

© КОЛЛЕКТИВ АВТОРОВ, 2020

Алексеев В.Б., Уланова Т.С., Нурисламова Т.В., Попова Н.А., Мальцева О.А.

## Хромато-масс-спектрометрическая идентификация несимметричного диметилгидразина и его производных в объектах окружающей среды и биологических средах населения, проживающего вблизи районов падения отделяющихся частей ракет-носителей

ФБУН «Федеральный научный центр медико-профилактических технологий управления рисками здоровью населения» Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, 614045, Пермь

**Введение.** Вопрос наличия/отсутствия последствий техногенного воздействия ракетно-космической деятельности на протяжении длительного времени присутствует в повестке профессионального и общественно-политического сообществ, особенно в регионах, отдельные территории которых выделены в качестве районов падения отделяющихся частей ракет-носителей, в том числе в Республике Алтай.

**Цель работы** – идентификация химического состава снеговых проб, питьевой воды и крови населения в районах падения отделяющихся частей ракет-носителей Республики Алтай.

**Материал и методы.** Выполнена идентификация химического состава и количественное определение содержания *N*-нитрозоаминов образцов крови ( $n = 50$ ) населения, постоянно проживающего вблизи районов падения отделяющихся частей ракет-носителей на территории Республики Алтай, снеговых проб ( $n = 7$ ), питьевой воды ( $n = 9$ ). Пробы исследованы гибридным методом – на газовом хроматографе Agilent с квадрупольным масс-спектрометрическим детектором. Для расширения результатов масс-спектрометрического анализа использованы библиотеки масс-спектральных данных NIST 08.L, WILEY275.L, PMW\_TOX2.L., библиотеки Американского агентства защиты окружающей среды, наркотических, лекарственных, токсичных загрязняющих веществ. Количественное определение *N*-нитрозоаминов в образцах крови выполнено методом хромато-масс-спектрометрии.

**Результаты.** В процессе библиотечного поиска в 94% исследуемых образцов крови населения зарегистрированы вещества, которые могут быть идентифицированы как несимметричный диметилгидразин и в 6% образцов – продукт его распада *N*-нитрозодиметиламин. Вместе с тем вероятность отнесения данных примесей к искомым веществам составляла 4–26%. В образцах крови жителей, у которых идентифицированы несимметричный диметилгидразин и *N*-НДМА методом количественного хромато-масс-спектрометрического анализа обнаружены *N*-нитрозодиметиламин и *N*-нитрозодиэтиламин в диапазоне концентраций 0,00095–0,346 мг/дм<sup>3</sup>. В 100% исследованных образцов питьевой воды идентифицированы остаточные количества несимметричного диметилгидразина с низкой вероятностью совпадения с библиотечным масс-спектром 12–33%.

**Заключение.** Выполненные хромато-масс-спектрометрические исследования снеговых проб, образцов воды и крови населения, проживающего вблизи района падения отделяющихся частей ракет-носителей в Республике Алтай, позволили установить признаки присутствия остаточных количеств диметилгидразина и *N*-нитрозодиметиламина.

**Ключевые слова:** несимметричный диметилгидразин; *N*-нитрозодиметиламин; биосреда; хромато-масс-спектрометрическая идентификация; библиотека масс-спектров; Республика Алтай.

**Для цитирования:** Алексеев В.Б., Уланова Т.С., Нурисламова Т.В., Попова Н.А., Мальцева О.А. Хромато-масс-спектрометрическая идентификация несимметричного диметилгидразина и его производных в объектах окружающей среды и биологических средах населения, проживающего вблизи районов падения отделяющихся частей ракет-носителей. Гигиена и санитария. 2020; 99 (8): 773–779. <https://doi.org/10.47470/0016-9900-2020-99-8-773-779>

**Для корреспонденции:** Нурисламова Татьяна Валентиновна, доктор биол. наук, зам. зав. отделом химико-аналитических методов исследований ФБУН «Федеральный научный центр медико-профилактических технологий управления рисками здоровью населения», 614045, Пермь. E-mail: nurtat@fcrisk.ru

**Конфликт интересов.** Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

**Финансирование.** Исследование не имело спонсорской поддержки.

**Участие авторов:** научная консультация – Алексеев В.Б.; актуальность, заключение – Уланова Т.С.; материалы и методы, результаты, обсуждение, заключение – Нурисламова Т.В.; аналитическая и экспериментальная часть работы – Попова Н.А., Мальцева О.А.

Поступила 30.04.2020

Принята к печати 29.07.2020

Опубликована 11.09.2020

Vadim B. Alekseev, Tatyana S. Ulanova, Tatyana V. Nurislamova, Nina A. Popova, Olga A. Maltseva

## Chromato-mass spectrometric identification of asymmetric dimethylhydrazine and its derivatives in environmental objects and biological media in the population residing near the fall areas of separated rocket vehicles parts

Federal Scientific Center for Medical and Preventive Health Risk Management Technologies' of the Federal Service for Surveillance on Consumer Rights Protection and Human Wellbeing, Perm, 614045, Russian Federation

**Introduction.** The issue of presence/absence of the consequences of technogenic space and rocket activity over the long period is on the agenda of the professional, social, and political communities, especially in regions where the certain territories have been appointed as the fall areas for the separated rocket vehicles parts, including the Republic of Altai.

**Aim of study.** Identification of the chemical composition of snow samples, drinking water, and blood in the population residing in the fall areas of the separated rocket vehicle parts in the Republic of Altai.

**Material and methods.** Identification of the chemical composition has been performed along with the quantitative determination of the content of *N*-nitrosamines in blood samples ( $n=50$ ) in the population who constantly live near to the fall areas of the separated rocket vehicles, as well snow samples ( $n=7$ ), and drinking water ( $n=9$ ). The samples were examined by a hybrid method using an Agilent gas chromatograph with a quadrupole mass spectrometric detector. In order to decrypt the results of the mass spectrometric analysis, we used the NIST Mass Spectrometry Data Library 08.L, WILEY275.L, PMW\_TOX2.L., libraries of the United States Environmental Protection Agency, narcotic, herbal, toxic and contaminated substances. The quantitative determination of *N*-nitrosamines in the blood samples was performed by the method of chromatography-mass spectrometry.

**Results.** During the library search, 94% of the studied blood samples in the population registered substances that can be identified as unsymmetric dimethylhydrazine and 6% of the samples contain its decomposition product *N*-nitrosodimethylamine. However, the probability of categorizing these impurities to the desired substances was of 4–26%. In the blood samples of residents in whom there were identified asymmetric dimethylhydrazine and *N*-NDMA by quantitative chromatography-mass spectrometric analysis, the tag (Alt+2) *N*-nitrosodimethylamine and *N*-nitrosodiethylamine was found in the concentration range of 0.00095–0.346 mg/dm<sup>3</sup>. In 100% of the studied drinking water samples, residual amounts of asymmetric dimethylhydrazine were identified with a low probability of matching the library mass spectrum of 12–33%.

**Conclusion.** The conducted chromatography-mass spectrometry studies of snow samples, samples of the water, and blood of the population living near to the fall area of the separated rocket vehicle parts in the Republic of Altai allowed establishing the signs of residual quantities of dimethylhydrazine and *N*-nitrosodimethylamine.

**Key words:** *Unsymmetric dimethylhydrazine; N-nitrosodimethylamine; biological media; chromat-mass spectrometric identification; Mass Spectrum Library; the Republic of Altai.*

**For citation:** Alekseev V.B., Ulanova T.S., Nurislamova T.V., Popova N.A., Maltseva O.A. Chromato-mass spectrometric identification of asymmetric dimethylhydrazine and its derivatives in environmental objects and biological media in the population residing near the fall areas of separated rocket vehicles parts. *Gigiena i Sanitaria (Hygiene and Sanitation, Russian journal)*. 2020; 99 (8): 773–779. <https://doi.org/10.47470/0016-9900-2020-99-8-773-779> (In Russ.)

**For correspondence:** Tatyana V. Nurislamova, MD, Ph.D., DSci., DSci., Deputy Head of the Department of Chemical and Analytical Research of the Federal Scientific Center for Medical and Preventive Technologies for Risk Management of a Healthy Population Russia, Perm, 614045, Russian Federation. E-mail: nurlat@fcrisk.ru

#### Information about the authors:

Alekseev V.B. <https://orcid.org/0000-0001-5850-7232>; Ulanova T.S. <https://orcid.org/0000-0002-9238-5598>  
Nurislamova T.V. <https://orcid.org/0000-0002-2344-3037>; Popova N.A. <https://orcid.org/0000-0002-9730-9092>  
Mal'tseva O.A. <https://orcid.org/0000-0001-7664-3270>

**Conflict of interest.** The authors declare no conflict of interest.

**Acknowledgment.** The study had no sponsorship.

**Contribution:** Alekseev V.B. – scientific advice; Ulanova T.S. – relevance, conclusion; Nurislamova T.V.– materials and methods, results, discussion, conclusion; Popova N.A. – analytical and experimental part of the work; Maltseva O.A. – analytical and experimental part of the work.

Received: April 4, 2020

Accepted: July 29, 2020

Published: September 11, 2020

## Введение

Вопрос наличия/отсутствия последствий техногенного воздействия ракетно-космической деятельности (РКД) на протяжении длительного времени присутствует в повестке и профессионального и общественно-политического сообществ, особенно в регионах, отдельные территории которых выделены в качестве районов падения отделяющихся частей ракет-носителей, в том числе в Республике Алтай [1–7].

Одним из основных токсичных соединений, используемых в жидкостных двигателях, является гептил – ракетное топливо на основе несимметричного диметилгидразина (НДМГ) [8, 9]. НДМГ – высокотоксичное вещество, Всемирной организацией здравоохранения отнесён к 1-му классу опасности и внесён в список особо опасных химических соединений. НДМГ накапливается в организме, легко окисляется, образуя при этом более опасные соединения. Одним из основных производных НДМГ является *N*-нитрозодиметиламин (*N*-НДМА) – жидкость жёлтого цвета, частично растворимая в воде и во многих других органических растворителях. *N*-НДМА в 10 раз токсичнее самого гептила, опасен для человека, при любом поступлении в организм нарушает деятельность многих органов и систем [10–14].

Для адекватной оценки воздействия РКД целесообразен мониторинг таких соединений, как гептил и его производные, в объектах среды обитания.

Для полной характеристики и достоверной оценки качества среды обитания в современных химико-аналитических исследованиях успешно используется метод хромато-масс-спектрометрии (ХМС) как для количественного определения, так и для идентификации, целью которой является

получение полной информации о составе анализируемого объекта: химический состав, молекулярная структура обнаруженных соединений, установление полного масс-спектра, являющегося «отпечатками пальцев» молекулярной структуры соединения [15–20].

Цель работы – идентификация химического состава объектов окружающей среды (снеговые пробы, питьевая вода) и биологических сред (кровь) населения в районах падения отделяющихся частей ракет-носителей на территории Республики Алтай для обнаружения признаков присутствия производных несимметричного диметилгидразина.

## Материал и методы

Проведены идентификация химического состава и количественное определение содержания *N*-нитрозоаминов образцов крови ( $n = 50$ ) населения, постоянно проживающего вблизи районов падения отделяющихся частей ракет-носителей, снеговых проб ( $n = 7$ ), питьевой воды ( $n = 9$ ).

Образцы снеговых проб, питьевой воды, биологических сред (кровь) отобраны специалистами ФБУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии в Республике Алтай». Биомедицинские исследования выполнены в соответствии с обязательным соблюдением этических принципов, изложенных в Хельсинкской декларации 1975 г. с дополнениями 1983 г. От каждого представителя, включённого в выборку, получено письменное информированное согласие на добровольное участие в исследовании.

Пробы исследованы гибридным методом – газовой хроматографии и масс-спектрометрии (ГХ/МС) на газовом хроматографе Agilent 7890A (USA) с квадрупольным масс-спектрометрическим детектором (MCD) 5975C.

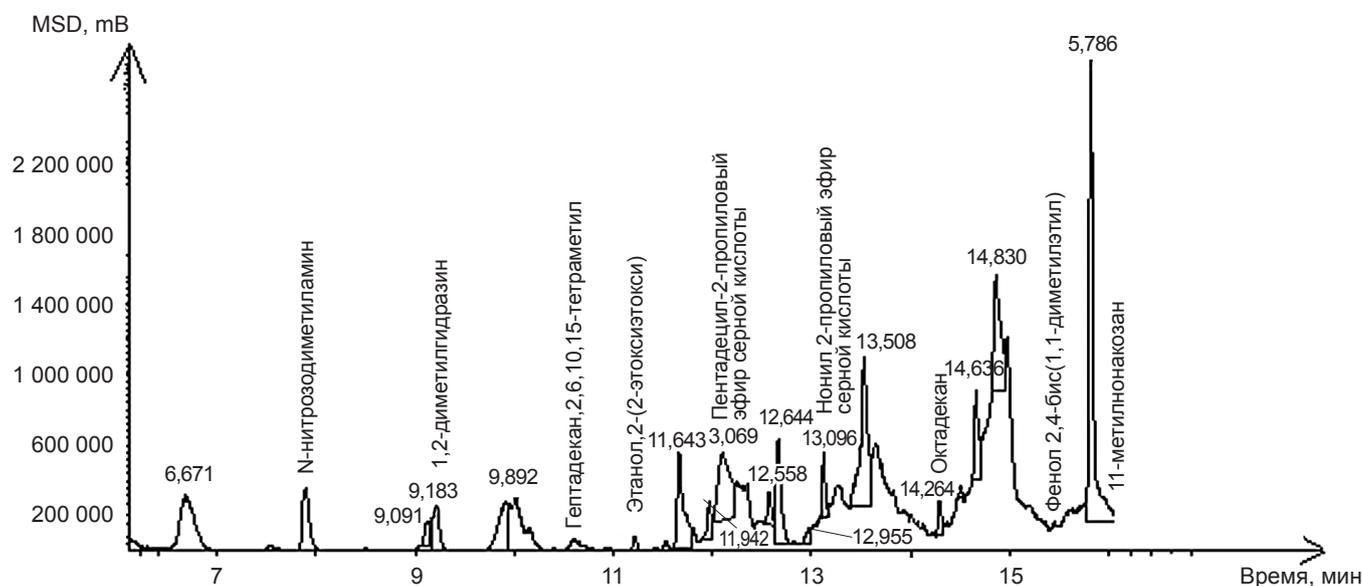


Рис. 1. Хроматограмма химических соединений, обнаруженных в образце крови жителя, постоянно проживающего на территории падения отделяющихся частей ракет-носителей (по полному ионному току, время регистрации от 5 до 20 мин).

Для разделения химических соединений, обнаруженных в образцах крови, питьевой воды, снеговых проб, использовали капиллярную колонку серии HP-FFAP 50 m • 0,320 mm • 0,50 длиной 50 м, внутренним диаметром 0,32 мм и толщиной плёнки неподвижной фазы 0,50  $\mu\text{m}$ , температурного режима программирования колонки: начальная температура 50 °C, повышение температуры до 120 °C со скоростью 8 °C/мин; от 120 до 185 °C со скоростью 12 °C/мин и от 185 до 240 °C со скоростью 25 °C/мин с выдержкой при конечной температуре 5 мин, режим сканирования N-нитрозодиметиламина по масс-селективному иону 74, ток эмиссии 70 эВ.

Масс-спектрометрическое детектирование выполнено в режиме полного сканирования (SCAN), в этих условиях регистрировали масс-спектры, по которым проводили идентификацию компонентов исследуемых образцов крови по совпадению библиотечного и полученного при анализе масс-спектра. Проводили непрерывное сканирование масс-спектров от 50 до 500 а.е.м. со скоростью 3,14 scan/sec.

Для расшифровки результатов масс-спектрометрического анализа использованы библиотеки масс-спектральных данных NIST 08.L (около 300 000 масс-спектров), WILEY275.L (около 450 000 масс-спектров) и PMW\_TOX2.L для ручной идентификации [21, 22].

Для автоматической идентификации использованы AMDIS библиотеки (программа Automated Mass Spectral Deconvolution and Identification System (AMDIS) автоматизированный поиск):

- идентификационная база загрязнителей природной среды (US EPA) Американского агентства защиты окружающей среды (EPA);
- библиотеки масс-спектров наркотических, лекарственных, токсичных загрязняющих веществ и пестицидов (Mass Spectral Library of Drugs, NISTTOX, NISTPLUS) (около 300 000 масс-спектров).

Расшифровка химического состава образцов крови выполнена на основании данных, полученных в результате хроматографирования. Идентификация химических соединений выполнена по масс-спектрам с помощью соответствующих баз данных и компьютерного библиотечного поиска, которая позволила установить:

- химический состав образцов крови, питьевой воды, снеговых проб;

- основные и подтверждающие ионы химических соединений;
- время удерживания химических соединений;
- химическую структуру обнаруженных химических соединений.

Для подготовки образцов крови, снеговых проб и проб питьевой воды к идентификации использовали современный метод твердофазной экстракции. Для исследований применяли автоматизированную многоканальную систему твердофазной экстракции (ТФЭ) «Separths» (Италия), преимущества которой заключаются в том, что все этапы пробоподготовки выполняются селективно, мешающие компоненты и целевые соединения отделяются от матрицы, и в результате достигается высокая эффективность извлечения N-нитрозоаминов из исследуемых образцов и хорошая внутрилабораторная прецизионность (воспроизводимость) результатов [23, 24].

Количественное определение N-нитрозоаминов в образцах крови выполнено методом капиллярной газовой хроматографии с масс-селективным детектированием (ГХ/МС) в соответствии с МУК 4.1. 3479-17 [25]. Диапазон измеряемых концентраций от 0,002 до 0,1 мг/дм<sup>3</sup> (нижний предел определения 0,00095 мг/дм<sup>3</sup>) при погрешности методики  $\leq 27\%$ .

Исследование содержания N-нитрозодиметиламина в воде водных объектов выполнено в соответствии с МУК 4.1.1871-04 [26–30].

## Результаты

Результаты идентификации химических соединений, обнаруженных в образце крови жителя, постоянно проживающего вблизи района падения отделяющихся частей ракет-носителей, представлены на хроматограмме по полному ионному току (рис. 1).

Оценка химического состава образца крови выполнена с использованием библиотек NIST 08L, PMW\_TOX2.L и WILEY275.L. Результаты идентификации по показателю качества совпадения с библиотечными данными представлены в табл. 1.

Результаты дополнительного поиска химических соединений с помощью идентификационной базы загрязнителей природной среды (US EPA) Американского агентства защиты окружающей среды представлены в табл. 2.

Таблица 1

Химический состав образца крови жителя (библиотеки NIST 08L, PMW\_TOX2.L и WILEY275.L), постоянно проживающего на территории падения отделяющихся частей ракет-носителей Республики Алтай

Соединение	Вероятность совпадения, %
Нонил 2-пропиловый эфир серной кислоты	53
Пентадецил-2-пропиловый эфир серной кислоты	72
Этанол, 2-(2-этоксипропан-2-ил)	56
Гептадекан, 2,6,10,15-тетраметил	72
Октадекан	83
11-метилнонакан	50
Фенол 2,4-бис(1,1-диметилэтил)	76

Для подтверждения присутствия N-нитрозодиметиламина в исследуемом образце крови выполнена идентификация по масс-спектрам путём сравнения масс-спектра анализируемого вещества, обнаруженного в образце крови с масс-спектром эталонного соединения из банка данных.

Результаты идентификации химических соединений, обнаруженных в исследуемом образце крови:

1. N-нитрозодиметиламин: время удерживания – 6,69 мин. Вероятность совпадения с библиотечными данными – 20%. Основной ион –  $m/z$  74.

Наличие на масс-хроматограмме (рис. 2) пика с точно заданной массой ( $m/z = 74$ ) и временем удерживания (6,695 мин) для N-нитрозодиметиламина является доказательством его присутствия в исследуемом образце.

2. 1,2-диметилгидразин: время удерживания – 9,1 мин. Вероятность совпадения с библиотечными данными – 16,4%. Основной ион –  $m/z$  60.

Таблица 2

Химический состав образца крови жителя (идентификационная база US EPA), постоянно проживающего на территории падения отделяющихся частей ракет-носителей Республики Алтай

Ингредиент	Вероятность совпадения с библиотечными масс-спектрами, %
N-нитрозодиметиламин	20
1,2-диметилгидразин	16,4

Таблица 3

Химический состав образца снега

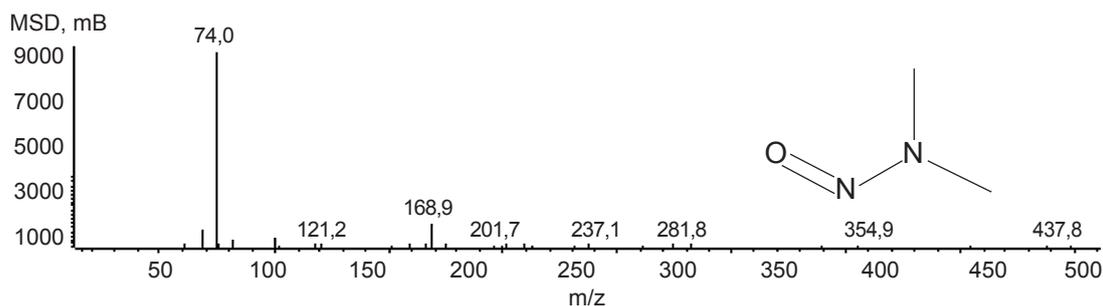
Ингредиент	Вероятность совпадения, %
Уксусная кислота	31,2
Этиловый эфир тиоциановой кислоты	22
1,1-несимметричный диметилгидразин	9

В образцах крови жителей Республики Алтай, у которых идентифицированы несимметричный диметилгидразин и N-НДМА ( $n = 50$ ), методом количественного хромато-масс-спектрометрического анализа в режиме селективного ионного мониторинга (SIM) обнаружены N-нитрозоамины: N-НДМА и N-НДЭА в диапазоне концентраций 0,00095–0,346 мг/дм<sup>3</sup>.

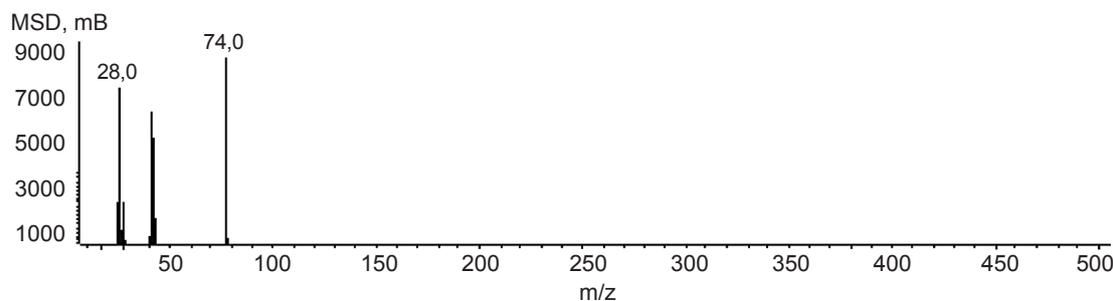
Результаты библиотечного поиска масс-спектров химических соединений, обнаруженных в снеговых пробах, отобранных в районах падения отделяющихся частей ракет-носителей на территории Республики Алтай, представлены в табл. 3.

В процессе библиотечного поиска в анализируемом образце снега обнаружено 3 масс-спектра химических соединений, в том числе 1,1-НДМГ с вероятностью совпадения с библиотечным масс-спектром 9%.

Для подтверждения присутствия 1,1-НДМГ в образце снега выполнена идентификация по масс-спектрам путём



а



б

Рис. 2. Масс-спектр N-нитрозодиметиламина, обнаруженного в исследуемом образце крови жителя Республики Алтай (SCAN) (а), и масс-спектр N-нитрозодиметиламина из библиотеки NIST (б).

Таблица 4

## Химический состав пробы воды

Соединение	Вероятность совпадения, %
<i>NIST08.L</i>	
Гексадекан	53
Додекан, 4-метил-	53
Бензилхлорид	72
Бензол, 1-хлор-4-метил-	94
Этиловый эфир тиоциановой кислоты	53
Этанол, 2-(2-этоксиэтокси)-ацетат	68
2-метилдекан	58
Гидроксиламин, О-децил-	53
Ундекан, 3,8-диметил-	93
Цис-1,2-циклододекандиол	87
Тридеканаль	83
Тетрадецил-оксиран	50
4,7-диметил ундекан	50
Тридекан	50
Фенол, 2,4-бис (1,1-диметилэтил)	97
N, N-диметил-1-гептанамин	56
3-(N, N-диметиллауриламмио) пропансульфонат	64
Децил-оксиран	64
1,13-тетрадекадиен	64
2-додэценол	53

сравнения полного масс-спектра анализируемого вещества, обнаруженного в образце снега, с масс-спектром эталонного соединения из банка данных.

Результаты библиотечного поиска масс-спектров химических соединений, идентифицированных в пробах воды хозяйственно-питьевого водоснабжения населения, проживающего в районах падения отделяющихся частей ракет-носителей Республики Алтай, представлены в табл. 4.

Сканирование химических соединений исследуемой пробы воды по всему диапазону масс позволило идентифицировать 20 масс-спектров органических соединений со значением коэффициента совпадения с библиотечными данными 50–97%.

В процессе дополнительного поиска в анализируемом образце воды из крана идентифицировано 6 масс-спектров химических соединений (см. табл. 4), в том числе 1,2-НДМГ с вероятностью совпадения с библиотечным масс-спектром EPA 32%.

В процессе библиотечного поиска с помощью идентификационной базы загрязнителей природной среды (US EPA) Американского агентства защиты окружающей среды в анализируемом образце воды озера Ашпагай и озера Телецкое идентифицированы масс-спектры химических соединений, в том числе 1,2-НДМГ с вероятностью совпадения с библиотечным масс-спектром EPA 39 и 15% соответственно.

## Обсуждение

Сканирование химических соединений исследуемого образца крови по всему диапазону масс позволило идентифицировать 7 масс-спектров органических соединений, в том числе продукт распада НДМГ N-нитрозодиметиламин и 1,1-диметилгидразин с вероятностью совпадения с библиотечным масс-спектром 4 и 16,3% соответственно.

Наличие на масс-хроматограмме (рис. 3) пика с точно заданной массой ( $m/z = 60$ ) и временем удерживания (9,1 мин) для 1,1-диметилгидразина является доказательством его присутствия в исследуемом образце крови.

В результате выполненных исследований образцов снега ( $n = 7$ ), отобранных в районах падения отделяющихся частей

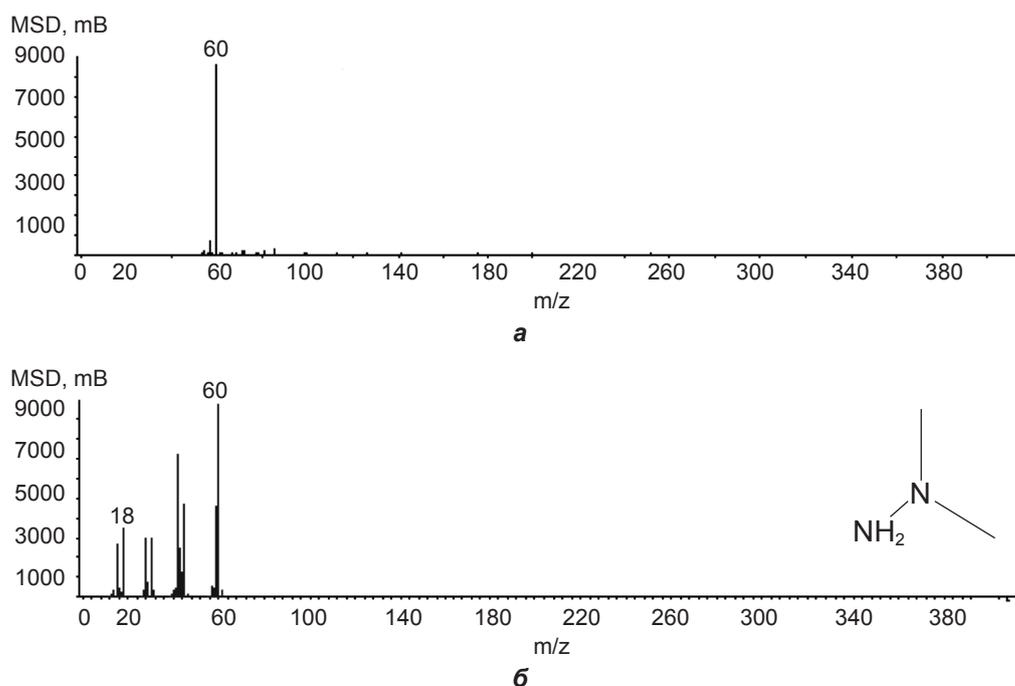


Рис. 3. Масс-спектр 1,2-диметилгидразина, обнаруженного в исследуемом образце крови жителя Республики Алтай (а), и масс-спектр 1,2-диметил гидразина из библиотеки NIST (б).

ракет-носителей на территории Республики Алтай, установлено наличие 1,1-диметилгидразина в 100% проанализированных проб с вероятностью совпадения с библиотечным масс-спектром 6–9%. Продукта распада несимметричного диметилгидразина N-нитрозодиметиламина в снеговых пробах не обнаружено.

В образцах воды из крана ( $n = 4$ ), отобранных в поселениях вблизи района падения отделяющихся частей ракет-носителей на территории Республики Алтай, установлено наличие 1,1-диметилгидразина в 100% проанализированных проб с вероятностью совпадения с библиотечным масс-спектром от 13 до 26%.

В пробах воды, отобранных из озёр Ашпагай и Телецкое, также обнаружен 1,1-диметилгидразин в 100% проанализированных проб.

В разовых пробах воды, отобранных из водопроводной сети в поселениях территории Республики Алтай и о. Телецкое, методом количественного хромато-масс-спектрометрического анализа в режиме селективного ионного мониторинга (SIM) обнаружен N-нитрозодиметиламин в диапазоне концентраций от 0,00039 до 0,001 мг/дм<sup>3</sup>, не превышающих гигиенического норматива (ПДК<sub>N-ндма</sub> = 0,01 мг/дм<sup>3</sup>).

## Заключение

Выполненные хромато-масс-спектрометрические исследования снеговых проб, образцов воды и биосред (кровь) населения, проживающего вблизи района падения отделяющихся частей ракет-носителей в Республике Алтай, позволили установить признаки присутствия остаточных количеств гептила (диметилгидразин) и его производных (N-нитрозодиметиламин).

В разовых пробах воды, отобранных из водопроводной сети в поселениях территории Республики Алтай и о. Телецкое, методом количественного хромато-масс-спектрометрического анализа в режиме селективного ионного мониторинга (SIM) N-нитрозодиметиламин обнаружен в диапазоне концентраций, не превышающих гигиенического норматива.

Для правильной и достоверной оценки ситуации по загрязнению территории Республики Алтай остатками ракетного топлива следует рекомендовать продолжение исследований по мониторингу объектов окружающей среды и биосред населения с использованием хромато-масс-спектрометрической идентификации и количественного определения диметилгидразина и его производных.

## Литература

(п.п. 6, 7, 19, 21, 22, 28 см. References)

- Братков А.А., Серегин Е.П., Горенков А.Ф. *Химмотология ракетных и реактивных топлив*. М.: Химия; 1987.
- Кричевский С.В. Экологическая безопасность и экологическая политика аэрокосмической деятельности (актуальные вопросы новейшей истории). В кн.: *Тезисы докладов ИИЕТ РАН: годичная научная конференция*. М.: Диполь-Т, 2003: 433-5.
- Кричевский С.В. Экологическая политика и экологическая безопасность ракетно-космической деятельности (методологические и практические аспекты). *Конверсия в машиностроении*. 2006; (2): 32-6.
- Касимов Н.С., Ворожейкин А.П., Королева Т.В., Кречетов П.П., Проскуряков Ю.В. Ракетно-космическая деятельность как источник воздействия на окружающую среду. *География, общество, окружающая среда*. 2004; 4: 467-74.
- Адушкин В.В., Козлов С.И., Петрова А.В., ред. *Экологические проблемы и риски воздействия ракетно-космической техники на окружающую природную среду: Справочное пособие*. М.: Анкил; 2000.
- Бастраков С.И., Николаев А.П. Оценка риска качества питьевой воды для здоровья населения. *Санитарный врач*. 2013; (3): 9-10.
- Кречетов П.П., Королева Т.В., Кондратьев А.Д. *Несимметричный диметилгидразин как фактор воздействия на окружающую природную среду при осуществлении ракетно-космической деятельности*. М.: Пеликан; 2008.
- Клюев Н.А., Бродский Е.С. Современные методы масс-спектрометрического анализа органических соединений. *Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева)*. 2002; 46(4): 57-63.
- Мешков Н.А. Методические основы оценки влияния последствий ракетно-космической деятельности на здоровье населения, проживающего вблизи районов падения отделяющихся частей ракет-носителей. *Экология*. 2009; 10(4): 57-80.
- Онищенко Г.Г. Влияние состояния окружающей среды на здоровье населения. Нерешённые проблемы и задачи. *Гигиена и санитария*. 2003; 82(1): 3-10.
- Рахманин Ю.А., Малышева А.Г. Концепция развития государственной системы химико-аналитического мониторинга окружающей среды. *Гигиена и санитария*. 2013; 92(6): 4-9.
- Белов А.А. К вопросу о токсичности и опасности гидразина и его производных. *Современные проблемы токсикологии*. 2000; (1): 25-33.
- Малышева А.Г., Рахманин Ю.А. *Физико-химические исследования и методы контроля веществ в гигиене окружающей среды*. СПб.: Проффессионал; 2012.
- Онищенко Г.Г. О мерах по снижению негативного влияния техногенного загрязнения окружающей среды. В кн.: *Материалы 3-го совещания Общественного Экологического Форума*. Волгоград – Пермь; 2001.
- Уланова Т.С. *Научно-методические основы химико-аналитического обеспечения гигиенических и медико-биологических исследований в экологии человека*: Автореф. дисс. ... д-ра биол. наук. М.; 2006.
- Онищенко Г.Г., Рахманин Ю.А., Зайцева Н.В., Землянова М.А., Акатова А.А. *Научно-методические аспекты обеспечения гигиенической безопасности населения в условиях воздействия химических факторов*. М.: Медицинская книга; 2004: 109-19.
- Буряк А.К., Татаурова О.Г., Ульянов А.В. Исследование продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина на модельных сорбентах методом газохроматографии/масс-спектрометрии. *Масс-спектрометрия*. 2004; 1(2): 147-52.
- Будников Г.К. Определение следовых количеств веществ как проблема современной аналитической химии. *Соросовский образовательный журнал*. 2000; 6(3): 45-51.
- Крылов А.И. *Разработка и совершенствование методов идентификации и определения органических аналитов в пробах неизвестного состава*: Автореф. дисс. ... д-ра хим. наук. СПб.; 2012.
- МУК 4.1. 3479-17. Измерение массовых концентраций N-нитрозоаминов (N-нитрозодиметиламин, N-нитрозодитиламин) в крови методом капиллярной газовой хроматографии. М.; 2017.
- МУК 4.1.1871-04. Газохроматографическое определение N-нитрозодиметиламина (НДМА) в питьевой воде и воде водоёмов. М.; 2004.
- ГН. 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водоёмных объектов хозяйственно-питьевого культурно-бытового водопользования. М.; 2003.
- Сотников Е.Е., Московкин А.С. Газохроматографическое определение несимметричного диметилгидразина в воде. *Журнал аналитической химии*. 2006; 61(2): 139-42.
- Алимжанова М.Б., Досжан Г.Н., Кенесов Б.Н., Батырбекова С.Е., Наурызбаев М.К. Изучение процессов трансформации 1,1-диметилгидразина в воде в присутствии катионов железа (III), меди (II) и марганца (II). *Вестник КазНУ им. аль-Фараби. Серия химическая*. 2009; 54(2): 139-43.

## References

- Bratkov A.A., Seregin E.P., Gorenkov A.F. *Chemmotology of Rocket and Jet Fuels [Khimmotologiya raketnykh i reaktivnykh topliv]*. Moscow: Khimiya; 1987. (in Russian)
- Krichevskiy S.V. Ecological safety and ecological policy of aerospace activity (relevant questions of the recent history). In: *Abstracts of Papers. Institute of history of Natural Science and Technology of the Russian Academy of Sciences: Annual Scientific Conference [Tezisy dokladov IИET RAN: godichnaya nauchnaya konferentsiya]*. Moscow: Dipol'-T, 2003: 433-5. (in Russian)
- Krichevskiy S.V. Ecological policy and ecological safety of rocket-space activity (methodological and practical aspects). *Konversiya v mashinostroyeniye*. 2006; (2): 32-6. (in Russian)
- Kasimov N.S., Vorozheykin A.P., Koroleva T.V., Krechetov P.P., Proskuryakov Yu.V. Rocket-Space Activities as the Source of Environmental Impact. *Geografiya, obshchestvo, okruzhayushchaya sreda*. 2004; 4: 467-74. (in Russian)

5. Adushkin V.V., Kozlov S.I., Petrova A.V., eds. *Ecological Problems and Risk of the Impact of Rocket-Space Technics on the Environment: Handbook [Ekologicheskie problemy i riski vozdeystviya raketno-kosmicheskoy tekhniki na okruzhayushchuyu prirodnyuyu sredu. Spravochnoe posobie]*. Moscow: Ankil; 2000. (in Russian)
6. Schmidt E.W. *Hydrazine and its Derivatives*. New York: John Wiley & Sons; 2001.
7. Kenesov B., Alimzhanova M., Sailaukhanuly Ye., Baimatova N., Abilev M., Bатыrbekова S., et al. Transformation products of 1,1-dimethylhydrazine and their distribution in soils of fall places of rocket carriers in Central Kazakhstan. *Sci. Total. Environ.* 2012; 427-428: 78-85. <https://10.1016/j.scitotenv.2012.04.017>
8. Bastrakov S.I., Nikolaev A.P. Risk assessment of the quality of drinking water for the health of the population. *Sanitarnyy vrach.* 2013; (3): 9-10. (in Russian)
9. Krechetov P.P., Koroleva T.V., Kondrat'ev A.D. *Asymmetric Dimethylhydrazine as a Factor of Impact on the Environment in the Implementation of Rocket and Space Activities [Nesimmetrichnyy dimetilgidrazin kak faktor vozdeystviya na okruzhayushchuyu prirodnyuyu sredu pri osushchestvlenii raketno-kosmicheskoy deyatel'nosti]*. Moscow: Pelikan; 2008. (in Russian)
10. Klyuev N.A., Brodskiy E.S. Modern methods of mass spectrometric analysis of organic compounds. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal (Zhurnal Rossiyskogo khimicheskogo obshchestva im. D.I. Mendeleeva)*. 2002; 46(4): 57-63. (in Russian)
11. Meshkov N.A. Principles of evaluation of the space rocket activity influence on health of the population living close to the regions of the fall of carrier rocket parts. *Ekologiya.* 2009; 10(4): 57-80. (in Russian)
12. Onishchenko G.G. Influence of the environment state on the health of the population. unsolved problems and tasks. *Gigiena i sanitariya.* 2003; 82(1): 3-10. (in Russian)
13. Rakhmanin Yu.A., Malysheva A.G. The concept of the development of the state of chemical-analytical environmental monitoring. *Gigiena i sanitariya.* 2013; 92(6): 4-9. (in Russian)
14. Belov A.A. On the question of the toxicity and hazards of hydrazine and its derivatives. *Sovremennye problemy toksikologii.* 2000; (1): 25-33. (in Russian)
15. Malysheva A.G., Rakhmanin Yu.A. *Physical and Chemical Research and Methods of Substance Control in Environmental Hygiene [Fiziko-khimicheskie issledovaniya i metody kontrolya veshchestv v gigiene okruzhayushchey sredy]*. St. Petersburg: Professional; 2012. (in Russian)
16. Onishchenko G.G. On measures to reduce the negative impact of man-made environmental pollution. In: *Materials of the 3<sup>rd</sup> Meeting of the National Environmental Forum [Materialy 3-go soveshchaniya Obshchenatsional'nogo Ekologicheskogo Forumaj]*. Volgograd – Perm'; 2001. (in Russian)
17. Ulanova T.S. *Scientific and methodological bases of chemical and analytical support of hygienic and medico-biological research in human ecology: Diss.* Moscow; 2006. (in Russian)
18. Onishchenko G.G., Rakhmanin Yu.A., Zaytseva N.V., Zemlyanova M.A., Akatova A.A. *Scientific and Methodological Aspects of Ensuring Hygienic Safety of the Population under the Influence of Chemical Factors [Nauchno-metodicheskie aspekty obespecheniya gigienicheskoy bezopasnosti naseleniya v usloviyakh vozdeystviya khimicheskikh faktorov]*. Moscow: Meditsinskaya kniga; 2004: 109-19. (in Russian)
19. Fortin D.T., Chen R. Developing a trace level GC-MS method for detecting methylhydrazine in an experimental drug substance. *J. Chromatogr. Sci.* 2010; 48(4): 299-302. <https://10.1093/chromsci/48.4.299>
20. Buryak A.K., Tataurova O.G., Ul'yanov A.V. Investigation of the transformation products of unsymmetrical dimethylhydrazine in model sorbents by gas chromatography/mass spectrometry. *Mass-spektrometriya.* 2004; 1(2): 147-52. (in Russian)
21. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks for Humans. Volume 52. Lyon: 1991.
22. WHO. Biomarkers and Human Biomonitoring. Children's Health and the Environment WHO Training Package for the Health Sector; 2011.
23. Budnikov G.K. Trace analysis as the problem of modern analytic chemistry. *Sorosovskiy obrazovatel'nyy zhurnal.* 2000; 6(3): 45-51. (in Russian)
24. Krylov A.I. *Development and improvement of methods for identification and determination of organic analytes in samples of unknown composition: Diss.* St. Petersburg; 2012. (in Russian)
25. Methodical Instruction 4.1. 3479-17. Measurement of mass concentrations of n-nitrosoamines (n-nitrosodimethylamine, n-nitrosodiethylamine) in blood by capillary gas chromatography method. Moscow; 2017. (in Russian)
26. Methodical Instruction 4.1.1871-04. Gas chromatographic determination of n-nitrosodimethylamine (NDMA) in drinking water and water bodies. Moscow; 2004. (in Russian)
27. Hygienic Standards 2.1.5.1315-03. Maximum permissible concentrations (MPC) of chemical substances in the water of water bodies of economic and drinking cultural and household water use. Moscow; 2003. (in Russian)
28. Fan J., Kong J., Feng S., Wang J., Peng P. Kinetic fluorimetric determination of trace hydrazine in environmental waters. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 2006; 86(13): 995-1005.
29. Sotnikov E.E., Moskovkin A.S. Gas chromatographic determination of asymmetric dimethylhydrazine in water. *Zhurnal analiticheskoy khimii.* 2006; 61(2): 139-42. (in Russian)
30. Alimzhanova M.B., Doszhan G.N., Kenesov B.N., Bатыrbекова S.E., Nauryzbaev M.K. Study of 1,1-dimethylhydrazine transformation processes in water in the presence of iron (iii), copper (ii) and manganese (ii) cations. *Vestnik KazNU im. al'-Farabi. Seriya khimicheskaya.* 2009; 54(2): 139-43. (in Russian)