Источники химической опасности. Опасные химические вещества

УДК 547.022 DOI: 10.25514/CHS.2019.2.16005

Трансформация химических веществ в окружающей среде как неучтенный фактор опасности для здоровья населения

А. Г. Малышева*, С. М. Юдин

Федеральное государственное бюджетное учреждение «Центр стратегического планирования и управления медико-биологическими рисками здоровью» Министерства здравоохранения Российской Федерации, Москва, Россия, *e-mail: allagmalysheva@yandex.ru

Поступила в редакцию 26.07.2019 г.

Аннотация – Рассмотрена актуальная, но малоизученная проблема трансформации химических веществ под воздействием внешних факторов, которая представляет большой интерес с точки зрения обеспечения химической безопасности окружающей среды и снижения риска для здоровья человека. Статья является обзором результатов исследований авторов и коллектива их лаборатории, которые на протяжении почти 40 лет проводили анализы проб воздуха, воды, почвы, а также воздуха закрытых помещений на наличие в них широкого спектра неучтенных химических веществ, концентрации которых часто значительно превышали фоновые. Авторы собрали, обобщили и проанализировали данные о трансформации химических веществ в воздухе под действием природных физико-химических (озон, УФ-излучение, температура, окислители и др.) и техногенных факторов, а также в воде и в воздухе закрытых помещений. Показано, что вещества, являющиеся результатом химической трансформации, вызванной действием ряда перечисленных факторов, нередко обладают более высокой токсичностью и опасностью по сравнению с исходными соединениями. Особое внимание уделяется недооценке многокомпонентности химического состава смесей загрязняющих веществ при экоаналитическом мониторинге, а также совершенствованию системы государственного контроля и необходимости нормирования химических веществ, для многих из которых гигиенические нормативы пока еще не установлены. Подчеркивается важный факт – существующие правила регулирования технологических выбросов предприятий, а также нормативы для контроля воздуха закрытых помещений никак не учитывают описанную в статье трансформацию химических веществ, что создает опасность для здоровья человека.

Ключевые слова: трансформация химических соединений, химическая безопасность, риск для здоровья населения, экоаналитический мониторинг, нормирование опасных веществ.

Transformation of Chemicals in the Environment as an Overlooked Hazard Factor for Public Health

A. G. Malysheva*, and S. M. Yudin

Federal State Budgetary Institution “Centre for Strategic Planning and Management of Biomedical Health Risks” of the Ministry of Health of the Russian Federation, Moscow, Russia, *e-mail: allagmalysheva@yandex.ru

Received: July 27, 2019

Abstract – The current paper is focusing attention on an urgent, but poorly studied problem of transformation of chemicals under the influence of external factors, which is of great importance in terms of ensuring chemical safety of the environment and reducing risks to human health. The authors are summarizing research results carried out by efforts of their laboratory staff, who over a period of almost 40 years have been analyzing air, water, soil, and indoor air samples for the presence of a wide range of unexpected chemicals, whose concentrations often significantly exceed the

background values. The data are collected, summarized and generalized with a particular focus on transformation of chemicals in the air under the influence of natural physical and chemical factors (ozone, UV radiation, temperature, oxidizing agents, etc.) and anthropogenic factors, as well as in the water and indoor air. The products resulting from the chemical transformation caused by the above factors are shown to possess even higher toxicity and are often more hazardous when compared to the starting compounds. A special emphasis is placed on underestimating multicomponent compositions of mixtures of pollutants in the course of eco-analytical monitoring, as well as on improving the state control system and urgent need in regulation of chemicals, since hygienic standards are still absent for many hazardous chemical substances. An important fact is underlined that the existing rules for regulating technological emissions of enterprises, as well as hygienic standards for controlling indoor air, do not take into account the transformation of chemicals described here, thus posing substantial risks to human health.

Keywords: transformation of chemicals, chemical safety, public health risk, eco-analytical monitoring, regulation of hazardous chemicals.

ВВЕДЕНИЕ

Трансформация химических веществ в реальных условиях окружающей среды с точки зрения их результирующего воздействия на здоровье и безопасность человека – актуальная, но малоизученная проблема экоаналитического мониторинга и нормативного регулирования. Многолетние исследования объектов окружающей среды, проведенные в различных регионах России с использованием современных методов физико-химического анализа, показывают, что результаты анализов проб воздуха, воды, почвы демонстрируют широкий круг разнообразных химических веществ, не учтенных в технологических выбросах, характерных для этих объектов. В воздухе городов, воздушной среде помещений, воде, почве обнаружены сотни органических соединений, причем в количествах, часто превышающих их предельно допустимые концентрации. Это объясняется тем, что под влиянием природных и техногенных физико-химических факторов происходят процессы трансформации веществ, которые могут приводить к образованию новых соединений, нередко даже более токсичных и опасных, чем исходные [1–5].

Число известных химических веществ огромно, и с каждым годом продолжает расти. На данный момент в крупнейшей базе данных химических соединений Американского химического общества CASRegistry содержится информация о 157 млн уникальных органических и неорганических химических веществах (включая, помимо индивидуальных веществ, сплавы, координационные соединения, минералы, смеси, полимеры и соли) [6].

Что касается загрязняющих веществ – при обсуждении проблем контроля химического загрязнения окружающей среды приводятся разнообразные данные о количествах загрязняющих веществ: от 600 тыс. химических соединений, зарегистрированных в 1954 г., 12 млн. – в 1992 г., до 16 млн. – в 1998 г. При этом ежегодно синтезируется около 10^5 новых органических соединений [7, 8]. Однако значительную часть из них получают в микроколичествах и, соответственно, не производят и не используют в промышленности. Среди веществ, способных поступать в окружающую среду, значительную часть составляют органические соединения, которые могут являться потенциально опасными веществами, поскольку находят практическое применение в промышленности и быту.

В то же время в нашей стране разработано только не более 4,5 тыс. гигиенических нормативов для различных химических веществ: более 2000 –

для нормирования их содержания в атмосферном воздухе, около 2000 – в воде, 180 – в почве. При этом даже такое относительно небольшое количество нормированных веществ контролируется недостаточно по причине отсутствия официальных методов контроля.

С другой стороны, известно, что объекты окружающей среды характеризуются многокомпонентностью состава химического загрязнения. Тем не менее, государственная система экоаналитического мониторинга качества окружающей среды осуществляет контроль лишь ограниченного числа веществ, выбранных без учета их реального содержания и происходящих с ними процессов трансформации под действием природных и техногенных физико-химических факторов [9, 10].

Состояние окружающей среды, в том числе отдельных ее компонентов, в частности, атмосферного воздуха, водных объектов, почвы в промышленных регионах Российской Федерации, в которых проживает значительная часть населения, остается неблагоприятным. Требованиям по химической безопасности не соответствует более 35% поверхностных источников питьевого водоснабжения и более 15% подземных источников из-за повышенного содержания в них загрязняющих веществ промышленного происхождения [11, 12].

По данным государственного экоаналитического мониторинга, более 50% городского населения подвержено воздействию загрязненного атмосферного воздуха. Перечень городов в Российской Федерации с высоким загрязнением атмосферного воздуха, концентрации отдельных веществ в которых превышают 10 ПДК, включает более 200 городов [12, 13]. Росгидромет публикует ежегодные отчеты, в которых определяет приоритетный список «грязных» городов по результатам замеров. Год от года он несколько меняется, но в целом в него входят практически одни и те же города. Например, в 2011 году приоритетный список городов с очень высоким уровнем загрязнения, в которых комплексный индекс загрязнения атмосферы (ИЗА) достигал выше 14, включал 27 городов [12]. В то же время государственная система экоаналитического мониторинга загрязнения различных объектов окружающей среды ориентирована на контроль лишь ограниченного перечня, включающего, в частности для мониторинга загрязнения атмосферного воздуха городов, не более 10 приоритетных показателей, и не учитывает многокомпонентный состав загрязняющих веществ и происходящие в окружающей среде процессы трансформации под влиянием природных и техногенных физико-химических факторов. Таким образом, существует необходимость восполнить имеющийся пробел знаний в этой области, что можно сделать, собрав и обобщив всю имеющуюся на данный момент информацию о неучтенной опасности химических веществ, образующихся в результате их трансформации, вызванной воздействием природных и антропогенных факторов.

Постановка цели, краткое описание объектов и методов исследований

Настоящая работа является обзором результатов физико-химических исследований авторов статьи и коллектива их лаборатории по изучению

химического загрязнения различных объектов окружающей среды с точки зрения не учтенной в нормативах трансформации химических веществ. Приведенная информация (если не указано иное) представляет собой обобщенные данные, полученные сотрудниками лаборатории физико-химических исследований НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды им. А.Н. Сысина (в настоящее время – Центр стратегического планирования и управления медико-биологическими рисками здоровью Минздрава России), охватывающих около 40 лет работы в области идентификации спектров органических веществ, обнаруженных в различных производственных, бытовых и природных объектах. В статью включены также опубликованные в литературе данные других исследователей, если они непосредственно касаются обсуждаемой темы.

Цель статьи – обобщить полученные результаты с учетом источников загрязнения и происходящих во внешней среде процессов трансформации химических веществ под влиянием природных и техногенных физико-химических факторов, а также проанализировать собранную информацию и рассмотреть возможность воздействия этой трансформации на здоровье человека.

Объектами исследований являлись атмосферный воздух, воздушная среда помещений, производственные выбросы, питьевая вода, подвергающиеся воздействию различных факторов физико-химической природы. Для исследований применяли хромато-масс-спектрометрический метод, позволяющий идентифицировать и количественно определять до 100 и более веществ одновременно из одной пробы в разнообразных объектах окружающей среды (воздухе, воде, почве, биологическом материале и др.) [14–18].

На примере ряда физико-химических исследований, посвященных оценке степени химической опасности или безопасности окружающей среды для здоровья людей, продемонстрируем современное состояние экоаналитического мониторинга среды и пути его совершенствования с особым акцентом на возможную трансформацию химических веществ.

Как правило, вещества, попадающие в окружающую среду из разных источников промышленного происхождения, представляют собой многокомпонентные смеси химических соединений, характерных для соответствующего производства. Применение хромато-масс-спектрометрии для расшифровки суммарных спектров загрязняющих веществ, поступающих в окружающую среду с выбросами предприятий, позволяет выделить приоритетные для контроля вещества, среди которых возможно присутствие высокотоксичных соединений или веществ, обладающих канцерогенными свойствами. Детали примененной для получения результатов хромато-масс-спектрометрической системы и методики отбора и анализа проб подробно описаны в работах [14–18]. Некоторые из идентифицированных веществ не входят в перечни контролируемых предприятиями веществ и списки соединений, входящих в состав предельно допустимых выбросов [19, 20].

ТРАНСФОРМАЦИЯ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ВОЗДУХЕ

Трансформация загрязняющих веществ в воздухе в реальных условиях под действием природных факторов

Под действием природных факторов, например озона, УФ-излучения, температуры, присутствия оксидов азота и др., из одного вещества в реальных условиях загрязненного воздуха возможно образование нескольких десятков новых соединений – продуктов трансформации. При этом зачастую образуются более токсичные и опасные вещества, чем исходные. В таблице 1 приведены продукты трансформации, образующиеся из конкретных органических веществ под действием озона, оксидов азота и УФ-излучения в реальных условиях загрязненного воздуха, а также количество вновь образованных продуктов [21–24].

Таблица 1. Продукты трансформации органических соединений под действием физико-химических факторов (озон, оксиды азота, УФ-излучение) в реальных условиях загрязнения воздуха

Соединение	Продукты трансформации	Количество веществ-продуктов трансформации
Бензол	*Нитробензол*, *нитрофенол*, метилнитрат, нитрометан, пропионитрил, 2-бутанон, изобутиронитрил, бензонитрил, бутилнитрат, нитропропан, диоксан, ацетон, *формальдегид*, бутанол, *бутаналь*, *бензальдегид*	16
Толуол	*Бензальдегид*, крезолы, *нитротолуолы*, *4-нитрофенол*, нитрокрезолы, 2-метил-6-нитрофенол, 2-метил-4-нитрофенол, *ацетон*, *формальдегид*, *ацетальдегид*, *акролеин*, диацетил, бензилнитрат	19
Бензол + толуол	Диэтиловый эфир, изопропанол, метилнитрат, нитрометан, пропионитрил, бутаналь, бутанон, изобутиронитрил, бутанол, пентанол, изобутилацетат, нитрат, нитропропан, метилизобутилкетон, изобутилацетат, гексаналь, циклогексанон, 2-метил-бутилацетат, пропилбутират, бутилнитрат, бутилпропионат	21
Пентен	*Формальдегид*, *ацетальдегид*, метанол, ацетон, диметиловый эфир, пропанол, изопропанол, метилнитрит, метилнитрат, уксусная кислота, *муравьиная кислота*, *пропионовый*, *масляный альдегид*, пропеннитрил, 2-метилбутаналь, 2- метилпропаналь, *метилэтилкетон*, *2-пентанон*, *2-гексанон*, бензальдегид, *бензонитрил*, *бензофуран*, *бутилацетат*, *фурфураль*	26

Фенол	*Ацетальдегид*, фуран, винилацетат, бутаналь, 2-бутанон, 1-метил-1,2,4-триазол, пентаналь, муравьиная и уксусная кислоты, гексаналь, фенилацетилен, циклогексанон, 2-гептанон, гептаналь, *бензальдегид*, *октаналь*, фенилацетальдегид, *ацетофенон*, *нитробензол*, 1-фенил-1,2-пропандион, нонаналь, *о-нитрофенол*, деканаль, ундеканаль, додеканаль	25

Примечание: курсивом выделены вещества, более токсичные и опасные, чем исходное.

Недооценка многокомпонентности химического состава при контроле загрязненного воздуха

В таблице 2 в качестве примера недооценки многокомпонентности состава химического загрязнения при контроле воздуха приведено количество органических соединений, обнаруженных при анализе проб воздуха вблизи различных городских и производственных объектов и проб воздуха из других источников антропогенного и природного происхождения [25–29]. Как видно из таблицы, процент ненормированных веществ, поступающих в воздушную среду, достаточно высок и в большинстве случаев составляет более половины от общего количества химических веществ, обнаруженных при анализе.

Данные таблицы 2 показывают, что в атмосферном воздухе на перекрестке автомобильных дорог с интенсивным движением транспорта зарегистрировано наличие 175 летучих органических соединений. В воздухе местности, прилегающей к мусоросжигательному заводу, обнаружено более 80 веществ. В воздухе жилой зоны вблизи расположения предприятия электротехнической промышленности, использующего в производственном цикле поливинилхлорид, идентифицировано более 80 соединений. При этом в пробах был детектирован не только винилхлорид, но также зафиксировано высокое содержание хлористого водорода, четыреххлористого углерода, бензола и толуола. В воздухе рядом с табачной фабрикой обнаружен целый спектр органических соединений, состоящий из 88 веществ. В воздушной среде жилых помещений анализ также показал наличие широкого перечня летучих органических соединений - представителей различных групп химических веществ. Так, обнаружено, что на бытовой пыли адсорбировано 80 веществ. Среди них присутствуют такие высокотоксичные вещества, как метакролеин, сероуглерод, акрилонитрил и др. В накуренном помещении было выявлено присутствие более 120 веществ, некоторые из них обладают высокой токсичностью и опасностью для человека – стирол, метилнитрозамины, метилпиразол, изоамилнитрил. В воздушной среде закрытого жилого помещения после евроремонта выявлено более 150 различных соединений. В воздушной среде кухни во время приготовления пищи идентифицировано около 70 веществ, среди них – полициклические ароматические углеводороды, альдегиды, соединения, содержащие азот и серу. Среди важных источников загрязнения внутренней среды закрытых помещений можно назвать продукты жизнедеятельности человека. В составе продуктов жизнедеятельности, попадающих в воздух помещений вместе с потом и выдыхаемым воздухом, идентифицировано до 200 веществ.

Таблица 2. Многокомпонентный состав загрязняющих веществ в воздухе вблизи антропогенных и природных источников

Источник органических компонентов	Количество обнаруженных веществ	Ненормированные вещества, %
Автомобильный транспорт	175	71
Мусоросжигательный завод	81	46
Предприятие электротехнической промышленности с использованием процесса экструзии ПВХ	88	58
Предприятие кабельной промышленности	115	54
Производство синтетических спиртов	80	59
Предприятие металлургической промышленности	73	77
Табачная фабрика	88	58
Фармацевтическая фабрика на основе использования растительного сырья	30	51
Производство резиновых шин и полимерных материалов	60-100	54-60
Процесс утилизации лекарственных препаратов	57	79
Предприятия пищевой промышленности: - кондитерское - коптильное - растворимого кофе - жиромучное - кормов для домашних животных	 133 80 70 48 71	 69 51 54 38 60
Табачный дым	121	76
Бытовая пыль	80	61
Процесс приготовленияпищи	67	74
Ремонт помещения	156	65
Продукты жизнедеятельности человека	186	70
Наземная растительность (18 видов деревьев и кустарников)	56	97

Анализ волос человека выявил наличие более 100 адсорбированных на них веществ. Обращает на себя внимание тот факт, что среди идентифицированных веществ значительная их часть (от 46 до 97%) не имеет гигиенических нормативов, из чего следует, что ненормированные вещества вовсе не учитываются при контроле загрязнения воздушной среды.

При исследовании городской наземной растительности, представленной примерно 20 видами деревьев и кустарников, обнаружено почти 60

органических соединений. Выделяемые объектами природного происхождения вещества относились, в основном, к группе терпеновых соединений. Однако малотоксичные терпеновые соединения являются высокореакционноспособными химическими веществами и легко трансформируются в воздухе с образованием более токсичных продуктов – альдегидов и кетонов. В то же время контроль, как правило, ориентирован на анализ исходных веществ, выбранных без учета более значимых для безопасности здоровья человека продуктов трансформации [21, 30–33].

Трансформация химических веществ в воздухе под действием техногенных факторов при проведении природоохранных мероприятий

Применение природоохранных технологий, например, очистных сооружений и установок, направленных на снижение компонентного состава загрязняющих веществ в выбросах, или проведение других оздоровительных мероприятий иногда приводит не только к очистке от контролируемых веществ, входящих в состав выбросов, но и к неблагоприятному изменению химического состава очищенного воздуха или водного объекта. Это может происходить под влиянием различных видов физико-химического воздействия применяемой технологии очистки (нагревание, горение, хлорирование, озонирование, УФ-облучение, ароматизация, ионизация, фитоионизация, биофильтрация и др.) и проявляется в виде негативных побочных эффектов, вызванных образованием продуктов трансформации.

Трансформация компонентного состава выбросов предприятий в процессе очистки. Хромато-масс-спектрометрический анализ выбросов в атмосферный воздух табачной фабрики в г. Ярославле выявил присутствие около 50 органических веществ. Среди них в значительных концентрациях идентифицированы азотсодержащие вещества, в частности, производные пиридина, пиррола, пиразина и никотина, а также фурановые соединения, включая фуран. Более 90% обнаруженных веществ не имели гигиенических нормативов. Сравнительный анализ химического состава проб до и после прохождения выбросов через очистные сооружения показал уменьшение уровней содержания группового состава химических веществ, при этом содержание никотина снизилось почти в 70 раз, а общее количество веществ после очистки уменьшилось в 3 раза. Вместе с тем, было выявлено присутствие около 10 новых веществ, среди них ряд ненормируемых азотсодержащих соединений, относящихся к группам токсичных и опасных соединений. Поскольку для этих веществ не установлены гигиенические нормативы, то они не контролируются предприятием, и в связи с этим их влияние на здоровье населения, проживающего вблизи расположения табачной фабрики, остается неучтенным. Из этого следует, что, поскольку в результате применения установленной технологии очистки было обнаружено образование в выбросах веществ, относящихся к группам более токсичных и опасных, чем исходные, возникает необходимость совершенствования технологии очистки выбросов табачной фабрики.

Хромато-масс-спектрометрические исследования выбросов производства растворимого кофе на пищевом предприятии «Русский продукт» (г. Москва), характеризующегося многочисленными жалобами населения, проживающего вблизи этого предприятия, на присутствие запаха, выявили более 30 химических веществ. Среди них были обнаружены азотсодержащие соединения, в том числе кофеин, а также фурановые углеводороды. Сравнительная оценка качественно-количественного химического состава выбросов в результате применения новой очистной технологии показала, с одной стороны, существенное снижение уровней содержания общего группового состава загрязняющих веществ в выбросах и уменьшение концентрации одного из основных компонентов выбросов – кофеина – почти в 50 раз, а с другой стороны, выявлено образование целого ряда продуктов трансформации. Среди них оказались ненормированные вещества – 2-этилгексаналь, 4-метоксифенол, 2,3,4,5-тетрагидропиразин, бутилпиразин, 4-пиридинамин, нафталин. Более 90% веществ, идентифицированных в выбросах после применения очистной технологии, не имели гигиенических нормативов, из чего следует необходимость совершенствования используемой технологии очистки, ориентированного на снижение концентраций или ликвидацию образующихся продуктов трансформации.

Трансформация компонентов свалочного газа на полигоне твердых бытовых отходов при использовании новой технологии очистки. Полигоны и свалки твердых бытовых отходов (ТБО) представляют серьезную опасность для благополучия окружающей среды и здоровья человека. При создании, эксплуатации и ликвидации полигонов ТБО необходимо решить целый комплекс экологических проблем. С этой целью на территориях полигонов ТБО осуществляются различные варианты оздоровительных мероприятий, при этом не всегда учитывается потенциальная способность химических веществ к нежелательным трансформациям.

Так, например, на полигоне ТБО «Тимохово» с целью повышения химической безопасности была применена новая технология очистки и обезвреживания свалочного газа [34]. На рисунке 1 представлен групповой состав компонентов свалочного газа на полигоне ТБО при эксплуатации очистной установки. Применение новой системы очистки свалочного газа позволило снизить от 63 до 2200 раз кратность суммарной концентрации загрязняющих веществ и уменьшить концентрацию углеводородов (включая предельные и ароматические соединения), а также количество спиртов, кислородсодержащих и серосодержащих соединений. Кроме того, удалось полностью очистить выбросы от дурнопахнущих меркаптанов, сульфидов, ди- и трисульфидов, нафтеновых и терпеновых углеводородов и хлорсодержащих соединений. В целом, количество загрязняющих соединений уменьшилось более, чем в два раза. Однако анализы зарегистрировали на выходе из системы очистки соединения, которые не входили в состав исходной смеси, а образовались в результате реакций трансформации в процессе сжигания углеводородов. Среди новых соединений были выявлены: серо- и

хлорсодержащее соединение (метилсульфохлорид), а также стирол, 1-бутанол, фенол, альдегиды (гексаналь, нонаналь, безальдегид, бензацетальдегид), ацетофенон и карбоновые кислоты (уксусная, пропионовая, бутановая, гексановая, октановая, бензойная), фталевый ангидрид, диизобутилфталат, диоксан, 4-метил-2,3-дигидропиран и азотсодержащие соединения (ацетонитрил и оксим бензальдегида). Идентификация и количественная оценка химического состава выбросов, полученных при использовании новой системы очистки с помощью хромато-масс-спектрометрических исследований, позволили провести мониторинг выбросов и определить реальное содержание химических веществ и оценить изменение группового и компонентного состава под влиянием физико-химического воздействия новой технологии. На основе полученных результатов были разработаны рекомендации по совершенствованию установки очистки выходящих газов с учетом решения возникших экологических проблем.

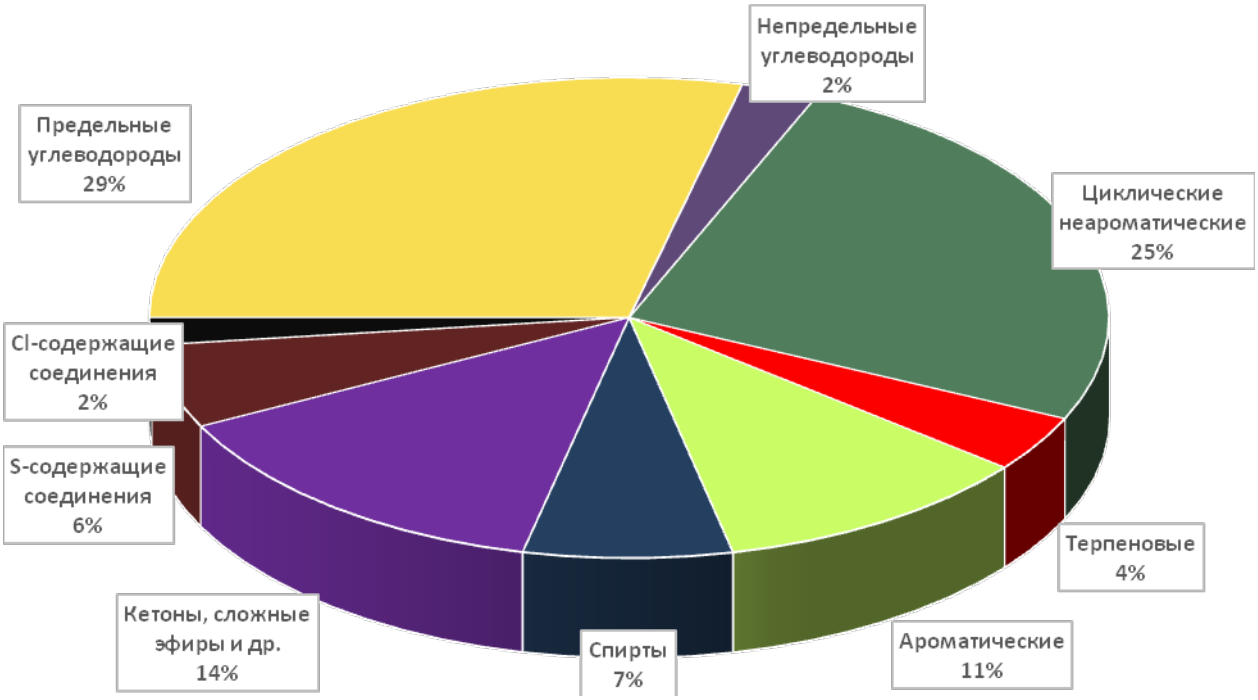

Рис. 1. Групповой состав свалочного газа (биогаза) на полигоне твердых бытовых отходов при работе системы очистки газовых выбросов (Тимохово, Ногинский р-н, Московская обл.).

ТРАНСФОРМАЦИЯ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ВОДЕ

Трансформация загрязняющих веществ при хлорировании воды

К настоящему времени хлорирование продолжает оставаться одной из наиболее распространенных технологий обеззараживания воды в процессе водоподготовки, несмотря на установленную угрозу здоровью, связанную с образованием продуктов хлорирования. Одним из недостатков метода хлорирования является образование токсичных и опасных для здоровья населения – галогенсодержащих соединений, некоторые из них проявляют

канцерогенные свойства [35–39]. В этой связи развитие новых технологий водоподготовки идет в нескольких направлениях – очистка хлорированной питьевой воды и создание альтернативных способов обеззараживания. Мониторинг качества химического загрязнения Московской водопроводной воды показал, что основные вещества, обнаруженные при анализе хлорированной питьевой воды, относились к галогенсодержащим органическим соединениям, образовавшимся в процессе водоподготовки хлорированием с целью ее обеззараживания. Наряду с галогенсодержащими углеводородами, в хлорированной воде также зарегистрировано присутствие представителей ароматических и предельных углеводородов, таких как толуол, ксилолы, этилбензол, гексан, гептан и их изомеры.

Так, например, в январе-апреле 2018 г. в водопроводной воде (Москва, ЦАО) было идентифицировано 66 органических соединений, относящихся к предельным, непредельным, циклическим, полициклическим и ароматическим углеводородам (25,3% от суммарного содержания), кислородсодержащим (альдегиды, кетоны, спирты, фенолы, карбоновые кислоты (47,1%) и хлор- и азотсодержащим соединениям (27,5%). Среди них обнаружены токсичные и опасные вещества, в частности, бензонитрил, дихлорацетонитрил, хлорпикрин и бензальдегид. Более 50% веществ не имеют гигиенических нормативов, включая соединения с высокой токсичностью.

Недоучет влияния на человека многокомпонентности состава химического загрязнения, поступающего с хлорированной водой во время оздоровительных мероприятий в плавательном бассейне, показан на примере анализа такой воды [40]. Анализ химического состава хлорированной воды в плавательном бассейне аквапарка представлен широким спектром токсичных органических веществ и продуктов их трансформации, образовавшихся в воде под действием хлора. В воде бассейна идентифицировано более 50 веществ. Среди них обнаружены предельные, циклические и ароматические углеводороды и их кислород-, галоген-, азот- и серосодержащие производные. Анализы показали наличие более 10 галогенсодержащих веществ, содержание которых достигало более 40% от общего количества всех идентифицированных веществ. В этом наборе были обнаружены такие вещества, как хлороформ, бромдихлорметан, дихлорметан, дихлорацетонитрил, четыреххлористый углерод, хлорметилбензэтаноламин, ди- и трихлорацетамиды, дихлортрифторэтан, трихлордифторэтан, причем в значительных количествах. Вещества, для которых имеются нормативы – хлороформ, бромдихлорметан, четыреххлористый углерод, дихлорметан, были выявлены в существенных количествах, превышающих их типичные концентрации, установленные для хлорированной питьевой воды. Так, хлороформ в воде бассейна был обнаружен в концентрациях более 100 мкг/дм^3, что выше уровня, устанавливаемого соответствующим гигиеническим нормативом для питьевой воды, бромдихлорметан – в количестве более 10 мкг/дм^3. Следует особо отметить присутствие в результатах анализов азотсодержащих (аминов, амидов, нитросоединений) и серосодержащих соединений, содержание которых составило 4,2% от общего количества идентифицированных соединений, что

свидетельствует о дополнительном химическом загрязнении воды бассейнов продуктами жизнедеятельности человека. Важным в гигиеническом отношении фактом является также то, что из широкого набора соединений, найденных в хлорированной воде бассейна, для 80% веществ нет установленных нормативов, что свидетельствует о том, что, несмотря на очевидную пользу от оздоровительной процедуры плавания, неконтролируемые ненормированные вещества могут представлять химическую угрозу для здоровья пловцов.

Трансформация загрязняющих веществ при озонировании воды

Технология озонирования воды, используемая как альтернатива хлорированию и все шире применяющаяся для обеззараживания воды, также не безупречна с экологической точки зрения. Известно, что озонирование приводит к образованию ряда продуктов трансформации, главным образом, реакций окисления, которые в настоящее время для большинства загрязняющих веществ пока не идентифицированы [41–46]. В таблице 3 обобщены результаты идентификации продуктов трансформации ароматических соединений при озонировании.

Таблица 3. Продукты трансформации ароматических соединений в воде под действием озона

Исходное соединение (ПДК, класс опасности)	Продукты трансформации	Количество продуктов трансформации
Толуол (0,5 мг/дм^3, 4)	Ацетальдегид (0,2 мг/дм^3, 4), бензальдегид (0,003 мг/дм^3 4), гексаналь, деканаль, ацетон(2,2 мг/дм^3, 3), ацетофенон (0,1 мг/дм^3, 3), метилизопропилкетон, бензол (0,01мг/дм^3, 1), стирол (0,02 мг/дм^3,1), метилнитрат, бензонитрил	11
Этилбензол (0,01 мг/дм^3, 4)	Бензальдегид (0,003 мг/дм^3 4), нонаналь, деканаль, ацетон (2,2 мг/дм^3, 3), метилизопропилкетон, диоктилфталат, толуол (0,5 мг/дм^3, 4), метилнитрат	10
Стирол (0,02 мг/дм^3, 1)	Ацетальдегид, бензальдегид (0,003 мг/дм^3,4), гексаналь, октаналь, гептаналь, нонаналь, деканаль, ацетон (2,2 мг/дм^3, 3),ацетофенон (0,1 мг/дм^3, 3), бензол (0,01 мг/дм^3, 1), этилбензол (0,01 мг/дм^3, 4)	11

Из таблицы видно, что одно вещество при озонировании может образовывать до 10 и более новых соединений. При этом вновь образованные

вещества иногда более токсичны и опасны, чем исходные. Приведенный пример трансформации индивидуальных веществ указывает на необходимость учета токсичных и опасных продуктов трансформации при обеззараживании воды методом озонирования.

ТРАНСФОРМАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ЗАКРЫТЫХ ПОМЕЩЕНИЯХ

Химические вещества в закрытых помещениях, их источники и опасность

В современных условиях человек, как правило, более 80% своего времени проводит в закрытых помещениях [47]. Однако немногие задумываются о том, что степень загрязнения воздушной среды закрытых помещений может быть значительно выше (а именно в 10 и более раз), чем загрязнение окружающего атмосферного воздуха за счет вклада, который вносят в нее внутренние источники загрязнения. Химический состав воздушной среды закрытых помещений формируется в результате накопления продуктов деградации полимерных материалов, применяемых для внутренней отделки зданий; веществ, выделяющихся с полимерными материалами из мебели; продуктами неполного сгорания газа, бытовой химии; загрязняющих веществ, проникающих в помещения из атмосферы; продуктами жизнедеятельности человека. В таблице 4 приведен групповой состав летучих органических соединений, обнаруженных в воздушной среде закрытых помещений [28, 48, 49].

Состав полимерных материалов, используемых для строительства зданий и для изготовления бытовой продукции, можно усовершенствовать, повысив их химическую безопасность. Влияние газовых плит в экологическом отношении можно снизить, заменив их на электрические. Можно также уменьшить влияние химического загрязнения атмосферного воздуха, совершенствуя устройства очистки. Однако трудно решить проблему загрязненности воздушной среды закрытых помещений, или залов большой площади при высоком скоплении в них людей химическими соединениями – продуктами метаболизма человека [21]. В процессе жизнедеятельности человеком выделяется несколько сотен химических соединений различных классов, причем многие из них могут быть токсичными и опасными. Эти соединения поступают в воздушную среду закрытого помещения в процессе кожного дыхания, а также выделяются с мочой и калом, адсорбированы в волосах человека. Анализы проб продуктов жизнедеятельности, выделяющихся с выдыхаемым воздухом, потом, слюной, мочой и каловыми массами, показали наличие до 200 индивидуальных химических веществ.

Анализы выявили в воздушной среде закрытых помещений с большим скоплением людей (залы кинотеатров, театров, помещения учебных и дошкольных учреждений, торговых центров, залы заседаний, медицинские учреждения) значительные количества таких соединений, как ацетон, стирол, этилбензол, метилэтилбензол, пропилбензол, диметиламин, причем концентрации этих веществ были существенно выше их обычного содержания в атмосферном воздухе. Среди них также присутствовали вещества, не

встречаемые в обычных условиях в воздухе атмосферы (этанол, хлороформ, альдегиды, гексен, ундецен, этил- и бутилацетат, метилизобутилкетон, трихлорэтилен).

Таблица 4. Групповой состав летучих органических соединений, идентифицированных в воздушной среде закрытых помещений

Группы соединений	Количество веществ	Диапазоны обнаруженных концентраций, мкг/м^3	Доля ненормированных веществ, %	Классы опасности
Предельные нормальные углеводороды	16	52–2520	44	4
Предельные разветвленные углеводороды	29	4–4150	100	-
Непредельные углеводороды	60	1–938	72	3–4
Циклические углеводороды	40	8–520	85	-
Инданы	13	4–230	100	-
Ароматические углеводороды	58	3–1524	57	2–4
Альдегиды	39	4–558	59	2–4
Терпены	29	2–790	83	-
Кетоны	46	2–4050	87	3–4
Спирты	39	5–1120	51	3–4
Эфиры	52	1–786	46	3–4
Фураны	17	12–552	80	-
Фенолы	5	30–323	60	2
Органические кислоты	12	1–958	42	2–3
Азотсодержащие углеводороды	48	1–421	77	2–4
Серосодержащие соединения	25	5–365	60	1–4
Галогенсодержащие углеводороды	28	11–1400	46	2–4

Следует отметить, что описанные выше продукты жизнедеятельности человека, выделяемые в воздух замкнутого пространства жилых и рабочих помещений, где находится большое количество людей, приводили к серьезным изменениям, как качественного, так и количественного состава химического загрязнения воздуха. Так, например, в читальном зале библиотеки в момент его

максимального заполнения было зафиксировано значительное превышение фоновых концентраций таких химических соединений, как ацетальдегид, диэтиловый эфир, метилэтилкетон, этанол, бутанол, гептан, октан, бензол, толуол, ксилол, ацетон, этилбензол, четыреххлористый углерод. Зарегистрировано также существенное изменение химического состава загрязняющих веществ в зрительном зале театра после спектакля или зале совещаний за счет повышенного содержания этилацетата, изопропанола, метилэтилкетона, диметиламина, бутилацетата, бензальдегида и др.

В воздушной среде закрытых спортивных сооружений были идентифицированы дополнительные химические вещества, которые не наблюдались в воздухе административных зданий, например, были выявлены диметиламин, триметиламин, амилацетат. Повышенные количества этих соединений попадают в воздух во время выполнения спортсменами физической нагрузки в процессе кожного дыхания. В воздухе гимнастического зала при максимальном заполнении спортсменами наблюдалось значительное превышение фоновых концентраций для таких соединений, как ацетальдегид, метилэтилкетон, пентан, гексан, метилгексан, метилэтилбензол, пропилбензол, диметилэтилбензол, толуол, этанол, диметиламин, изопропиламин [28].

Следует отметить, что вклад продуктов жизнедеятельности человека в общий уровень загрязнения воздуха закрытых помещений в зданиях различного типа различен в зависимости от размеров и назначения помещений. Так, в помещениях большой площади вклад химических соединений – продуктов человеческой жизнедеятельности достигает 38–45%, в спортивных сооружениях крытого типа – 40–50%, в помещениях административного типа – 9–21%, жилого типа – 10–32%. Выявлено, что табачный дым может вносить вклад в общий уровень загрязнения воздушной среды закрытых помещений до 60–90% от общей степени загрязнения.

Трансформация качественно-количественного состава воздуха закрытых помещений под влиянием фитотехнологий

Таким образом, все более остро встают вопросы оптимизации и улучшения качества воздушной среды закрытых помещений с целью снижения ее неблагоприятного воздействия на здоровье населения. В последнее время для этой цели стали применять технологии, основанные на способности растений улучшать воздушную среду [30–33, 50–52]. Однако при этом остается малоизученным влияние конкретных видов растений на человека в закрытых помещениях при длительном постоянном контакте.

В качестве примера исследованы летучие выделения роз в помещении санатория. Установлено присутствие свыше 50 индивидуальных органических соединений, которые принадлежали к различным группам химических веществ (ароматическим, алифатическим и терпеновым углеводородам, спиртам, эфирам, альдегидам и кетонам). Для некоторых веществ установлены гигиенические нормативы, из чего следует, что их содержание в воздухе помещения не должно превышать соответствующего безопасного уровня. Сравнение уровней содержания идентифицированных органических выделений

растений с их гигиеническими нормативами для отдельных компонентов показало необходимость химико-аналитического контроля их содержания в воздухе помещения для обеспечения химической безопасности использования новых оздоравливающих фитотехнологий для здоровья человека. Кроме того, несмотря на то, что многие вещества относятся к веществам природного происхождения, некоторые из них, например, терпеновые углеводороды, легко трансформируются под действием физико-химических факторов (УФ-излучение, озонирование, кондиционирование, температура, влажность и др.), при этом возможна их деструкция с образованием других более токсичных и опасных веществ.

Исследования методом хромато-масс-спектрометрии химического состава летучих органических компонентов эфироносных растений в других помещениях санатория, где для искусственного освещения использовались фитолампы, позволили идентифицировать 26 органических соединений в составе летучих выделений растений, выращенных при естественном освещении. Больше всего в растениях было обнаружено насыщенных углеводородов (36%), за ними следовали кислородсодержащие соединения, в том числе фенолы (13%), далее – альдегиды (12%) и циклические неароматические углеводороды (11%). Несмотря на то, что для растений полезно дополнительное искусственное освещение, в то же время именно оно привело к образованию новых химических соединений и повышению общего содержания идентифицированных веществ. Так, зафиксировано увеличение концентрации токсичных соединений – фенола (в 14 раз), бензальдегида (в 10 раз) и ацетофенона (в 7 раз). Наибольшую важность с точки зрения экологии представляет специфическая для природных объектов группа терпеновых углеводородов, а также группы кислородсодержащих соединений (альдегиды, кетоны, фенолы, эфиры), представители которых относятся к токсичным и опасным химическим соединениям. Следует отметить, что свыше 50% обнаруженных соединений не нормируются, следовательно, нельзя оценить их опасность или безопасность для здоровья человека. Таким образом, перед тем, как применять растения в целях обеспечения химической безопасности человека в замкнутых помещениях, необходимо провести контроль состава летучих органических соединений и установить оптимальные условия применения (насыщенность растений в закрытом помещении, объем помещения, наличие кондиционеров или озонаторов, температура, влажность и др.).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, обобщение и анализ результатов проведенных исследований показывают, что для адекватной оценки химической безопасности окружающей среды и установления рисков для здоровья населения очень большое значение имеет фактор многокомпонентности состава химических веществ в атмосфере, в воде и в воздушной среде закрытых помещений. При оценке опасности необходимо учитывать присутствие в составе анализируемых проб продуктов трансформации исходных веществ,

образующихся под воздействием различных факторов и оказывающих влияние на человека. Для совершенствования системы государственного контроля и оценки химической безопасности состояния среды с учетом процессов трансформации веществ целесообразно проводить экоаналитические исследования с помощью современных методов физико-химического анализа, ориентированных на идентификацию широкого спектра загрязняющих веществ с последующим выбором основных показателей для контроля. Важное значение имеет также развитие гигиенического нормирования с целью минимизации угроз, вызванных присутствием ненормированных веществ.

Список литературы:

1. *Хадарцев А.А., Хрупачев А.Г., Ганюков С.П.* Трансформация техногенных загрязнителей в атмосферном воздухе // Фундаментальные исследования. 2010. № 12. С. 158.
2. *Малышева А.Г., Козлова Н.Ю., Юдин С.М.* Неучтенная химическая опасность процессов трансформации веществ в окружающей среде при оценке эффективности технологий // Гигиена и санитария. 2018. Т. 97. № 6. С. 490. DOI: 10.18821/0016-9900-2018-97-6-490-497.
3. *Lei Y., Zhu C., Lu J. et al.* Photochemical transformation of dimethyl phthalate (DMF) with N(III)(H_2ONO^+/HONO/$NO_2^{-)}$ in the atmospheric aqueous environment // Photochem. Photobiol. Sci. 2018. V. 17. No. 3. P. 332. DOI: 10.1039/c7pp00283a.
4. *Bais A.F., Lucas R.M., Bornman J.F.* Environmental effects of ozone depletion, UV radiation and interactions with climate change: UNEP Environmental Effects Assessment Panel, update 2017 // Photochem. Photobiol. Sci. 2018. V. 17. No. 2. P.127. DOI: 10.1039/c7pp90043k.
5. *Muilwijk C., Schrijvers P.J.C., Wuerz S., Kenjeres S.* Simulations of photochemical smog formation in complex urban areas // Atm. Environ. 2016. V. 147. P. 470. DOI: https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.10.022.
6. Chemical Abstracts Service (CAS) – A Division of the American Chemical Society. https://www.cas.org/about/cas-content (дата обращения: 26.07.2019).
7. *Mathis A.* Douze millions de produits chimiques et les publications concernant la chimie // Bull. Phys. 1995. V. 89. No. 733. P. 739.
8. *Малышева А.Г.* Закономерности трансформации органических соединений в окружающей среде // Гигиена и санитария. 1997. № 3. С. 5.
9. *Лебедев А.Т.* Масс-спектрометрия в органической химии. М.: Техносфера, 2015. 704 с.
10. *Малышева А.Г., Рахманин Ю.А.* Физико-химические исследования и методы контроля веществ в гигиене окружающей среды. СПб.: НПО «Профессионал», 2012. 720 с.
11. *Рахманин Ю.А., Розенталь О.М.* Совершенствование контроля качества воды для обеспечения предъявляемых к ней санитарно-гигиенических требований // Гигиена и санитария. 2019. Т. 98. № 2. С. 203. DOI: 10.18821/0016-9900-2019-98-2-203-204.
12. Паспорт национального проекта «Экология». Утв. Президиумом Совета при Президенте РФ по стратегическому развитию и национальным проектам, протокол № 16 от 24.12.2018. http://www.mnr.gov.ru/activity/directions/natsionalnyy_proekt_ekologiya/ (дата обращения: 12.08.2019).
13. *Клюев Н.Н., Яковенко Л.М.* «Грязные» города России: факторы, определяющие загрязнение атмосферного воздуха // Вестник РУДН. 2018. Т. 26. № 2. С. 237. DOI 10.22363/2313-2310-2018-26-2-237-250.
14. *Малышева А.Г.* Применение хромато-масс-спектрометрии для выявления летучих органических соединений в объектах окружающей среды // Гигиена и санитария. 1997. № 4. С. 33.

15. *Малышева А.Г., Беззубов А.А.* Аналитическое исследование спектров низколетучих органических соединений в окружающей среде // Гигиена и санитария. 2003. No. 4. P. 72.
16. *Малышева А.Г., Зиновьева Н.П., Сотников Е.Е. и др.* Определение концентраций химических веществ в воде централизованных систем питьевого водоснабжения. Сборник методических указаний. Вып. 3. М.: Федеральный центр Госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004. 72 с.
17. *Малышева А.Г.* Хромато-масс-спектрометрический анализ органических веществ в объектах окружающей среды // Гигиена и санитария, 1993. № 8. С. 74.
18. *Дмитриев М.Т., Растянников Е.Г., Малышева А.Г.* Хромато-масс-спектрометрическое исследование биологических материалов // Лабораторное дело. 1983. № 3. С. 10.
19. *Сидоренко Г.И., Кутепов Е.Н., Растянников Е.Г.* Гигиенические аспекты проблемы трансформации органических соединений в атмосферном воздухе // Гигиена и санитария. 1994. No. 4. С. 4.
20. *Рахманин Ю.А., Малышева А.Г.* Химико-аналитический контроль качества и безопасности окружающей среды. Экоаналитика-2016 // Тезисы докладов X Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды. 26 июня - 02 июля 2016 г. Углич, 2016. С. 140.
21. *Малышева А.Г., Рахманин Ю.А., Растянников Е.Г., Козлова Н.Ю.* Химико-аналитические аспекты исследования комплексного действия факторов окружающей среды на здоровье населения // Гигиена и санитария. 2015. Т. 94. № 7. С. 5.
22. *Рахманин Ю.А., Малышева А.Г.* Концепция развития государственной системы химико-аналитического мониторинга окружающей среды // Гигиена и санитария. 2013. № 6. С. 4.
23. *Малышева А.Г.* Недоучет трансформации веществ под влиянием природных и техногенных факторов – дополнительная экологическая опасность химического загрязнения окружающей среды здоровью населения излучения // Сборник статей по материалам межд. научно-практич. конф. «Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность – 2019» (23 – 26 сентября 2019 г.). Под ред. Л. И. Лукиной, Н. В. Ляминой. Севастополь: СевГУ, 2019. С. 960.
24. *Малышева А.Г.* Совершенствование химико-аналитического контроля качества и безопасности окружающей среды с учетом процессов трансформации веществ // Материалы XII Всерос. съезда гигиенистов и санитарных врачей (Москва, 17-18 ноября 2017 г.). Под ред. А.Ю. Поповой, В.Н. Ракитского, Н.В. Шестопалова. Т. 2. М.: Издательско-торговая корпорация «Дашков и Ко», 2017. С. 690.
25. *Малышева А.Г., Рахманин Ю.А.* Контроль качества окружающей среды – условие здоровья нации // Методы оценки соответствия. 2009. № 11. С. 25.
26. *Малышева А.Г., Рахманин Ю.А.* Экоаналитический контроль качества и безопасности окружающей среды: проблемы и пути решения // Вестник Российской военно-медицинской академии. 2008. № 3(23). Приложение 2. Ч. 1. С. 117.
27. *Малышева А.Г., Растянников Е.Г., Беззубов А.А. и др.* Оценка реальной опасности химического воздействия городской среды на здоровье населения // Гигиена и санитария. 2007. № 6. С.17.
28. *Малышева А.Г.* Летучие органические соединения в воздушной среде помещений жилых и общественных зданий // Гигиена и санитария. 1999. № 1. С. 43.
29. *Валеев Т.К., Сулейманов Р.А., Рахманин Ю.А. и др.* Методические подходы к гигиенической оценке объектов окружающей среды и обоснованию профилактических мероприятий на территориях размещения предприятий нефтехимии и нефтепереработки // Гигиена и санитария. 2019. Т. 98. № 9. С. 923. DOI: 10.18821/0016-9900-2019-98-9-923-929.
30. *Малышева А.Г., Шелепова О.В., Козлова Н.Ю.* Хромато-масс-спектрометрические исследования летучих выделений растений для оценки химической безопасности

применения аэрофитокомплексов // Медицина труда и промышленная экология. 2017. № 9. С. 118.
31. *Малышева А.Г., Шелепова О.В., Козлова Н.Ю., Юдин С.М.* Хромато-масс-спектрометрическое исследование летучих выделений эфироносных растений для оценки химической безопасности их применения в закрытых помещениях // Гигиена и санитария. 2017. Т. 96. № 10. С. 975. DOI: 10.18821/0016-9900-2017-96-10-975-979.
32. *Малышева А.Г., Рахманин Ю.А., Растянников Е.Г. и др.* Хромато-масс-спектрометрическое исследование летучих выделений растений для оценки эффективности и химической безопасности применения // Гигиена и санитария. 2016. Т. 95. № 6. С. 501. DOI: 10.18821/0016-9900-2016-95-6-501-507.
33. *Малышева А.Г., Шелепова О.В., Юдин С.М.* Трансформация компонентного состава эфирного масла и летучих выделений растений под влиянием искусственного освещения // Гигиена и санитария. 2019. Т. 98. № 11. С. 1228. DOI: 10.18821/0016-9900-2019-98-11-1228-1234.
34. *Малышева А.Г., Козлова Н.Ю., Растянников Е.Г. и др.* Физико-химические исследования для оценки химической безопасности и эффективности применения новой системы очистки свалочного газа на полигоне твердых бытовых отходов // Гигиена и санитария. 2017. Т. 96. № 11. С. 1103. DOI: 10.18821/0016-9900-2017-96-11-1103-1108.
35. *Черниченко И.А., Бабенко Н.В., Литвиченко О.Н.* Канцерогенная опасность хлороформа и других побочных продуктов хлорирования питьевой воды // Гигиена и санитария. 2009. Т. 88. № 3. С. 28.
36. *Журков В.С., Соколовский В.В., Можаева Т.Е. и др.* Влияние хлорирования и озонирования на суммарную мутагенную активность питьевой воды // Гигиена и санитария. 1997. № 1. С. 11.
37. *Красовский Г.Н., Рахманин Ю.А., Егорова Н.А. и др.* Гигиенические основы формирования перечней показателей для оценки и контроля безопасности питьевой воды // Гигиена и санитария. 2010. № 4. С. 8.
38. *Малышева А.Г., Абрамов Е.Г., Растянников Е.Г.* Проблема трансформации гумусовых веществ в питьевом водоснабжении // Вестник Российской военно-медицинской академии. 2008. № 3(23). Приложение 2. Ч. 2. С. 443.
39. *Малышева А.Г., Теплова Т.Ю., Луцевич И.Н., Кубланов Е.Е.* О необходимости учета процессов трансформации поверхностно-активных веществ при химико-аналитическом контроле качества питьевой воды // Теоретические и прикладные проблемы сервиса. 2007. № 4(25). С. 13.
40. *Красовский Г.Н., Егорова Н.А., Иксанова Т.И. и др.* Проблема опасности галогенсодержащих соединений в горячей воде и воде плавательных бассейнов. Современные проблемы гигиены города, методология и пути решения. // Материалы пленума Научного совета по экологии человека и гигиене окружающей среды РАМН и Минздравсоцразвития РФ, 21-22 декабря 2006 г. Под ред. ак. РАМН Ю.А. Рахманина, М., 2006. С. 170.
41. *Гончарук В.В., Потапченко Н.Г., Вакуленко В.Ф.* Озонирование как метод подготовки питьевой воды: возможные побочные продукты и токсикологическая оценка // Химия и технология воды. 1995. Т. 17. № 1. С. 3.
42. *Малышева А.Г., Луцевич И.Н., Кубланов Е.Е. и др.* Трансформация поверхностно-активных веществ при разных способах обеззараживания воды // Гигиена и санитария. 2008. № 2. С. 20.
43. *Некрасова Л.П., Малышева А.Г., Абрамов Е.Г.* Трансформация фенола и двухатомных фенолов в поверхностной воде под действием природных физико-химических факторов // Гигиена и санитария. 2019. Т. 98. № 11. С. 1206. DOI: 10.18821/0016-9900-2019-98-11-1206-1211.
44. *Малышева А.Г., Малина Н.В., Некрасова Л.П.* Исследование трансформации органических загрязнителей в воде под воздействием ультрафиолетового излучения //

Сборник статей по материалам международной научно-практической конференции Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность - 2018. Под ред. Л.И. Лукиной, Н.А. Бежина, Н.В. Ляминой. 2018. С. 768.

45. *Мищук Н.А., Гончарук В.В., Вакуленко В.Ф.* Теоретический анализ процессов, протекающих при озонировании воды, содержащей органические вещества // Химия и технология воды. 2003. Т. 25. № 1. С. 3.
46. *Малышева А.Г., Растянников Е.Г., Козлова Н.Ю., Абрамов Е.Г.* Продукты трансформации веществ в воде при обеззараживании сильными окислителями // Сборник материалов Международного конгресса ЭКВАТЭК-2008. Вода: Экология и технология. М., 2008.
47. *Губернский Ю.Д., Лицкевич В.К., Рахманин Ю.А., Калинина Н.В.* Проблемные вопросы гигиены жилых и общественных зданий и концепция развития исследований на перспективу // Гигиена и санитария. 2012. № 4. С. 12.
48. *Малышева А.Г., Гуськов А.С., Козлова Н.Ю. и др.* Аналитические аспекты гигиенической оценки ионизации воздуха общественных помещений // Гигиена и санитария. 2006. № 4. С. 32.
49. *Малышева А.Г., Растянников Е.Г., Ушаков Д.И.* Химико-аналитические исследования при гигиенической оценке безопасности влияния биологических факторов на здоровье населения // Гигиена и санитария. 2010. № 5. С. 42.
50. *Жученко А.А., Труханов А.И.* Средоулучшающие фитотехнологии в северных мегаполисах. М.: Красанд, 2009.
51. *Жученко А.А. мл.* Мобилизация мировых генетических ресурсов и средоулучшающие фитотехнологии. М.: РУДН, 2007. 149 с.
52. *Henry H.F., Burken J.G., Maler R.M. et al.* Phytotechnologies – Preventing Exposures, Improving Public Health // Int. J. Phytoremediation. 2013. V. 15. No. 9. P. 889. DOI: https://doi.org/10.1080/15226514.2012.760521.

References:

1. *Khadartsev A.A., Khrupachev A.G., Ganyukov S.P.* // Fundamental'nye issledovaniya [Fundamental research]. 2010. No. 12. P. 158 [in Russian].
2. *Malysheva A.G., Kozlova N.Yu., Yudin S.M.* // Gigiena i sanitariya [Hygiene and sanitation]. 2018. V. 97. No. 6. P. 490 [in Russian]. DOI: 10.18821/0016-9900-2018-97-6-490-497.
3. *Lei Y., Zhu C., Lu J. et al.* Photochemical transformation of dimethyl phthalate (DMF) with N(III)(H_2ONO^+/HONO/NO_2^{-}) in the atmospheric aqueous environment // Photochem. Photobiol. Sci. 2018. V. 17. No. 3. P. 332. DOI: 10.1039/c7pp00283a.
4. *Bais A.F., Lucas R.M., Bornman J.F.* Environmental effects of ozone depletion, UV radiation and interactions with climate change: UNEP Environmental Effects Assessment Panel, update 2017 // Photochem. Photobiol. Sci. 2018. V. 17. No. 2. P.127. DOI: 10.1039/c7pp90043k.
5. *Muilwijk C., Schrijvers P.J.C., Wuerz S., Kenjeres S.* Simulations of photochemical smog formation in complex urban areas // Atm. Environ. 2016. V. 147. P. 470. DOI: https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.10.022.
6. Chemical Abstracts Service (CAS) – A Division of the American Chemical Society. https://www.cas.org/about/cas-content (accessed 26.07.2019).
7. *Mathis A.* Douze millions de produits chimiques et les publications concernant la chimie // Bull. Phys. 1995. V. 89. No. 733. P. 739.
8. *Malysheva A.G.* // Gigiena i sanitariya [Hygiene and sanitation]. 1997. No. 3. P. 5 [in Russian].
9. *Lebedev A.T.* Mass-spectrometry in organic chemistry. M.: Tekhnosfera, 2015. 704 p. [in Russian].
10. *Malysheva A.G., Rakhmanin Yu.A.* Physico-chemical studies and methods for controlling substances in environmental hygiene. SPb.: NPO Professional, 2012. 720 p. [in Russian].

11. *Rakhmanin Yu.A., Rosental O.M.* // Gigiena i sanitariya [Hygiene and sanitation]. 2019. V. 98. No. 2. P. 203 [in Russian]. DOI: 10.18821/0016-9900-2019-98-2-203-204.
12. Passport of National Project “Ecology” of the Russian Federation [in Russian]. http://www.mnr.gov.ru/activity/directions/natsionalnyy_proekt_ekologiya/ (accessed: 12.08.2019).
13. *Klyuev N.N., Yakovenko L.M.* // Vestnik RUDN [Bulletin of Peoples’ Friendship University of Russia]. 2018. V. 26. No. 2. P. 237 [in Russian]. DOI 10.22363/2313-2310-2018-26-2-237-250.
14. *Malysheva A.G.* // Gigiena i sanitariya [Hygiene and sanitation]. 1997. No. 4. P. 33 [in Russian].
15. *Malysheva A.G., Bezzubov A.A.* // Gigiena i sanitariya [Hygiene and sanitation]. 2003. No. 4. P. 72 [in Russian].
16. *Malysheva A.G., Zinovieva N.P., Sotnikov E.E. et al.* Determination of concentrations of chemicals in the water of centralized drinking water supply systems. Guidelines. Iss. 3. M.: Fed. tsentr Gossanepidnadzora Minzdrava Rossii, 2004. 72 p. [in Russian].
17. *Malysheva A.G.* // Gigiena i sanitariya [Hygiene and sanitation]. 1993. No. 8. P. 74 [in Russian].
18. *Dmitriev M.T., Rastyannikov E.G., Malysheva A.G.* // Laboratornoye delo [Laboratory science]. 1983. No. 3. P. 10 [in Russian].
19. *Sidorenko G.I., Kytepov E.N., Rastyannikov E.G.* // Gigiena i sanitariya [Hygiene and sanitation]. 1994. No. 4. P. 4 [in Russian].
20. *Rakhmanin Yu.A., Malysheva A.G.* // Proceedings of X All-Russian Conf. on analysis of environmental objects. June 26 июня – July 02, 2016. Uglich, 2016. P. 140 [in Russian].
21. *Malysheva A.G., Rakhmanin Yu.A., Rastyannikov E.G., Kozlova N.Yu. //* Gigiena i sanitariya [Hygiene and sanitation]. 2015. V. 94. No. 7. P. 5 [in Russian].
22. *Rakhmanin Yu.A., Malysheva A.G.* // Gigiena i sanitariya [Hygiene and sanitation]. 2013. No. 6. P. 4 [in Russian].
23. *Malysheva A.G.* // Proceedings of Int. Sci. Pract. Conf. Environmental, industrial and energetical safety – 2019 (September 23 – 26, 2019). Sevastopol: SevGU, 2019. P. 960 [in Russian].
24. *Malysheva A.G.* // Proceedings of XII All-Russian Congress of hygienists and sanitary doctors (Moscow, November 17-18, 2017). V. 2. M.: Izd.-torg. korp. “Dashkov i Ko”, 2017. P. 690 [in Russian].
25. *Malysheva A.G., Rakhmanin Yu.A.* // Metody otsenki sootvetstviya [Conformity assessment methods]. 2009. No. 11. P. 25 [in Russian].
26. *Malysheva A.G., Rakhmanin Yu.A.* // Vestnik Ros. voenno-med. akademii [Bulletin of Russian military medical academy]. 2008. No. 3(23). Annex 2. Part. 1. P. 117 [in Russian].
27. *Malysheva A.G., Rastyannikov E.G., Bezzubov A.A et al.* // Gigiena i sanitariya [Hygiene and sanitation]. 2007. No. 6. P. 17 [in Russian].
28. *Malysheva A.G.* // Gigiena i sanitariya [Hygiene and sanitation]. 1999. No. 1. P. 43 [in Russian].
29. *Valeev T.K., Suleimanov R.A., Rakhmanin Yu.A. et al.* // Gigiena i sanitariya [Hygiene and sanitation]. 2019. V. 98. No. 9. P. 923 [in Russian]. DOI: 10.18821/0016-9900-2019-98-9-923-929.
30. *Malysheva A.G., Shelepova O.V., Kozlova N.Yu.* // Medytsyna truda i promyshlennaya ekologiya [Occupational medicine and industrial ecology]. 2017. No. 9. P. 118 [in Russian].
31. *Malysheva A.G., Shelepova O.V., Kozlova N.Yu., Yudin S.M.* // Gigiena i sanitariya [Hygiene and sanitation]. 2017. V. 96. No. 6. P. 975 [in Russian]. DOI: 10.18821/0016-9900-2017-96-10-975-979.
32. *Malysheva A.G., Rakhmanin Yu.A., Rastyannikov E.G. et al.* // Gigiena i sanitariya [Hygiene and sanitation]. 2016. V. 95. No. 6. P. 501 [in Russian]. DOI: 10.18821/0016-9900-2016-95-6-501-507.

33. *Malysheva A.G., Shelepova O.V., Yudin S.M.* // Gigiena i sanitariya [Hygiene and sanitation]. 2019. V. 98. No. 11. P. 1228 [in Russian]. DOI: 10.18821/0016-9900-2019-98-11-1228-1234.
34. *Malysheva A.G., Kozlova N.Yu., Rastyannikov E.G. et al.* // Gigiena i sanitariya [Hygiene and sanitation]. 2017. V. 96. No. 11. P. 1103 [in Russian]. DOI: 10.18821/0016-9900-2017-96-11-1103-1108.
35. *Chernichenko I.A., Babenko N.V., Litvichenko O.N.* // Gigiena i sanitariya [Hygiene and sanitation]. 2009. V. 88. No. 3. P. 28 [in Russian].
36. *Zhurkov V.S., Sokolovskii V.V., Mozhaeva T.E. et al.* // Gigiena i sanitariya [Hygiene and sanitation]. 1997. No. 1. P. 11 [in Russian].
37. *Krasovskii G.N., Rakhmanin Yu.A., Egorova N.A. et al.* // Gigiena i sanitariya [Hygiene and sanitation]. 2010. No. 4. P. 8 [in Russian].
38. *Malysheva A.G., Abramov E.G., Rastyannikov E.G.* // Vestnik Ros. voenno-med. akademii [Bulletin of Russian military medical academy]. 2008. No. 3(23). Annex 2. Part. 2. P. 443 [in Russian].
39. *Malysheva A.G., Teplova T.Yu., Lutsevich I.N., Kublanov E.E.* // Teoreticheskye i prikladnye problemy servisa [Theoretical and applied problems of service]. 2007. No. 4(25). P. 13 [in Russian].
40. *Krasovskii G.N., Egorova N.A., Iksanova T.I. et al.* // Proceedings of Plenum of Scientific Council on Human Ecology and Environmental Health of the Russian Academy of Medical Sciences and the Ministry of Health and Social Development of the Russian Federation. December 21-22, 2006. P. 170 [in Russian].
41. *Goncharuk V.V., Potapchenko N.G., Vakulenko V.F.* // Khimiya i tekhnologiya vody [Chemistry and technology of water]. 1995. V. 17. No. 1. P. 3 [in Russian].
42. *Malysheva A.G., Lutsevich I.N., Kublanov E.E. et al.* // Gigiena i sanitariya [Hygiene and sanitation]. 2008. No. 2. P. 20 [in Russian].
43. *Nekrasova L.P., Malysheva A.G., Abramov E.G.* // Gigiena i sanitariya [Hygiene and sanitation]. 2019. V. 98. No. 11. P. 1206 [in Russian]. DOI: 10.18821/0016-9900-2019-98-11-1206-1211.
44. *Malysheva A.G., Malina N.V., Nekrasova L.P.* // Proceedings of Int. Sci. Pract. Conf. Environmental, industrial and energetical safety – 2018. 2018. P. 768 [in Russian].
45. *Mishchuk N.A., Goncharuk V.V., Vaulenko V.F.* // Khimiya i tekhnologiya vody [Chemistry and technology of water]. 2003. V. 25. No. 1. P. 3 [in Russian].
46. *Malysheva A.G., Rastyannikov E.G., Kozlova N.Yu., Abramov E.G.* // Proceedings of Int. Congress EKVATEK-2008. Water: Ecology and technology. M., 2008.
47. *Gubernskii Yu.D., Lutskevich V.K., Rakhmanin Yu.A., Kalinina N.V.* // Gigiena i sanitariya [Hygiene and sanitation]. 2012. No. 4. P. 12 [in Russian].
48. *Malysheva A.G., Gus'kov A.S., Kozlova N.Yu.* // Gigiena i sanitariya [Hygiene and sanitation]. 2006. No. 4. P. 32 [in Russian].
49. *Malysheva A.G., Rastyannikov E.G., Ushakov D.I.* // Gigiena i sanitariya [Hygiene and sanitation]. 2010. No. 5. P. 42
50. *Zhuchenko A.A., Trukhanov A.I.* Medium-improving phytotechnologies in northern megacities. M.: Krasand, 2009 [in Russian].
51. *Zhuchenko A.A.* Mobilization of the world's genetic resources and environmental improvement phytotechnologies. M.: RUDN, 2007. 149 p. [in Russian].
52. *Henry H.F., Burken J.G., Maler R.M. et al.* Phytotechnologies – Preventing Exposures, Improving Public Health // Int. J. Phytoremediation. 2013. V. 15. No. 9. P. 889. DOI: https://doi.org/10.1080/15226514.2012.760521.