



Федеральное медико-биологическое агентство
(ФМБА России)

Федеральное государственное унитарное пред-
приятие

"Научно-исследовательский институт
гигиены, профпатологии и экологии человека"
Федерального медико-биологического агентства
(ФГУП «НИИ ГПЭЧ» ФМБА России)

188 663, Ленинградская область, Всеволожский район,
г.п. Кузьмолловский, ст. Капитолово, корп. №93
т/факс (812) 449-61-77; (812) 449-62-80; (812) 606-62-81; (812) 606-62-83
E-mail: gpech@fmbamail.ru; niigpech@rihophe.ru

ИНН 4703008032, КПП 470301001 ФГУП «НИИ ГПЭЧ» ФМБА России филиал ОПЕРУ ОАО Банк ВТБ в Санкт-Петербурге г. Санкт-Петербург, р/с 40502810236000000178 к/с 30101810200000000704
БИК 044030704 ОКПО: 11170739, ОКВЭД: 73.10, ОКФС 12, ОКОПФ 65241, ОКОГУ 1320760, ОКАТО 41212558000

« 12 » 04 2021 г

№ 2.10 - 21/946

«УТВЕРЖДАЮ»

и.о. директора ФГУП «НИИ ГПЭЧ»
доктор медицинских наук, профессор



А.С.Радилов

Отзыв ведущей организации

о диссертации Ульяновского Николая Валерьевича "Методология нецелевого скрининга и определения 1,1-диметилгидразина и азотсодержащих продуктов его трансформации в объектах окружающей среды", представленной на соискание ученой степени

доктора химических наук по специальностям

03.02.08 – Экология (химические науки)

02.00.02 – Аналитическая химия (химические науки)

На территории Архангельской области расположен наиболее активно функционирующий космодром Плесецк, с которого было осуществлено более 2000 запусков ракет с использованием 1,1 – диметилгидразина (НДМГ). В Архангельской области имеется 11 районов падения отработанных частей ракет общей площадью 2200 тысяч гектаров. Близость

грунтовых вод в районах падения отработанных частей ракет обуславливает опасность широкого распространения продуктов гидролиза НДМГ, состав, токсичность и персистентность которых исчерпывающим образом не изучены. Данная проблема может быть отнесена к ключевым факторам химической опасности в Архангельской области. Закономерно, что именно в Арктическом университете создана одна из ведущих научных школ в области химии и экологии ракетных топлив. При этом отметим, что экологические риски, связанные с воздействием ракетных топлив на экосистемы и человека, являются проблемой общефедерального масштаба.

Существующие методики экоаналитического контроля в значительной мере устарели и охватывают ограниченный перечень продуктов конверсии НДМГ. Отсутствуют четкие рекомендации для установления влияния НДМГ на экосистемы в рамках ретроспективного анализа, о чем свидетельствуют противоречивые версии о причинах экологической катастрофы на Камчатке в 2020 г. Для учета неизученных ранее факторов химической опасности, связанных с ракетно-космической деятельностью, назрела потребность в разработке новой методологии экоаналитического контроля, включающей современные подходы к обнаружению, идентификации и количественному определению НДМГ и продуктов его конверсии в объектах окружающей среды. Таким образом, тема диссертационной работы Н.В.Ульяновского **является чрезвычайно актуальной** и в полной мере **соответствует научным специальностям 03.02.08 – Экология (химические науки) и 02.00.02 – Аналитическая химия (химические науки)**.

Структура и объем диссертации.

Работа изложена на 326 стр., содержит 87 таблиц, 121 рисунок, 3 приложения, 261 литературный источник. На все работы, опубликованные автором по теме диссертации, имеются ссылки.

Во введении обоснована актуальность работы, логично подводящая к цели и задачам, которые в итоге были успешно решены и привели к достижению поставленной цели. Также во введении четко сформулированы научная новизна, практическая значимость работы и положения, выносимые на защиту.

Глава 1 (Обзор литературы) суммирует сведения о механизмах и продуктах конверсии НДМГ в различных средах. Следует отметить, что автором рассмотрены и приняты на вооружение выводы и рекомендации диссертационной работы А.Д.Смоленкова, вскрывшего сложную природу сорбции НДМГ минеральной (физическая) и органической (хемосорбция) частями почвы, а также связанные с этим разные по степени подвижности формы существования НДМГ в почве. Необходимость учета форм существования НДМГ и продуктов его трансформации в окружающей среде: их персистентности, степени подвижности,

токсичности, - обоснованная Н.В.Ульяновским в литературном обзоре, убеждает в том, что соискатель не ограничивается задачей идентификации продуктов конверсии НДМГ, а вскрывает комплексную проблему, напрямую отвечающую потребностям практики – получить объективную оценку влияния последствий ракетно-космической деятельности на окружающую среду. В литературном обзоре также рассмотрено современное состояние экологического мониторинга ракетно-космической деятельности. Отмечен вклад кафедры аналитической химии МГУ в разработку пакета методик для определения НДМГ и некоторых продуктов его конверсии в объектах окружающей среды. Рассмотрены преимущества и ограничения различных методов детоксикации НДМГ, способы извлечения гидразинов из природных сред и инструментальные методы определения НДМГ и продуктов его трансформации. Из литературного обзора следует, что ни в химико-аналитическом, ни в экологическом аспектах оценки последствий ракетно-космической деятельности пока нет консенсуса. Существующие системы мониторинга несовершенны и нуждаются в реформировании. Назрела необходимость в разработке современных, более эффективных и экологически оправданных технологий детоксикации НДМГ. Таким образом, выводы из литературного обзора (стр. 51-53 диссертации) в полной мере обосновывают своевременность и актуальность цели и задач диссертационной работы Н.В.Ульяновского.

Основные результаты работы и их обсуждение изложены в главах 2 – 8. Главы 2-4, 6 и 7 можно отнести к аналитической химии, главы 5 и 8 – к экологии. Разделение это весьма условно, поскольку средствами аналитической химии осуществляется контроль экологической безопасности как при обследовании загрязненных территорий, так и при оценке эффективности технологий утилизации НДМГ. В главе 2 суммированы особенности связывания и трансформации НДМГ в торфяных почвах. Сочетание высокой сорбционной емкости и реакционной способности торфа в отношении НДМГ обуславливает невозможность следования стандартным подходам в оценке химической опасности последствий ракетно-космической деятельности. В главах 3 и 4 изложены разработанные автором новые подходы к определению продуктов трансформации НДМГ методами газовой и жидкостной хроматомасс-спектрометрии, соответственно. В последнем случае предусматривается прямое определение не только продуктов трансформации, но и самого НДМГ. Накопление сведений о продуктах трансформации НДМГ не только расширило их список, но и показало, что под этим списком мы никогда не сможем подвести черту, что обуславливает необходимость разработки процедур нецелевого скрининга продуктов трансформации НДМГ, т.е. обнаружения и идентификации тех соединений, которые априори не могли быть предсказаны (глава 6). Аналитическую часть работы венчает глава 7, в которой представлена экспрессная процедура, обеспечивающая определение 29-ти продуктов трансформации НДМГ

методом ГХ-МС высокого разрешения в беспрецедентно широком линейном диапазоне, составляющем 4 порядка. В рамках той же процедуры предусмотрена возможность нецелевого скрининга, в том числе и в ретроспективном режиме, за счет непрерывной регистрации полноразмерных масс-спектров. Процедура успешно апробирована при анализе образцов воды и почвенных экстрактов (таблица 7.12, стр.276). Помимо целевых аналитов, удалось обнаружить 29 новых продуктов трансформации НДМГ, которые ранее не были предсказаны.

В главе 8 представлен экономичный, экологически безопасный реализуемый в потоковом режиме способ переработки НДМГ окислением в сверхкритической воде.

Научная новизна работы четко сформулирована соискателем (стр. 9), сумевшим убедительно показать, что давно известный НДМГ на самом деле не был исчерпывающим образом изучен, особенно в части химии и экологии ракетного топлива в торфяных почвах. Н.В.Ульяновским идентифицированы новые продукты трансформации НДМГ, ранее не известные из литературных источников. Исследован механизм окислительной трансформации НДМГ и состав образующихся промежуточных и конечных продуктов его окисления в различных условиях. Предложена новая процедура количественного определения 29-ти продуктов трансформации НДМГ методом ГХ-МС высокого разрешения с возможностью нецелевого скрининга соединений, не охватываемых методикой. Внесен вклад в теорию и практику хроматографического разделения на неподвижных фазах со смешанным механизмом удерживания.

Практическая значимость работы также корректно сформулирована соискателем (стр.9-10) и подтверждается **внедрением результатов диссертационного исследования в практику**. Пакет методик определения высокотоксичных компонентов ракетного топлива и продуктов их трансформации внедрен в практику экологического мониторинга ракетно-космической деятельности космодрома Плесецк (Приложение 2). Методические разработки Центра коллективного пользования научным оборудованием «Арктика», выполненные при непосредственном участии и под руководством Н.В.Ульяновского, использованы при обеспечении экологической безопасности ракетно-космической деятельности космодрома «Байконур» (приложение 3). Процедура определения НДМГ, метилгидразина и гидразина с предварительной дериватизацией 5-нитро-2-фуральдегидом была положена в основу методики определения метилгидразина в воздухе рабочей зоны, рекомендуемой Ассоциацией промышленной безопасности и охраны здоровья Японии (Приложение 1). Предложен способ детоксикации стоков, содержащих НДМГ, основанный на его окислении в среде сверхкритической воды.

Большое социальное значение имеют расследования причин экологических катастроф, включающие подтверждение, либо опровержение загрязнения окружающей среды токсичными химикатами, связанными с ракетно-космической деятельностью. Методология нецелевого скрининга и определения продуктов трансформации НДМГ в объектах окружающей среды, разработанная Н.В.Ульяновским, позволит более успешно проводить такие расследования, осуществляемые преимущественно в рамках ретроспективного анализа, когда сам НДМГ уже обнаружить не удастся.

Достоверность и обоснованность результатов работы подтверждается использованием сертифицированного оборудования, современных методов обработки данных, широкой апробацией работы на российских и международных конференциях.

По результатам работы опубликована 21 статья в высокорейтинговых журналах и более 20 тезисов докладов, получен патент РФ на изобретение.

При ознакомлении с работой автору могут быть адресованы следующие вопросы и замечания:

1 В главе 7 представлена процедура целевого определения 29-ти продуктов трансформации НДМГ методом ГХ-МС высокого разрешения, в главе 4 - методом ГХ-МС/МС 8-ми продуктов. Не считает ли автор целесообразным расширить перечень аналитов, определяемых ГХ-МС/МС, также до 29, тем более, что располагает образцами сравнения для 29 аналитов? Вопрос обусловлен тем, что ГХ-МС/МС приборами оснащены многие отечественные лаборатории, в то время как техника ГХ-МС высокого разрешения – это дорого и большинству лабораторий недоступно.

2 Оценивалась ли стабильность упомянутых выше 29-ти аналитов в воде, в торфяной почве? Эта информация важна для интерпретации результатов анализа, особенно если он проводится в ретроспективном режиме.

3 В таблице 7.12 (стр.276) приведены результаты количественного определения продуктов трансформации НДМГ в водных объектах. При этом указывается, что эти объекты содержат также НДМГ, который, как мы понимаем, продолжает разлагаться с достаточно высокой скоростью, что должно приводить к повышению концентраций некоторых продуктов распада. Хотелось бы знать позицию соискателя: результат анализа нужно рассматривать как «моментальный снимок»?

4 При том, что объем и качество представленных экспериментальных данных заслуживают наивысшей оценки, структурирование материала вызывает затруднения при его восприятии. В частности, наиболее весомые результаты исследования механизмов и состава продуктов трансформации НДМГ в торфяных почвах представлены в главе 3, которая озаглавлена как «Новые подходы к селективному и высокочувствительному определению

продуктов трансформации НДМГ методом ГХ-МС». Важную информацию о снижении доли извлекаемого из торфа НДМГ во времени, представленную в главе 2, возможно, имело смысл обсудить в совокупности с результатами определения продуктов трансформации НДМГ в торфяных почвах, для чего эти результаты представить более компактно.

Все вопросы носят дискуссионный характер и не влияют на высокую оценку результатов диссертационного исследования.

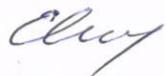
Совокупность теоретических положений и экспериментальных данных, представленных в работе Н.В.Ульяновского, может быть квалифицирована как крупное научное достижение, имеющее важное значение для аналитической химии и экологии. Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации.

Диссертационная работа «Методология нецелевого скрининга и определения 1,1-диметилгидразина и азотсодержащих продуктов его трансформации в объектах окружающей среды» соответствует требованиям п.9 "Положения о порядке присуждения ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года №842 с изменениями от 01 октября 2018 г., предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор Ульяновский Николай Валерьевич, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальностям 02.00.02 – Аналитическая химия и 03.02.08 – Экология.

Отзыв подготовлен заведующей лабораторией аналитической токсикологии ФГУП «Научно-исследовательского института гигиены, профпатологии и экологии человека», доктором химических наук Савельевой Еленой Игоревной.

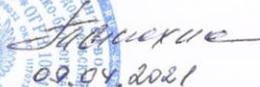
Отзыв заслушан и одобрен на заседании Ученого совета ФГУП «НИИГПЭЧ», протокол № 3 от 8 апреля 2021 г.

Заведующая лабораторией
аналитической токсикологии
ФГУП «НИИ ГПЭЧ»
доктор химических наук

 Е.И.Савельева

Подпись доктора химических наук Елены Игоревны Савельевой заверяю:

ученый секретарь, доктор медицинских наук

 О.Н.Танюхина

Сведения о ведущей организации:
Федеральное государственное унитарное предприятие «Научно-исследовательский институт гигиены, профпатологии и экологии человека» Федерального медико-биологического агентства (ФГУП «НИИ ГПЭЧ» ФМБА России)
188663, Ленинградская область, Всеволожский район, г.п. Кузьмоловский, ст. Капитолово, корп. №93 Т./факс: (812) 449-61-77, (812) 449-61-68, niigpech@rihophe.ru; сайт <http://rihophe.ru>