

*Н. БЕРНОВСКАЯ, УУВЕ КИРСО, М. ГУБЕРГРИЦ*

## КИНЕТИКА БИОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ФЕНОЛОВ РАЗНОГО СТРОЕНИЯ

### СООБЩЕНИЕ 3. ДЕГРАДАЦИЯ СМЕСЕЙ ФЕНОЛОВ НА ИЛЕ, АДАПТИРОВАННОМ К РЕЗОРЦИНУ

В предыдущих сообщениях [1, 2] описана кинетика биохимического окисления индивидуальных фенолов на техническом активном иле, адаптированном к оксипбензолу, резорцину либо промышленному стоку. При биодegradации фенолов разного строения и различной реакционной способности в смесях вследствие их хорошо известной способности к ингибированию реакций окисления следует априори ожидать известного замедления процесса в сравнении с показателем, прогнозированным на основе принципа аддитивности. Такое замедление действительно зафиксировано [3] при окислении смесей фенолов химическими агентами (молекулярным кислородом). Попытка изучения кинетики бактериального разложения фенолов в смесях до настоящего времени ограничивается лишь исследованием на сравнительно простой модели (для случая самоочищения водоемов), включающей лишь одноатомные гомологи с относительно сходными свойствами [4].

В настоящей статье дается кинетическая оценка процессу биохимического окисления фенолов самого различного строения, в частности резорцина и его алкилпроизводных, в составе смесей из двух и более компонентов.

### Методика исследования

Эксперимент проведен в лабораторном контактном аэротенке с соблюдением методики и условий, описанных в [1]. Дополнительно для изучения состава исходных и реакционных смесей использована газожиidкостная хроматография. Опыты проведены с активным илом, адаптированным к резорцину. Перечень и состав изучаемых смесей фенолов приведены в табл. 1. При этом соотношение компонентов в смесях I—VII близко к эквимолярному, а смесь VIII по составу приближается к смеси фенолов из стока сланцеперерабатывающего производства после первой ступени очистки (долевое соотношение резорцина, 5-метилрезорцина, 2,5-метилрезорцина и оксипбензола равно 1,0 : 1,0 : 0,1 : 0,1). Для полноты кинетической оценки наряду с окислением смесей изучена деградация каждого из компонентов в отдельности в тех же условиях.

### Результаты исследования и их обсуждение

Результаты обработки экспериментальных данных (по описанной ранее методике) приведены в табл. 1. В ней константы типа  $k_1$  характеризуют приближенно усредненную скорость отдельной биодegradации

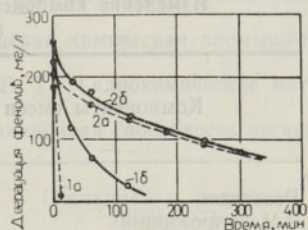
Таблица 1

## Кинетика раздельной и совместной биодеградации фенолов

Индекс смеси	Компоненты	Константы скорости биоокисления ( $\kappa \cdot 10^{-5}$ ), моль/л·мин.		Условная степень ингибирования $\kappa_1/\kappa_2$
		раздельного $\kappa_1$	совместного $\kappa_2$	
I	Оксибензол	25	24	1
	резорцин	16,3	3,4	4,8
II	Оксибензол	27,4	13,8	2
	5-метилрезорцин	0,5	0,5	1
III	Оксибензол	32	9,6	3,3
	2,5-диметилрезорцин	—	—	—
IV	м-Крезол	17,5	15,0	~1
	резорцин	16,7	5,2	3,2
V	3,4-Ксиленол	3,5	2,8	~1
	резорцин	15,8	5,9	2,7
VI	5-Метилрезорцин	0,5	0,8	~1
	резорцин	15,8	1,5	10,5
VII	Оксибензол	36,8	13,6	2,6
	м-крезол	23,4	5,0	4,6
	3,4-ксиленол	3,3	0,8	4,1
VIII	Оксибензол	—	—	—
	резорцин	16	1,2	13
	5-метилрезорцин	0,5	0,5	1
	2,5-диметилрезорцин	—	—	—
IX	Фенолы из промышленных сточных вод см. табл. 3	—	—	Не изменяется

каждого из компонентов, а типа  $\kappa_2$  — скорость разложения каждого из них в составе данной смеси. Ингибирующее (или ускоряющее) действие того или иного компонента на превращение рассматриваемого гомолога выражается величиной соотношения констант  $\kappa_1/\kappa_2$  для последнего. Для примера на рис. 1 приведены кривые, характеризующие кинетику раздельного и совместного биоокисления резорцина и 5-метилрезорцина (смесь VI).

Рассмотрение полученных данных приводит к заключению, что в бинарных смесях скорость разложения одного из компонентов неизбежно снижена в сравнении с раздельным его биоокислением благодаря ингибирующему действию второго соокисляемого реагента. Степень ингибирования определяется в данных условиях химической природой и реакционной способностью обоих реагентов. Так, наиболее сильным ингибитором относительно оксибензола является 2,5-диметилрезорцин, за ним следует моно-метилпроизводное резорцина. Наличие в бинарной смеси незамещенного резорцина не оказывает влияния на деградацию не только простейшего представителя одноатомных фенолов, но и всех изученных гомологов (в пределах погрешности эксперимента). Разложение же резорцина особенно активно ингибирует 5-метилрезорцин, за ним следуют оксибензол, м-крезол и 3,4-ксиленол (степень ингибирования сос-



Кинетика раздельной (а) и совместной (б) биодеградации резорцина (кривые типа 1) и 5-метилрезорцина (кривые типа 2).

тавляет соответственно 10,5; 4,8; 3,2 и 2,7). В смесях, состоящих из нескольких компонентов, взятых в различных соотношениях, эффект ингибирования определяется их основными компонентами, например в смеси VIII снижение скорости биоокисления резорцина незначительно отличается от эффекта ингибирования в смеси VI.

Наиболее сильными ингибиторами, как это видно из результатов настоящего исследования, являются либо фенолы, обладающие высокой реакционной способностью в процессе биоокисления (например, как показано выше, оксибензол по отношению к резорцину), либо алкилзамещенные гомологи (в данном случае — *m*-крезол и 3,4-ксиленол), которые при окислении образуют трудноразалагаемые промежуточные продукты и обладают увеличенной гидрофобностью и, тем самым, способностью к адсорбции фенола на активном иле. Несколько отлична картина для изученных двухатомных фенолов. Ввод в молекулу резорцина, не обладающего ингибиторными свойствами в данных условиях, одного, а тем более двух алкильных заместителей придает соединению повышенную ингибиторную способность, которая в данном случае проявляется при соокислении с оксибензолом и исходным резорцином.

Таким образом, ингибирующая способность фенола данного строения не коррелируется с его реакционной способностью в процессе биоокисления или аутоокисления [9], в котором алкилрезорцины значительно более активны, чем сильный ингибитор биохимической деградации — оксибензол.

На скорость биоокисления сравнительно малоактивных алкилрезорцинов практически не оказывает влияния наличие в смеси любых других фенолов. Об этом свидетельствуют также данные табл. 2 по изменению

Таблица 2

Изменение компонентного состава смеси производных резорцина после биодеградации (5 ч)

Компоненты смеси	Относительное содержание компонентов, %	
	в исходной смеси	после биоокисления
Резорцин	2,0	2,0
2-Метилрезорцин	2,2	2,1
5-Метилрезорцин	46,4	34,8
2,5-Диметилрезорцин	8,0	12,9
5-Этилрезорцин	16,0	18,1
4,5-Диметилрезорцин	11,4	12,4
Прочие производные резорцина	14,0	17,7

компонентного состава фракции многоатомных фенолов, выделенных из промышленного стока в итоге пятичасового биоокисления в том же лабораторном аэротенке. В смеси значительно снижается относительное содержание лишь наиболее реакционноспособного 5-метилрезорцина (доля резорцина в ней чрезвычайно мала). Повышенная активность одноатомных фенолов в сравнении с многоатомными при биодеградации в смесях подтверждается специальным опытом со смесью фенолов, растворенной в промышленном стоке (табл. 3). После 60 мин аэрации в растворе не удается обнаружить летучие фенолы (оксибензол и его производные), разложение же нелетучих (многоатомных) гомологов протекает значительно медленнее.

### Заклучение и выводы

Скорость биохимического разложения фенолов на иле, адаптированном к резорцину, в смесях благодаря свойственной им способности к ингибированию реакций окисления всегда оказывается пониженной в сравнении с прогнозируемой по данным для индивидуальных фенолов на основе принципа аддитивности. В бинарных смесях один из компонентов такой системы всегда играет роль ингибитора по отношению к другому. Наиболее сильными ингибиторами являются гомологи с повышенной реакционной способностью, например в данной системе — оксибензол, или малоактивные при биоокислении алкилпроизводные резорцина.

Ингибирующая способность фенолов данной структуры не коррелируется с их реакционной способностью в реакциях биохимического окисления и аутоокисления. В смесях из трех и более компонентов ингибирующее действие их суммируется.

Таблица 3

Изменение концентрации суммы нелетучих фенолов в ходе биодеградации смеси, растворенной в промышленном стоке

Время от начала опыта, ч	Концентрация нелетучих фенолов в опытах, мг/л	
	1	2
0	152	174
1		62
2	28	60
3	28	52
4	26	—
5	23	—

### ЛИТЕРАТУРА

1. Берновская Н., Губергриц М., Кирсо У., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **20**, № 1, 21 (1971).
2. Берновская Н., Кирсо У., Губергриц М., Изв. АН ЭССР, Геол. Хим., **20**, № 3, 216 (1971).
3. Кирсо У., Губергриц М., Куйв К., Бюл. Сланцевая химическая промышленность, № 4, 19 (1966).
4. Каплин В. Т., Семенченко Л. В., Иванов Е. Т., Гидрохимические материалы, **46**, 199 (1968).
5. Кирсо У., Губергриц М., Куйв К. В., В сб.: Реакционная способность органических соединений, **3**, вып. 3 (9), 33, Тарту, 1966.

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР  
НИИС Институт сланцев

Поступила в редакцию  
22/VI 1971

N. BERNOVSKAJA, UUV E KIRSO, M. GUBERGRITS

### ERINEVA STRUKTUURIGA FENOOLIDE BIOKEEMILISE OKSÜDEERIMISE KINEETIKA

#### 3. Fenoolide segude degradeerimine resortsiinile adapteeritud aktiivmudal

Määrati erineva struktuuriga fenoolide biokeemilise oksüdeerimise kiirused kahe-, kolme- ja neljakomponendilistes segudes. Tänu ühe või mitme komponendi inhibeerivale toimetele osutusid saadud väärtused alati väiksemateks kui aditiivprintsibi järgi eeldatud kiirused. Tugevaimateks inhibiitoriteks on kõrgendatud biooksüdatsioonivõimega homoloogid (näit. oksübenseen) ja suhteliselt väheaktiivsed resortsiini alküülde derivaadid, mis moodustavad raskesti lahustuvaid vaheprodukte.

N. BERNOVSKAYA, UUVE KIRSO, M. GUBERGRITS

## THE KINETICS OF BIOCHEMICAL OXIDATION OF PHENOLS OF DIFFERENT STRUCTURE

## 3. Degradation of phenols in mixtures on mud adapted to resorcinol

The rate of the biochemical oxidation of phenols in mixtures containing from 2 to 4 components is studied, as soon as the each homologue yields separate degradations. The rate of the oxidation of the mixture is always lower as compared with data calculated on the basis of the additivity rule, due to a certain inhibitory effect of one or several components. The highest inhibition capacity is stated for some of the most reactive homologues (for example — oxybenzene) or alkyl-substituted resorcinols. There is no apparent correlation between the inhibitory activity of a certain phenol (under a degradation in mixtures), its chemical structure and reactivity in the processes of microbial or autoxidation.