

ТРАНСФОРМАЦИЯ ФЕНОЛА, РЕЗОРЦИНА, ПИРОКАТЕХИНА И ГИДРОКИНОНА В ВОДЕ В УСЛОВИЯХ ВОЗДЕЙСТВИЯ НИЗКИХ ДОЗ УФ-ИЗЛУЧЕНИЯ

Л. П. Некрасова*, П. П. Кочетков

УДК 535-31;54-06;544.527

Федеральное государственное бюджетное учреждение
“Центр стратегического планирования и управления медико-биологическими рисками здоровью”
Федерального медико-биологического агентства России, Москва, Россия;
e-mail: LNebrasova@cspmz.ru

(Поступила 31 марта 2021)

Методами флуоресцентного анализа и высокоэффективной жидкостной хроматографии исследована трансформация фенола, резорцина, пирокатехина и гидрохинона в воде в диапазоне концентраций 10^{-4} — 10^{-6} М в условиях кратковременного воздействия УФ-излучения. Установлено, что под действием УФ-излучения легче других соединений трансформируется резорцин. Показано, что основными продуктами фотолиза фенола являются пирокатехин и дигидроксифенилы. Резорцин, пирокатехин и гидрохинон образуют тригидроксibenзола.

Ключевые слова: фенол, резорцин, пирокатехин, резорцин, трансформация, УФ-излучение.

The transformation of phenol, resorcinol, catechol and hydroquinone in water in the concentration range of 10^{-4} — 10^{-6} M under conditions of short-term impact of ultraviolet radiation has been studied by the methods of fluorescence analysis and high-performance liquid chromatography. It was found that under the action of UV radiation, resorcinol is transformed easier than other compounds. It was shown that the main products of phenol photolysis are catechol and dihydroxybiphenyls. Resorcinol, catechol and hydroquinone form trihydroxybenzenes.

Keywords: phenol, resorcinol, catechol, resorcinol, transformation, UV radiation.

Введение. Фенол и его производные относятся к широко используемым в хозяйственной деятельности человека соединениям. Фенол применяется в качестве сырья для производства фенолформальдегидных смол, бисфенола А, антиоксидантов, неионогенных ПАВ и лекарственных средств; гидрохинон и пирокатехин — в качестве проявителей в фотографии и аналитических реагентов; резорцин используется в производстве резорцинформальдегидных смол, проводящих мембран, синтетических красителей. Следствием этого является высокая степень загрязнения окружающей среды фенольными соединениями. Фенол относится к приоритетным загрязнителям окружающей среды. ПДК фенола в воде хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения составляет 0.001 мг/дм³, резорцина 0.1 мг/дм³, пирокатехина и гидрохинона 0.2 мг/дм³ [1]. Попадание даже незначительных концентраций фенолов в водоемы представляет серьезную экологическую угрозу водным объектам [2]. Поэтому перед сбросом в природные водоемы сточные воды должны быть очищены от фенолов. Для очистки сточных вод от фенолов используют такие методы обезвреживания, как адсорбция, экстракция, жидкофазное окисление, окисление Фентона, электрохимическое, фотохимическое и биохимическое окисление [3]. Конечная цель очистки сточных вод от фенолов — их минерализация. Однако наряду с минерализацией этих соединений может происходить их трансформация [4]. Как показано в [5—8], продуктами трансформации фенола могут быть различные соединения, которые не учитываются при мониторинге очищенных сточных вод. Известно, что в присутствии окислителей фенол

TRANSFORMATION OF PHENOL, RESORCINE, CATECHOL, AND HYDROQUINONE IN WATER UNDER CONDITIONS OF EXPOSURE TO LOW DOSES OF UV RADIATION

L. P. Nekrasova*, P. P. Kochetkov (Federal State Budgetary Institution “Centre for Strategic Planning and Management of Biomedical Health Risks” of the Federal Medical and Biological Agency, Moscow, Russia; e-mail: LNebrasova@cspmz.ru)

образует 1,4-бензохинон [9]. Хиноны способны повреждать клетки путем взаимодействия с белками и ДНК [10], поэтому присутствие их в окружающей среде опасно. Перед выпуском в водоемы сточные воды также подвергаются обеззараживанию УФ-излучением с $\lambda = 254$ нм. Считается, что в условиях УФ-дезинфекции трансформация органических соединений даже при многократном превышении дозы либо вообще не происходит, либо происходит в незначительной степени [11]. Вместе с тем показано, что фенолы не устойчивы к УФ-излучению, однако эти результаты получены при высоких дозах облучения [5, 7].

Цель данной работы — изучение поведения фенолов при низких дозах облучения от 40 до 320 мДж/см² и установление продуктов трансформации, образующихся в этих условиях.

Эксперимент. Для исследования процессов трансформации и идентификации продуктов реакции использовали гидрохинон (AppliChem, pure), *n*-бензохинон (Alfa Aesar, 98+%), пирогаллол (ч.д.а, “Ленреактив”, Россия), ацетонитрил (для ВЭЖХ, “Компонент-реактив”, Россия), формиат аммония, муравьиную кислоту, стандартные образцы веществ: фенол (чистое вещество, ГСО 7101-94, “Экрос”, Россия); пирокатехин ER-SPH 1 (СОП 0301-03, “Экрос”), резорцин ER-SPH 2 (СОП, 0302-03, “Экрос”); флороглюцин ER-SPH 4 (СОП 0304-03, “Экрос”).

В качестве источников излучения использовали ртутную лампу ДРТ-125, интенсивность источника излучения в разных спектральных диапазонах определяли с помощью радиометров “Аргус-05” и “Аргус-06”. Интенсивность излучения в диапазонах 200—280 и 280—315 нм составляла 6.5 и 0.25 мВт/м². Облучение растворов проводили в кварцевых кюветах с крышками вместимостью 3.5 см³, с толщиной поглощающего слоя 1 см. Объем исследуемых проб 3 см³. Световой поток направлен перпендикулярно к прозрачной грани кюветы. Исследования проводили при комнатной температуре, концентрация фенолов в воде 0.5—5.0 мг/дм³. Доза облучения варьировалась изменением времени облучения. Доза облучения 320 мДж/см² достигалась за 8 мин. Спектры поглощения зарегистрированы на спектрофотометре UV-1800 (Shimadzu, Япония), флуоресценции — на спектрофлуориметре CM2203 (ЗАО “Солар”, Беларусь) в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 см. Исследования трансформации фенольных соединений проводили в модельном эксперименте с дистиллированной водой.

Идентификация продуктов трансформации фенолов проведена методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) и путем исследования спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции при разных длинах волн возбуждения и регистрации флуоресценции, ВЭЖХ в обращенно-фазовом варианте — на хроматографе Agilent 1290 Infinity. Детектирование осуществлялось диодно-матричным и флуоресцентным детекторами, сбор и обработка данных — с помощью программного обеспечения хроматографа ChemStation. В качестве аналитического сигнала использована площадь пика. Разделение проводили на хроматографической колонке Kromasil Entery C18 4.6×250 мм, диаметр частиц сорбента 5 мкм. Для диодно-матричного детектора $\lambda = 271$ нм; для флуориметрического $\lambda_{\text{возб}} = 280$ нм, $\lambda_{\text{рег}} = 310$ нм. Объем пробы 20 мкл, скорость потока 1 мл/мин, время анализа 20 мин, элюент А — 25 мМ муравьиная кислота: 25 мМ формиат аммония (1.45:1), В — ацетонитрил. Режим программирования: 0.01 мин 35 % В, 10 мин 35 % В, 10 мин 90 % В, 15 мин 90 % В, 16 мин 35 % В, 20 мин stop.

Результаты и их обсуждение. *Изменения спектров поглощения и флуоресценции фенолов под действием УФ-излучения.* Фенол, резорцин, пирокатехин и гидрохинон имеют полосы поглощения в УФ-области средней интенсивности. Спектры поглощения двухатомных фенолов сдвинуты относительно спектра фенола батохромно и гиперхромно. Все указанные соединения флуоресцируют: наиболее интенсивно — фенол, наименее — пирокатехин. В табл. 1 представлены константы ионизации, максимумы полос поглощения и флуоресценции фенола, пирокатехина, резорцина и гидрохинона. Фенол, гидрохинон, пирокатехин и резорцин являются слабыми кислотами. В основном электронном состоянии присутствуют в воде в нейтральной форме. В S_1 -состоянии протонодонорные свойства фенола и двухатомных фенолов увеличиваются (pK_a^* фенола 8.5) [12]. При возбуждении флуоресценции растворов фенола при рН, когда в растворе присутствует только нейтральная форма, наблюдается только ее флуоресценция. Интенсивность флуоресценции фенола в интервале рН 2—7 постоянна. Фотоперенос протона в возбужденном состоянии не происходит, что свидетельствует о преобладании процесса флуоресценции нейтральной молекулы над ее диссоциацией в возбужденном состоянии. Это справедливо также в отношении резорцина, пирокатехина и гидрохинона. При возбуждении флуоресценции раствора, содержащего молекулярную форму, наблюдается флуоресценция только этой формы.

Т а б л и ц а 1. Спектрально-люминесцентные характеристики и константы ионизации фенолов

Соединение	pK_a [13]	$\lambda_{\text{погл}}, \text{нм}$	$\epsilon_{\text{макс}}$	$\lambda_{\text{фл}}, \text{нм}$	$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$
Фенол	9.98	269.6 211	1530 5960	295	3190
Гидрохинон	9.96	288.6	2510	325	3880
Резорцин	9.44	273.8 278.8	1570 1850	302	2755
Пирокатехин	9.45	275.3	2470	310	4070

По мере облучения растворов фенола и двухатомных фенолов их спектры поглощения и флуоресценции претерпевают изменения. В спектрах поглощения фенола, пирокатехина и резорцина наблюдается рост оптической плотности по всей полосе поглощения, в то время как для гидрохинона оптическая плотность в максимуме падает, а в области минимума (в интервале 250—270 нм) и при $\lambda > 300$ нм возрастает (рис. 1). При этом полоса поглощения гидрохинона имеет наиболее длинноволновый максимум, поэтому увеличение оптической плотности облученных растворов всех исследуемых соединений приходится на одинаковый интервал длин волн. В спектрах возбуждения флуоресценции интенсивность полосы исходного фенола падает, но в длинноволновой области при $\lambda > 290$ нм для фенола, резорцина и пирокатехина интенсивность флуоресценции увеличивается (рис. 2—4). В спектрах возбуждения флуоресценции гидрохинона длинноволновое свечение отсутствует, в то время как в спектрах поглощения отмечается рост оптической плотности (ср. рис. 1 и 4, а, в). Это свидетельствует о том, что образующийся продукт трансформации, поглощающий в длинноволновой области спектра, не флуоресцирует. Интенсивность спектров флуоресценции растворов всех исследуемых соединений монотонно падает. Уменьшение интенсивности флуоресценции фенолов при селективном возбуждении связано с уменьшением его концентрации в ходе фотолиза, увеличение оптической плотности — с образованием продуктов трансформации с более высокими, чем у исходных фенолов, коэффициентами экстинкции.

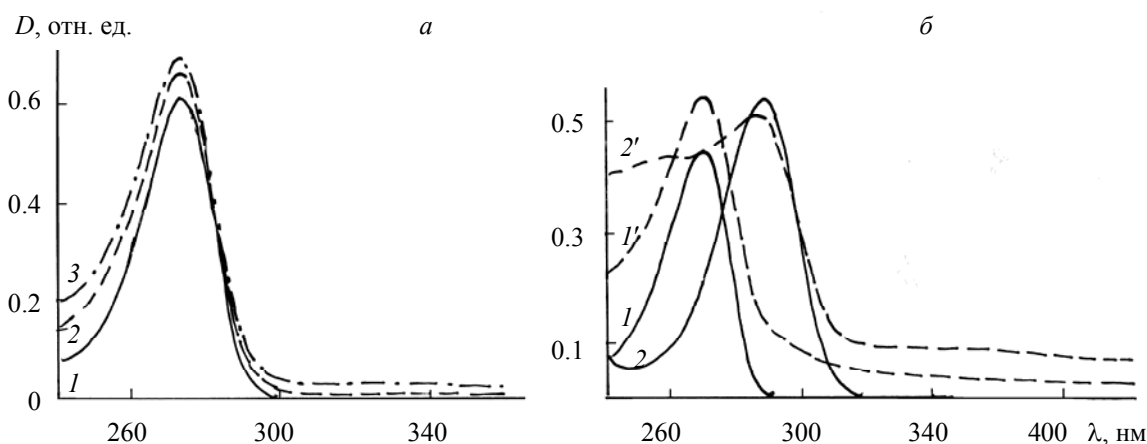


Рис. 1. Спектры поглощения необлученных и облученных растворов резорцина (а), фенола и гидрохинона (б): а — $C = 3.8 \cdot 10^{-4}$ М, необлученный раствор (1), время облучения 4 (2) и 8 мин (3); б — необлученные растворы (1, 2), время облучения 30 мин (1', 2'); $C_{\text{фен}} = 3.1 \cdot 10^{-4}$ М; $C_{\text{гидрохин}} = 2.2 \cdot 10^{-4}$ М

При возбуждении флуоресценции облученного раствора фенола $\lambda_{\text{возб}} = 290\text{—}300$ нм наблюдается флуоресценция с максимумом при 320—350 нм в зависимости от начальной концентрации фенола и времени облучения раствора. Смещение максимума флуоресценции обусловлено, вероятно, изменением соотношения продуктов фототрансформации в зависимости от времени облучения и концентрации вещества. Интенсивность флуоресценции продукта фототрансформации фенола сопоставима с интенсивностью флуоресценции остаточного фенола (табл. 2).

Т а б л и ц а 2. Интенсивность флуоресценции облученных растворов фенола

Время облучения, мин	$\lambda_{\text{возб}} = 270 \text{ нм},$ $\lambda_{\text{max}} = 295 \text{ нм}$	$\lambda_{\text{возб}} = 290 \text{ нм},$ $\lambda_{\text{max}} = 323 \text{ нм}$	$\lambda_{\text{возб}} = 300 \text{ нм},$ $\lambda_{\text{max}} = 328\text{—}335 \text{ нм}$
0	124.57	1.20 (КР)	0.49 (КР)
2	100.60	5.58	2.96
4	80.46	8.63	4.48
6	63.70	10.73	5.39
8	51.79	11.29	5.93

П р и м е ч а н и е. КР — комбинационное рассеяние воды.

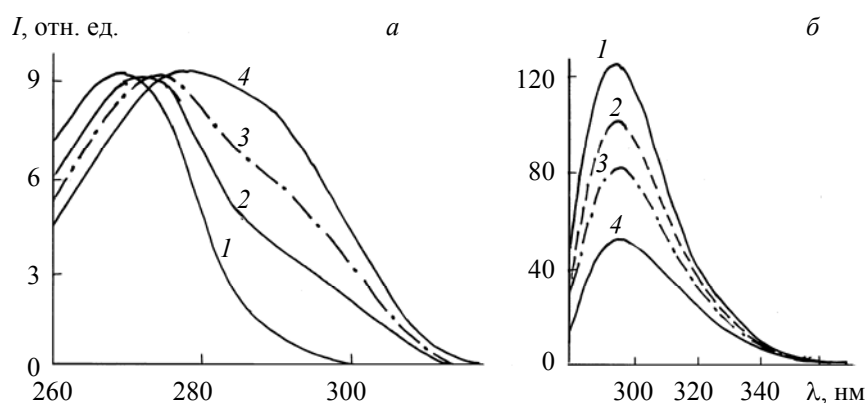


Рис. 2. Спектры возбуждения флуоресценции ($\lambda_{\text{возб}} = 270 \text{ нм}$, $\lambda_{\text{рег}} = 350 \text{ нм}$) (а) и флуоресценции (б) необлученного (1) и облученного в течение 2 (2), 4 (3) и 8 мин (4) водного раствора фенола ($C = 3.8 \cdot 10^{-5} \text{ М}$)

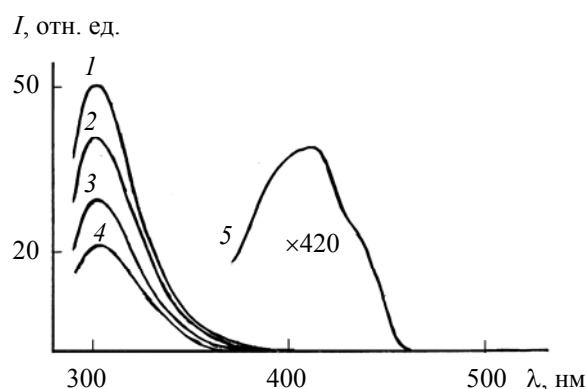


Рис. 3. Спектры флуоресценции резорцина ($C = 3.8 \cdot 10^{-5} \text{ М}$, $\lambda_{\text{возб}} = 280 \text{ нм}$), облученного в течение 0 (1), 1 (2), 3 (3) и 5 мин (4); продукта трансформации (5), $\lambda_{\text{возб}} = 310 \text{ нм}$, время облучения 4 мин

На рис. 5 представлены спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции фенола и продукта фототрансформации с наиболее длинноволновой флуоресценцией. Резорцин и пирокатехин при возбуждении в области длинноволнового поглощения 300—310 нм обнаруживают слабое свечение с максимумом вблизи 400 нм, а гидрохинон практически не флуоресцирует. При дозе облучения 200 мДж/см^2 и концентрации $2 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ раствор гидрохинона приобретал розовую окраску, которая переходила в желтую при увеличении дозы облучения до 600 мДж/см^2 . Появление желтой окраски приводило к возникновению флуоресценции с максимумом при 435—450 нм. В табл. 3 представлены максимумы флуоресценции облученных растворов исследуемых соединений.

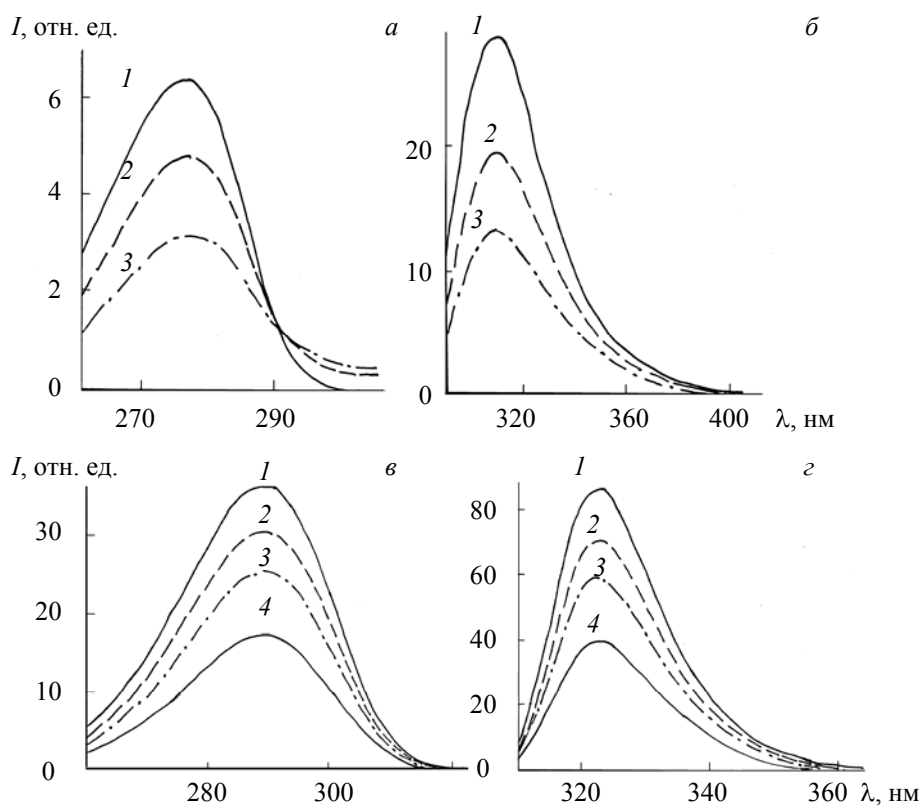


Рис. 4. Спектры возбуждения флуоресценции ($\lambda_{\text{рег}} = 340$ нм) (а, в) и флуоресценции ($\lambda_{\text{возб}} = 280$ нм) (б, г) водных растворов пирокатехина (а, б) и гидрохинона (в, г); $C = 3.8 \cdot 10^{-5}$ М; необлученный раствор (1), время облучения 2 (2), 4 (3) и 8 мин (4)

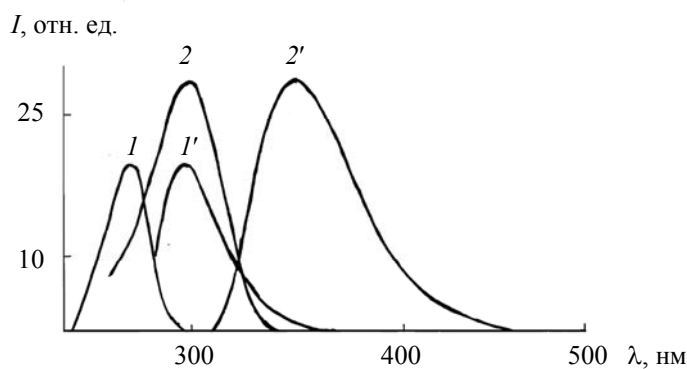


Рис. 5. Спектры возбуждения флуоресценции (1, 2) и флуоресценции (1', 2') фенола (1, 1') и продукта фототрансформации (2, 2'); $\lambda_{\text{возб}} = 270$ нм (фенол), $\lambda_{\text{возб}} = 300$ нм (фотопродукт); $C = 1.7 \cdot 10^{-5}$ М, время облучения 4 мин

Т а б л и ц а 3. Максимумы спектров флуоресценции облученных растворов фенола, гидрохинона, пирокатехина и резорцина

Соединение	C , моль/дм ³	Время облучения	$\lambda_{\text{возб}}$	$\lambda_{\text{фл макс}}$
Фенол	$4.2 \cdot 10^{-6}$	2	290	322
	$1.7 \cdot 10^{-5}$	4	300	349
	$3.8 \cdot 10^{-5}$	8	290	322
	$3.8 \cdot 10^{-5}$	8	300	330

Продолжение табл. 3

Соединение	C , моль/дм ³	Время облучения	$\lambda_{\text{возб}}$	$\lambda_{\text{фл макс}}$
Гидрохинон	$3.8 \cdot 10^{-5}$	10	320	—
	$2.2 \cdot 10^{-4}$	60	340	450
Резорцин	$3.8 \cdot 10^{-5}$	4	310	407
	$3.8 \cdot 10^{-4}$	8	310	380
Пирокатехин	$3.8 \cdot 10^{-5}$	5	300	388
	$3.8 \cdot 10^{-5}$	20	300	422

Зависимость степени трансформации от дозы облучения и концентрации раствора. Фенол и двухатомные фенолы имеют полосы поглощения в УФ-области спектра средней интенсивности, поэтому граница нижнего диапазона концентраций, доступного для наблюдения при использовании стандартной кюветы с толщиной поглощающего слоя 1 см спектрофотометрическим методом, в пределах 10 мг/дм³. Фенол, гидрохинон, пирокатехин и резорцин относятся к флуоресцирующим соединениям и являются удобными объектами для изучения их трансформации методом флуоресцентной спектроскопии. Флуоресцентный метод превосходит спектрофотометрический по чувствительности — при использовании СМ2203 чувствительность метода 0.1 мг/дм³. По мере облучения растворов исследуемых соединений при селективном возбуждении флуоресценции наблюдается падение интенсивности флуоресценции исходного фенола. Интенсивности флуоресценции исходного и облученных растворов использованы для вычисления степени трансформации соединения. Степень трансформации определена также методом ВЭЖХ. Степени трансформации фенолов, полученных двумя методами, совпадают в пределах 10 %.

Зависимость степени фототрансформации от дозы облучения разная для исследуемых соединений. Так, при 40 мДж/см² степень трансформации возрастает в ряду фенол—гидрохинон—пирокатехин—резорцин, при 320 мДж/см² степень трансформации фенола, гидрохинона и пирокатехина одинаковая в пределах ошибки эксперимента. Способность к фототрансформации наиболее выражена у резорцина при любых дозах облучения (табл. 4).

Т а б л и ц а 4. Степень трансформации (%) фенолов при разных дозах облучения (D)

D , мДж/см ²	Фенол	Гидрохинон	Пирокатехин	Резорцин
40	7	9	12	17.1
80	12.0	16.3	21.8	28
160	28.4	31.2	35.9	50.6
240	43.7	43.6	47	60
320	55.0	54	57.9	72.1

П р и м е ч а н и е. Концентрация соединений $3.8 \cdot 10^{-5}$ М.

Фенолы легко подвергаются фототрансформации под действием УФ-излучения. Даже минимальная доза 20 мДж/см² вызывает трансформацию фенола. Степень трансформации фенола при концентрации 0.6 мг/дм³ составляет 27 %. По мере увеличения концентрации фенола степень трансформации уменьшается. Аналогичная тенденция характерна для двухатомных фенолов. Коэффициент корреляции степени трансформации и концентрации раствора фенола –0.87.

Хроматографический анализ. ВЭЖХ в обращенно-фазовом варианте хорошо зарекомендовала себя при определении фенолов в объектах окружающей среды, биологических жидкостях и напитках. Для определения фенолов методом ВЭЖХ в большинстве случаев в качестве подвижной фазы используют систему ацетонитрил—вода [14—18] с небольшими добавками фосфорной [15], уксусной [16] или муравьиной кислот [17]. Для разделения фенолов используют как изократический [14, 15, 17], так и градиентный [16, 18] режим. Для улучшения воспроизводимости метода с целью предотвращения изменения кислотности элюента и подавления возможной диссоциации производных фенола вместо кислоты используют ацетатный или формиатный буферы [18]. Нами в качестве элюента А использован формиатный буфер, элюента В — ацетонитрил. При выбранных условиях хроматографирования время выхода фенола 6.090 мин, пирокатехина 3.629 мин, резорцина 3.053 мин, гидрохинона 2.711 мин. По мере увеличения времени облучения растворов на хроматограммах облученных растворов кроме сигнала исходного фенола появляются дополнительные пики. Так, на хроматограмме

раствора фенола, который облучали в течение 8 мин (рис. 6), присутствуют пики фенола (1), пирокатехина (2) и гидрохинона (3), что подтверждается временами удерживания компонентов, а также совпадением их спектров поглощения со спектрами поглощения чистых веществ. В области времен удерживания 1.9—2.6 мин (5) наблюдается группа плохо разделенных пиков, принадлежащая тригидроксibenзолам и, возможно, каким-либо еще не идентифицированным соединениям. В рамках данной работы их разделение и надежная идентификация не представляются возможными. Время выхода пика 4 составляет 4.21 мин, что совпадает со временем выхода *n*-бензохинона. Этот пик появляется на хроматограмме фенола только при времени облучения 8 мин. Бензохинон также обнаруживается в облученных растворах гидрохинона, но отсутствует на хроматограммах пирокатехина и резорцина. Группа неразделенных пиков присутствует на всех хроматограммах облученных растворов гидрохинона, пирокатехина и резорцина, что свидетельствует о том, что пик 5 представляет собой продукты фототрансформации двухатомных фенолов. После элюирования фенола с самым большим временем выхода ни в одном случае не наблюдаются дополнительные пики. Дигидроксифенилы методом ВЭЖХ не обнаружены.

По данным ВЭЖХ и флуоресцентного анализа, в растворе, облученном в течение 8 мин, степень трансформации фенола составляет 55.5 %, причем 21.5 % превращается в пирокатехин и <1 % в гидрохинон. На рис. 7 представлены зависимости концентрации фенола и пирокатехина от дозы облучения (D). Концентрация дигидроксифенилов оценена приблизительно, с использованием данных флуоресцентного анализа. Для разбавленных растворов справедливо соотношение $I_{\text{фл}} \approx 2.3\phi I_0 \epsilon C l$, где $I_{\text{фл}}$ и I_0 — интенсивности флуоресценции и падающего света, ϕ — квантовый выход флуоресценции, ϵ — коэффициент экстинкции, C — концентрация раствора, l — толщина поглощающего слоя; $2.3I_0 l$ — константа для данного прибора при использовании одинаковой кюветы для измерений. По квантовому выходу 0.22 [12], коэффициенту экстинкции (табл. 1) и концентрации растворов фенола

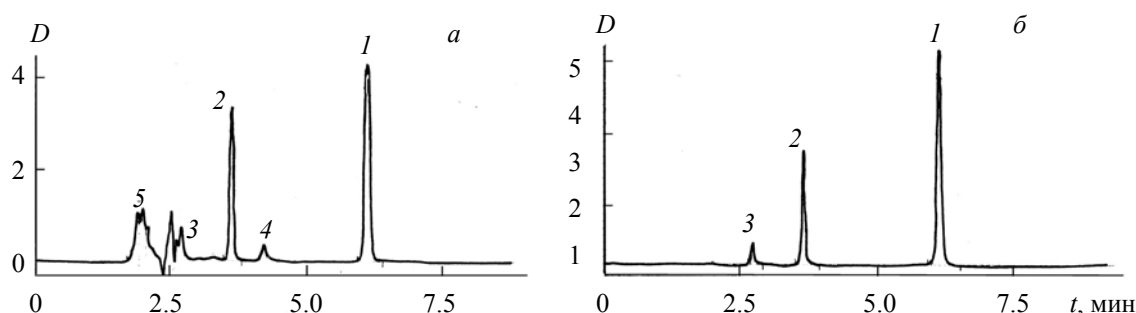


Рис. 6. Хроматограмма водного раствора фенола (диодно-матричный (а) и флуоресцентный (б) детекторы), облученного в течение 8 мин светом ртутной лампы ДРТ-125; $C = 3.8 \cdot 10^{-5}$ М

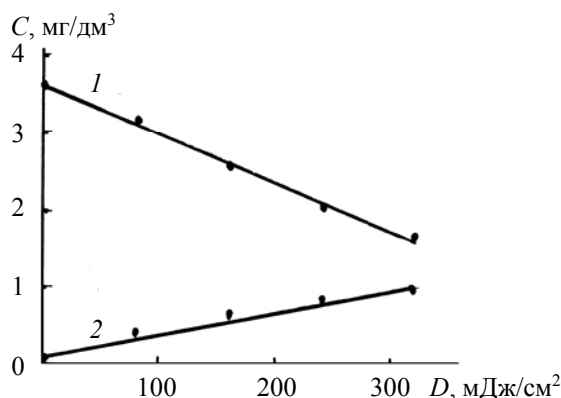


Рис. 7. Изменение концентрации фенола (1) и пирокатехина (2) при облучении; время облучения 8 мин

определено среднее значение $2.3I_0I \sim 1 \cdot 10^4$. Поскольку квантовый выход флуоресценции при увеличении количества гидроксигрупп в бензольном кольце уменьшается, при расчете суммарной концентрации дигидроксифенилов использованы $\phi \approx 0.1$, $\epsilon = 9300$ для 2,2'-дигидроксифенила [19].

Небольшой батохромный сдвиг максимума флуоресценции при изменении длины волны возбуждения свидетельствует об образовании не менее двух дигидроксифенилов. Минимальная суммарная их концентрация в растворе, облученном в течение 8 мин, $\sim 1.2 \cdot 10^{-6}$ М. Сравнение хроматограмм облученных растворов фенола, пирокатехина, гидрохинона и резорцина показывает, что группа неразделенных пиков в спектре облученных растворов фенола представляет собой продукты фототрансформации двухатомных фенолов, преимущественно резорцина.

Известно, что фотохимическое окисление фенола протекает через образование феноксильного радикала. Первичными продуктами окисления фенола являются дигидроксифенилы, феноксифенол и пирокатехин, который образуется двумя путями — прямым гидроксильрованием фенола и из феноксифенола [4]. Показано, что при концентрациях $2 \cdot 10^{-2}$ М продукты фотоокисления — 2,2'-дигидроксифенил, 4,4'-дигидроксифенил и 2,4'-дигидроксифенил. В тех же условиях при концентрации фенола $2 \cdot 10^{-3}$ М преобладающий продукт — пирокатехин. Феноксифенолы обнаружены в облученных растворах только при длительном облучении в 0.02 М растворах. Сведения о фотопродуктах гидрохинона, пирокатехина и резорцина при кратковременном облучении отсутствуют. При облучении соединений в течение 3—24 ч обнаружены только соответствующие тетрагидроксифенилы [4]. В отсутствие образцов дигидрокси- и тетрагидроксифенилов для идентификации продуктов трансформации методом флуоресцентного анализа использованы данные [19—21].

В работе [4] показано, что под действием УФ-излучения пирокатехин, резорцин и гидрохинон не образуют тригидроксibenзола. Обнаружены только продукты их димеризации — тетрагидроксифенилы. Однако в [4] концентрации двухатомных фенолов $2 \cdot 10^{-2}$ — $2 \cdot 10^{-3}$ М, минимальное время облучения погружной ртутной лампой низкого давления Delmar DM580 30 мин, причем состав продуктов фотолиза зависит от исходной концентрации соединения. В присутствии нитрат-ионов резорцин образует 1,2,3- и 1,2,4-тригидроксibenзола, которые возникают в присутствии гидроксильных радикалов, образующихся при фотолизе нитрат-ионов [22]. В более поздних работах вопрос о димерных продуктах фотоокисления фенола, гидрохинона, пирокатехина и резорцина не затрагивается. Исключение составляет работа [23], где исследовано гетерогенное окисление пирокатехина в аэрозолях. Предложены схемы окисления пирокатехина, в которых предполагалось образование димеров и тримеров, однако экспериментально эти продукты не выявлены. Ввиду отсутствия образцов тетрагидроксифенилов и данных об их спектрах поглощения и флуоресценции не представляется возможной их надежная идентификация. Изучение флуоресценции облученных растворов пирокатехина и гидрохинона при разных длинах возбуждения позволяет предположить образование димерных продуктов в наших экспериментах, однако они не могут быть единственными продуктами фототрансформации.

Трансформация органических соединений под действием различных физико-химических факторов иногда приводит к образованию более токсичных соединений, чем исходные загрязнители [24, 25]. Важно понять, происходит ли образование продуктов трансформации фенола, пирокатехина, резорцина и гидрохинона под действием небольших доз УФ-излучения. Выяснилось, что эти соединения легко трансформируются. Преобладающий процесс трансформации фенолов в воде при низких концентрациях — гидроксильрование. Димеризация также вносит существенный вклад в трансформацию фенолов в этих условиях. Основной продукт трансформации фенола — пирокатехин. Недавние исследования [26] показали, что пирокатехин более опасен для человека, чем фенол, и является канцерогеном. ПДК пирокатехина, гидрохинона и резорцина выше ПДК фенола, ПДК трехатомных фенолов и дигидроксифенилов не установлены. Дигидроксифенилы сходны по своим токсикологическим свойствам с двухатомными фенолами, которые отнесены к 4 классу опасности. Информация о токсичности тетрагидроксифенилов отсутствует. Вместе с тем высока вероятность их присутствия в окружающей среде. Анализ литературных данных и собственные исследования свидетельствуют о необходимости глубокого изучения трансформации двухатомных фенолов.

Заключение. Фенол, пирокатехин, гидрохинон и резорцин под действием УФ-излучения легко трансформируются. Самым фотохимически неустойчивым из всех соединений является резорцин. Чем ниже концентрация исходного соединения, тем выше степень его трансформации. В водных растворах фенола в присутствии равновесной концентрации кислорода с первых минут воздействия параллельно протекают реакции гидроксильрования и димеризации, причем продукты образуются

примерно в равных количествах. Гидроксирование фенола приводит к накоплению преимущественно пирокатехина, концентрация которого линейно растет в интервале 0—8 мин. Гидрохинон образуется в небольших количествах, резорцин — в следовых. В процессе облучения фенола образуются не менее двух изомерных форм дигидроксифенила. Двухатомные фенолы при облучении образуют триоксibenзолы: пирокатехин превращается преимущественно в пирогаллол, гидрохинон — в 1,2,4-тригидроксibenзол, резорцин дает смесь изомерных тригидроксibenзолов. Вероятно, параллельно двухатомные фенолы образуют тетрагидроксифенилы.

- [1] Гигиенические нормативы ГН 2.2.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования, дата обращения 15.01.2021, <http://docs.cntd.ru/document/901862249>
- [2] G. Pan, K. I. Kurumada. Chem. Eng. J., **138**, N 1–3 (2008) 194—199
- [3] K. Abbassian, A. Kargari, T. Kaghazchi. Chem. Eng. Commun., **202**, N 3 (2015) 408—413
- [4] Л. П. Некрасова, А. Г. Малышева, Е. Г. Абрамов. Гигиена и санитария, **98**, № 11 (2019) 1206—1211
- [5] H.-I. Joschek, S. I. Miller. J. Am. Chem. Soc., **88**, N 14 (1966) 3273—3281
- [6] S. Rayne, K. Forest, J. G. Friesen. Environ. Int., **35** (2009) 425—437
- [7] И. В. Соколова, Ю. Г. Слижков, П. А. Мизин, О. Н. Чайковская, М. А. Гавриленко. Опт. атм. и океана, **13**, № 3 (2000) 297—300
- [8] О. Н. Чайковская, И. В. Соколова, В. А. Светличный, Н. С. Кудряшова, Е. С. Федорова. Журн. прикл. спектр., **73**, № 6 (2006) 741—745 [O. N. Chaikovskaya, I. V. Sokolov, V. A. Svetlichnyi, N. S. Kudryasheva, E. S. Fedorova. J. Appl. Spectr., **73** (2006) 829—833]
- [9] R. Alnaizy, A. Akgerman. Adv. Environ. Res., **4** (2000) 233—244
- [10] J. L. Bolton, M. A. Trush, T. M. Penning, G. Dryhurst, T. J. Monks. Chem. Res. Toxicol., **13** (2000) 135—160
- [11] З. И. Жолдакова, Е. А. Тульская, С. В. Костюченко, А. А. Ткачев. Гигиена и санитария, **96**, № 6 (2017) 531—535
- [12] О. Н. Чайковская, Р. Т. Кузнецова, И. В. Соколова, Н. Б. Сульимова. ЖФХ, **74**, № 10 (2000) 1806—1809
- [13] А. Альберт, Е. Сергент. Константы ионизации кислот и оснований, Москва, Химия (1964)
- [14] T. Niva. Clin. Chem., **39**, N 1 (1993) 108—111
- [15] И. С. Халиков, В. И. Баранов. Вода: химия и экология, № 10-12 (2018) 146—150
- [16] В. В. Сурсякова, Г. В. Бурмакина, А. И. Рубайло. J. Siberian Fed. Univ. Chemistry, **3** (2010) 268—277
- [17] Д. В. Овчинников, Д. С. Косяков, Н. В. Ульяновский. Аналитика и контроль, **18**, № 3 (2014) 302—309
- [18] Determination of Phenols in Drinking and Bottled Mineral Waters Using Online Solid-Phase Extraction Followed by HPLC with UV Detection. Application Note 191. Dionex (2012)
- [19] S. Kothainayaki, M. Swaminathan. J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry, **102** (1997) 217—221
- [20] B. Williamson, W. H. Rodebus. J. Am. Chem. Soc., **63**, N 11 (1941) 3018—3025
- [21] A. Bianco, M. Minella, E. De Laurentiis, V. Maurino, C. Minero, D. Vione. Chemosphere, **111** (2014) 529—536
- [22] F. Machado, P. Boule. Toxicolog. Environ. Chem., **42**, N 3-4 (1994) 165—173
- [23] E. A. Pillar, R. Zhou, M. I. Guzman. J. Phys. Chem. A, **119** (2015) 10349—10359
- [24] А. Г. Малышева, С. М. Юдин. Хим. безопасность, **3**, № 2 (2019) 45—66
- [25] Е. И. Савельева, М. А. Ленинский, И. А. Васильева. Хим. безопасность, **4**, № 1 (2020) 8—30
- [26] Y. S. Murillo-Acevedo, L. Giraldo, P. S. Poon, J. Matos, J. C. Moreno-Piraján. Environ. Sci. Pollut. Res., **28** (2021) 6746—6757