

Heptyl

- raketbrændstof og en miljøtrussel

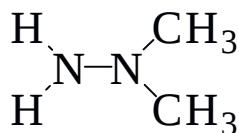
Der sendes et stort antal raketter op fra russiske og kinesiske landbaserede anlæg. Det er et potentielt miljø- og sundhedsproblem på grund af spredningen af blandt andet 1,1-dimethyldrazin (heptyl)

Af Lars Carlsen¹, Mikhail K. Nauryzbaev², Olga A. Kenesova² og Svetlana E. Batyrbekova²

¹ Awareness Center, Roskilde. ² Center of Physical-Chemical Methods of Analysis, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

Udnyttelsen af rummet både videnskabeligt, socio-økonomisk og politisk er steget kraftigt gennem årene. I modsætning til andre lande opsender f.eks. Rusland og Kina raketter fra kontinentale rumcentre, som f.eks. Baikonur kosmodromen i det vestlige Kazakhstan. Specielt det øgede antal raketter, der sendes op fra landbaserede anlæg, udgør potentielt både et miljø- og et sundhedsproblem pga. spredningen af skadelige stoffer.

Igennem årene er der fra Baikonur kosmodromen opsendt mere end 2000 raketter, og centret spiller i dag en vigtig rolle i forbindelse med den internationale rumstation ISS. De tunge laster til ISS sendes op fra Baikonur med raketter af typen Proton. Brændstoffet til disse raketter er den usymmetriske 1,1-dimethylhydrazin (UDMH), der også kendes under navnet »heptyl«.



Figur 1. Strukturen af usymmetrisk 1,1-dimethylhydrazin, UDMH.

Det er ikke selve opsendelsen, der giver anledning til problemerne, men derimod, når det udbrændte første trin fra raketten kobles fra og falder til jorden. Dette sker i en højde af 50 til 100 km og medfører, at uforbrændt UDMH i størrelsesordenen 0.6 til 4 ton frigives. Under turen ned brænder det meste dog op, og kun omkring 10-30 kg UDMH rammer jorden og spredes efterfølgende over et større område, hvor det enten fordamper og/eller trænger ned i jorden. I tilfælde



Figur 2. Opsendelse af Proton-raket fra Baikonur kosmodromen.

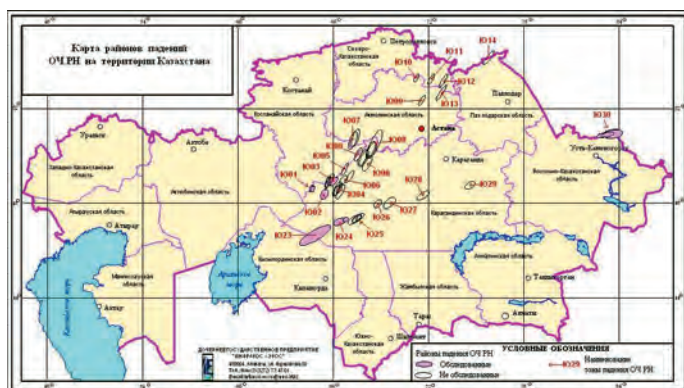
af mislykkede opsendelser er mængderne selvsagt ganske anderledes. Således slap ca. 40 ton UDMH ud, da en Dnepr-raket eksploderede kun 74 sekunder efter opsendelsen fra Baikonur den 26. juli 2006.



Figur 3. Rester af udbrændt rakettrin på den kazakhstanske steppe.

Aktiviteterne på Baikonur påvirker mere end 45.000 km² (22 områder), hvor de udbrændte første trin falder ned (figur 4).

Oprindeligt blev raketternes bane og dermed arealerne, hvor de udbrændte trin skulle falde, udvalgt til at være såkaldt »uproduktivt land«, men sårbarheden af disse områder blev ikke taget i betragtning. Det er således både dyrkede arealer og græsningsarealer, der bliver berørt, ligesom skovområder, beskyttede naturområder og rekreative arealer ligger inden for de berørte områder. UNDP betegner områderne, hvor de udbrændte trin falder ned, som »zones of ecological disaster«. De dækker mere end 7.700.000 km². Endvidere findes større kazakhstanske byer som Pavlodar samt hovedstaden Astana i dette område, og længere mod nordøst finder vi den russiske by Novosibirsk. Forureningen med UDMH undersøges for tiden intensivt, og der er fundet UDMH på mere end 1000 lokaliteter, hvor udbrændte rakettrin er faldet gennem mere end 20 år.



Figur 4. Kort over Kazakhstan med angivelse af faldområder for udbrændte raketrin.

UDMH i miljøet

UDMH er let opløselig i vand med en opløselighed, der angives til 1 g mL^{-1} . I overensstemmelse hermed findes en lav Henrys lov-konstant, der beregnes til $6.95 \times 10^{-8} \text{ atm m}^3 \text{ mol}^{-1}$. På den baggrund kan det konkluderes, at fordampningen fra vandoverflader er meget begrænset. På den anden side har UDMH et betragteligt damptryk på $1.57 \times 10^2 \text{ mm Hg}$, hvorfor det er rimeligt at antage, at stoffet let fordampes fra tør jord. I overensstemmelse hermed findes en fordampning på i størrelsesordenen 3% om året i laboratorieundersøgelser af feltprøver med et UDMH-indhold på 1000 mg kg^{-1} (tør vægt).

Med henvisning til den høje vandopløselighed kombineret med en ringe sorption til organisk kulstof, hvilket kommer til udtryk gennem en lav octanol-vand fordelingskoefficient, $\log K_{ow} = -1.2$, må UDMH forventes at have et betragteligt migrationspotentiale afhængigt af jordtype, jordens pH og grundvandssystemet. I overensstemmelse hermed er der på visse lokaliteter, hvor udbrændte trin er faldet, fundet UDMH ned til ca. 120 cm dybde med koncentrationer op til $10\text{--}25 \text{ mg kg}^{-1}$ (tør vægt). Til sammenligning kan det nævnes, at den maksimalt tilladte koncentration i jord er 0.1 mg kg^{-1} .

I og med at UDMH kan fordampe fra tørre jordoverflader, vil stoffet også kunne spredes i miljøet og til omkringliggende beboelser via atmosfærisk dispersion. Gennem en række beregninger baseret på DMU's OML-model kunne vi vise, at inden for selve det forurenede område ville den luftbårne koncentration af UDMH overskride gældende grænseværdier. Således overskrides selv IDLH (Immediate Danger for Health and Life)-værdien på 15 ppm visse steder inden for områderne, hvor de udbrændte trin er faldet ned. Uden for faldområderne er det imidlertid kun MLR (Minimum Risk Level)-værdien på $2 \times 10^{-4} \text{ ppm}$, svarende til $0.5 \mu\text{g m}^{-3}$, der overskrides. MLR-værdier er fastsat ud fra LOAEL (Lowest Observed Adverse Effect Level)-værdien på 0.05 ppm med en sikkerhedsfaktor på 250.

De miljø- og sundhedsmæssige problemer, der er forbundet med den massive anvendelse af UDMH som raketbrændstof, har været voldsomt undervurderet igennem årene, bl.a. på baggrund af stoffets fysisk-kemiske karakteristika. Således beskriver »National Toxicology Program« i 2005-udgaven af deres »Report on Carcinogens«, at den almindelige befolkning kun i meget ringe grad vil være udsat for UDMH med henvisning til stoffets hurtige nedbrydning i miljøet. Dette argument holder imidlertid ikke.

Det viser sig, at UDMH er temmelig persistent i jordmiljøet og kan findes i miljøet meget længere end oprindeligt antaget. Således antyder nyere undersøgelser, at det kan tage op til 34 år før en UDMH-forurening er nedbrudt. Det betyder, at der er områder i Kazakhstan, hvor der i dag er en betydelig forurening med UDMH.

Nedbrydningshastigheden af UDMH afhænger af en række faktorer. I det terrestriske miljø spiller, ud over startkoncentrationen, jordtypen, vandindholdet og temperaturen, tilstedeværelsen af metaller som jern, kobber og mangan såvel som koncentrationen af ilt en væsentlig rolle. Det er i denne sammenhæng værd at notere, at en øget UDMH-koncentration giver en reduktion i nedbrydningshastigheden.

I det akvatiske miljø, ligesom i jord med højere vandindhold, vil bionedbrydning være den primære nedbrydningsvej. En teoretisk undersøgelse af bionedbrydningen af UDMH er imidlertid ikke entydig, men kan sammenholdes med eksperimentelle undersøgelser, der viser, at UDMH ikke nedbrydes i biologisk affaldsbehandling. På denne baggrund synes det rimeligt ud fra en konservativ vurdering at betragte UDMH som værende ikke-bionedbrydeligt. Abiotisk nedbrydes UDMH primært ved oxidation. Derimod kan man med henvisning til den lave octanol-vand-fordeling udelukke, at stoffet er bioakkumulerbart.

Mulige effekter af eksponering til 1,1-dimethylhydrazin

UDMH er toksisk over for akvatiske organismer; således forudsiges LC50-værdien for fisk i en 96 timers test til ca. 6 mg L^{-1} i god overensstemmelse med tilgængelige eksperimentelle data, hvor f.eks. en værdi på ca. 11 mg L^{-1} findes for mallearten *Ictalurus punctatus*. UDMH forudsiges at være kronisk toksisk for fisk allerede ved 0.6 mg L^{-1} .

Mennesker eksponeres for UDMH primært i arbejdsmiljøet, men også UDMH-forurenede områder, f.eks. som følge af rumaktiviteter, kan være en betydelig kilde til menneskelig eksponering, der typisk vil finde sted enten via indånding eller gennem hudkontakt.

Der eksisterer ingen direkte undersøgelser, hvor UDMH's toksicitet over for mennesker er undersøgt. Et epidemiologisk studie gennemført i Novosibirsk peger dog på en forbindelse mellem sundhedsproblemer i Sibirien og uforbrændt raketbrændstof fra raketter opsendt fra Baikonur. Vurderingerne af UDMH's toksicitet over for mennesker baserer sig på analogier til forskellige dyreforsøg. Her viser UDMH sig at være generelt toksisk med effekter på åndedrættet, kvalme, opkastninger, neurologiske effekter, ødemer i lungerne, leverskader osv. Endvidere er der dyreforsøg, der peger på stoffet som værende carcinogent. *In vitro*-undersøgelser peger på UDMH som mutagen, hvorimod der ikke er entydige eksperimentelle studier vedr. stoffets mulige teratogenicitet.

En nærmere teoretisk undersøgelse af UDMH's mulige effekter på mennesker er i særdeles god overensstemmelse med de eksperimentelle data fra dyreforsøgene. Således finder vi, at UDMH er carcinogent (0.907/0.004), mutagen (0.755/0.006), krampefremkaldende (0.717/0.038), teratogen (0.689/0.031), embryotoksisk (0.672/0.016) og generelt toksisk (0.582/0.042). Tallene i parenteserne angiver de beregnede sandsynligheder for, at stoffet hhv. udviser den givne effekt og ikke udviser den. Det ses, at i de nævnte tilfælde er sandsynligheden for, at effekten ikke fremkaldes af stoffet mindre end 5%, men sandsynlighederne for at effekterne rent faktisk optræder alle er større end ca. 60%.

ADME (Absorption, Distribution, Metabolism, Excretion)-undersøgelser viser, at UDMH er biotilgængeligt. Grundet stoffets hydrofile karakter vil hovedparten findes i blodet, og kun ringe mængder vil akkumulere i fedtvæv i overensstemmelse med et beregnet fordelingsvolumen på 0.97 L kg^{-1} . Hvis man regner med, at et menneske typisk indånder ca. $10 \text{ m}^3 \text{ dag}^{-1}$ samt anvender data, der peger på, at ca. 50% af UDMH-indtaget udskilles inden for et døgn, kan man beregne en steady-state-koncentration af UDMH i organismen til $C_{ss} = 20 \times C_{av} \mu\text{g}$, hvor C_{av} er den årlige gennemsnitlige koncentration, som befolkning-

gen i og omkring faldområderne udsættes for. I vores aktuelle modelundersøgelse fandt vi C_{av} -værdier fra 38 og ned til $0.5 \mu\text{g m}^{-3}$ hhv. 100 og 4000 m fra nedfaldsstedet.

Afslutningsvis skal det bemærkes, at en vurdering af forurenede områder og deres mulige påvirkning af befolkningen oftest kun omfatter den eller de primære kemiske forbindelser og ikke nødvendigvis tager højde for eventuelle skadelige nedbrydningsprodukter. I tilfældet UDMH dannes imidlertid en række nedbrydnings- og omdannelsesprodukter, som f.eks. dimethylnitrosamin, triazoler og tetraziner, der også kan udgøre en betydelig risiko for såvel miljøet som for den menneskelige sundhed. Der er planlagt en række studier, som vil fokusere på disse stoffers skæbne og effekter.

Tak

Det her beskrevne arbejde er en del af et større ISTC-finansieret projekt, der gennemføres i Kazakhstan. OML-modellen er venligst stillet til rådighed af DMU.

E-mail-adresser
Lars Carlsen: lc@awarenesscenter.dk

Litteratur

Adushkin V.V., Kozlov C.I., Petrov A.V., 2000, Ecological Problems and Risks of Rocket-Space Techniques Impacts on Environment, Ankil, Moscow
Carlsen, L., Kenesova, O., A., Batyrbekova, S.E. (200X), A preliminary assessment of the potential environmental and human health impact of unsymmetrical dimethylhydrazine as a result of space activities, Chemosphere, xx, 000-000
Choudhary, G. & Hansen, H., 1998, Human health perspective on environmental exposures to hydrazines: A review; Chemosphere 37, 701-843
Nature, 1995a, Rockets in Russia's back yard, 433, issue 7022, 91
Nature 1995b, Study links sickness to Russian launch site, 433, issue 7022, 95
Nauryzbaev M.K., Batyrbekova, S.E., Tassibekov, Kh.S., Kenessov, B.N., Vorozheikin, A.P., Proskuryakov, Yu.V., 2005, Ecological Problems of Central Asia Resulting from Space Rocket Debris, In: History and Society in Central and Inner Asia, Toronto Studies in Central and Inner Asia, No. 7, Asian Institute, University of Toronto, Toronto, 327-349.
RoC, 2005, 1,1-Dimethylhydrazine, CAS No. 57-14-7, 11th Report on Carcinogens, National Toxicology Program, <http://ntp.niehs.nih.gov/ntp/roc/eleventh/profiles/s077umdh.pdf> (Accessed Nov. 2006)

Ph.d.-projekt

Lovende kombinationsteknologier til rensning af TCE-kontaminering

Chlorerede opløsningsmidler, som f.eks. trichlorethen (TCE), er en alvorlig kilde til jord- og grundvandsforurening. Der er kun ganske få afværgeteknikker, der er effektive i området tæt på kilden til forureningen, og en af de mest anvendelige er termisk oprensning, hvor undergrunden opvarmes, så forureningen kan trækkes ud af jord- og grundvand. Metoden har været anvendt i USA i en række tilfælde, men der eksisterer kun få erfaringer på danske lokaliteter.

Efter en termisk oprensning er der typisk efterladt en mindre restforurening, som måske kan nedbrydes ved mikrobielle teknikker. De behandlede områder kan i op til flere år have forhøjede temperaturer, men nyere undersøgelser tyder på, at nogle af de oprindelige bakterier overlever den termiske behandling. Det er imidlertid ikke veldokumenteret, og bakteriernes eller nykoloniserede bakteriernes evne til at nedbryde chlorerede stoffer under de forhøjede temperaturer er heller ikke tidligere belyst. Redoxforhold er kritiske for nedbrydningen af chlorerede stoffer, og der har været ringe kendskab til, hvordan de ændres efter oprensningen.

I ph.d.-projektet er det vist, at selvom aktiviteten af mikroorganismer blev delvist svækket som følge af en elektrisk opvarmning (ERH) i felten, var der bakterier som overlevede i eller blev transporteret til det opvarmede område med grundvandet. Disse bakterier kunne delvist nedbryde TCE (til cDCE) og bibeholdt redoxforhold efter opvarmningen, der kun var lidt mindre

favorable for dechlorering ift. uopvarmede sedimenter. Derudover blev det demonstreret, at organisk stof kunne frigives under opvarmningen, men at dette organiske stof under feltforhold sandsynligvis blev transporteret ud af det opvarmede område. Frigivet organisk stof kan stimulere reduktiv dechlorering.

Termisk behandlede sedimenter blev bioaugmenteret ved tilførsel af organisk stof og en mikrobiel blandingskultur med dechlorerende bakterier. Bioaugmentationen førte til dechlorering af TCE til ethen i laboratorieopvarmede samt i *in situ*-opvarmede sedimenter. Dette faktum har påvist et potentiale og behov for bioaugmentation efter ERH for at nedbryde TCE til ethen. Kombinationen af termisk oprensning og bioremediering kan udføres samtidigt eller sekventielt. Termiske oprensninger foregår i den inderste zone af kildeområdet, mens bioaugmentation kan foregå i den omkringliggende zone, hvorved de to teknologier anvendes samtidig. De forhøjede temperaturer i den omkringliggende zone øger dechloreringsaktiviteten. Ved sekventiel termisk oprensning og bioremediering kan bioremediering anvendes efter den termiske oprensning, når temperaturerne er faldet til ca. 30°C.

Udvikling af sådanne kombinationsteknologier er et meget lovende forskningsområde. Især set i lyset af, at ingen afværgeteknikker enkeltvis til dato har kunnet løse problemerne i f.eks. forureningers kildeområder.

Anne Kirketerp Friis, Institut for Miljø & Ressourcer, DTU

Nyt om...

... benzen

Richard Wiles og The Environmental Working Group er blevet bekymrede over udbredelsen af de søde drikkevarer.

Kemikerne har påvist, at disse drikkevarer ofte indeholder benzen. Benzenet fremkommer ved reduktion af konserveringsmidlet benzoesyre med ascorbinsyre (vitamin C). Benzen er kendt og frygtet som kræftfremkaldende.

Bette Hileman 2006: Food Safety. Compound is created by reaction between benzoate and vitamin C in beverages. *Chemical & Engineering News*. 24. april 2006: 10

