

Трансформация органических соединений при обеззараживании питьевой воды

Е. А. Детенчук¹, А. Т. Лебедев, д. х. н.^{1, 2}

УДК 543.51

Качество питьевой воды – один из важнейших показателей сохранения здоровья населения. Наиболее распространенным способом дезинфекции питьевой воды является ее хлорирование. Однако обработка природных вод хлором, с одной стороны, обеспечивает эпидемиологическую безопасность, а с другой – приводит к образованию разнообразных хлорорганических соединений, которые оказывают негативное влияние на здоровье человека. Источником этих ксенобиотиков являются как природные органические вещества (гумус), так и антропогенные соединения, присутствующие в природной воде. К настоящему времени обнаружено более 700 побочных продуктов дезинфекции (ППД), причем токсикологические характеристики большинства из них остаются неизученными. Методы хромато-масс-спектрометрии показали себя наиболее эффективными в выявлении новых и определении нормируемых ППД. Эти же методы используются и для установления механизмов водного хлорирования органических соединений.

Ключевые слова: побочные продукты дезинфекции, питьевая вода, водное хлорирование, хромато-масс-спектрометрия, механизмы химических реакций

Drinking water quality is one of the most important parameters dealing with maintenance of population health. Being the most widespread method of drinking water disinfection chlorination providing epidemiological safety, at the same time leads to the formation of numerous organochlorine compounds negatively influencing human health. Natural organic matter (humic matter) as well as anthropogenic compounds, present in the natural water, are the main sources of these xenobiotics. Over 700 disinfection by-products (DBP) are reported nowadays, while toxicological characteristics of the majority of them remain unknown so far. Combined chromatography – mass spectrometry methods demonstrated themselves as the most efficient to discover novel DBP and quantify the regulated ones. The same methods are also used to study the mechanisms of aquatic chlorination of organic compounds.

Keywords: disinfection by-products, drinking water, aquatic chlorination, chromatography – mass spectrometry, chemical reactions mechanisms

Статья получена 10.10.2020

Принята к публикации 29.10.2020

¹ Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, 119991, Россия, Москва, Ленинские горы, 1/3.

² a.lebedev@org.chem.msu.ru.

От чистоты природной и тем более питьевой воды зависит качество жизни человека, его здоровье и самочувствие. Одна из важнейших стадий водоподготовки – обеззараживание, которое является наиболее эффективным способом профилактики заболеваний, передающихся через воду [1]. Очистка воды от патогенов с начала 20 века в развитых странах мира в значительной степени устранила угрозу заболеваний, передаваемых подобным образом [2], что стало одним из величайших достижений общественного здравоохранения на сегодняшний день. Технологические этапы подготовки питьевой воды включают в себя такие физико-химические методы очистки, как коагуляция, флотация, седиментация, фильтрация и дезинфекция. Именно на последней стадии в результате взаимодействия дезинфицирующего агента с природными и антропогенными соединениями, растворенными в воде, происходит образование побочных продуктов дезинфекции (ППД) [3], многие из которых могут нанести вред человеку. Научное сообщество и Департамент по вопросам окружающей среды, продовольствия и сельского хозяйства Англии (DEFRA) были обеспокоены этим вопросом с момента первого обнаружения ППД в хлорированной воде в ходе двух независимых исследований, проведенных параллельно в середине 1970-х годов [4, 5]. Исследования в этой области выявили, что многие ППД являются цитотоксичными и генотоксичными для клеток млекопитающих [6], а в некоторых случаях могут быть классифицированы как канцерогены для человека. Законодательства разных стран регулируют лишь некоторые ППД (например, тригалометаны, галоуксусные кислоты и N-нитрозодиметиламин [7–9]). В частности, мониторинг этих экотоксикантов на регулярной основе проводится в хорошо оснащенных лабораториях Водоканалов (например, в Москве или Уфе). В большинстве же городов России, да и в мире, контролируются лишь уровни наиболее распространенного представителя ППД – хлороформа. Тем не менее, на сегодняшний день установлены структуры более 700 ППД [10–11]. Важно подчеркнуть при этом, что более половины общего органического хлора, то есть хлорированных органических соединений в питьевой воде остаются неидентифицированными [12].

Эпидемиологические исследования показывают связь потребления хлорированной питьевой воды с повышенным риском развития рака мочевого пузыря [13–15], а также возникновением репродуктивных патологий и проблем, связанных с задержкой роста [16–17]. Токсикологические исследования *in vitro* показали различную токсическую активность

отдельных ППД в зависимости от их химической структуры. Азотсодержащие ППД, как правило, более токсичны, чем производные углеводов [18], а галогенароматические ППД опаснее, чем галогеноалифатические [19]. Значительно больший вред по сравнению с хлорированными соединениями наносят их бромированные и йодированные аналоги. Исследования показали, что токсичность увеличивается в следующем ряду: хлор-ППД << бром-ППД < йод-ППД [18]. В связи с этим в последние годы появляются публикации, нацеленные на поиск новых классов побочных продуктов дезинфекции, определяющих токсичность дезинфицированной воды [20–22].

Известно несколько способов обеззараживания воды. Самый распространенный метод устранения микроорганизмов на сегодняшний день – хлорирование. Наиболее популярными хлорирующими агентами выступают молекулярный хлор и гипохлорит натрия. Однако, несмотря на эффективность, сравнительно невысокую стоимость и стабильность, важнейшим их недостатком является образование достаточно больших количеств тригалометанов (ТГМ) и галоуксусных кислот (ГУК). Снизить уровень этих соединений в обработанной воде можно, используя другие дезинфицирующие агенты на основе «активного» хлора: диоксида хлора и хлорамина. Последний активно набирает популярность, например, в США. При его использовании действительно значительно снижаются уровни ТГМ и ГУК, но, к сожалению, возрастает уровень высококанцерогенного N-диметилнитрозамина. Кроме того, использование хлорамина приводит к вымыванию свинца из металлических водных коммуникаций. Диоксид хлора реагирует с химическими соединениями как окислитель, и хотя сокращает содержание хлорорганических продуктов, однако приводит к высоким уровням опасных неорганических анионов (бромитов, броматов, хлоратов, хлоритов).

Озон – достаточно эффективный дезинфицирующий агент, при его использовании не происходит образования ТГМ. Тем не менее, озон обладает низкой растворимостью, высокой стоимостью, а сама молекула нестабильна. Его можно с успехом применять для обеззараживания небольших порций воды, например, на индивидуальных участках. Однако, в больших городах с разветвленными водопроводными сетями вслед за озонированием необходимо проводить дополнительное хлорирование. В противном случае болезнетворные микроорганизмы будут появляться и размножаться уже в самих распределительных системах. Понятно, что перечисленные причины снижают привлекательность озонирования

в качестве метода обеззараживания питьевой воды. Аналогичная ситуация складывается и с методом УФ-облучения воды, после которого обязательна стадия дохлорирования на завершающем этапе.

Весьма перспективными для обеззараживания воды представляются органические надкислоты (RCOOOH). Эти соединения обладают потрясающей эффективностью в уничтожении микроорганизмов, а в результате их применения не образуются хлорорганические соединения. Единственный, но важный недостаток этой группы реагентов – значительно более высокая стоимость по сравнению с альтернативными вариантами.

Что же является источником углерода для образования побочных продуктов дезинфекции? Гуминовые вещества – это наиболее распространенный на планете природный полимер. Они образуются при разложении растительных и животных остатков под действием микроорганизмов и абиотических факторов среды [23]. Условно формулу

данного вещества можно изобразить, как комбинацию различных фрагментов молекул, встречающихся в природе (рис. 1).

Это, пожалуй, наиболее сложная смесь органических соединений в природе, превосходящая даже нефть. Может возникнуть вопрос, а есть ли в составе гуминовых кислот две одинаковых молекулы? На рис. 2 представлен усредненный фрагмент молекул этих соединений, установленный методами ЯМР и масс-спектрометрии [24]. У этого соединения 13 оптически активных атомов, в результате чего оно будет иметь 2^{13} , то есть 8192 диастереомера. Перестановка любого заместителя приведет к такому же количеству новых изомеров и т. д. Гуминовые вещества присутствуют в любой самой чистой природной воде. Если они подвергаются воздействию дезинфицирующих агентов, то трансформируются с образованием огромного числа продуктов, предсказать структуры которых очень и очень сложно, если вообще возможно.

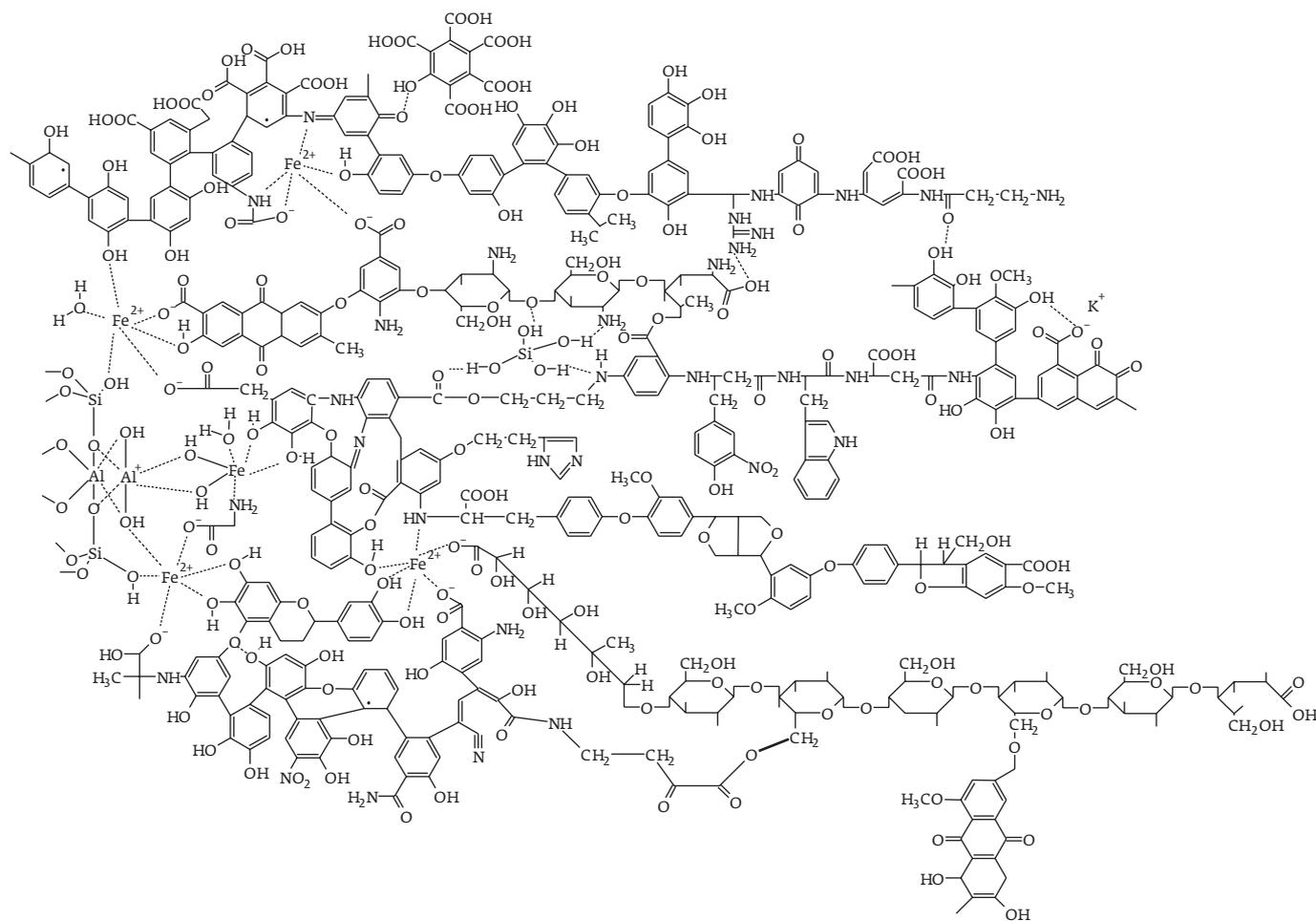


Рис. 1. Условное изображение молекул гуминовых кислот [23]

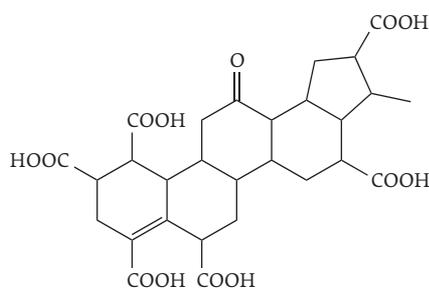


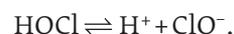
Рис. 2. Усредненный фрагмент молекулы в составе гуминовых кислот

Другая группа соединений, которые, так или иначе подвергаются водному хлорированию, – это антропогенные вещества. С каждым годом их число увеличивается, поскольку промышленность производит все больший ассортимент. Так, число соединений, зарегистрированных в системе CAS к 2020 году, превысило 160 млн [25]. Более того, химические вещества в окружающей среде претерпевают многочисленные реакции, благодаря набору физико-химических и биологических факторов, таких как солнечный свет, контакт с различными окислителями и консорциумами микроорганизмов. В результате образуются продукты, которые могут оказаться более токсичными, чем исходные химикаты [26–27]. В данном случае речь идет о совершенно конкретных соединениях, реагирующих с дезинфицирующими реагентами. Точно зная структуру предшественника, можно успешнее и надежнее устанавливать и структуры продуктов его трансформации.

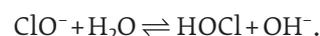
По этой причине исследования ведутся в двух основных направлениях, одно из которых имеет прикладное значение, связанное со снижением образования хлорорганических соединений (в первую очередь тригалометанов и галоуксусных кислот) в питьевой воде путем оптимизации условий хлорирования и очистки воды в целом. А второе – фундаментальное – направлено на изучение механизмов водного хлорирования органических субстратов с различными функциональными группами.

В рамках изучения реакции хлорирования одна из задач – сравнение реакционной способности хлорирующих агентов. Термин «водное хлорирование» обычно используется для обозначения взаимодействия органических субстратов с «активным» хлором в водном растворе. В реакционной способности хлорирующих агентов существуют некоторые различия. Если рассматривать только наиболее популярные – молекулярный хлор и гипохлорит натрия, то

оба реагента существуют в водном растворе в виде смесей молекул и ионов, благодаря равновесным реакциям с водой. Раствор хлора в воде представляет собой смесь молекулярного хлора, соляной и хлорноватистой кислот с соответствующими анионами, в то время как гипохлорит натрия существует в водном растворе главным образом в виде хлорноватистой кислоты и гипохлорит-аниона. Указанные формы реагируют с органическими соединениями по механизмам реакций присоединения, замещения или окисления [28]. Реакцию образования хлорирующих частиц из молекулярного хлора можно представить следующим образом:



В водном растворе гипохлорита натрия образование основных реакционных частиц можно изобразить следующими уравнениями:



Увеличение скорости реакции в кислых растворах предполагает, что хлорирование катализируется кислотой [29]. Тем не менее, тримолекулярная реакция любого субстрата с HOCl и H₃O⁺ связана со значительным изменением энтропии. Высказано предположение, что при pH=7,54 протонированная хлорноватистая кислота может служить в качестве хлорирующего агента [29].

Для установления структур реакционных частиц все чаще используются квантово-химические расчеты. Например, для выяснения природы реакционных частиц хлорирующих агентов рассчитан тепловой эффект реакции HOCl с ионом гидроксония H₃O⁺ методом DFT на уровне B3LYP/6-31(d)+G и полуэмпирическими методами AM1 и PM3. Полученные результаты свидетельствуют о том, что реакция HOCl + H₃O⁺ → H₂OCl⁺ + H₂O является эндотермической, а ее теплота составляет 11,4 ккал/моль, то есть образование протонированной хлорноватистой кислоты энергетически неблагоприятно. Кроме того, согласно результатам, полученным на уровнях B3LYP/6-31(d)+G и MP2/6-31(d)+G, реакция HOCl с H₃O⁺ дает стабильный комплекс с водородной связью. Структура комплекса представлена на рис. 3. Влияние водной среды на структуру этого комплекса моделировалось с учетом участия одной и двух молекул воды в структуре реакционной частицы [30].

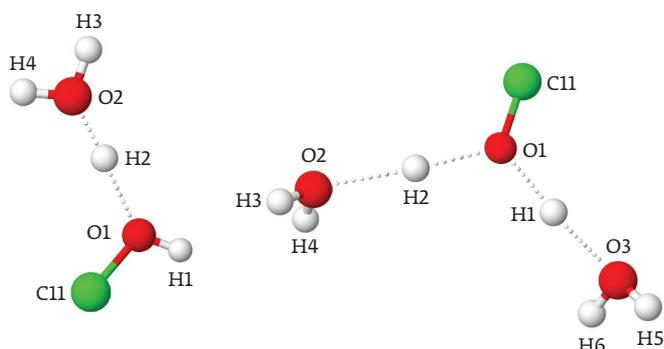


Рис. 3. Структура комплексов $\text{HOCl-H}_3\text{O}^+$ и $\text{HOCl-H}_3\text{O}^+-\text{H}_2\text{O}$

По результатам расчетов на уровне B3LYP/6-31(d)+G образуется устойчивый комплекс. Влияние других гидратационных сфер на структуру этого комплекса оценивалось с помощью континуальной модели Онзагера. Оптимизированная структура представлена на рис. 3 [30].

С другой стороны, попытки разработать соответствующую модель реакции замещения с использованием молекулярного хлора в качестве реакционноспособной частицы оказались безуспешными [30]. Можно предположить, что реакции замещения в случае молекулярного хлора в качестве хлорирующего агента протекают за счет предварительного образования в водном растворе хлорноватистой кислоты.

Молекулярный хлор является более сильным окислителем ($E^\circ = 1,59$), чем хлорноватистая кислота ($E^\circ = 1,50$) или гипохлорит-анион ($E^\circ = 0,89$), поэтому протекание самой реакции хлорирования может отличаться. В целом Cl_2 и NaOCl реагируют аналогично. Однако гипохлорит натрия демонстрирует более высокую хлорирующую активность в реакции электрофильного замещения субстратов, содержащих активированное ароматическое кольцо, в то время как Cl_2 более активен в реакциях окисления и в реакциях с двойными связями.

Например, при использовании в качестве хлорирующего агента молекулярного хлора, концентрации побочных продуктов дезинфекции могут быть в несколько, а то и в десятки раз больше, чем в реакциях с гипохлоритом натрия [30]. Это крайне нежелательно в реальных условиях, поскольку ПДК для подавляющего большинства продуктов не установлены, то есть определить их реальную опасность для здоровья человека не представляется возможным.

Помимо природы хлорирующего агента на ход реакции хлорирования и образование побочных

продуктов оказывают воздействие многие факторы. Так, при различных времени реакции, концентрациях активного хлора и варьировании соотношения реагент – субстрат можно получить принципиально разные наборы соединений [30]. Как правило, чтобы изучить первичные продукты трансформации исходных соединений под действием хлора, лучше всего начинать с соотношения субстрат : хлор – 1:1 и по мере увеличения концентрации хлора наблюдать образование вторичных, третичных и т. д. продуктов хлорирования.

Варьирование pH среды также может значительно изменить ассортимент продуктов реакции. В реальных условиях реакции протекают при нейтральном показателе pH, но знание о том, как смещение в кислую или щелочную сторону может сказаться на образовании тех или иных продуктов, может быть весьма полезным.

Немаловажно учитывать природу субстрата и исследовать по особым критериям наиболее реакционноспособные структуры. К таким критериям, отобранным по принципу «что может реагировать с хлором», следует отнести двойную связь, C–H-связи, ароматическое кольцо (активированное и деактивированное), гидроксильную и карбонильную группу, α -положение карбонильных соединений и т. д. Это позволит предвидеть исход тех или иных реакций водного хлорирования.

Например, при изучении хлорирования ароматических соединений важно установить тонкости механизма электрофильного замещения в условиях обеззараживания воды, чтобы оценить, а в идеале и предсказать способность ароматического вещества к взаимодействию с хлорирующими агентами в воде. Реакция комплекса $\text{HOCl-H}_3\text{O}^+$ с ароматическими соединениями приводит к образованию промежуточного продукта с тетраэдрическим атомом углерода (σ -комплекс). Согласно теории электрофильного ароматического замещения, скорость и легкость замещения определяется стабильностью σ -комплекса. Чем меньше разница в теплотах образования интермедиата и исходного ароматического вещества, тем легче протекает хлорирование по механизму электрофильного замещения.

Радикальная реакция с атомарным хлором также может иметь место, хотя стадии обеззараживания, как правило, протекают в темноте. Механизм такой реакции газозафазного хлорирования пиридина был недавно исследован [31]. Доказательством возможности протекания радикального хлорирования является обнаружение продуктов водного хлорирования алкилдиметилбензиламмоний хлорида (БАХ) в воде бассейнов и питьевой воде в Архангельске.

Это вещество активно используется во всем мире в качестве альгицида для предотвращения роста микроводорослей. Оно не содержит активных для водного хлорирования структурных фрагментов, а бензольное кольцо остается неизменным в составе всех продуктов водного хлорирования. Атомы хлора оказываются исключительно в разных положениях длинной алкильной цепи БАХ, однозначно указывая на радикальный механизм реакции замещения [32].

На конечный состав продуктов в ходе реакции водного хлорирования может оказать влияние присутствие того или иного неорганического иона. В частности, хлорирование в морской воде приводит к образованию широкого спектра бромированных продуктов [33]. В связи с этим целесообразно проводить исследование реакции водного хлорирования субстрата с добавками неорганических солей, содержащих ионы Br^- , I^- , Cu^{2+} и Fe^{3+} . Эти исследования весьма важны, так как, например, концентрация бромидов в пресной воде обычно находится в пределах 0,1-1,0 мг/л, превышая иногда 2 мг/л в Израиле и достигая 4,13 мг/л в Австралии [34]. Так, с помощью ГХ-МСВР (газовой

хроматографии – масс-спектрометрии высокого разрешения) в реакциях водного хлорирования УФ-протектора авобензона с добавками указанных солей было идентифицировано более 30 соединений, включая многочисленные галогенированные производные с атомами брома и даже йода в структуре [35]. Можно сделать вывод о том, что водное хлорирование в присутствии бромидов и йодидов приводит к образованию галогенированных продуктов с потенциальной значительно более высокой токсичностью, чем у соответствующих хлорированных аналогов [36–39]. Среди наиболее актуальных с экологической точки зрения следует отметить бромированные фенолы и замещенные галогенированные ацетофеноны. Добавление ионов бромидов, йодидов или меди заметно повышает степень конверсии ароматических субстратов в реакциях водного хлорирования. Присутствие солей брома приводит к образованию в основном броморганических соединений, в то время как добавки йодидов приводят к значительному увеличению содержания хлорорганических соединений. При этом йодорганические производные фиксируются только в следовых количествах. Ионы меди, помимо содействия обычным

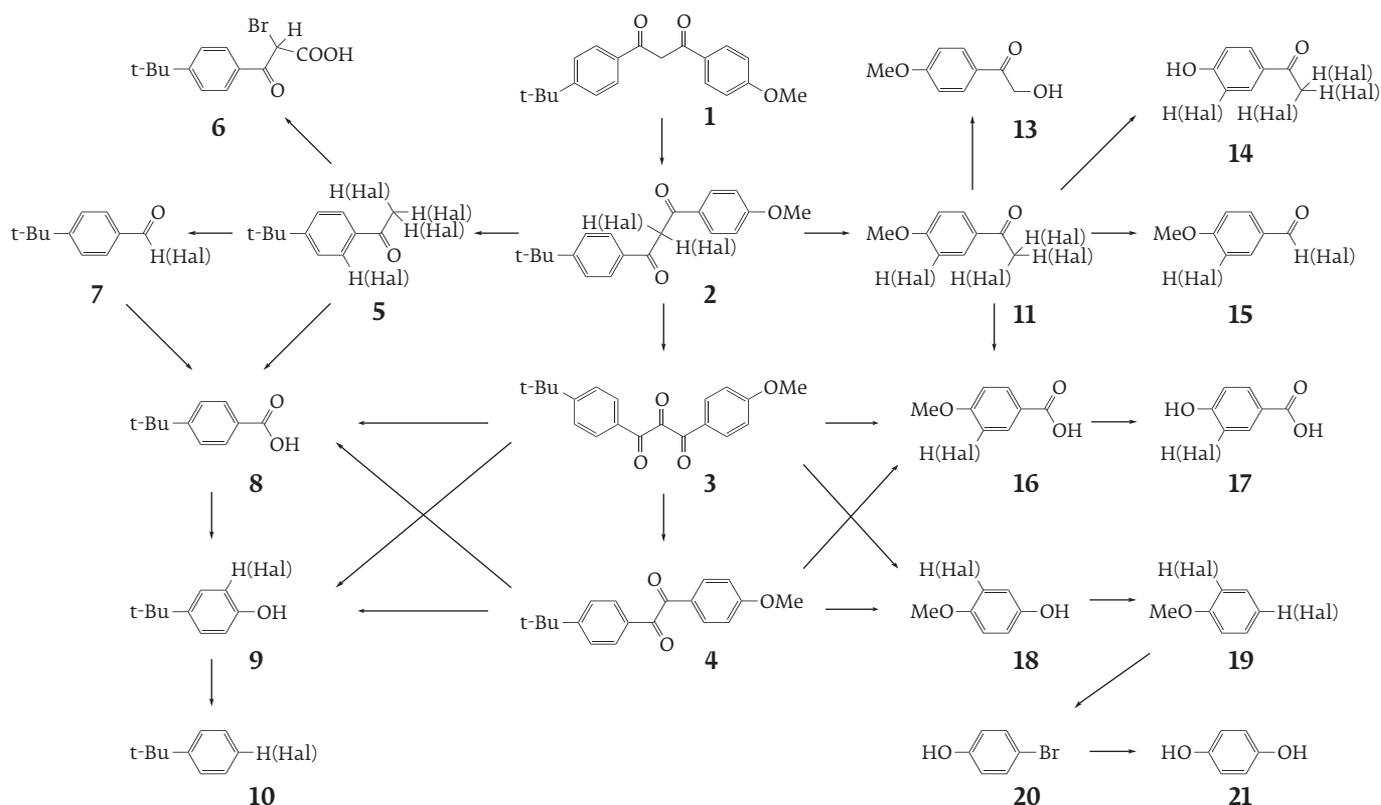


Рис. 4. Основные направления трансформации авобензона (1) в условиях дезинфекции морской воды гипохлоритом натрия и последующего фотокатализа [33]

реакциям хлорирования, катализируют другие реакции с заметным преобразованием исходной структуры [40].

Если рассматривать в совокупности основные реакции органических соединений в условиях водного хлорирования, следует отметить следующие:

- электрофильное ароматическое замещение;
- димеризацию;
- нуклеофильное замещение галогена на гидроксил или другой галоген;
- образование и раскрытие циклов;
- окисление;
- декарбоксилирование;
- галоформную реакцию;
- электрофильное присоединение.

Заключительным этапом изучения реакции водного хлорирования того или иного субстрата является установление схемы его трансформации, которая отражает основные направления реакций и структуры продуктов. На рис. 4. в качестве примера представлена схема трансформации авобензона в условиях дезинфекции морской воды гипохлоритом натрия и последующего фотокатализа.

Для идентификации побочных продуктов дезинфекции высокой и средней летучести наиболее эффективным и информативным считается метод ГХ/МСВР. Для выявления полярных и нелетучих веществ наиболее эффективна стыковка жидкостного хроматографа с масс-спектрометром высокого разрешения (ВЭЖХ/МСВР).

В нашей лаборатории на протяжении не одного десятка лет ведутся исследования, направленные на изучение трансформации в условиях водного хлорирования отдельных структурных фрагментов гуминовых веществ [41], в том числе азотсодержащих [42]. В качестве главного инструмента изучения механизмов водного хлорирования органических субстратов лежит хромато-масс-спектрометрия как наиболее информативный, чувствительный и селективный физико-химический метод [43]. Аналогичным образом исследуется образование хлорорганических побочных продуктов при хлорировании часто встречающихся в природной воде антропогенных соединений, например, циклогексена и бутанола [44, 45], орсинола [46], 2-метилнафталина и нафтола-1 [47]. Превращение ортометоксибензойной кислоты изучено не только в реакциях с хлором и гипохлоритом натрия, но и с озоном [30, 48]. Показана возможность образования полихлорированных бифенилов, дибензофуранов и дибензо-*p*-диоксинов при хлорировании воды [49]. Для оценки преимуществ и недостатков

хлорирующих агентов проведено сравнение смесей галогенорганических веществ, образующихся при дезинфекции воды хлором и гипохлоритом натрия [50], а также определена реакционная активность этих хлорирующих агентов в реакциях со структурными фрагментами гуминовых веществ [51].

Антропогенные соединения, относящиеся к современным продуктам повседневного использования, количество которых год от года только растет, представляют особый интерес. К ним относятся медикаменты, средства по уходу за кожей, препараты бытовой химии и т. д. Так, например, методом ЖХ/МС исследовано водное хлорирование УФ-протектора гексил-2-[4-(диэтиламино)-2-гидроксibenзоил]-бензоата гипохлоритом натрия [52]. В результате хромато-масс-спектрометрического исследования хлорирования УФ-протектора авобензона в водной среде [53] и его трансформации под действием УФ-облучения [54] идентифицированы продукты его реакций хлорирования и бромирования в пресной и морской воде [33, 40, 55, 56], протекание реакции в присутствии неорганических солей и их влияние на образование конечных продуктов дезинфекции [35].

Недавно изучена трансформация природного антиоксиданта ресвератрола в условиях водного хлорирования [57], идентифицированы новые побочные продукты хлорирования альгицида бензалкония хлорида в воде бассейнов [32], исследованы галогенированные жирные амиды, представляющие собой совершенно новый класс побочных продуктов дезинфекции [58], найдены новые хлорированные продукты в питьевой воде Архангельска [59].

В заключение стоит отметить, что проблема качества питьевой воды остается достаточно острой во многих странах мира. Устраняя болезнетворные микробы, химическое обеззараживание воды приводит к появлению широчайшего круга соединений, токсические характеристики большинства из которых остаются неизвестными. Ассортимент и количества ППД зависят от многих параметров, поэтому нюансы оптимального проведения водоподготовки могут отличаться от места к месту весьма существенно. Так как галогензамещенные структуры по токсичности превосходят исходные соединения, изучение путей трансформации и токсикологических характеристик отдельных побочных продуктов дезинфекции должно стать нормой при составлении планов исследований регламентирующих структур и министерств природных ресурсов и экологии во всем мире.

Литература / References

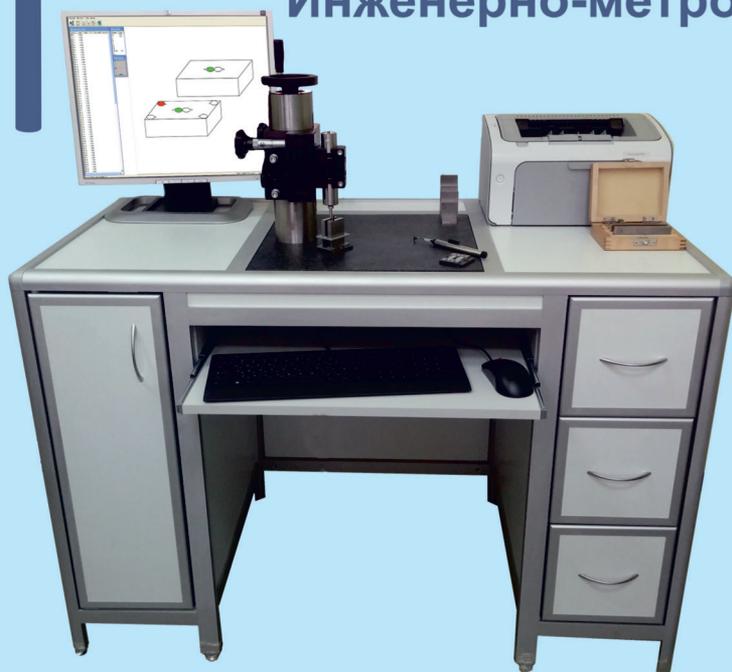
1. **Cutler D., Miller G.** The role of public health improvements in health advances: The twentieth-century United States // *Demography*. 2005. V. 42. P. 1-22.
2. **CDC.** History of drinking water treatment. U. S. Department of Health & Human Services // Centers for Disease Control and Prevention, 2012.
3. **Richardson S.D.** Disinfection by-products: formation and occurrence in drinking water // *Encyclopedia of Environmental Health*. 2011. P. 110-136.
4. **Bellar T.A., Lichtenberg J.J., Kroner R.C.** Occurrence of organohalides in chlorinated drinking waters. // *Journal American Water Works Association*. 1974. V. 66. P. 703-706.
5. **Rook J.J.** Formation of haloforms during chlorination of natural waters // *Water Treatment Examination*. 1974. V. 23. P. 234-243.
6. **Wagner E.D., Plewa M.J.** CHO cell cytotoxicity and genotoxicity analyses of disinfection by-products: an updated review // *Journal of Environmental Sciences*. 2017. V. 58. P. 64-76.
7. **Richardson S.D., Plewa M.J., Wagner E.D., Schoeny R., DeMarini D.M.** Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: a review and roadmap for research // *Mutation Research*. 2007. V. 636, No. 1-3. P. 178-242.
8. **UEP Agency // Federal Register**. 2006.V. 71. P. 387-493.
9. **EUCD. Directive 98/83/EC // Official Journal of the European Communities**. 1998. V. 41. P. 32-54.
10. **Richardson S.D., Temes, T.A.** Water analysis: emerging contaminants and current issues // *Analytical Chemistry*. 2018. V. 90 (1). P. 398-428.
11. **Richardson S.D., Postigo C.** Discovery of New Emerging DBPs by High-Resolution Mass Spectrometry // *Comprehensive Analytical Chemistry*. 2016. V. 71. P. 335-356.
12. **Krasner S.W., Weinberg H.S., Richardson S.D., Pastor S.J., Chinn R., Scrimanti M.J., Onstad G.D., Thruston A.D.** // *Environmental Science & Technology*. 2006. V. 40. P. 7175-7185.
13. **Villanueva C.M., Cantor K.P., Cordier S., Jaakkola J.J., King W.D., Lynch C.F., Porru S., Kogevinas M.** Disinfection byproducts and bladder cancer: A pooled analysis // *Epidemiology*. 2004. V. 15. P. 357-367.
14. **Villanueva C.M., Cantor K.P., Grimalt J.O., Malats N., Silverman D., Tardon A., Garcia-Closas R., Serra, C., Carrato A., Castano-Vinyals G.** Bladder cancer and exposure to water disinfection by-products through ingestion, bathing, showering, and swimming in pools // *American Journal of Epidemiology*. 2007. V. 165. P. 148-156.
15. **Nieuwenhuijsen M.J., Smith R., Golfinopoulos S., Best N., Bennett J., Ag-gazzotti G., Righi E., Fantuzzi G., Bucchini L., Cordier S.** Health impacts of long-term exposure to disinfection by-products in drinking water in Europe: HIWATE // *Journal of Water and Health*. 2009. V. 7. P. 185-207.
16. **Tardiff R.G., Carson M.L., Ginevan M.E.** Updated weight of evidence for an association between adverse reproductive and developmental effects and exposure to disinfection by-products // *Regulatory Toxicology and Pharmacology*. 2006. V. 45. P. 185-205.
17. **Villanueva C.M., Cordier S., Font-Ribera L., Salas L.A., Levallois P.** Overview of disinfection by-products and associated health effects // *Current Environmental Health Reports*. 2015. V. 2. P. 107-115.
18. **Plewa M.J., Wagner E.D., Muellner M.G., Hsu K.-M., Richardson S.D.** Comparative mammalian cell toxicity of N-DBPs and C-DBPs. Disinfection By Products in Drinking Water // *American Chemical Society*. 2008. P. 36-50.
19. **Liu J., Zhang X.** Comparative toxicity of new halophenolic DBPs in chlorinated saline wastewater effluents against a marine alga: halophenolic DBPs are generally more toxic than haloaliphatic ones // *Water Research*. 2014. V. 65. P. 64-72.
20. **Li XF., Mitch W.A.** Drinking Water Disinfection Byproducts (DBPs) and Human Health Effects: Multidisciplinary Challenges and Opportunities // *Environmental Science Technology*. 2018. V. 52. P. 1681-1689.
21. **Jinhua Li, Birget Moe, Sai Vemula, Wei Wang, Xing-Fang Li.** Emerging Disinfection Byproducts, Halobenzoquinones: Effects of Isomeric Structure and Halogen Substitution on Cytotoxicity, Formation of Reactive Oxygen Species, and Genotoxicity // *Environmental Science Technology*. 2016. V. 50. P. 6744-6752.
22. **Huang G., Jiang P., Li XF.** Mass Spectrometry Identification of N-Chlorinated Dipeptides in Drinking Water // *Analytical Chemistry*. 2017 V. 89. P. 4204-4209.
23. **Kleinhempel D.** Ein Beitrag zur Theorie des Huminstoff zustandes // *Archives of Agronomy and Soil Science*. 1970. V. 14. № 1. P. 3-14.
24. **Hertkorn N., Benner R., Frommberger M., Schmitt-Kopplin P., Witt M., Kaiser K., Kettrup A., Hedges J.I.** Characterization of a major refractory component of marine dissolved organic matter // *Geochim.Cosmochim.Acta*. 2006. 70. P. 2990-3010.
25. **American Chemical Society. CAS REGISTRY - The gold standard for chemical substance information // American Chemical Society.** 2020. <https://www.cas.org/support/documentation/chemical-substances>.
26. **la Farré M., Pérez S., Kantiani L., Barcelo D.** Fate and Toxicity of Emerging Pollutants, Their Metabolites and Transformation Products in the Aquatic Environment // *Trends Analytical Chemistry*. 2008. V. 27. P. 991-1007.
27. **Greca M.D., Isidori M., Temussi F.** Toxicity and Risk of Transformation Products of Emerging Contaminants for Aquatic Organisms: Pharmaceutical Case Studies. Transformation Products of Emerging Contaminants in the Environment // *John Wiley and Sons Ltd*. 2014. V. 28. P. 827-858.
28. **Boyce S.D., Horning J.F.** Reaction pathways of trihalomethane formation from the halogenation of dihydroxyaromatic model compounds for humic acid // *Environmental Science Technology*. 1983. V. 17. P. 202-210.
29. **Rebenne L.M., Gonzalez A.C., Olson T.M.** Aqueous chlorination kinetics and mechanism of substituted dihydroxybenzenes // *Environmental Science Technology*. 1996. V. 30. P. 2236-2262.
30. **Lebedev A.T., Shaydullina G.M., Sinikova N.A., Harchevnikova N.V.** GC-MS comparison of the behavior of chlorine and sodium hypochlorite towards organic compounds dissolved in water // *Water Research*. 2004. V. 38. P. 3713-3718.
31. **Hao J.K., Yang E.-C., Wang W.-D., Tang T.-H.** Theoretical study on gas phase photochemical chlorination mechanism of pyridine // *Journal of Molecular Structure: Theochem*. 2002. V. 582. P. 225-232.
32. **Ul'yanovskii N.V., Kosyakov D.S., Varsegov I.S., Popov M.S., Lebedev A.T.** Identification of novel disinfection byproducts in pool water: Chlorination of the algacide benzalkonium chloride // *Chemosphere*. 2020. V. 239.
33. **Чугунова А.А., Краль М.Б., Полякова О.В., Артаев В.Б., Требше П., Покрышкин С.А., Лебедев А.Т.** Исследование хлорирования ультрафиолетового протектора авобензона в морской воде методом газовой хроматографии в комбинации с масс-спектрометрией высокого разрешения // *Масс-спектрометрия*. 2017. Т. 14. № 2. С. 73-78.
Chugunova A.A., Kralj M.B., Polyakova O.V., Artaev V.B., Trebse P., Pokryshkin S.A., Lebedev A.T. Study of chlorination of UV-filter avobenzone in sea water by gas chromatography combined with high resolution mass spectrometry // *Mass-spektrometrija [Mass-spectrometry]*. 2017. V.14 (2). P. 73-78. (in Russ.).
34. **Pan Y., Zhang X.** Four groups of new aromatic halogenated disinfection byproducts: effect of bromide concentration on their formation and speciation in chlorinated drinking water // *Environmental Science Technology*. 2013. V. 47. P. 1265-1273.
35. **Детенчук Е.А., Чэнь Ц., Полякова О.В., Требше П., Покрышкин С.А., Лебедев А.Т.** Исследование водного хлорирования ультрафиолетового протектора авобензона в присутствии неорганических солей методом газовой хроматографии в комбинации с масс-спектрометрией высокого разрешения // *Масс-спектрометрия*. 2018. Т. 15. № 4. с. 226-232.
Detenchuk E.A., Chen J., Polyakova O.V., Trebse P., Pokryshkin S.A., Lebedev A.T. Study of the Aquatic Chlorination

- of UV Filter Avobenzone in the Presence of Inorganic Salts by Gas Chromatography–High-Resolution Mass Spectrometry // *Journal of Analytical Chemistry*. Maik Nauka publ. / Interperiodica Publishing (Russian Federation). 2019. V. 74, № 13. P. 1271–1276.
36. Plewa M. J., Wagner E. D., Richardson S. D., Thruston Jr. A. D., Woo Y. T., McKague A. B. Chemical and biological characterization of newly discovered iodoacid drinking water disinfection byproducts // *Environmental Science Technology*. 2004. V. 38. P. 4713–4722.
 37. Plewa M. J., Muellner M. G., Richardson S. D., Fasano F., Buettner K. M., Woo Y. T., McKague A. B., Wagner E. D. Occurrence, synthesis, and mammalian cell cytotoxicity and genotoxicity of haloacetamides: an emerging class of nitrogenous drinking water disinfection by-products // *Environmental Science Technology*. 2008. V. 42. P. 955–961.
 38. Plewa M. J., Simmons J. E., Richardson S. D., Wagner E. D. Mammalian cell cytotoxicity and genotoxicity of the haloacetamides, a major class of drinking water disinfection byproducts // *Environmental and Molecular Mutagenesis*. 2010. V. 51. P. 871–878.
 39. Manasfi T., Coulomb B., Ravier S., Boudenne J.-L. Degradation of organic UV filters in chlorinated seawater swimming pools: transformation pathways and bromoform formation // *Environmental Science Technology*. 2017. V. 51. P. 13580–13591.
 40. Lebedev A. T., Mojca B. K., Polyakova O. V., Detenchuk E. A., Pokryshkin S. A., Polonca T. Identification of avobenzone by-products formed by various disinfectants in different types of swimming pool waters // *Environmental International*. 2020. V. 137. P. 105495.
 41. Lebedev A. T., Moshkarina N. A., Dianova I. V., Chaidoulina G. A., Kanovich M. M., Buryak A. K., Petrosyan V. S. The Aqueous Chlorination of the Structural Fragments of Humic Matter // *Water Pollution V. Modelling, Measuring and Prediction*. 1999. V. 5. P. 515–524.
 42. Lebedev A. T., Petrosyan V. S., Buryak A. K., Moshkarina N. A. Water Chlorination of nitrogen containing fragments of humic material // *Fresenius Environmental Bulletin*. 1997. V. 6. P. 727–733.
 43. Lebedev A. T. Mass spectrometry in the study of mechanisms of aquatic chlorination of organic substrates // *European Journal of Mass Spectrometry*. 2007. V. 13. P. 51–56.
 44. Жолдакова З. И., Полякова Е. Е., Лебедев А. Т. Трансформация циклогексена при водном хлорировании // *Гигиена и санитария*. 1998. Т. 5. С. 8–11.
 - Zholdakova Z. I., Polyakova E. E., Lebedev A. T. Transformation of cyclohexene during aqueous chlorination // *Gigiena i sanitariya [Hygiene and sanitation]*. 1998. V. 5. P. 8–11. (in Russ.).
 45. Lebedev A. T., Poliakova E. E., Zholdakova Z. I., Khamidoulina K. K. Formation of organochlorine by-products during chlorination of water containing cyclohexene and butanol // *Water Pollution VI. Modelling, Measuring and Prediction*. 2001. V. 6. P. 367–374.
 46. Третьякова Н. Ю., Лебедев А. Т., Петросян В. С. Degradative pathways for aqueous chlorination of orcinol // *Environmental Science and Technology*. 1994. V. 28. P. 606–613.
 47. Синикова Н. А., Шайдуллина Г. М., Лебедев А. Т. ГХ-МС изучение продуктов водного хлорирования 2-метил-нафталина и нафол-1 // *Журнал аналитической химии*. 2002. Т. 57. С. 626–636.
 - Sinikova N. A., Shaidullina G. M., Lebedev A. T. GC-MS study of products of aqueous chlorination of 2-methyl-naphthalene and nafol-1 // *Journal of Analytical Chemistry*. 2002. V. 57. P. 626–636. (in Russ.).
 48. Shaydullina G. M., Sinikova N. A., Lebedev A. T. Reaction of ortho-methoxybenzoic acid with the water disinfecting agents ozone, chlorine and sodium hypochlorite // *Environmental Chemistry Letters*. 2005. V. 3. P. 1–5.
 49. Лебедев А. Т., Мошкарина Н. А., Ключев Н. А., Бродский Е. С., Петросян В. С. Возможность образования полихлорированных бифенилов, дибензофуранов и дибензо-р-диоксинов при хлорировании воды // *Токсикологический вестник*. 1995. № 1. С. 42–44.
 - Lebedev A. T., Moshkarina N. A., Klyuev N. A., Brodsky E. S., Petrosyan V. S. Possibility of formation of polychlorinated biphenyls, dibenzofurans and dibenzo-p-dioxins during water chlorination // *Toksikologicheskij vestnik [Toxicological Bulletin]*. 1995. № 1. P. 42–44. (in Russ.).
 50. Козлов М. Н., Лебедев А. Т., Полякова О. В., Пономаренко А. М., Петросян В. С., Шувалова Е. А. Сравнительное исследование смесей галогенорганических веществ, образующихся при дезинфекции воды хлором и гипохлоритом натрия // *Экология и промышленность России*. 2014. № 5. С. 42–47.
 - Kozlov M. N., Lebedev A. T., Polyakova O. V., Ponomarenko A. M., Petrosyan V. S., Shuvalova E. A. Comparative study of mixtures of organohalogenated substances formed during water disinfection with chlorine and sodium hypochlorite // *Ekologiya i promyshlennost' Rossii [Ecology and Industry of Russia]*. 2014. № 5. P. 42–47.
 51. Синикова Н. А., Шайдуллина Г. М., Лебедев А. Т. Сравнение реакционной активности хлора и гипохлорита натрия при хлорировании структурных фрагментов гуминовых веществ в воде при использовании метода ГХ/МС // *Масс-спектрометрия*. 2014. Т. 11. № 1. С. 22–28.
 - Sinikova N. A., Shaydullina G. M., Lebedev A. T. Comparison of chlorine and sodium hypochlorite activity in chlorination of structural fragments of humic matter in water with the aid of GC/MS // *Mass-spektrometrija [Mass-spectrometry]*. 2014. V. 11 (1). P. 22–28. (in Russ.).
 52. Grbović G., Trebše P., Dolenc D., Lebedev A. T., Sarakha M. LC/MS study of the UV filterhexyl 2-[4-(diethylamino)-2-hydroxybenzoyl]-benzoate (DHHB) aquatic chlorination with sodium hypochlorite // *Journal of Mass Spectrometry*. 2013. V. 48. № 11, P. 1232–1240.
 53. Калистер К., Доленц Д., Сараха М., Полякова О. В., Лебедев А. Т., Требше П. Хромато-масс-спектрометрическое исследование хлорирования ультрафиолетового протектора авобензона в водной среде // *Масс-спектрометрия*. 2016. Т. 13. № 1. С. 21–26.
 - Kalister K., Dolenc D., Sarakha M., Polyakova O. V., Lebedev A. T., Trebše P. Chromatography/mass spectrometry in the study of aquatic chlorination of UV-filter avobenzone // *Mass-spektrometrija [Mass-spectrometry]*. 2016. V. 13 (1). P. 21–26 (in Russ.).
 54. Trebše P., Polyakova O. V., Baranova M., Bavcon Kralj M., Dolenc D., Sarakha M., Kutin A., Lebedev A. T. Transformation of avobenzone in conditions of aquatic chlorination and UV-irradiation // *Water Research*. 2016. V. 101. P. 95–102.
 55. Cheng W., Bavcon Kralj M., Kosmrlj B., Yao J., Kosenina S., Polyakova O. V., Artaev V. B., Lebedev A. T., Trebše P. Stability and removal of selected avobenzone's chlorination products // *Chemosphere*. 2017. V. 182. P. 238–244.
 56. Lebedev A. T., Bavcon Kralj M., Polyakova O. V., Detenchuk E. A., Pokryshkin S. A., Trebše P. Identification of avobenzone by-products formed by various disinfectants in different types of swimming pool waters // *Environmental International*. 2020. V. 137. P. 105495.
 57. Detenchuk E. A., Trebše P., Marjanovic A., Kosyakov D. S., Ul'yanovskii N. V., Bavcon Kralj M., Lebedev A. T. Transformation of resveratrol under disinfection conditions // *Chemosphere*. December 2020. V. 260. P. 127557. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127557>.
 58. Kosyakov D. S., Ul'yanovskii N. V., Popov M. S., Latkin T. B., Lebedev A. T. Halogenated fatty amides – A brand new class of disinfection byproducts // *Water Research*. 2017. V. 127. P. 183–190.
 59. Косяков Д. С., Ульяновский Н. В., Попов М. С., Латкин Т. Б., Лебедев А. Т. Характеристика продуктов дезинфекции водопроводной воды г. Архангельска методом жидкостной хроматографии/масс-спектрометрии высокого разрешения // *Масс-спектрометрия*. 2017. Т. 14. № 4. С. 233–241.
 - Kosyakov D. S., Ul'yanovskii N. V., Popov M. S., Latkin T. B., Lebedev A. T. Characterization of disinfection by-products in tap water of Arkhangelsk by liquid chromatography/high-resolution mass spectrometry // *Mass-spektrometrija [Mass-spectrometry]*. 2017. V. 14. № 4. P. 233–241.



**Эталонные приборы для поверки
концевых мер длины, квадрантов,
нутромеров, индикаторов, головок,
поверочных линеек и плит,
угольников.**

**Разработчик и производитель -
Инженерно-метрологический центр "Микро"**



Установка для поверки
концевых мер длины УКМ-100



Прибор для поверки
индикаторов ППИ-50



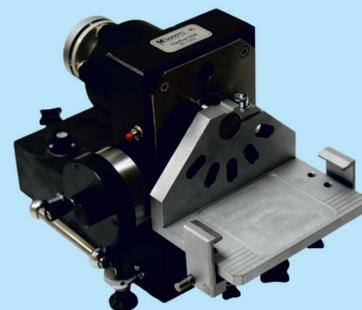
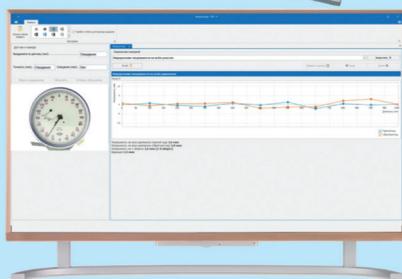
Уровни электронные М-050



Прибор для поверки
угольников ППУ-630



Прибор для поверки
головок ППГ-4



Прибор для поверки
квадрантов ППК

195220, г. Санкт-Петербург, Гражданский проспект, дом 22,
литера А, помещение 10Н, офис 409
Тел. (812) 981-49-65, (812) 534-68-82
E-mail: imcmikro@mail.ru www.imcmikro.ru