

ДЛИТЕЛЬНАЯ ГЕНЕРАЦИЯ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА В ВОДЕ В ПРИСУТСТВИИ СВЕРХМАЛЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ НЕСИММЕТРИЧНОГО ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА

© 2015 г. В.И. Брусков*, Л.С. Ягужинский**, Ж.К. Масалимов*, А.В. Черников*,
В.И. Емельяненко*, С.В. Гудков* *** ****

*Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН,
142290, Пуцино Московской области, Институтская ул., 3;

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1;

***Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991, Москва, ул. Вавилова, 38;

****Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23

E-mail: bruskov_vi@rambler.ru

Поступила в редакцию 20.05.15 г.

Методом усиленной хемилюминесценции в системе люминол–пара-иодофенол–пероксидаза показана длительная генерация перекиси водорода, катализируемая низкими концентрациями 1,1-диметилгидразина (гептила) – компонента ракетного топлива – в воде, насыщенной воздухом. Исследованы концентрационная зависимость и влияние тепла и света на образование перекиси водорода в воде под воздействием гептила в концентрациях, значительно ниже предельно допустимых концентраций, и рассмотрен возможный физико-химический механизм этого процесса. Предполагается, что в сверхнизких концентрациях гептил связан с нанопузырьками воздуха и представляет собой долгоживущий комплекс, осуществляющий катализ образования перекиси водорода под влиянием тепловых и световых воздействий. Предложена новая концепция токсичности гептила в сверхнизких концентрациях, обусловленная нарушением гомеостаза активных форм кислорода в водных растворах, поступающих в организмы человека и животных.

Ключевые слова: несимметричный диметилгидразин (гептил), вода, тепло, свет, молекулярный кислород, активные формы кислорода, перекись водорода.

Несимметричный 1,1-диметилгидразин (НДМГ), или гептил, является компонентом топлива, которое широко используется в российской и мировой ракетной технике. При запуске ракет происходит неполная выработка НДМГ, что приводит к последующему попаданию его в атмосферу в виде аэрозоль. Постепенно оседая, аэрозоли распространяются в направлении движения воздушных масс на значительные расстояния [1]. НДМГ является высокотоксичным веществом 1-го класса опасности. Всемирной организацией здравоохранения НДМГ внесен в список особо опасных химических соединений [2,3]. Проблема загрязнения окружающей среды компонентами ракетного топлива и безопасности жизнедеятельности населения вблизи космодромов и мест падения отделяющихся частей ракет-носителей является весьма актуальной. В

районах запуска ракет количество НДМГ, попадающее в окружающую среду за счет случайных проливов, оценивается в 300 т/год, общая территория с локальными местами загрязнений достигает 1 млн га [4]. Причем, согласно опубликованным данным [5], в некоторых воронках, образовавшихся при падении ступеней ракет, концентрация НДМГ даже через год достигает значений, многократно превышающих предельно допустимые концентрации (ПДК). Медико-социальные и экологические проблемы, связанные с загрязнением окружающей среды токсическими компонентами ракетного топлива, рассмотрены в обзоре [2]. Самая большая проблема – это повышение заболеваемости населения, проживающего на обширных территориях, прилегающих к районам падения отработавших ступеней ракет с остатками топлива. Выявлено существенное превышение различных видов заболеваний у детей разных возрастных групп, по сравнению с контрольным

Сокращения: НДМГ – несимметричный 1,1-диметилгидразин, ПДК – предельно допустимая концентрация.

районом [6]. У взрослых людей наблюдаются нарушения билирубинового обмена, анемия беременных, рождение «желтых детей», развитие иммунодефицита и др. Экспериментальные исследования на животных доказывают, что такие патологии связаны с токсическим действием НДМГ [7,8].

Для содержания НДМГ в воде принято значение ПДК, равное 0,3 мкМ [9]. В настоящее время установлен ориентировочно допустимый уровень содержания НДМГ в воде, равный 0,06 мкг/л, т.е. в 300 раз меньшая величина [10]. НДМГ обладает высокой растворимостью в воде, около 1 г/мл [11]. Однако в водных растворах происходит довольно быстрое окисление НДМГ под действием кислорода воздуха, перекиси водорода с образованием различных продуктов [12,13]. Время полужизни НДМГ при концентрациях в несколько ПДК без каталитического разложения составляет более 24 ч при окислении воздухом и около 10 ч при окислении перекисью водорода [14]. Эффективность окисления НДМГ увеличивается с ростом температуры и при увеличении pH. Среди продуктов его деградации содержится супермутagen и канцероген нитрозодиметиламин и ряд других токсичных продуктов [12]. Максимально допустимая концентрация нитрозодиметиламина в воде намного меньше, чем НДМГ, и составляет $1,4 \cdot 10^{-9}$ г/л [15]. Нитрозодиметиламин является устойчивым соединением, способным накапливаться в окружающей среде [16].

В основе токсических свойств НДМГ на молекулярном уровне лежит его способность к ингибированию глутаматдекарбоксилазы и ряда других ферментов [17]. Также предполагается, что токсичность НДМГ связана с образованием активных форм кислорода [18]. Образование активных форм кислорода под воздействием НДМГ в биологических системах может приводить к развитию окислительного стресса с отдаленными патологическими последствиями [1,4,19].

Данная работа посвящена исследованию длительной генерации перекиси водорода, катализируемой низкими концентрациями НДМГ в воде, насыщенной воздухом. Рассмотрен возможный физико-химический механизм этого процесса. Предложена новая концепция токсичности гептила в сверхнизких концентрациях, обусловленной катализом образования перекиси водорода в микро-нано-пузырьках воздуха в воде, поступающей в организмы человека и животных.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Материалы. В работе использовали перекись водорода, пероксидазу хрена, трис(гидроксиметил)аминометан (Sigma, США), 4-йодофенол (Aldrich, США), люминол (AppliChem, Германия), 1,1-диметилгидразин (Экон, Россия). Применяли ранее принятую предельно допустимую концентрацию НДМГ в воде, равную 18 мкг/л (0,3 мкМ) [9]. Была использована насыщенная в течение суток атмосферным воздухом бидистиллированная вода с удельной электропроводностью 120 мкСм/м и pH 5,6. Концентрация молекулярного кислорода в воде составляла 270 мкМ.

Воздействие видимого света и тепла. В качестве источника искусственного света использовали электролампу накаливания Comtech (Comtech, Украина) мощностью 100 Вт (световой поток ~1500 лм). Облучение воды (10 мл) проводили в полипропиленовых флаконах (Beckman, США) объемом 20 мл в темноте при комнатной температуре (20–22°C). Определение спектральных характеристик световых потоков осуществляли с помощью автоматизированного спектрометрического комплекса МДР-41 (ОКБ «Спектр», Россия) в диапазоне от 200 до 1000 нм. Определение энергетических характеристик световых потоков проводили с помощью пиранометра SMP-3 (Kipp & Zonen, Нидерланды), обладающего постоянной спектральной чувствительностью в диапазоне от 310 до 2800 нм.

Образцы нагревали в термостате BT20-21 (Termex, Россия) при разных температурах (с точностью до $\pm 0,1^\circ\text{C}$) в течение различных промежутков времени.

Определение концентрации перекиси водорода. Концентрацию перекиси водорода в воде определяли методом усиленной хемилюминесценции в системе люминол–4-йодофенол–пероксидаза хрена [20,21]. В качестве хемилюминометра использовали жидкостный сцинтилляционный счетчик «Бета-1» (МедАппаратура, Украина) для измерения β -излучения, работающий в режиме счета одиночных фотонов (без схемы совпадений) [22]. Непосредственно перед измерением содержания H_2O_2 к образцам добавляли по 0,5 мл «счетного раствора», содержащего 10 мМ трис-HCl-буфера (pH 8,5), 50 мкМ 4-йодфенола, 50 мкМ люминола и пероксидазу хрена [23]. H_2O_2 , образующаяся в растворах с низкими концентрациями НДМГ под влиянием тепловых и световых воздействий, определяли используя калибровочные графики зависимости интенсивности хемилюминесценции образцов от содержания добавленной перекиси водорода

известной концентрации [24]. Исходную концентрацию H_2O_2 , используемую для калибровки, измеряли спектрофотометрически при длине волны 240 нм с коэффициентом молярного поглощения $43,6 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ [25]. Чувствительность метода позволяет определять H_2O_2 в концентрации $0,1 \text{ nM}$ [26].

РЕЗУЛЬТАТЫ

Влияние НДМГ на генерацию H_2O_2 в дистиллированной воде под действием тепла. Влияние НДМГ в различных концентрациях на образование перекиси водорода в бидистиллированной воде при температуре 40°C представлено на рис. 1. Видно, что существует определенный диапазон сверхнизких концентраций гептила, при которых наблюдается максимальная генерация перекиси водорода в воде. Концентрация гептила $\sim 0,3 \text{ мкМ}$ (1 ПДК) при данных условиях нагревания приводит приблизительно к четырехкратному увеличению эффективности образования H_2O_2 в воде по сравнению с образцами, не содержащими НДМГ. Наиболее интенсивная генерация H_2O_2 наблюдается при концентрациях НДМГ на два–три порядка меньших, чем ПДК. В этом случае происходит примерно десятикратное увеличение образования перекиси водорода по сравнению с контролем. При уменьшении концентрации НДМГ на четыре порядка относительно ПДК наблюдается двукратное увеличение продукции перекиси водорода. Аналогичные результаты были получены и в случае растворения НДМГ в фосфатном буфере (рН 7,4; 1 мМ) и в растворах, содержащих хлорид, гидрокарбонат или нитрат натрия (1 мМ).

Известно, что на воду, находящуюся во всех экосистемах, постоянно действуют два физических фактора: тепло и свет. Кроме того, у гомойотермных животных тепло является постояннодействующим фактором внутренней среды организма. Поскольку воздействие видимого света, наряду с теплом, приводит к генерации H_2O_2 [27], далее была исследована генерация перекиси водорода под действием света в присутствии НДМГ.

Влияние НДМГ на генерацию H_2O_2 в дистиллированной воде под действием света. Образование перекиси водорода под действием искусственного источника света. В качестве искусственного источника света использовали бытовую электролампу накаливания мощностью 100 Вт, в таблице представлены значения энергетической освещенности на разных расстояниях от источника света. С помощью такой электролампы можно без нагревания образца соз-

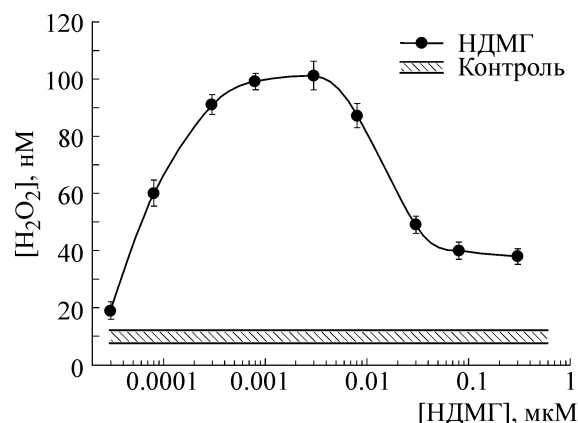


Рис. 1. Влияние НДМГ в различных концентрациях на образование перекиси водорода в воде при воздействии тепла (3 ч, 40°C). Приведены средние значения и их стандартные ошибки для четырех независимых измерений. Штрихованная площадь обозначает пределы образования перекиси водорода в воде под влиянием теплового воздействия без НДМГ. Шкала на оси абсцисс логарифмическая.

дать энергетическую освещенность поверхности до 800 Вт/м^2 , что сопоставимо с величиной энергетической освещенности, создаваемой солнечным светом в летнее время в средней полосе России.

Кинетика образования перекиси водорода в воде в присутствии и в отсутствие НДМГ при воздействии видимого света представлена на рис. 2. В первые два часа освещения в воде, не содержащей НДМГ, происходит накопление H_2O_2 , достигающее величины $\sim 15 \text{ нМ}$, при его исходной концентрации $\sim 4 \text{ нМ}$. В последующие два часа освещения концентрация перекиси водорода увеличивается незначительно. В присут-

Значения энергетической (E) освещенности в зависимости от расстояния (R) между спиралью электролампы и объектом

R , м	E , Вт/м^2
0,10	$774,6 \pm 0,9$
0,15	$385,3 \pm 0,5$
0,20	$227,0 \pm 0,4$
0,25	$148,1 \pm 0,5$
0,30	$105,8 \pm 0,6$
0,35	$83,3 \pm 0,4$
0,40	$67,3 \pm 0,3$
0,45	$52,2 \pm 0,2$
0,50	$42,0 \pm 0,2$

Примечание. Приведены средние значения и их стандартные ошибки для четырех независимых измерений.

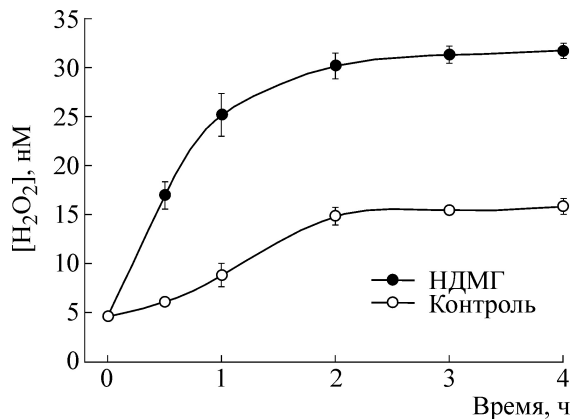


Рис. 2. Влияние НДМГ (0,3 мкМ) на кинетику образования H_2O_2 в бидистиллированной воде под действием видимого света (энергетическая освещенность 83,3 Вт/м²). Представлены средние значения трех независимых экспериментов и их стандартные ошибки.

ствии НДМГ в условиях аналогичного освещения концентрация H_2O_2 увеличивается с большей скоростью и к концу второго часа достигает значений более 30 нМ. За следующие два часа освещения наблюдается лишь незначительное увеличение концентрации перекиси водорода.

Влияние НДМГ в различных концентрациях на генерацию перекиси водорода под действием света показано на рис. 3. Гептил с концентрацией порядка 1 ПДК (0,3 мкМ) увеличивает примерно в два раза концентрацию H_2O_2 по сравнению с контролем. Существенно более интенсивная генерация перекиси водорода наблюдается при концентрациях НДМГ, на два–четыре порядка меньших, чем 1 ПДК. Так, при концентрациях на два–четыре порядка меньших, чем ПДК, наблюдается в четыре–пять раз более интенсивная генерация H_2O_2 по сравнению с водой без гептила. Даже при уменьшении концентрации НДМГ на четыре порядка относительно ПДК наблюдается двукратное увеличение продукции H_2O_2 . Аналогичные результаты были получены и в случае растворения НДМГ в фосфатном буфере (рН 7,4; 1 мМ).

Временная зависимость изменения уровня перекиси водорода в воде после однократного внесения НДМГ. Исследовано влияние однократного добавления НДМГ к воде до конечной концентрации 0,3 мкМ на длительную генерацию H_2O_2 (температура 20°C, световой режим день/ночь – 12 ч/12 ч) (рис. 4). Измерения H_2O_2 проводили в течение пятнадцати суток в одно и то же время. В воде, не содержащей НДМГ, за первые сутки концентрация перекиси водорода увеличивается примерно с 4–5 нМ до

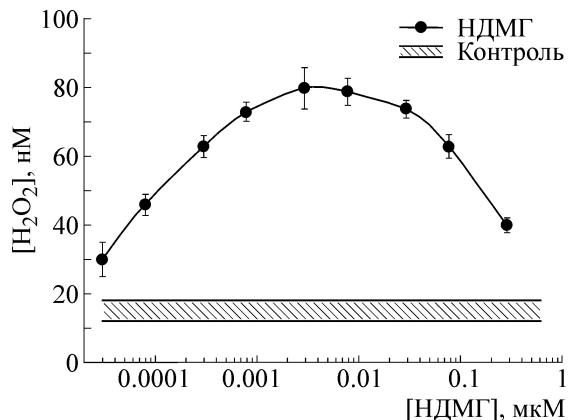


Рис. 3. Влияние НДМГ в различных концентрациях на генерацию H_2O_2 в воде при воздействии видимого света в течение двух часов (энергетическая освещенность 83,3 Вт/м²). Приведены средние значения концентраций H_2O_2 и их стандартные ошибки для трех независимых измерений. Штрихованная площадь показывает пределы прироста концентрации перекиси водорода в воде без НДМГ. Шкала на оси абсцисс логарифмическая.

16–17 нМ. В следующие 15 сут концентрация перекиси водорода практически не изменяется. В воде, содержащей 0,3 мкМ НДМГ, за первые девять суток происходит приблизительно линейное увеличение концентрации перекиси водорода, достигающее 100–110 нМ. После одиннадцати суток наблюдается уменьшение ее концентрации до 50 нМ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ранее в нашей лаборатории было показано, что под действием света видимой области спектра и тепла в воде, насыщенной атмосферным воздухом, в результате сопряженных цепных реакций происходит образование активных форм кислорода, в частности, долгоживущего продукта – перекиси водорода [27–30]. Был исследован физико-химический механизм образования H_2O_2 в воде при этих постоянно действующих физических воздействиях и сформулирована концепция о системе «вода–воздух» как открытой неравновесной активной среде [31]. Молекулы воздуха являются гидрофобными и в такой полярной среде, как вода, существуют в виде так называемых бабстонов (бабстон – аббревиатура от bubble stabilized by ions) – микропузырьков с диаметром около 1–2 мкм, которые, в свою очередь, представляют собой кластеры наноразмерных пузырьков (с размерами около 70–90 нм) [32,33]. Предполагается, что активность такой системы, чувствительной к слабым физико-химическим воздействиям, обусловлена накоплением дополнительной сво-

бодной энергии в виде поверхностного натяжения в бабстонах [32,33]. Эта энергия может освобождаться под действием тепла и света в результате коллапса (кавитационного схлопывания) бабстонов, сопровождающегося локальным (в объеме нанопузырьков воздуха) нагревом до сверхвысоких температур. Этот процесс сопровождается образованием активных форм кислорода и азота аналогично тому, как это происходит при воздействии ультразвука [34,35]. Пусковым этапом образования активных форм кислорода в воде под действием тепла и света является переход кислорода из триплетного в синглетное состояние, приводящий к локальному электромагнитному возмущению, что ведет к пространственной неоднородности и коллапсу бабстонов. Образовавшиеся в результате коллапса бабстонов гидроксильные и гидроперекисные радикалы приводят к образованию перекиси водорода.

В данной работе установлено, что НДМГ в концентрациях на два-три порядка меньших, чем ПДК, крайне эффективен как генератор перекиси водорода в воде и водных растворах при воздействии умеренного нагревания и освещения (рис. 1, 3). При этих концентрациях гептила под влиянием теплового воздействия и света его способность генерировать H_2O_2 в воде приблизительно на два порядка превышает концентрацию самого гептила, т.е. гептил выступает в роли катализатора этого процесса. При этом автокаталитическая активность гептила и возможных продуктов его распада сохраняется длительное (до 10 сут) время (рис. 4). Нарастание концентрации перекиси водорода в течение 10 сут может объясняться длительной высокой автокаталитической активностью генерации перекиси водорода под влиянием НДМГ в нанопузырьках воздуха, так как сам НДМГ, как сильный восстановитель, способствует быстрому распаду H_2O_2 .

Рассмотрим возможный физико-химический механизм длительного автокаталитического процесса образования перекиси водорода под влиянием малых концентраций НДМГ. За счет полярной аминогруппы и двух гидрофобных метильных групп НДМГ обладает амфифильными поверхностно-активными свойствами, поэтому можно полагать, что очень малые его концентрации содержатся в поверхностном слое нанопузырьков воздуха в воде. Возможно, эта малая часть растворенного в воде гептила длительное время сохраняется в этих нанопузырьках, которые и являются микрореакторами автокаталитической генерации H_2O_2 .

Объяснением наблюдаемых нами результатов мог бы служить следующий механизм. При

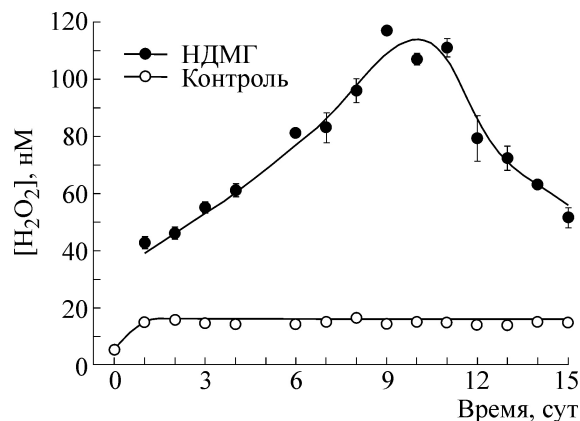
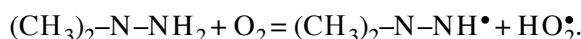
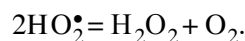


Рис. 4. Влияние однократного внесения в воду НДМГ до конечной концентрации 0,3 мкМ на длительную генерацию H_2O_2 в условиях, приближенных к природным ($20^{\circ}C$, световой режим день/ночь – 12ч/12ч при энергетической освещенности $83,3 \text{ Вт/м}^2$). Приведены средние значения концентраций перекиси водорода и их стандартные ошибки для трех независимых измерений.

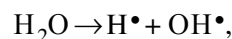
определенных концентраций НДМГ имеет место реакция одноэлектронного восстановления кислорода с образованием радикала НДМГ и гидроперекисного радикала [36]:



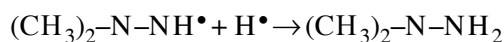
Диспропорционирование последнего ведет к образованию перекиси водорода:



Далее следует учесть процесс образования радикалов в воде в результате кавитационного схлопывания нанопузырьков, сопровождающегося высокими температурой и давлением [37,38]:



который, в том числе, происходит в воде под влиянием тепла и света. В результате осуществляется реакция:



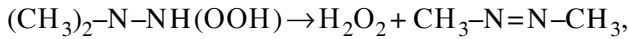
с образованием исходной молекулы НДМГ и перекиси водорода: $2OH^{\bullet} = H_2O_2$. Способность к образованию исходного НДМГ продуктами его разложения была отмечена ранее [39].

Таким образом, в суммарной реакции, которая, возможно, осуществляется в микро-нано-пузырьках воздуха, гептил не разлагается длительное время, а выступает в роли катализатора процесса: $O_2 + 2H_2O = 2H_2O_2$.

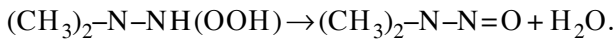
Наряду с этим, при реакции НДМГ с кислородом возможно образование пероксидного

комплекса – гидропероксида гидразина: $(\text{CH}_3)_2\text{-N-NH(OOH)}$.

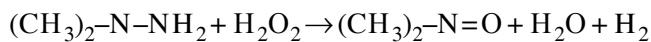
Гидропероксид гидразина может превращаться в диметилдiazен с образованием перекиси водорода:



либо с образованием N-нитрозодиметиламина и воды:



В свою очередь, сам НДМГ является сильным восстановителем [40], что приводит к разложению H_2O_2 :



Таким образом, одновременное образование разнообразных продуктов может быть обусловлено радикальными механизмами. Радикальные частицы могут возникать при разложении как перекиси водорода, так и гидропероксида гидразина [13].

Среди продуктов реакций НДМГ с кислородом и H_2O_2 наблюдается также тетраметилтетразен – $(\text{CH}_3)_2\text{-N=N=N-CH}_3$ [14,16]. Возможно, накопление этого продукта в растворе, как более гидрофобного по сравнению с НДМГ, может в дальнейшем приводить к вытеснению диметилгидразина из нанопузырьков воздуха и прекращению генерации H_2O_2 .

Среди веществ, присутствующих в любом организме, в том числе и человека, вода составляет наибольшую часть. При этом необходимым является ее постоянное поступление и обновление в организме. Под воздействием различных физических факторов среды в воде образуются активные формы кислорода, среди которых наиболее существенная роль принадлежит перекиси водорода, как наиболее долгоживущей форме. В организме млекопитающих активные формы кислорода играют двоякую роль. С одной стороны, они вызывают окислительные повреждения нуклеиновых кислот, белков, липидов и других биомолекул. Окислительные повреждения ДНК, вероятно, являются одной из основных причин мутагенеза, канцерогенеза, старения и ряда болезней пожилого возраста. Различные патологии человека, включая онкологические заболевания, сопряжены с окислительным стрессом, связанным с длительной гиперпродукцией активных форм кислорода в ответ на воздействие различных факторов окружающей среды [41]. С другой стороны, малые количества активных форм кислорода играют в организме млекопи-

тающих важную сигнально-регуляторную роль [42].

Может сложиться обманчивое впечатление, что в процессе катализа малыми концентрациями гептила образуется небольшое количество H_2O_2 , которое не может оказывать заметного влияния на биологические процессы. Однако следует подчеркнуть, что в эксперименте определяется усредненная концентрация H_2O_2 во всем объеме раствора при весьма низких концентрациях микропузырьков воздуха. Локальная концентрация перекиси водорода, катализируемая гептилом, в непосредственной близости от поверхности микропузырька воздуха может быть весьма значительной. Г.В. Завильгельскому с соавторами [43] удалось получить прямые доказательства гипотезы о том, что биологический эффект НДМГ на бактерии определяется процессом генерации H_2O_2 в воде под его воздействием.

Токсичность НДМГ в сверхнизких концентрациях в водном растворе, попадающем в организм животных и человека, может быть обусловлена как длительной генерацией активных форм кислорода, преимущественно в виде долгоживущей формы, перекиси водорода, так и образованием супермутагенного продукта его распада, N-нитрозодиметиламина и других токсических веществ.

Таким образом, на основе полученных данных предложена новая концепция токсичности гептила в сверхнизких концентрациях, обусловленной нарушением гомеостаза активных форм кислорода в водных растворах, поступающих в организмы человека и животных. Полученные результаты свидетельствуют о том, что для оценки предельно допустимой безопасной концентрации НДМГ, возможно, принятая в настоящее время величина ориентировочно допустимого уровня должна быть уменьшена. Однако этот вопрос требует дальнейших исследований.

Авторы благодарны к.т.н. С.Ф. Чалкину (Роскосмос) за предоставление НДМГ и специальной аппаратуры для работы с ним.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, гранты 13-04-00730-а и 14-44-03562 р_центр_а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Я. Т. Шатров, В. И. Брусков, Г. Б. Завильгельский и др. *Новые аспекты исследования последствий использования гептила в ракетно-космической технике* (Пеликан, М., 2008).

2. Л. Е. Панин и А. Ю. Перова, Бюл. СО РАМН **1**, 124 (2006).
3. А. Д. Смоленков, И. А. Родин и О. А. Шпигун, Журн. аналит. химии **67**, 133 (2012).
4. Л. С. Ягужинский, *О токсичности гептила* (Ред.-изд. отдел ИНХФ РАН, Черноголовка, 2014).
5. Ю. И. Мисийчук, Г. Ф. Терещенко, Г. П. Лебедев и др., Экологич. химия **7**, 42 (1998).
6. Г. Я. Евлашевский, Бюл. сибирской медицины **4**, 21 (2002).
7. Л. Е. Панин, Н. Е. Костина и Л. В. Шестопалова, Бюл. СО РАМН **4**, 73 (2005).
8. Л. Е. Панин, Е. Ю. Клейменова и Г. С. Русских, Бюл. СО РАМН **4**, 42 (2005).
9. *Справочник по токсикологии и гигиеническим нормативам (ПДК) потенциально опасных веществ*, под ред. В. С. Кушневой и Р. Б. Горшковой (АТ, М., 1999).
10. Е. Е. Сотников и А. С. Московкин, Журн. аналит. химии **61**, 139 (2006).
11. L. Carlsen, O. A. Kenesova, and S. E. Bатыrbekova, Chemosphere **67**, 1108 (2007).
12. G. Lunn and E. B. Sansone, Chemosphere **29**, 1577 (1994).
13. Г. Л. Елизарова, Л. Г. Матвиенко, О. П. Пестунова и др., Кинетика и катализ **39**, 49 (1998).
14. O. P. Pestunova, G. L. Elizarova, Z. R. Ismagilov, et al., Cat. Tod. **75**, 219 (2002).
15. E. C. Fleming, J. C. Pennington, B. G. Wachob, et al., J. Hazard Mater. **51**, 151 (1996).
16. O. A. Makhotkina, E. V. Kuznetsova, and S. V. Preis, Appl. Cat. B: Environmental **6**, 85 (2006).
17. E. Rotlerts, F. Younger, and S. Frankel, J. Biol. Chem. **191**, 277 (1951).
18. X. Авакян, Фармакол. токсикол. **53**, 70 (1990).
19. Л. С. Ягужинский, В. И. Брусков, Е. Г. Смирнова и др., Двойные технологии **3**, 61 (2006).
20. И. Н. Штаркман, С. В. Гудков, А. В. Черников и др., Биохимия **73**, 576 (2008).
21. S. V. Gudkov, V. I. Bruskov, M. E. Astashev, et al., J. Phys. Chem. B **115**, 7693 (2011).
22. V. I. Bruskov, O. E. Karp, S. A. Garmash, et al., Free Radic. Res. **46**, 1280 (2012).
23. V. I. Bruskov, N. R. Popova, V. E. Ivanov, et al., Biochem. Biophys. Res. Commun. **443**, 957 (2014).
24. A. V. Gareyev, N. A. Lukyanova, and S. V. Gudkov, Cent. Eur. J. Biol. **9**, 915 (2014).
25. S. V. Gudkov, M. E. Astashev, V. I. Bruskov, et al., Entropy **16**, 6166 (2014).
26. S. A. Garmash, V. S. Smirnova, O. E. Karp, et al., J. Environ. Radioact. **127**, 163 (2014).
27. С. В. Гудков, О. Э. Карп, С. А. Гармаш и др., Биофизика **57**, 5 (2012).
28. В. И. Брусков, Ж. К. Масалимов и А. В. Черников, Докл. РАН **384**, 821 (2000).
29. V. I. Bruskov, L. V. Malakhova, Z. K. Masalimov, et al., Nucl. Acids Res. **30**, 1354 (2002).
30. С. В. Гудков, В. Е. Иванов, О. Э. Карп и др., Биофизика **59**, 862 (2014).
31. В. И. Брусков, С. В. Гудков, В. С. Сенин и др., в сб. *Насыщенная воздухом вода – открытая, неравновесная, активная среда*, под ред. А. Б. Рубина, Е. Е. Фесенко и Г. Р. Иваницкого (Синхробук, Пущино, 2013), сс. 8–10.
32. Н. Ф. Бункин и Ф. В. Бункин, Журн. эксперим. и теорет. физики **101**, 512 (1992).
33. N. F. Bunkin, N. V. Suyazov, A. V. Shkirin, et al., J. Chem. Phys. **130**, 134308 (2009).
34. М. А. Маргулис, Успехи физ. наук **130**, 263 (2000).
35. V. H. Arakeri, Curr. Sci. **85**, 911 (2003).
36. A. Tomasi, E. Albano, B. Botti, et al., Toxicol. Pathol. **15**, 178 (1987).
37. Y. T. Didenko, W. B. McNamara, and K. S. Suslick, Nature **407**, 877 (2000).
38. Y. T. Didenko and K. S. Suslick, Nature **418**, 394 (2002).
39. И. Родин, Д. Москвин, А. Смоленков и др., Журн. физ. химии **82**, 1039 (2008).
40. А. К. Пикаев, *Реакционная способность первичных продуктов радиолиза воды*. (Энергоиздат. М., 1982).
41. Н. К. Зенков, В. З. Ланкин, Е. Б. Меньщикова, *Окислительный стресс: биохимический и патофизиологический аспекты* (МАИК «Наука/Интерпериодика», М., 2001).
42. M. L. Circu and T. Y. Aw, Free Radic. Biol. Med. **48**, 749 (2010).
43. G. B. Zavilgelsky, V. Y. Kotova, and I. V. Manukhov, Mutat. Res. **634**, 172 (2007).

Continuous Generation of Hydrogen Peroxide in Water Containing Very Low Concentrations of Unsymmetrical Dimethylhydrazine

V.I. Bruskov*, L.S. Yaguzhinsky**, Z.K. Masalimov*, A.V. Chernikov*,
V.I. Emelyanenko*, and S.V. Gudkov* *** ****

**Institute of Theoretical and Experimental Biophysics, Russian Academy of Sciences,
ul. Institutskaya 3, Pushchino, Moscow Region, 142290 Russia*

***Lomonosov Moscow State University, Leninskie Gory 1, Moscow, 119991 Russia*

****Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences, ul. Vavilova 38, Moscow, 119991 Russia*

*****Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, prosp. Gagarina 23, Nizhny Novgorod, 603950 Russia*

Continuous generation of hydrogen peroxide catalyzed by low concentrations of 1,1-dimethylhydrazine (heptyl) – a rocket fuel component – in air saturated water was shown by the method of enhanced chemiluminescence in the system of luminol-*p*-iodophenol-peroxidase. The concentration dependence and the influence of heat and light on the formation of hydrogen peroxide in the water under the influence of dimethylhydrazine at concentrations considerably lower than maximum allowable concentrations were studied, and the physical-chemical mechanism of this process was considered. It is supposed that dimethylhydrazine at ultra-low concentrations is associated with air nanobubbles and represents a long-lived complex performing catalysis of hydrogen peroxide formation under the influence of heat and light. We put forward the new concept of toxicity of dimethylhydrazine at very low concentrations due to violation of homeostasis of reactive oxygen species formation in aqueous solutions entering the body of humans and animals.

Key words: unsymmetrical dimethylhydrazine (heptyl), water, heat, light, molecular oxygen, reactive oxygen species, hydrogen peroxide