected from coastal area of Bangladesh and health risk assessment / M. Raknuzzaman, M. K. Ahmed, M. S. Islam, M. Habibullah-Al-Mamun et al. // Environmental Science and Pollution Research. – 2016. – Т. 23. – №. 17. – С. 17298-17310.

164. La Colla, N. S. Metals in coastal zones impacted with urban and industrial wastes: Insights on the metal accumulation pattern in fish species / N. S. La Colla, S. E. Botté, J. E. Marcovecchio // Journal of marine systems. – 2018. – Т. 181. – С. 53-62.

165. Baki, M. A. Concentration of heavy metals in seafood (fishes, shrimp, lobster and crabs) and human health assessment in Saint Martin Island, Bangladesh / M. A. Baki, M. M. Hossain, J. Akter, S. B. Quraishi et al. // Ecotoxicology and environmental safety. – 2018. – Т. 159. – С. 153-163.

166. Ahn, I. Y. Metal accumulation in sea urchins and their kelp diet in an Arctic fjord (Kongsfjorden, Svalbard) / I. Y. Ahn, J. Y. Ji, H. Park. – 2009.

167. Søndergaard, J. Green Sea urchins (Strongylocentrotus droebachiensis) as potential biomonitors of metal pollution near a former lead-zinc mine in West Greenland / J. Søndergaard, S. V. Hansson, A. Mosbech, L. Bach //Environmental monitoring and assessment. – 2019. – Т. 191. – №. 9. – С. 1-10.

168. Bohn, A. Trace metals in fucoid algae and purple sea urchins near a high Arctic lead/zinc ore deposit / A. Bohn // Marine Pollution Bulletin. – 1979. – Т. 10. – №. 11. – С. 325-327.

169. Ueda, T. Elements in Gonad of the Sea Urchin Strongylocentrotus nudus / T. Ueda, T. Ishii, M. Nakahara, R. Nakamura et al. // Nippon Suisan Gakkaishi. – 1991. – Т. 57. – №. 6. – С. 1095-1102.

170. Tekin Özan, S. Relationship of heavy metals in water, sediment and tissues with total length, weight and seasons of Cyprinus carpio L, 1758 from Işikli Lake (Turkey) / S. Tekin Özan, N.Aktan //J Zool. – 2012. – Т. 44. – №. 5. – С. 1405-1416.

171. Орипова, А.А. Экотоксикологические аспекты использования скелетов морских донных беспозвоночных для получения кальциевых препаратов / А.А. Орипова, Е.А. Овсюк, О.И. Сергиенко, Н.Б. Ульянов и др. // Низкотемпературные и пищевые технологии в XXI веке. – 2019. – С. 216-219.

172. de Souza, R. M. Determination of Mo, Zn, Cd, Ti, Ni, V, Fe, Mn, Cr and Co in crude oil using inductively coupled plasma optical emission spectrometry and sample introduction as detergentless microemulsions / R. M. de Souza, A. L. Meliande, C. L. da Silveira, R. Q. Aucélio // Microchemical Journal. – 2006. – Т. 82. – №. 2. – С. 137-141.

173. Hardaway, C. Determination of metals in crude oil by atomic spectroscopy / C. Hardaway, J. Sneddon, J. N. Beck // Analytical letters. – 2004. – Т. 37. – №. 14. – С. 2881-2899.

174. Batvari, B. P. D. Heavy metals accumulation in crab and shrimps from Pulicat lake, north Chennai coastal region, southeast coast of India / B. P. D. Batvari, S. Sivakumar, K. Shanthi, K. J. Lee et al. // Toxicology and industrial health. – 2016. – Т. 32. – №. 1. – С. 1-6.

175. Zhubatov, Z.K. Fast Determination of 1-methyl-1H-1, 2, 4-triazole in soils contaminated by rocket fuel using solvent extraction, isotope dilution and GC–MS / Z.K. Zhubatov, B. Kenessov, N.V. Bakaikina, A.O. Bimaganbetova et al. // Chromatographia. – 2016. – Т. 79. – №. 7. – С. 491-499.

176. Smolenkov, A. D. 1-Formyl-2, 2-dimethylhydrazine as a new decomposition product of 1, 1-dimethylhydrazine / A.D. Smolenkov, I.A. Rodin, A.V. Shpak, O.A. Shpigun // International Journal of Environmental and Analytical Chemistry. – 2007. – Т. 87. – №. 5. – С. 351-359.

177. Sholokhova, A.Y. Intelligent Workflow and Software for Non-Target Analysis of Complex Samples Using a Mixture of Toxic Transformation Products of Unsymmetrical Dimethylhydrazine as an Example // A.Y. Sholokhova, D.D. Matyushin, O.I. Grinevich, S.A. Borovikova et al. // Molecules. – 2023. – Т. 28. – №. 8. – С. 3409.

178. Suppajariyawat, P. The use of chemical composition and additives to classify petrol and diesel using gas chromatography–mass spectrometry and chemometric analysis: A UK study / P. Suppajariyawat, A. F. B. D. Andrade, M. Elie, M. Baron et al. // Open chemistry. – 2019. – Т. 17. – №. 1. – С. 183-197.

179. Xiong, W. A tiered approach to distinguish sources of gasoline and diesel spills / W. Xiong, R. Bernesky, R. Bechard, G. Michaud et al. // Science of the total environment. – 2014. – Т. 487. – С. 452-462.

180. Lominchar, M. A. Remediation of aged diesel contaminated soil by alkaline activated persulfate / M. A. Lominchar, A. Santos, E. De Miguel, A. Romero // Science of the Total Environment. – 2018. – Т. 622. – С. 41-48.

181. Wu, Q. Testing method of degrading heavy oil pollution by microorganisms / Q. Wu, L. Zhao, A. Ma // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – IOP Publishing, 2018. – Т. 111. – №. 1. – С. 012023.

182. McIntyre, C.P. Determining the extent of biodegradation of fuels using the diastereomers of acyclic isoprenoids / C.P. McIntyre, P.M. Harvey, S.H. Ferguson, A.M. Wressnig et al. // Environmental science & technology. – 2007. – Т. 41. – №. 7. – С. 2452-2458.

183 . Одинцова, Т.А. Геохимические маркеры битумоидов вод нефтяных месторождений / Т.А. Одинцова, Б.А. Бачурин // Георесурсы. Геоэнергетика. Геополитика. – 2015 – № 2 (12). – С. 1 – 17.

184. Болотник, Т.А. Новые подходы к определению ракетных керосинов в объектах окружающей среды и растениях методов газовой хромато-масс-спектрометрии: дис. … канд. хим. наук: 02.00.02/Болотник Тимофей Александрович. – М., 2017. – 160 с.

185. Meudec, A. Evidence for bioaccumulation of PAHs within internal shoot tissues by a halophytic plant artificially exposed to petroleum-polluted sediments / A. Meudec, J. Dussauze, E.Deslandes, N. Poupart // Chemosphere. 2006. V. 65. P. 474-481.

186. Liste, H.-H. Accumulation of phenanthrene and pyrene in rhizosphere soil / H.-H. Liste, M. Alexander // Chemosphere, 2000. V.40 (1). P.11–14.

187. Li, F. Contamination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments and plants of mangrove swamps in Shenzhen, China / F. Li, X. Zeng, J. Yang et al. // Mar. Pollut. Bull. 2014. V. 85. P. 590-596.

188. Capuano, F. Environmental prospection for PCDD/PCDF, PAH, PCB and heavy metals around the incinerator power plant of Reggio Emilia town (Northern Italy) and surrounding main roads / F. Capuano, B. Cavalchi, G. Martinelli, G. Pecchini et al. // Chemosphere, 2005. 58(11). P. 1563–1569.

189. Tomashunos, V. M. The content of heavy metals in soils of the Yamal peninsula and the Bely Island / V. M.Tomashunos, E. V. Abakumov //Gigiena i sanitariia. – 2014. – T. 93. – №. 6. – C. 26-31.

190. Tumolo, M. Chromium pollution in European water, sources, health risk, and remediation strategies: An overview / M. Tumolo, V. Ancona, D. De Paola, D. Losacco et al. // International journal of environmental research and public health. – 2020. – T. 17. – №. 15. – C. 5438.

191. Liang, J. A review of the formation of Cr (VI) via Cr (III) oxidation in soils and groundwater / J. Liang, X. Huang, J. Yan, Y. Li et al. // Science of The Total Environment. – 2021. – T. 774. – C. 145762.

192. Козыренко, М. И. Загрязнение почв тяжелыми металлами у окрашенных зданий и сооружений / М. И. Козыренко, Т. И.Кухарчик // Природопользование. – 2014. – №. 26. – С. 54-59.

193. Cebrian, M.R., Kielland K., Finstad G. Forage quality and reindeer productivity: multiplier effects amplified by climate change / M.R. Cebrian, K. Kielland, G. Finstad // Arctic, Antarctic, and Alpine Research. – 2008. – T. 40. – №. 1. – C. 48-54.

194. Wojtuń, B. Sanionia uncinata and Salix polaris as bioindicators of trace element pollution in the High Arctic: a case study at Longyearbyen, Spitsbergen, Norway / B. Wojtuń, L. Polechońska, P. Pech, K. Mielcarska et al. // Polar Biology. – 2019. – T. 42. – №. 7. – C. 1287-1297.

195. Hänsch, R. Physiological functions of mineral micronutrients (Cu, Zn, Mn, Fe, Ni, Mo, B, cl) / R. Hänsch, R. R. Mendel //Current opinion in plant biology. – 2009. – Т. 12. – №. 3. – С. 259-266.

196. Neunhäuserer, C. Remediation of soils contaminated with molybdenum using soil amendments and phytoremediation / C. Neunhäuserer, M. Berreck, H. Insam // Water, air, and soil pollution. – 2001. – Т. 128. – №. 1. – С. 85-96.

197. Barceloux, D.G. Molybdenum / D.G. Barceloux, D. Barceloux // Journal of Toxicology: Clinical Toxicology. – 1999. – Т. 37. – №. 2. – С. 231-237.

198. Ström, L. Presence of Eriophorum scheuchzeri enhances substrate availability and methane emission in an Arctic wetland / L. Ström, T. Tagesson, M. Mastepanov, T. R. Christensen // Soil Biology and Biochemistry. – 2012. – Т. 45. – С. 61-70.

199. Smirnova, T. S. Chemical and biological indicators for evaluation of Arctic soil degradation and its potential to remediation / T. S. Smirnova, E. A. Mazlova, O. A.Kulikova, I. M. Ostrovkin et al. // Journal of Environmental Engineering and Landscape Management. – 2021. – Т. 29. – №. 1. – С. 33-39.

200 . Ferrera-Rodríguez, O. Hydrocarbon-degrading potential of microbial communities from Arctic plants / O. Ferrera-Rodríguez, C. W. Greer, D. Juck, L. L. Consaul et al. // Journal of applied microbiology. – 2013. – Т. 114. – №. 1. – С. 71-83

201 . Rostami, S. The application of plant growth regulators to improve phytoremediation of contaminated soils: A review / S. Rostami, A. Azhdarpoor // Chemosphere. – 2019. – Т. 220. – С. 818-827.

202. Stoltz, E. Accumulation properties of As, Cd, Cu, Pb and Zn by four wetland plant species growing on submerged mine tailings / E. Stoltz, M. Greger // Environmental and experimental botany. – 2002. – Т. 47. – №. 3. – С. 271-280.