

## ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ СЕРОЙ ЛЕСНОЙ ПОЧВЫ НЕСИММЕТРИЧНЫМ ДИМЕТИЛГИДРАЗИНОМ

© 2011 Г.Н. Курочкина<sup>1</sup>, В.Г. Гайдалович<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения,  
г. Пушкино Московской области

<sup>2</sup> Серпуховской военной институт ракетных войск, г. Серпухов

Поступила в редакцию 22.04.2011

В модельном эксперименте с помощью метода ЭПР-спектроскопии установлено влияние токсичного компонента ракетного топлива – несимметричного диметилгидразина (НДМГ) на парамагнитную активность гумуса серой лесной почвы. Проведен математический анализ указанного влияния, и смоделирована функциональная зависимость интенсивности спектра ЭПР от концентрации компонента ракетного топлива. Полученные данные показали, что построенная регрессионная модель зависимости интенсивности спектра ЭПР от дозы НДМГ в изученном интервале концентраций лучше согласуется с экспериментом, чем стандартная полиномиальная модель, что представляет практический интерес.

Ключевые слова: экология, загрязнение, ракетное топливо, несимметричный диметилгидразин, серая лесная почва, парамагнитная активность, спектр электронно-парамагнитного резонанса (ЭПР)

Обеспечение экологической безопасности при эксплуатации ракетного топлива связано с оценкой реакции природных систем на скоротечные воздействия его компонентов. Прежде всего, это относится к почве, как основному накопителю, преобразователю и хранителю загрязняющих веществ. Главной экологической функцией почвы в биосфере является функция катаболизма – окислительно-восстановительный процесс трансформации сложных органических веществ. К числу таких веществ относится основной и наиболее токсичный компонент ракетного топлива – несимметричный диметилгидразин (НДМГ), относящийся к классу органических аминов и обладающий сильными восстановительными свойствами.

Ранее методом ЭПР-спектроскопии показано, что азотсодержащие органические вещества, в частности, несимметричный диметилгидразин, инициируя или ингибируя окислительно-восстановительные процессы в серой лесной и дерново-подзолистой почвах Московской области, изменяя ее парамагнитную активность, вызывают незначительную деструкцию гумуса, что доказывается сохранением в большинстве случаев величины g-фактора и небольшим изменением ширины линии ЭПР-спектра [1]. В работах [2, 3] установлено влияние концентрации НДМГ на парамагнитную активность органического вещества почв Убсу-Нурской котловины, различающихся содержанием и составом гумуса. Выявлено, что ЭПР-спектры исходных и загрязненных почв имеют одну довольно широкую полосу

поглощения с g-фактором равным  $2,0031 \pm 0,0002$  и для них характерна кривая ЭПР-спектра в виде первой производной гауссовой кривой поглощения. Исходя из этого были рассчитаны величины интенсивности спектра ЭПР и показано влияние на них группового состава гумуса и концентраций НДМГ. Располагая экспериментальными данными о величинах интенсивности спектра ЭПР почв из разрезов Убсу-Нурской котловины и концентрациях НДМГ, была смоделирована функциональная зависимость интенсивности спектра ЭПР от дозы компонента ракетного топлива (НДМГ). Результаты измерений подверглись обработке:

- 1) сплайнами третьей степени,  $f(x)$
- 2) аппроксимацией многочленами 4-й степени методом наименьших квадратов (полином)  $P_4(x)$ ,
- 3) функциональной аппроксимацией методом наименьших квадратов, при этом функцию

$$h(x) = a_0 e^{-b_0 x} + a_1 e^{-b_1 x} + \frac{a_2}{1+x} + \frac{a_3}{1+100(x-c)^2} \quad (1)$$

подбирали по характеру изменения интенсивности спектра ЭПР при увеличении дозы НДМГ. Как видно, установленная функция  $h(x)$  состоит из показательных, гиперболического слагаемых и локона Аньези. Эффективность методов полинома  $P_4(x)$  п.2) и функции  $h(x)$  п.3) оценивалась с помощью величины

$$\Delta_H = \sum_{i=1}^6 (H(x_i) - z_i)^2, \quad (2)$$

Курочкина Галина Николаевна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник. E-mail: colloid41@rambler.ru

Гайдалович Вильям Григорьевич, кандидат математических наук, доцент. E-mail: viliam1940@rambler.ru

равной сумме квадратов отклонений опытных данных от теоретических, где  $x_i$  – доза НДМГ,  $H(x_i)$  – значение аппроксимирующей функции при данной концентрации НДМГ,  $z_i$  – соответствующее значение интенсивности спектра ЭПР,  $c$  – значения концентрации, при которой достигается максимум интенсивности спектра ЭПР для 4-го слагаемого функции  $h(x)$ . Статистический анализ полученной модели показал:

1. Индекс корреляции для всех видов почв находится в пределах 0,9706; 0,99999., что свидетельствует о достаточно тесной связи между признаками.

2. Средняя ошибка аппроксимации колеблется для разных видов почв в пределах 0,2-11,8%, причем для почв Убсу-Нурской котловины этот показатель не превышает 3,1%, что указывает на хорошее качество модели.

3. Оценка значимости найденной модели по критерию Фишера неизменно превышает критические значения распределения Фишера-Снедекора со степенями свободы  $k_1=s-1$  ( $s$  – число оцениваемых параметров, в нашем случае  $s=4$ ),  $k_2=n-s$  ( $n$  – число наблюдений), что говорит о надежности модели.

Следовательно, внесение НДМГ в небольших количествах повышает интенсивность спектра ЭПР большинства почв Убсу-Нурской котловины, также как и для серой лесной почвы Московской области [1], инициирует реакцию образования свободных радикалов и повышает химическую активность гумуса большинства почв Убсу-Нурской котловины.

Итак, математическая обработка результатов позволила разработать регрессионную модель, позволяющую более точно описать эксперимент зависимости парамагнитной активности почв разного состава от концентрации токсиканта НДМГ по сравнению со стандартной полиномиальной, что представляет практический интерес. Следовательно, в целом построенная модель поведения интенсивности спектра ЭПР в промежулке концентраций НДМГ (0; 0,2 мг/г почвы) позволяет рассчитывать интенсивность спектра ЭПР в любой точке этого интервала и вблизи от него справа. Поскольку почвы Убсу-Нурской котловины представляют разные типы почв, есть основание полагать применимость этого результата для сходных типов почв других регионов России.

**Цель работы:** анализ влияния загрязнения НДМГ разной концентрации на парамагнитную активность серой лесной почвы с помощью разработанной регрессионной математической модели.

**Объекты и методы исследования.** Используя данные работы [1], и с целью проверки полученной математической модели влияния доз НДМГ на интенсивность спектра ЭПР континентальной почвы, была опробована указанная модель на серой лесной почве Московской области Верхнеокского района, описанной в работе [1]. Использовали пахотный горизонт (0-20 см) серой

лесной почвы, имеющей следующие физико-химические характеристики: содержание гумуса, %:  $2,3 \pm 0,05$ ; рН солевой –  $5,5 \pm 0,07$ ; гидролитическая кислотность, мг-экв./100 г:  $2,4 \pm 0,09$ ; сумма обменных оснований, мг-экв./100 г:  $17,8 \pm 0,52$ ; физическая глина, %:  $37,4 \pm 0,31$ ; физический песок, %:  $62,6 \pm 0,31$ ; частицы менее 0,001 мм, %:  $14,3 \pm 0,28$ .

В качестве загрязняющего вещества использовали компонент ракетного топлива, в частности, главный из них и наиболее токсичный – НДМГ с характеристиками, подробно описанными в работах [2, 3]. По химическим свойствам НДМГ относится к ряду органических аминов (производное гидразина), он обладает сильными восстановительными свойствами. При окислении НДМГ кислородом воздуха образуется до 130 токсичных компонентов, в том числе нитрозоамины, диметилнитроамины, диметиламин, diazometan и др. По санитарным нормам НДМГ относится к 1 классу опасности (чрезвычайно вредные), обладает канцерогенными и мутагенными свойствами. Его ПДК в почве составляет 0,1 мг/кг. Учитывая возможность аварийных разливов НДМГ из хранилищ, цистерн, при падении ракет и для выявления его стрессовых воздействий на устойчивость почв, токсикант в работе вносили в почву в больших дозах – от 0,05 до 10 г на кг почвы (до 10000 мг/кг, или до 100000 ПДК). В частности, были использованы 7 концентраций НДМГ, мг/г почвы, внесенных в серую лесную почву, и для этих образцов измерены спектры ЭПР и рассчитаны величины интенсивности спектра. Дозы НДМГ составляли, мг/г: 0; 0,05; 0,10; 0,20; 0,40; 1,0; 3,0; 10,0 и изученным образцам почвы соответствовали величины интенсивности спектра ЭПР: 31,25; 50,21; 63,43; 38,60; 30,62; 22,54; 16,45; 15,66. Спектры ЭПР снимали на радиоспектрометре типа РЭ-1306. Парамагнитная активность исходных и загрязненных почв оценивалась методом ЭПР по трем параметрам: g-фактору, ширине, форме спектра и по его интенсивности.

**Результаты исследований.** Установлено, что при загрязнении различных типов почв Убсу-Нурской котловины, а также серой лесной почвы, содержащих от 2 до 10% общего углерода, азотсодержащим органическим токсикантом – НДМГ при различных дозировках (по отношению к массе почвы) установлена одинаковая закономерность изменения парамагнитной активности. В частности, при малых концентрациях загрязнителя выявлено повышение интенсивности спектра по сравнению с контролем, что свидетельствует об инициировании процесса образования парамагнитных центров (ПМЦ) и, следовательно, о повышении парамагнитной активности почвы. При больших концентрациях, наоборот, отмечается уменьшение парамагнитной активности почв. Так, например, большие концентрации НДМГ постепенно снижают интенсивность спектра на 30-50%, расширяя линию спектра, однако не изменяя значений g-фактора.

Это указывает на возможность участие азотсодержащего органического токсиканта в структурах сопряжения гумусовых веществ, но без резких деструктивных изменений гумуса. Следовательно, гумус может выполнять роль защитного барьера от стрессовых воздействий НДМГ и других органических компонентов ракетного топлива, обеспечивая устойчивость почвы к экологическим катастрофам и возможность ее реабилитации. При проверке полученной математической модели (1) влияния доз НДМГ на интенсивность спектра ЭПР континентальной серой лесной получены следующие результаты:

1. Полиномиальная регрессия,  $n = 4$ .

$$f(x) = 46,242 - 17,691x - 14,117x^2 + 7,288x^3 - 0,573x^4. \quad (3)$$

Средняя дисперсия

$$S_p^2 = \frac{1}{8-5} \sum_{i=k}^8 (I_k - f(x_k))^2 = \frac{\Delta_p}{3} = \frac{673,814}{3} = 224,605 \quad (4)$$

2. Разработанная функциональная регрессия.

3.

$$h(x) = 30,31e^{-0,067x} + 0,994e^{-0,5x} + \frac{44,448}{1+100(x-0,108)^2} - \frac{15,794}{1+x} \quad (4)$$

Средняя дисперсия

$$S_h^2 = \frac{1}{8-5} \sum_{k=1}^8 (I_k - h(x_k))^2 = \frac{\Delta_h}{3} = \frac{112,894}{3} = 37,631 \quad (5)$$

Отношение дисперсий

$$\frac{S_p^2}{S_h^2} = 5,97 \approx 6 \quad (6)$$

Как видно из отношения (6) и рис. 1. полученные результаты на серой лесной почве – объеме, не относящегося к Убсу-Нурским образцам, подтвердили эффективность модели, разработанной на материале Убсу-Нурских почв. Так, вышеприведенные вычисления показали, что уклонение модельной интенсивности от экспериментальной, измеряемой средней дисперсией, почти в 6 раз меньше уклонения при стандартной полиномиальной регрессии, что имеет практическое значение для использования разработанной модели для других почв России при загрязнении их НДМГ или его аналогами.

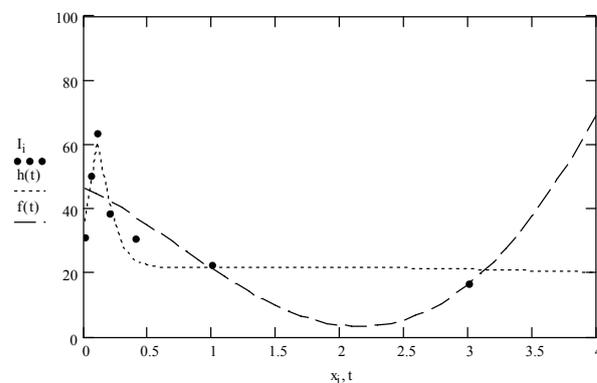


Рис. 1. Зависимость интенсивности спектра ЭПР от концентрации НДМГ для серой лесной почвы при различных способах моделирования: точки – опытные данные, пунктир – полином 4-ой степени

Таблица. Статистическая оценка математической модели для серой лесной почвы

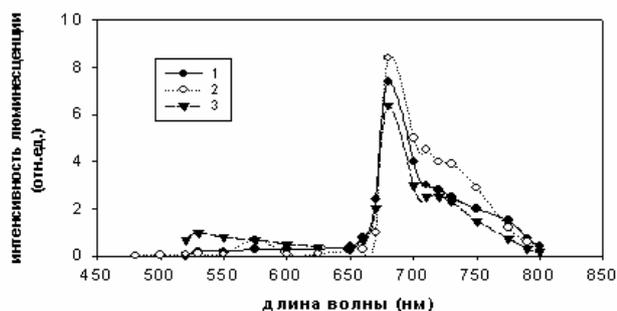
почва	$n$	$A, \%$	$R$	$k_1, k_2$	$F$	$F_{критич.}$
серая лесная	8	11,8	0,9706	3, 4	21,69	6,59

Примечание:  $n$  – число наблюдений,  $A$  – средняя ошибка аппроксимации,  $R$  – индекс корреляции,  $k_1, k_2$  – степени свободы соответственно равны 3 и  $n - 4$ ,  $F$  – критерий Фишера, найденный по формуле  $k_2 R^2 / k_1 (1 - R^2)$ ,  $F_{критич.}$  – критические значения распределения Фишера-Снедекора при уровне значимости  $\alpha=0,05$ .

Выявленную закономерность влияния концентрации НДМГ на парамагнитную активность почв проверили на растениях – проростках гороха, выращенных на серой лесной почве. Оценка состояния проростков гороха, выращенных на серой лесной почве, загрязненной НДМГ проводилась по изменению фотосинтетического потенциала. Потенциал измерялся с помощью люминесцентного микроспектрального анализа. Пределы изменения интенсивности спектра ЭПР для гумуса почв, а также значение фотосинтетического потенциала растения, определяемого отношением интенсивности люминесценции хлорофилла (680 нм) к интенсивности люминесценции окисленных флавопротеинов митохондрий

(530 нм) – характеристический параметр «Х», устанавливали в зависимости от вида и концентрации загрязняющего вещества в почве. Он подтвердил влияние концентрации НДМГ, загрязняющего почву, на рост растений. Так, несмотря на токсические свойства изученного компонента ракетного топлива, малые его дозы в почве интенсифицируют рост растений, что установлено по снижению интенсивности спектра гетеротрофной компоненты при одновременном повышении интенсивности спектра хлорофилла (рис. 2). Повышение концентрации НДМГ от 0,1 мг/г почвы и выше приводит к повышению интенсивности спектра гетеротрофной компоненты растений при одновременном снижении спектра

хлорофилла и, значит, к снижению фотосинтетического потенциала. В частности, при концентрациях НДМГ, мг/г почвы 0; 0,01; 0,05; 0,1; 0,2 и 0,4 характеристический параметр «X» изменялся следующим образом 70; 84; 80; 6,4; 4,0, соответственно. Как видно, только при дозах НДМГ в 100 и 500 ПДК в почве отмечалось усиление роста растений. Дальнейшее повышение концентрации НДМГ приводило к явным нарушениям в росте и структуре листьев растения или даже пожелтению, появлению пятен, хлороза и др.



**Рис. 2.** Спектры люминесценции листьев проростков гороха, выращенных на серой лесной почве, загрязненной НДМГ при концентрации мг/кг почвы: 1 – контроль, 2 – 10, 3 – 100

**Выводы:** в модельном эксперименте с помощью метода ЭПР-спектроскопии установлено влияние токсичного компонента ракетного топлива – несимметричного диметилгидразина (НДМГ) на парамагнитную активность гумуса

серой лесной почвы. Проведен математический анализ указанного влияния, и смоделирована функциональная зависимость интенсивности спектра ЭПР от концентрации компонента ракетного топлива. Полученные данные показали, что построенная регрессионная модель зависимости интенсивности спектра ЭПР от дозы НДМГ в изученном интервале концентраций лучше согласуется с экспериментом, чем стандартная полиномиальная модель, что представляет практический интерес. Полученные результаты могут быть использованы как для трактовки теоретических представлений в области органо-минеральных взаимодействий и трансформации азотсодержащих соединений в почвах, так и для решения практических задач, связанных с экологической оценкой степени воздействия НДМГ на почвенно-растительную систему.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Курочкина, Г.Н. Парамагнитная активность органического вещества почв Убсу-Нурской котловины / Г.Н. Курочкина, В.Г. Гайдалович, Ф.И. Хакимов // Почвоведение. 2006. № 7. С. 812-823.
2. Курочкина, Г.Г. Физико-химическое исследование загрязнения почв компонентами ракетного топлива / Г.Г. Курочкина, А.С. Керженцев, О.А. Соколов // Почвоведение. 1999. №3. С. 359-369.
3. Курочкина, Г.Н. Анализ влияния концентрации несимметричного диметилгидразина на почвы Убсу-Нурской котловины / Г.Н. Курочкина, В.Г. Гайдалович // Агрохимия. 2010. № 5.

## ESTIMATION OF INFLUENCE OF GREY WOOD SOIL POLLUTION BY ASYMMETRICAL DIMETHYLHYDRAZINE

© 2011 G.N. Kurochkina<sup>1</sup>, V.G. Gaydalovich<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Institute of Physical-Chemical and Biological Problems of Soil Science, Pushchino Moscow Region

<sup>2</sup> Serpukhov Military Institute of Rocket Army, Serpukhov

In model experiment by means of the EPR-spectroscopy method influence of toxic component of rocket fuel – asymmetrical dimethylhydrazine (ADMH) on paramagnetic activity of gray wood soil humus is established. Mathematical analysis of the specified influence is carried out, and functional dependence of intensity of EPR spectrum on concentration of rocket fuel component is simulated. The obtained data has shown that constructed regressive model of dependence the intensity of EPR spectrum from ADMH dose in studied interval of concentration will better be coordinated with experiment, than standard polynomial model that represents practical interest.

Key words: ecology, pollution, rocket fuel, asymmetrical dimethylhydrazine, gray wood soil, paramagnetic activity, spectrum of electronic-paramagnetic resonance (EPR)

Galina Kurochkina, Candidate of Chemistry, Senior Research Fellow. E-mail: colloid41@rambler.ru  
William Gaydalovich, Candidate of Mathematical Sciences, Associate Professor. E-mail: viliam1940@rambler.ru