

Некрасова Л.П., Малышева А.Г., Абрамов Е.Г.

ТРАНСФОРМАЦИЯ ФЕНОЛА И ДВУХАТОМНЫХ ФЕНОЛОВ В ПОВЕРХНОСТНОЙ ВОДЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПРИРОДНЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ

Федеральное государственное бюджетное учреждение «Центр стратегического планирования и управления медико-биологическими рисками здоровью» Министерства здравоохранения Российской Федерации, 119121, Москва

Введение. Фенол, а также двухатомные фенолы относятся к наиболее распространённым и приоритетным органическим загрязнителям окружающей среды. Попадая со стоками в воду в реальных условиях загрязнения, под действием природных физико-химических факторов, фенолы как высокореакционные соединения подвергаются трансформации, в результате чего возможно образование новых, иногда более токсичных соединений.

Цель исследования – исследовать процессы трансформации под влиянием природных физико-химических факторов фенола, гидрохинона, пирокатехина и резорцина в поверхностной воде.

Материал и методы. Процессы трансформации фенола и двухатомных фенолов изучали методами спектрофотометрии и люминесцентной спектроскопии. Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре UV-1800 (Shimadzu, Япония), спектры флуоресценции – на спектрофлуориметре CM2203 (ЗАО «Солар», Беларусь). Деструкцию фенолов до CO_2 и H_2O (минерализацию) при комнатной температуре в натуральных пробах определяли с использованием анализатора общего углерода $\text{TOC-V}_{\text{CHP}}$ (Shimadzu, Япония).

Результаты. Уменьшение концентрации фенола в речной воде подчинялось линейной зависимости. Кинетика трансформации резорцина соответствовала последовательной реакции. В процессах трансформации гидрохинона и пирокатехина доминировали процессы химического окисления. Гидрохинон полностью трансформировался в течение 24 ч. Степень превращения пирокатехина 87,5% достигалась за 3 дня и не изменялась в течение месяца. В течение месяца минерализация фенола составила 90%, гидрохинона и пирокатехина – 55 и 45% соответственно. Полная трансформация резорцина происходила за 7 сут. При этом образовалось соединение, обладающее яркой флуоресценцией и представляющее собой продукт поликонденсации резорцина, концентрация которого нарастала в течение всего эксперимента. Степень минерализации резорцина составила 93%.

Заключение. Трансформация фенола, гидрохинона, пирокатехина и резорцина в поверхностной воде обусловлена процессами естественного химического и биохимического окисления и зависит от химического состава и концентрации присутствующих примесей.

Ключевые слова: трансформация; фенол; резорцин; пирокатехин; гидрохинон; двухатомные фенолы; поверхностная вода; природные физико-химические факторы.

Для цитирования: 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; 98(11): 1206-1211. DOI: <http://dx.doi.org/10.18821/0016-9900-2019-98-11-1206-1211>

Для корреспонденции: Некрасова Лариса Петровна, кандидат хим. наук, ведущий научный сотрудник лаборатории эколого-гигиенической оценки и прогнозирования токсичности веществ ФГБУ «Центр стратегического планирования и управления медико-биологическими рисками здоровью» Министерства здравоохранения Российской Федерации». E-mail: laranekrasova@gmail.com

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания № 056-00111-18-00 «Совершенствование государственной системы контроля и обеспечения химической безопасности окружающей среды для здоровья населения с учётом процессов трансформации веществ».

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Участие авторов: концепция и дизайн исследования – Некрасова Л.П., Малышева А.Г.; сбор и обработка материала – Некрасова Л.П., Абрамов Е.Г.; статистическая обработка – Абрамов Е.Г.; написание текста – Некрасова Л.П.; редактирование – Малышева А.Г.; утверждение окончательного варианта статьи, ответственность за целостность всех частей статьи – все соавторы.

Поступила 28.02.2019

Принята к печати 17.09.19

Опубликована: ноябрь 2019

Nekrasova L.P., Malysheva A.G., Abramov E.G.

TRANSFORMATION OF PHENOL AND DIATOMIC PHENOLS IN SURFACE WATER UNDER THE IMPACT OF NATURAL PHYSICAL AND CHEMICAL FACTORS

Center for Strategic Planning, Russian Ministry of Health, Moscow, 119121, Russian Federation

Introduction. Phenol, as well as diatomic phenols, are among the most common and priority organic pollutants of the environment. Getting into the water with sewage in real conditions of pollution, under the influence of natural physicochemical factors, phenols, as highly reactive compounds, undergo a transformation, as a result of which new, sometimes more toxic compounds may be formed.

Purpose of the study is to investigate the transformation processes under the impact of the natural physicochemical factors of phenol, hydroquinone, pyrocatechin, and resorcinol in surface water.

Material and methods. The processes of transformation of phenol and diatomic phenols were studied by the methods of spectrophotometry and luminescence spectroscopy. Absorption spectra were recorded with a UV-1800 spectrophotometer (Shimadzu, Japan), and fluorescence spectra were recorded on a CM2203 spectrofluorometer (Solar CJSC, Belarus). The degradation of phenols to CO_2 and H_2O (mineralization) at room temperature in natural samples was determined using a $\text{TOC-V}_{\text{CHP}}$ total carbon analyzer (Shimadzu, Japan).

Results. The decrease in phenol concentration in river water was subject to linear dependence. The transformation kinetics of resorcinol corresponded to a sequential reaction. The processes of transformation of hydroquinone and pyrocatechin were dominated by chemical oxidation processes. Hydroquinone completely transformed within 24 hours. The degree of conversion of pyrocatechol 87.5% was achieved in 3 days and did not change during the month. During

the month, the mineralization of phenol amounted to 90%, hydroquinone, and pyrocatechol - 55% and 45%, respectively. The complete transformation of resorcinol occurred in 7 days. A compound having a bright fluorescence and constituting a product of resorcinol polycondensation, whose concentration increased during the whole experiment, was formed. The degree of mineralization of resorcinol was 93%.

Conclusion. The transformation of phenol, hydroquinone, pyrocatechin, and resorcinol in the surface water is caused by the processes of natural chemical and biochemical oxidation and depends on the chemical composition and concentration of presented impurities.

Keywords: transformation; phenol; resorcinol; pyrocatechin; hydroquinone; diatomic phenols; surface water; natural physicochemical factors.

For citation: Nekrasova L.P., Malysheva A.G., Abramov E.G. Transformation of phenol and diatomic phenols in surface water under the impact of natural physical and chemical factors. *Gigiena i Sanitaria (Hygiene and Sanitation, Russian journal)* 2019; 98(11): 1206-1211. (In Russ.). DOI: <http://dx.doi.org/10.18821/0016-9900-2019-98-11-1206-1211>

For correspondence: Larisa P. Nekrasova, Leading Researcher, Laboratory of Ecological and Hygienic Assessment and Prediction of Toxicity of Substances of the Center for Strategic Planning, Russian Ministry of Health, Moscow, 119991, Russian Federation. E-mail: laranekrasova@gmail.com

Information about authors: Nekrasova L.P., <https://orcid.org/0000-0002-1269-3161>;

Malysheva A.G. <https://orcid.org/0000-0003-3112-0980>; Abramov E.G., <https://orcid.org/0000-0001-9611-8430>

Conflict of interest. The authors declare no conflict of interest.

Acknowledgment. The work was performed in the framework of state assignment No. 056-00111-18-00 "Improving the state system of control and ensuring chemical safety of the environment for public health, taking into account the processes of transformation of substances"

Contribution: the concept and design of the study – Nekrasova L.P., Malysheva A.G.; collection and processing of material – Nekrasova L.P., Abramov E.G.; statistical processing – Abramov E.G.; writing the text – Nekrasova L.P.; editing – Malysheva A.G.; approval of the final version of the article, responsibility for the integrity of all parts of the article – all co-authors.

Received: February 28, 2019

Accepted: September 17, 2019

Published: November 2019

Введение

Фенол, его различные производные, в том числе двухатомные фенолы, относятся к одним из наиболее распространённых и приоритетных органических загрязнений водных объектов окружающей среды [1]. Они поступают в поверхностные воды со сточными водами предприятий нефтеперерабатывающей, коксохимической, целлюлозно-бумажной промышленности и по объёму выбросов веществ, загрязняющих окружающую среду, занимают одно из ведущих мест. Фенолы представляют собой сырьё для фармацевтической промышленности, производства фенолформальдегидных смол и др. Ежегодное производство фенола составляет 700 млн тонн [2]. Массированный сброс сточных вод с фенолом в водоёмы угрожает рядом серьёзных экологических последствий даже при их низкой концентрации [3]. Аварийные ситуации на установках очистки сточных вод приводят к экстремальным загрязнениям водоёмов [4]. Фенол, гидрохинон, пирокатехин и резорцин в воде отнесены к 4-му классу опасности. На человека оказывают раздражающее действие, токсичны для пресноводных рыб и влияют на вкус их мяса. ПДК_ф фенола – 0,001 мг/дм³, резорцина – 0,1 мг/дм³, гидрохинона и пирокатехина – 0,2 мг/дм³. Для оценки качества и химической безопасности воды используют интегральный показатель суммарного содержания фенолов – фенольный индекс [5]. Однако по последним данным литературных источников, традиционные методики, используемые для измерения этого показателя, дают сильно заниженные результаты [6]. Попадая в окружающую среду, под действием природных факторов фенолы подвергаются трансформации [7–9]. Образующиеся в результате трансформации под влиянием природных физико-химических факторов, а также применения природоохранных технологий продукты трансформации веществ могут представлять большую опасность, чем исходные соединения [10–14]. Под действием гидроксильных радикалов и солнечного света фенолы образуют высокотоксичные соединения, в том числе дикарбонилы [15], п- и о-бензохиноны [16]. Влияние хинонов на человека представляет собой экологическую проблему, поскольку приводит к повреждению клеток в результате взаимодействий с белками и ДНК [17]. Фенольные соединения содержат также в природных объектах. Поэтому при разложении остатков живых организмов в водные объекты поступает дополнительный объём фенольных соединений. Таким образом, водоёмы загрязняются фенолами как природного, так и антропогенного происхождения. Эти соединения образуют широкий спектр продуктов трансформации, которые в свою очередь продолжают цикл химической эволюции.

В то же время трансформация фенолов в природной воде исследована недостаточно. Имеется лишь некоторое число работ, посвященных этой проблеме [18, 19]. Так, в монографии Фелленберга [7] содержится информация о том, что скорость распада фенолов в воде зависит как от химического строения, так и от внешних условий; простые фенолы под действием солнечного света, кислорода воздуха и микроорганизмов полностью распадаются за 7 дней. Отмечается, что некоторые компоненты почвы и растворённого органического вещества способны ускорять окисление фенолов с образованием нерастворимых в воде полимеров [20]. Указывается, что важная роль в повышении степени минерализации нилфенола принадлежит гуминовым кислотам [21]. Методом ЯМР ¹³C установлено ковалентное связывание продуктов разложения гидрохинона с гуминовыми кислотами [21]. Изучена конверсия двухатомных фенолов в природной воде в присутствии пероксида водорода. Показано, что увеличение степени трансформации в гетерогенной системе обусловлено наличием ионов трёхвалентного железа, а также необратимой адсорбцией фенолов на бентоните [19]. Степень конверсии гидрохинона, пирокатехина и резорцина при их совместном присутствии в гомогенной системе составила 36%, а в гетерогенной – 68% [19]. Обнаружено образование гидрохинона при трансформации пирокатехина в модельном водоёме [18].

Значительная часть работ посвящена исследованиям по биодеградации фенольных соединений. Биохимические методы очистки позиционируются как самые экологичные, имея в виду, что они не дают вторичных продуктов и не вносят дополнительных загрязнений [22]. При метаногенной деградации гидрохинона и пирокатехина единственными продуктами трансформации были метан и ацетат [23]. Разложения резорцина в этих условиях не происходило. В условиях высокого солесодержания сточных вод биодеградация протекает неэффективно [24]. Отсутствие побочных продуктов при биохимическом окислении опровергается другими работами [25]. Анаэробная деградация двухатомных фенолов приводит к промежуточным продуктам: бензойной кислоте, циклогексанолу и циклогексанону, которые разлагаются с низкой эффективностью [25]. Некоторые грибы и бактерии, выделенные из почвы, способны использовать гидрохинон в качестве единственного источника углерода [26]. В качестве промежуточных продуктов биодеградации были обнаружены 1,4-бензохинон, 2-гидрокси-1,4-бензохинон и β-кетоадипиновая кислота. Однако при pH ≤ 7,0 биодеградация составляла порядка 2% [26]. Биоразложения 1,4-бензохинона удалось добиться в периодических и непрерывных биореакторах с использованием *Pseudomonas putida* [27]. Предварительное УФ-облучение

Таблица 1

Химическое загрязнение поверхностной воды

Концентрация анионов и катионов, мг/дм ³						
HCO ³⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ³⁻	NO ²⁻	F ⁻	Br ⁻
295	52	64,5	4,8	< 0,1	0,6	0,01
Na ⁺	K ⁺	Li ⁺	NH ⁴⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Sr ²⁺
32	6	0,005	0,1	88,5	23	2,5
Концентрация металлов и органических веществ, мкг/дм ³						
Mn	Fe	Cr	Cu	Ni	Pb	
19	70	1,6	5	< 1	< 0,5	
Летучие галоген-содержащие соединения	Углеводороды		Альдегиды и кетоны	Фенол	Другие соединения	
	алифатические	ароматические				
0,4	0,8	1,0	4,3	0,4	2,9	

оказывало влияние на биodeградацию нитрофенолов. Полученные фотопродукты также подвергались биodeградации, однако состав конечных продуктов не удалось установить [28].

Цель работы – исследование процессов трансформации фенола, гидрохинона, пирокатехина и резорцина в поверхностной воде: определение степени трансформации и минерализации соединений, скорости процессов деструкции, выявление продуктов трансформации.

Материал и методы

Для исследования процессов трансформации и идентификации продуктов использованы: стандартные образцы веществ – фенол (чистое вещество, ГСО 7101-94, Экрос); пирокатехин ER-SPH 1 (СОП 0301-03, Экрос), резорцин ER-SPH 2 (СОП, 0302-03, Экрос); гидрохинон (AppliChem, pure), п-бензохинон (Alfa Aesar, 98+%), хлористый метилен (эталонный, Компонент-реактив). Исследования проводили при комнатной температуре, концентрация фенолов в поверхностной воде составляла 5–35 мг/дм³.

Кинетику трансформации фенола и его производных осуществляли путём измерения спектров поглощения и (или) флуоресценции по стандартной методике. Спектры поглощения записывали на спектрофотометре UV-1800 (Shimadzu, Япония), спектры флуоресценции – на спектрофлуориметре CM2203 (ЗАО «Солар», Беларусь). Кинетику разложения фенолов в натуральных пробах дополнительно изучали с использованием анализатора общего углерода TOC-V_{снр} (Shimadzu, Япония). Определение общего органического углерода в пробах воды и исследованных образцах проводили по ГОСТ 31958-2012.

Исследования трансформации фенольных соединений проводили в модельном и натурном (поверхностная вода реки Сетунь в районе клинической больницы № 1) экспериментах. Идентификацию и определение содержания органических соединений проводили в соответствии с нормативными документами НДП 30.1.2.3.72-09 и НДП 30.1.2.3.68-2009 на хромато-масс-спектрометре Focus GC с DSQ II.

Определение тяжёлых металлов в поверхностной воде проводили на атомно-абсорбционном спектрофотометре МГА-915 № 425 в соответствии с ГОСТ Р 57162-2016, определение анионов и катионов на ионном хроматографе «Стайер» в соответствии с ФР 1.31.2005.01724 и ФР.1.31.2008.01738.

Результаты

Определение химического загрязнения поверхностной воды (на примере реки Сетунь). Трансформацию исследуемых соединений изучали в модельных условиях с использованием поверхностной воды реки Сетунь. В табл. 1 представлены результаты определения катионного и анионного состава воды и органических соединений.

Реки московского региона, в том числе река Сетунь, характеризуются высоким уровнем химического загрязнения.

Таблица 2

Содержание общего органического углерода в водных растворах двухатомных фенолов

Соединение	C _{орг} , мг/дм ³			
	введено	обнаружено	введено	обнаружено
Гидрохинон	35,75	35,59	21,81	20,58
Резорцин	34,32	34,07	21,68	19,27
Пирокатехин	17,16	16,98	21,68	20,0
Фенол	48,78	50,47	21,52	20,91

Суммарная концентрация органических соединений достигала почти 10 мкг/дм³. Фенол присутствовал в концентрации ниже ПДК для воды культурно-бытового пользования. Концентрации металлов в воде были также ниже уровня ПДК, установленных для вод культурно-бытового пользования. К особенностям катионно-анионного состава реки Сетунь можно отнести высокие концентрации хлорид- и сульфат-ионов, вызванные антропогенными загрязнениями, а также нитрат-ионов вследствие сброса бытовых стоков. Присутствующие в воде компоненты, в частности ионы железа, реагируют с фенолами [29]. При смешивании пирокатехина с речной водой было отмечено появление зеленоватой окраски, гидрохинона – жёлтой. Растворы фенола и резорцина оставались бесцветными. Известно, что на фоне общего химического загрязнения происходит также изменение микробиологического состава воды [30]. В связи с этим можно ожидать изменения механизма трансформации веществ в загрязнённой воде. Известно также, что естественный солнечный свет [7, 9, 15] и УФ-облучение искусственных источников света [31–33] вызывают деструкцию фенолов. Поэтому представляло интерес изучить трансформацию двухатомных фенолов, исключив влияние светового потока. В естественных условиях, во-первых, не всегда присутствует яркий солнечный свет, во-вторых, световой поток ослабевает, проходя сквозь толщу воды. Растворы хранили в тёмных склянках в термостате при температуре 22 °С в течение 28 сут. Измерения общего органического углерода, интенсивности флуоресценции при длине возбуждения 280 нм, спектров поглощения, а также светорассеяния проводили непосредственно после приготовления растворов и в процессе хранения растворов.

Для определения степени полной деструкции фенолов использован метод определения общего органического углерода. Определение общего органического углерода с использованием анализатора общего углерода TOC-V_{снр} основано на сжигании пробы при 680 °С на платиновом катализаторе и дальнейшем детектировании выделившегося CO₂ неселективным датчиком ИК-излучения с последующим вычитанием содержащегося в пробе неорганического углерода. С целью определения полноты сжигания исследуемых соединений в анализаторе была проведена оценка соответствия концентрации двухатомных фенолов и измеренных значений общего органического углерода и получено хорошее соответствие экспериментальных результатов теоретическим значениям C_{орг} (табл. 2).

Все исследованные соединения относятся к флуоресцирующим соединениям. Степень трансформации фенолов в поверхностной воде определяли путём измерения содержания общего органического углерода и интенсивности флуоресценции исследуемых соединений. Такие же измерения проводили с контрольной группой растворов. Контрольная группа растворов представляла собой растворы соединений равной концентрации в дистиллированной воде с мембранной очисткой. За время эксперимента в контрольной группе растворов уменьшения содержания C_{орг} в пределах точности метода не наблюдалось (составляло 4–6%), уменьшение интенсивности флуоресценции составило: для фенола – 3%, пирокатехина – 13,5%, резорцина – 2%, гидрохинона – 25%.

Динамика изменения измеряемых характеристик отличалась для всех исследованных соединений. Коротко охарактеризуем каждое из исследованных соединений.

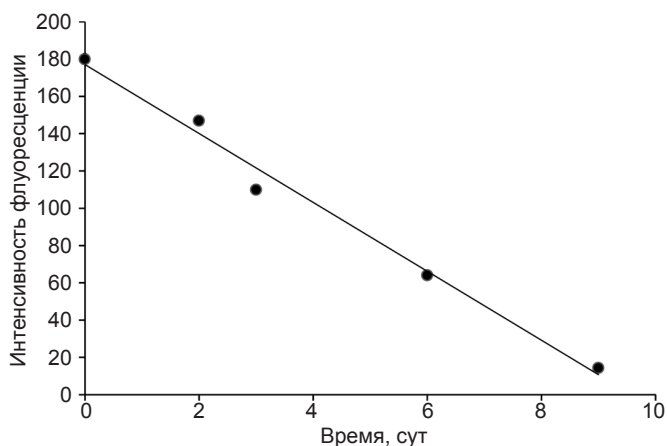


Рис. 1. Кинетика трансформации фенола в поверхностной воде по изменению интенсивности флуоресценции. Исходная концентрация 28 мг/дм³.

Трансформация фенола. Падение интенсивности флуоресценции фенола в поверхностной воде от времени хранения носило линейный характер (рис. 1), в спектре поглощения также наблюдалось падение оптической плотности. На 30-е сутки спектр поглощения фенола не отличался от спектра поглощения речной воды, следовательно, фенол подвергся полной деструкции. В растворе, кроме флуоресценции фенола, другого свечения не наблюдалось. Постепенно убывало содержание органического углерода (табл. 3) и к окончанию эксперимента составило 2,3 мг/дм³, что свидетельствует о практически полной деструкции фенола. Рассеяние раствора фенола сначала увеличивалось, на 3-и сутки достигало максимума, а затем снижалось. Увеличение светорассеяния раствора указывает на образование крупных частиц, которые формируются за счёт взаимодействия фенола и продуктов его трансформации с гуминовыми и фульвокислотами, присутствующими в речной воде. Дальнейшее укрупнение частиц приводило к их осаждению, вследствие чего рассеяние раствора уменьшалось.

Трансформация пирокатехина. Пирокатехин – сильный восстановитель, в связи с чем при контакте с речной водой быстро окисляется, о чём свидетельствует высокая скорость падения интенсивности флуоресценции. За двое суток интенсивность флуоресценции пирокатехина уменьшилась с 45 до 9,5 отн. ед. При этом содержание общего органического углерода снизилось незначительно, что свидетельствует о том, что убыль концентрации пирокатехина обусловлена не его минерализацией, а трансформацией – образованием других органических соединений. Отсутствие дополнительного свечения раствора и появление желтоватой окраски свидетельствует об образовании продукта хиноидного строения, не флуоресцирующего совсем либо обладающего очень слабой флуоресценцией. К третьим

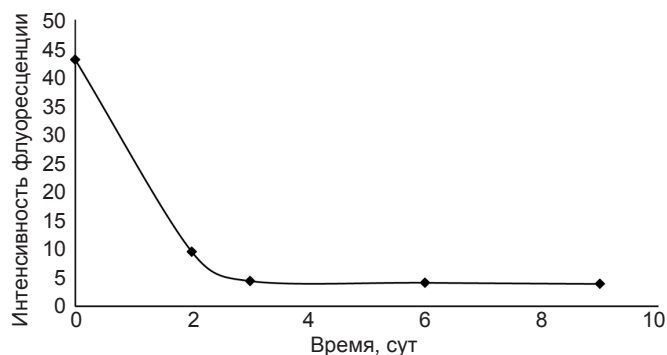


Рис. 2. Кинетика трансформации пирокатехина в поверхностной воде по изменению интенсивности флуоресценции. Исходная концентрация 33 мг/дм³.

суткам концентрация пирокатехина достигала равновесной и сохранялась на этом уровне в течение двух месяцев. Полной минерализации пирокатехина не происходило. Остаточное значение концентрации пирокатехина составило около 10% от исходной. Минерализация пирокатехина и продуктов его трансформации составила 45%. Для пирокатехина характерно очень высокое значение светорассеяния – в 40–50 раз больше, чем для растворов других соединений, которое сохранялось в течение всего эксперимента (рис. 2).

Трансформация гидрохинона. Гидрохинон неустойчив в водных растворах, поскольку, так же как и пирокатехин, является сильным восстановителем. Даже в воде мембранной очистки гидрохинон медленно окисляется до 1,4-бензохинона. Так, если в дистиллированной воде убыль концентрации фенола и резорцина по снижению интенсивности флуоресценции составила 2–3%, а убыль гидрохинона – 25%, то в речной воде этот процесс протекал чрезвычайно быстро. Уже на вторые сутки в поверхностной воде гидрохинон не обнаруживался. Трансформация гидрохинона в речной воде происходила в течение первых суток (рис. 3). По мере трансформации гидрохинона раствор приобретал жёлтую окраску, свойственную 1,4-бензохинону и его производным. В спектре поглощения раствора наблюдалось появление полос поглощения хинона и падение интенсивности полосы поглощения гидрохинона. 1,4-бензохинон не флуоресцирует, поэтому процесс трансформации гидрохинона в 1,4-бензохинон надёжно регистрировался методом люминесцентной спектроскопии. Минерализация гидрохинона и продуктов его трансформации в течение месяца составила 55%.

Трансформация резорцина. Кинетика трансформации резорцина также имеет свои особенности. Кинетическая кривая трансформации резорцина имеет вид, характерный для после-

Таблица 3
Динамика степени трансформации и минерализации фенола и двухатомных фенолов в поверхностной воде

Химическое соединение	Трансформация, %			Минерализация,%		
	время, сут					
	2-е	9-е	28-е	2-е	9-е	28-е
Фенол	18	92	100	15	71	90
Гидрохинон	100	100	100	5	12	55
Пирокатехин	78	87	87,5	8	26	45
Резорцин	8	100	100	5	73	93

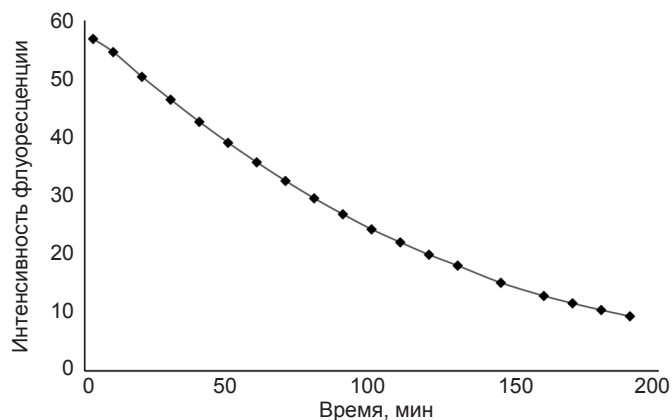


Рис. 3. Кинетика трансформации гидрохинона в поверхностной воде по изменению интенсивности флуоресценции. Исходная концентрация 5,6 мг/дм³.

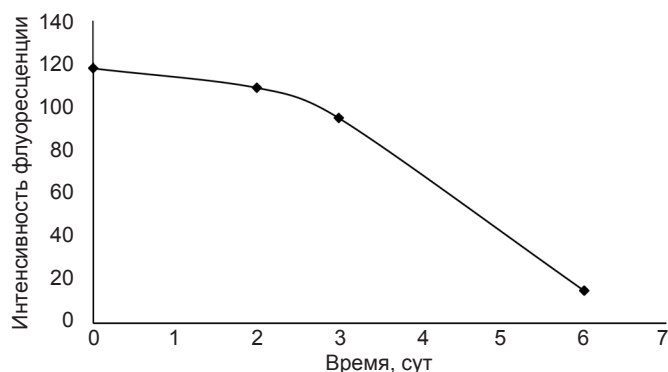


Рис. 4. Кинетика трансформации резорцина в поверхностной воде по изменению интенсивности флуоресценции. Исходная концентрация 33 мг/дм³.

довательной реакции [34] (рис. 4). В течение первых трёх суток степень превращения составила 12,5%, а на 6-е сутки – 87,5%. В отличие от других исследованных соединений резорцин образует продукт трансформации, обладающий яркой флуоресценцией, концентрация которого в процессе эксперимента возрастала. Окисление пирокатехина и гидрохинона протекает с образованием нефлуоресцирующих хинонов, в то время как резорцин в силу структурных особенностей хинона не образует [29]. Трансформация резорцина характеризуется высокой степенью минерализации – 93%. Вместе с тем в воде присутствовало стабильное соединение в концентрации примерно 2–2,5 мг/дм³ (при исходной концентрации резорцина 33 мг/дм³), которое имеет длинную цепочку сопряжённых связей, молекулярную массу больше 300 и представляет собой продукт поликонденсации резорцина.

Обсуждение

Использование современных методов физико-химического анализа – люминесцентной спектроскопии и анализа общего органического углерода – позволило изучить процессы трансформации фенола и двухатомных фенолов – гидрохинона, пирокатехина и резорцина в модельном (дистиллированной воде) и натурном (поверхностной воде на примере реки Сетунь) экспериментах. Степень трансформации зависела как от количества ОН-групп в молекуле фенольного соединения, так и от их положения в молекуле и увеличивалась в ряду (рис. 5).

Степень трансформации, установленная по уменьшению интенсивности флуоресценции в дистиллированной воде, составила: резорцина – 2%, фенола – 3%, пирокатехина – 13,5%, гидрохинона – 25%, а в поверхностной воде степень трансформации фенола, гидрохинона и резорцина составила 100%, пирокатехина – 87,5%. В то время как степень минерализации в поверхностной воде, найденная путём измерения содержания общего органического углерода, уменьшалась в ряду резорцин (93%) > фенол (90%) > гидрохинон (55%) > пирокатехин (45%).



Рис. 5. Изменение степени трансформации в ряду фенолов.

Заключение

В модельном и натурном эксперименте выявлена ведущая роль сопутствующего химического загрязнения в трансформации фенольных соединений в водной среде. Установлено возрастание степени трансформации фенола, гидрохинона, пирокатехина и резорцина до 50 раз в загрязнённой воде по сравнению с дистиллированной водой. Степень трансформации находилась в зависимости не только от исходной концентрации, длительности и уровня воздействия деструктурирующих физико-химических факторов, но и от положения ОН-групп в молекуле вещества.

Литература

(пп. 1–3, 9, 10, 15–17, 20–27, 31, 33 см. References)

- Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2015 году». М.: Минприроды России; НИА-Природа; 2016. 639 с.
- Фомин Г.С. Вода. Контроль химической, бактериологической и радиационной безопасности по международным стандартам. М.: Протектор; 2000. 848 с.
- Вершинин В.И., Антонова Т.В., Федорова М.А. Надежность интегральных показателей как оценок суммарных содержаний углеводов и фенолов в природных и сточных водах. *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2013; 79 (10): 3–12.
- Фелленберг Г. Загрязнение природной среды. Введение в экологическую химию. М.: Мир; 1997. 232 с.
- Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Лозановская И.Н. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении. М.: Высшая школа; 2002. 334 с.
- Жолдакова З.И., Сеницына О.О., Лебедев А.Т., Харчевникова Н.В. Экспериментальное изучение процессов фототрансформации про-флавин ацетата. *Гигиена и санитария*. 2009; 5: 32–5.
- Малышева А.Г., Козлова Н.Ю., Юдин С.М. Неучтённая химическая опасность процессов трансформации веществ в окружающей среде при оценке эффективности технологий. *Гигиена и санитария*. 2018; 97 (6): 490–7.
- Малышева А.Г., Рахманин Ю.А., Растянкин Е.Г., Козлова Н.Ю. Химико-аналитические аспекты исследования комплексного действия факторов окружающей среды на здоровье населения. *Гигиена и санитария*. 2015; 7: 5–10.
- Малышева А.Г., Самутин Н.М., Козлова Н.Ю., Буторина Н.Н., Юдин С.М., Растянкин Е.Г. Химико-аналитические исследования для оценки химической безопасности веществ, мигрирующих в водные растворы с отходами нефтедобывающей промышленности. *Гигиена и санитария*. 2017; 12: 1208–15.
- Костовещий Я.И., Жолдакова З.И. В сб. статей: *Гигиена населённых мест*; т. 8, Калюжный Д.Н. ред. Киев: Здоровье; 1969: 75–80.
- Вяткина О.В., Першина Е.Д., Алексашкин И.В., Ботнар О.С. Адсорбционная и каталитическая составляющая окислительных процессов фенолсодержащей природной воды. *Ученые записки Таврического национального ун-та. Серия «Биология, химия»*. 2009; 22 (1): 145–53.
- Чайковская О.Н., Соколова И.В., Каретникова Е.А., Липатникова Е.С. Спектральное и хроматографическое исследование влияния предварительного УФ-облучения на биоразложение нитрофенолов. *Журнал аналитической химии*. 2009; 64 (10): 1059–62.
- Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. *Начала органической химии*. В 2 кн. Кн. 2. М.: Химия; 1974. 744 с.
- Рахманин Ю.А., Иванова Л.В., Артемова Т.З., Загайнова А.В., Гипп Е.К., Недачин А.Е. и соавт. Жизнедеятельность микроорганизмов и паразитарных патогенов в условиях химического загрязнения воды поверхностных водоёмов. *Гигиена и санитария*. 2017; 96 (10): 956–60. DOI: 10.18821/0016-9900-2017-96-10-956-960.
- Соколова И.В., Чайковская О.Н., Светличный В.А., Кузнецова Р.Т., Копылова Т.Н., Майер Г.В. и соавт. Фотопревращения фенолов в водных растворах при различном возбуждении. *Химия высоких энергий*. 2002; 36 (4): 307–10.
- Эммануэль Н.М., Кнорре Д.Г. *Курс химической кинетики*. М.: Высшая школа; 1984. 463 с.

References

- Federal Water Pollution Control Act (2002). United States Environmental Protection Agency. Available at: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2017-08/documents/federal-water-pollution-control-act-508full.pdf>.
- Senthilvelan T., Kanagaraj J., Panda R.C., Mandal A.B. Biodegradation of phenol by mixed microbial culture: an eco-friendly approach for the pollution reduction. *Clean Technol Envir*. 2014; 16 (1): 113–26.

3. Pan G., Kurumada K.I. Hybrid gel reinforced with coating layer for removal of phenol from aqueous solution. *Chem Eng J.* 2008; 138 (1–3): 194–9.
4. State report “On the state and environmental protection of the Russian Federation in 2015” [Gosudarstvennyy doklad «O sostoyanii i ob okhrane okruzhayushchey sredy Rossiyskoy Federatsii v 2015 godu»]. Moscow: Minprirody Rossii; NIA-Priroda; 2016. 639 p. (in Russian)
5. Fomin G.S. *Water. Control of chemical, bacteriological and radiation safety according to international standards [Voda. Kontrol' khimicheskoy, bakteriologicheskoy i radiatsionnoy bezopasnosti po mezhdunarodnym standartam]*. Moscow: Protektor; 2000. 848 p. (in Russian)
6. Vershinin V.I., Antonova T.V., Fedorova M.A. Reliability of integral indicators as estimates of the total content of hydrocarbons and phenols in natural and waste waters. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov.* 2013; 79 (10): 3–12. (in Russian)
7. Fellenberg G. *Chemie der Umweltbelastung*. Stuttgart: B.G. Teubner; 1990. 256 p.
8. Orlov D.S., Sadovnikova L.K., Lozanovskaya I.N. *Ecology and protection of the biosphere during chemical pollution [Ekologiya i okhrana biosfery pri khimicheskoy zagryaznenii]*. Moscow: Vysshaya shkola; 2002. 334 p. (in Russian)
9. Moncayo-Lasso A., Pulgarin C., Benítez N. Degradation of DBPs' precursors in river water before and after slow sand filtration by photo-Fenton process at pH 5 in a solar CPC reactor. *Water Res.* 2008; 42: 4125–132. DOI: 10.1016/j.waters.2008.07.014.
10. Sitaras L.E., Siskos P.A. The role of primary and secondary air pollutants in atmospheric pollution: Athens urban area as a case study. *Environ Chem Lett.* 2008; 6 (2): 59–69.
11. Zholdakova Z.I., Sinitsyna O.O., Lebedev A.T., Kharchevnikova N.V. Experimental study of the processes of phototransformation of proflavine acetate. *Gigiyena i sanitariya [Hygiene and Sanitation, Russian journal]*. 2009; 5: 32–5. (in Russian)
12. Malysheva A.G., Kozlova N.Yu., Yudin S.M. Unaccounted chemical hazards of the transformation of substances in the environment in assessing the effectiveness of technology. *Gigiyena i sanitariya [Hygiene and Sanitation, Russian journal]*. 2018; 97 (6): 490–7. (in Russian)
13. Malysheva A.G., Rahmanin Ju.A., Rastjannikov E.G., Kozlova N.Ju. Chemical and analytical aspects of the study of the complex effect of environmental factors on public health. *Gigiyena i sanitariya [Hygiene and Sanitation, Russian journal]*. 2015; 7: 5–10. (in Russian)
14. Malysheva A.G., Samutin N.M., Kozlova N.Ju., Butorina N.N., Judin S.M., Rastjannikov E.G. Chemical and analytical studies to assess the chemical safety of substances migrating into aqueous solutions with waste oil industry. *Gigiyena i sanitariya [Hygiene and Sanitation, Russian journal]*. 2017; 12: 1208–15. (in Russian)
15. Prasse C., Ford B., Nomura D.K., Sedlak D.L. Unexpected transformation of dissolved phenols to toxic dicarbonyls by hydroxyl radicals and UV light. *PNAS.* 2018; 115 (10): 2311–6. DOI: 10.1073/pnas.1715821115.
16. Alnaizy R., Akgerman A. Advanced oxidation of phenolic compounds. *Adv Environ Res.* 2000; 4: 233–44.
17. Bolton J.L., Trush M.A., Penning T.M., Dryhurst G., Monks T.J. Role of quinones in toxicology. *Chem Res Toxicol.* 2000; 13: 135–60.
18. Kostovetskiy Ya.I., Zholdakova Z.I. *V sb. statey: Gigiyena naselennykh mest; t. 8, Kalyuzhnyy D.N., ed.* Kiev: Zdorov'e; 1969: 75–80. (in Russian)
19. Vyatkina O.V., Pershina E.D., Aleksashkin I.V., Botnar' O.S. Adsorption and catalytic component of oxidative processes of phenol-containing natural water. *Uchenyye zapiski Tavricheskogo natsional'nogo universiteta. Seriya “Biologiya, khimiya”.* 2009; 22 (1): 145–53. (in Russian)
20. Colarieti M.L., Toscano G., Grecojr G. Soil-catalyzed polymerization of phenolics in polluted waters. *Water Res.* 2002; 36 (12): 3015–22. DOI: 10.1016/S0043-1354(02)00002-7.
21. Li C., Ji R., Vinken R., Hommes G., Bertmer M., Schäffer A. et al. Role of dissolved humic acids in the biodegradation of a single isomer of n-niphenol by *Sphingomonas* sp. *Chemosphere.* 2007; 68 (11): 2172–80. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2007.01.080.
22. Ren L.F., Chen R., Zhang X., Shao J., He Y. Bioresource Technology Phenol biodegradation and microbial community dynamics in extractive membrane bioreactor (EMBR) for phenol-laden saline wastewater. *Bioresour Technol.* 2017; 244: 1121–8. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.08.121.
23. Szewzyk U., Szewzyk R., Schink B. Methanogenic degradation of hydroquinone and catechol via reductive dehydroxylation to phenol. *FEMS Microbiol Ecol.* 1985; 31: 79–87.
24. Pradeep N.V., Anurama S., Navya K., Shalini N.H., Idris M., Hampannavar U.S. Biological removal of phenol from wastewaters: a mini review. *Appl Water Sci.* 2015; 5 (2): 105–112.
25. Latkar M., Chakrabarti T. Resorcinol, catechol and hydroquinone biodegradation in mono and binary substrate matrices in upflow anaerobic fixed-film fixed-bed reactors. *Water Res.* 1994. 28 (3): 599–607; DOI: 10.1016/0043-1354(94)90010-8.
26. Harbison K.G., Belly R.T. The biodegradation of hydroquinone. *Environ Toxicol Chem.* 1982; 1: 9–15. DOI: 10.1002/etc.5620010103.
27. Kumar P., Nemati M., Hill G.A. Biodegradation kinetics of 1,4-benzoquinone in batch and continuous systems. *Biodegradation.* 2011; 22 (6): 1073–93. DOI: 10.1007/s10532-011-9465-1.
28. Chaykovskaya O.N., Sokolova I.V., Karetnikova E.A., Lipatnikova E.S. Spectral and chromatographic study of the effect of preliminary UV irradiation on the biodegradation of nitrophenols. *Zhurnal analiticheskoy khimii.* 2009; 64 (10): 1059–62. (in Russian)
29. Nesmeyanov A.N., Nesmeyanov N.A. *The beginnings of organic chemistry. In 2 books. Book 2 [Nachala organicheskoy khimii. V 2 kn. Kn. 2]*. Moscow: Khimiya; 1974. 744 p. (in Russian)
30. Rakhmanin Yu.A., Ivanova L.V., Artemova T.Z., Zagaynova A.V., Gipp E.K., Nedachin A.E. et al. The vital activity of microorganisms and parasitic pathogens in the conditions of chemical pollution of surface water bodies. *Gigiyena i sanitariya [Hygiene and Sanitation, Russian journal]*. 2017; 96 (10): 956–60. (in Russian)
31. Joschek H.I., Miller S.I. Photooxidation of Phenol, Cresols, and Dihydroxybenzenes. *J Am Chem Soc.* 1966; 88 (14): 3273–81.
32. Sokolova I.V., Chaykovskaya O.N., Svetlichnyy V.A., Kuznetsova R.T., Kopylova T.N., Mayer G.V. et al. Photoconversion of phenols in aqueous solutions with different excitation. *Khimiya vysokikh energiy.* 2002; 36 (4): 307–10. (in Russian)
33. Gomez M., Murcia M.D., Gomez J.L., et al. Testing a KrCl excilamp as new enhanced UV source for 4-chlorophenol degradation: Experimental results and kinetic model. *Chem Eng Process.* 2010; 49: 113–9.
34. Emmanuel' N.M., Knorre D.G. *Chemical Kinetics Course [Kurs khimicheskoy kinetiki]*. Moscow: Vysshaya shkola; 1984. 463 p. (in Russian)