

## **ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА**

**Сафаровой Валентины Исаевны**

доктора химических наук, профессора  
директора Государственного бюджетного учреждения Республики Башкортостан  
Управление государственного аналитического контроля

на диссертацию **Ульяновского Николая Валерьевича**

«Методология нецелевого скрининга и определения 1,1-диметилгидразина и азотсодержащих продуктов его трансформации в объектах окружающей среды»,  
представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальностям: 03.02.08 – Экология (химические науки) и 02.00.02 – Аналитическая химия (химические науки)

### **Актуальность темы исследования**

Несимметричный диметилгидразин (НДМГ) входит в группу широко используемых в ракетной технике гидразиновых горючих. Использование гидразинов при осуществлении ракетно-космической деятельности неизбежно приводит к попаданию их в природные объекты. Учитывая высокую токсичность, способность накапливаться в природных экосистемах, а также давать при разложении другие высокотоксичные и канцерогенные продукты позволяет рассматривать НДМГ как один из основных факторов, обуславливающих экологическую опасность ракетно-космической деятельности.

Совершенствование системы мониторинга экологических последствий ракетно-космической деятельности, способов ликвидации токсичных компонентов ракетного топлива, а также понимание механизмов и путей трансформации невозможно без создания новых аналитических подходов к определению НДМГ и широкого круга продуктов его дегградации в различных объектах окружающей среды.

Существующая методическая база экологического сопровождения ракетно-космической деятельности значительно устарела. Механизмы и пути миграции, а также продукты трансформации 1,1-диметилгидразина в различных объектах окружающей среды в настоящее время недостаточно изучены. Для получения достоверной и объективной информации о реальном уровне загрязнения необходимо использовать современные высокочувствительные, информативные методы, например, масс-спектрометрические, обеспечивающие проведение

скрининга широкого круга продуктов трансформации НДМГ, концентрации которых могут на порядки превышать содержание исходного ракетного топлива.

Автором диссертации Ульяновским Н.В. проведено научное исследование, разработаны и внедрены в аналитическую практику современные масс-спектрометрические методы, отличающиеся высокой чувствительностью и селективностью детектирования определяемых компонентов, для решения практических вопросов мониторинга мест падения отработанных ступеней ракет-носителей. Автором предложен новый высокоэффективный метод детоксикация загрязненных 1,1-диметилгидразином сточных вод.

Все вышеперечисленное подтверждает актуальность диссертационной работы как с теоретической, так и практической точки зрения.

### **Научная новизна исследования и полученных результатов**

Научная новизна данной работы заключается в выявлении особенностей взаимодействия 1,1-диметилгидразина с торфяной болотной почвой, а также составляющими ее компонентами – лигнином и гуминовыми кислотами. Показана их высокая сорбционная и реакционная способность по отношению к ракетному топливу.

Получены новые знания о связывании, миграции НДМГ и важнейших продуктов его трансформации в торфяных болотных почвах, характерных для районов падения отработанных частей ракет-носителей Европейского Севера РФ.

Разработан новый подход к нецелевому скринингу широкого круга азотсодержащих продуктов трансформации, основанный на сочетании современных методов масс-спектрометрии высокого разрешения и хемометрической обработки данных.

Установлена возможность образования нескольких сотен различных продуктов трансформации, большая часть из которых ранее не описана в литературе.

Изучено влияние различных факторов на хроматографическое удерживание азотсодержащих продуктов трансформации НДМГ на неподвижных фазах со смешанным механизмом удерживания, что позволило предложить новые способы хроматографического разделения аналитов на цвиттер-ионной неподвижной фазе в режиме гидрофильной хроматографии и на пористом графитизированном углеродном сорбенте.

Получены новые знания о путях окислительной трансформации НДМГ и составе образующихся промежуточных и конечных продуктов в условиях действия окислителей различной природы.

## **Степень обоснованности научных положений, рекомендаций и выводов по диссертации**

Обоснованность научных положений, рекомендаций и выводов по диссертации не вызывает сомнений. Постановка задач диссертационного исследования Ульяновского Н.В., подбор методов и объектов исследования для их решения основаны на анализе широкого спектра литературных источников. Материал диссертации представлен в логической структуре. Обсуждение результатов исследований имеют аналитический характер и опираются на материалы исследований отечественных и зарубежных ученых.

Достоверность полученных в работе результатов и выводов подтверждается использованием наиболее современного и сертифицированного аналитического оборудования, согласованностью экспериментальных результатов, применением методов статистической обработки, а также проведением процедур валидации разрабатываемых подходов и апробации их на реальных объектах

## **Практическая значимость работы**

Практическая значимость диссертационной работы заключается в разработке аналитических схем одновременного определения 1,1-диметилгидразина и широкого круга продуктов его трансформации в различных природных объектах, основанных на хроматографическом разделении и масс-спектрометрическом детектировании, обеспечивающие высокую чувствительность и селективность. Данные подходы к определению НДМГ и продуктов его трансформации в водных объектах и торфяных болотных почвах внедрены в практику работы Центра коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета. На основе разработанной методологии получены новые данные об уровнях загрязнения торфяных болотных почв мест падения отработанных частей ракет-носителей в зоне действия космодрома Плесецк, имеющие большое значение для оценки экологического ущерба, наносимого ракетно-космической деятельностью в Арктической зоне РФ. Помимо перечисленного, Ульяновским Н.В. предложен новый способ детоксикации стоков, содержащих 1,1-диметилгидразин, основанный на окислении в среде сверхкритической воды, который характеризуется высокой эффективностью протекания процесса по сравнению с применением других широко известных окислителей.

## Структура и содержание диссертационной работы

Диссертация и автореферат соискателя выполнены в соответствии с общепринятой структурой. Диссертационная работа изложена на 326 страницах машинописного текста, состоит из введения, 8 глав, выводов, 3 приложений и списка литературы. В качестве иллюстраций диссертация содержит 121 рисунок и 87 таблиц. Список литературы включает 261 библиографическую ссылку.

По содержанию диссертация Ульяновского Н.В. является завершённым научным исследованием, объединённым внутренним логическим единством. Она написана приемлемым научным языком, но, к сожалению, не свободна от несущественных опечаток.

**В главе 1** «Обзор литературы» приведено описание физико-химических свойств 1,1-диметилгидразина, дана подробная характеристика важнейших продуктов его трансформации, описаны пути их образования. Проведена систематизация имеющихся данных по известным методам идентификации, распространения и миграции важнейших продуктов деградации НДМГ в местах падения отработанных частей ракет-носителей. Дана оценка методам извлечения из почв несимметричного диметилгидразина и продуктов его трансформации. Предложен способ детоксикации вод, загрязнённых ракетным топливом.

**В главах 2-8** представлены важнейшие результаты работы, их обсуждение и подробное описание процедур проведения экспериментальных работ.

**Выводы** по работе представляются обоснованными и содержательными, соответствующими поставленным задачам и полностью отражают защищаемые положения.

Автореферат и публикации отражают содержание диссертации.

Апробация диссертационной работы не вызывает сомнений, по результатам диссертационной работы опубликована 21 статья в российских и зарубежных журналах и более 20 тезисов докладов на Всероссийских и международных конференциях, получен 1 патент РФ на изобретение.

В ходе ознакомления с работой возник ряд вопросов и замечаний:

1. Чем объясняется увеличение интенсивности пиков азотсодержащих гетероциклических структур в масс-спектре почвы после её первой обработки пероксидом водорода по сравнению с масс-спектром загрязнённой ракетным топливом и необработанной реagentом почвы? Масс-спектры ацетонитрильных экстрактов почв до и после обработки системой reagentов (рис. 6.17) приведены в разных масштабах, что затрудняет сопоставление их между собой.

2. Автором разработан комплекс методик определения 1,1-диметилгидразина и продуктов его трансформации в почвах и природных водах. Данные методики не аттестованы и не внесены в Федеральный реестр, поэтому не могут быть использованы в практике природоохранных организаций.
3. Автор существенно расширил круг идентифицированных продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина, при этом в диссертации не приведены сведения по степени опасности и токсичности этих соединений для живых организмов.
4. Автор указывает, что предложенный им способ детоксикации сточных вод, содержащих 1,1-диметилгидразин, основанный на окислении в среде сверхкритической воды, является более экономически целесообразным. При этом в диссертации не проводится сравнение по экономическим показателям предложенного способа с существующими схемами детоксикации.
5. Насколько предложенный способ детоксикации сточных вод, содержащих, 1,1-диметилгидразин, применим для детоксикации загрязненных природных вод в местах падения отработанных частей ракет-носителей? Возможно ли применение описанного способа для детоксикации почв?
6. Автором не поясняется способ утилизации жидкого отхода, образующегося после обработки НДМГ в сверхкритической воде, содержащего остаточные количества азотсодержащих продуктов трансформации, в том числе такого высокотоксичного как НДМА, концентрация которого превышает в 15-21 раз норматив, установленный для воды водных объектов хозяйственно-бытового водопользования.
7. В диссертационной работе не рассматривается и не учитывается процесс биодеструкции НДМГ под действием микробиологического состава торфяных болотных почв в местах падения отработанных ракет-носителей.
8. Имеются стилистические неточности:
  - стр. 229, 241 неправильно указаны ссылки на таблицы;
  - стр. 247 ошибка в подрисуночной подписи;

Представленные замечания не снижают научной и практической ценности диссертационной работы.

## Заключение

Диссертационная работа Ульяновского Николая Валерьевича по содержанию и качеству выполненных исследований полностью отвечает п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года №842 и является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны аналитические схемы одновременного определения 1,1-диметилгидразина и широкого круга продуктов его трансформации в различных природных объектах. В работе содержится решение задачи, имеющее существенное значение для прикладной экологии, по минимизации негативного антропогенного воздействия на окружающую среду на основе разработки способа детоксикации сточных вод, содержащих НДМГ.

Диссертационная работа Ульяновского Н.В. «Методология нецелевого скрининга и определения 1,1-диметилгидразина и азотсодержащих продуктов его трансформации в объектах окружающей среды» по объему выполненного исследования, своей актуальности, научной новизне, практической значимости результатов отвечает требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальностям: 03.02.08 – Экология (химические науки) и 02.00.02 – Аналитическая химия (химические науки).


### Официальный оппонент

доктор химических наук по специальности 03.02.08 – Экология (химия),  
профессор

Директор государственного бюджетного учреждения

Республики Башкортостан Управление

государственного аналитического контроля

 Сафарова Валентина Исаевна

30.04.2021

Адрес: 450104 г.Уфа, ул.Российская, 21

тел. (347)284-73-34, e-mail: ugak2004@mail.ru

*Подпись Сафаровой В.И. завершено*

*Секретарь научно-технического  
ТБЧ РБ ЧТЭК*



*Рамеева СВ*