

И. БЕРНОВСКАЯ, УУВЕ КИРСО, М. ГУБЕРГРИЦ

КИНЕТИКА БИОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ФЕНОЛОВ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ

СООБЩЕНИЕ 2. ДЕГРАДАЦИЯ НА ИЛЕ, АДАПТИРОВАННОМ К РЕЗОРЦИНУ И ФЕНОЛАМ ИЗ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД

Первое сообщение [1] посвящено кинетике биохимического окисления фенолов различного строения с помощью активного ила, адаптированного к оксибензолу. В сточных водах сланцехимических предприятий, однако, фенолы в значительной части представлены многоатомными гомологами — резорцином и его производными. Их состав исследован [2-6] главным образом перед первой ступенью очистки сточных вод, которая представляет собой экстракцию фенолов органическим растворителем. Количественное соотношение компонентов в воде после этой операции несколько меняется из-за разной их растворимости в экстрагенте и различной степени извлечения [7]. Так как качественная характеристика сточных вод остается неизменной, то в установках бактериальной очистки микроорганизмы в какой-то мере адаптируются к многоатомным фенолам.

Деградация фенолов в таких биологических системах изучена сравнительно мало и сведения о ней противоречивы. Так, по данным [8], разложение оксибензола и его гомологов микроорганизмами, выращенными на резорцине, происходит лишь после длительного инкубационного периода. По сведениям же из [9], деградация протекает с большей скоростью, чем для многоатомных фенолов при адаптации биосистемы к последним.

Для решения этого вопроса проведены исследования кинетического характера, которые нами предприняты для окислительной деградации фенолов разного строения на иле, адаптированном к оксибензолу (первая серия опытов; [1]), модельному полифенолу — резорцину (вторая серия), а также к смеси фенолов из промышленных сточных вод одного из сланцехимических предприятий (третья серия).

Методика и результаты исследования

Эксперимент проведен в лабораторном контактном аэротенке с наблюдением условий и методики, описанных в [1]. Использованный ассортимент индивидуальных фенолов приведен в таблице. Там же даны результаты исследования, проведенного с технической смесью фенолов, которая приблизительно на 60% состоит из 2,5-диметилрезорцина, остальные 40% приходятся на долю 4,5-диметилрезорцина и более простых гомологов (5-метил- и 5-этилрезорцинов). Исходная концентрация фенолов в растворах составляет 500 и 250 мг/л соответственно во второй и третьей сериях. Различия эти не столь велики, чтобы отразиться на условиях деградации и исказить кинетические показатели.

Константы скоростей (k) биodeградации фенолов различного строения на активном иле, адаптированном к резорцину и фенолам из промышленных сточных вод, при различной длительности адаптации

Номер	Соединение	$k \cdot 10^{-5}$ моль/л · мин						
		Длительность адаптации ила, недели						
		к резорцину			к смеси фенолов			
		1	2—3	10—11	2—3	7—8	12—13	14—15
1	Оксибензол	0	18,3	32,0	2,9	8,0	18,3	17,7
2	о-Крезол	—	15,8	17,2	2,2	3,5	4,8	4,0
3	м-Крезол	—	13,0	15,1	2,1	3,2	5,0	4,8
4	п-Крезол	—	18,6	18,1	3,2	3,8	5,4	5,4
5	3,4-Ксиленол	—	2,1	3,4	0,6	0,8	—	0,7
6	Резорцин	3,2	16,6	16,0	3,3	6,9	11,1	10,0
7	5-Метилрезорцин	1,6	1,2	1,1	—	3,1	2,7	2,8
8	Пирокатехин	0,8	3,7	32,0	3,3	6,8	—	17,0
9	Техническая смесь диалкилрезорцинов	0,1	0	—	0	—	0	—

В результате микроскопирования установлено, что активный ил, используемый в эксперименте, состоит из сравнительно плотных зооглейных скоплений бактерий. Из простейших в нем присутствуют бесцветные жгутиковые, реснитчатые инфузории, среди которых преобладают формы *Vorticella*, коловратки. Иловый индекс системы 60—70, зольность около 13%.

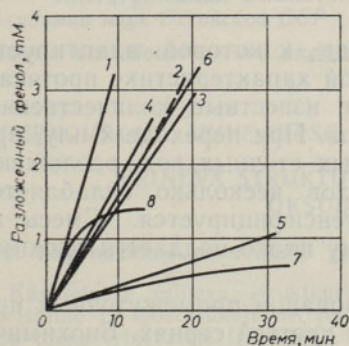


Рис. 1. Кинетика биodeградации фенолов разного строения на иле, адаптированном к резорцину. Нумерация кривых соответствует порядковым номерам в таблице.

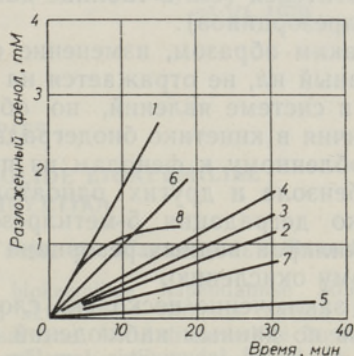


Рис. 2. Кинетика биodeградации фенолов разного строения на иле, адаптированном к промышленным сточным водам. Нумерацию кривых см. в таблице.

Кинетические кривые, построенные для всех испытанных реагентов, свидетельствуют о нулевом порядке суммарной реакции их окислительной деградации (см. рис. 1 и 2). Вычисленные на их основании значения константы скорости суммарной реакции (методику см. в [1]) приведены в таблице для обеих серий. В ходе эксперимента установлена хорошая воспроизводимость данных в повторных опытах и сравнительно небольшой разброс экспериментальных точек на кинетических кривых: коэффициент корреляции достигает 0,9792, а стандартная ошибка составляет

всего 22,13 мг/л. Необходимым условием этого является использование ила с одной и той же длительностью адаптации, ибо активность его и, следовательно, скорость деградации фенола изменяются по мере увеличения времени адаптации биологической системы. Так, константа скорости окисления оксибензола на иле, адаптированном к резорцину, возрастает от 18 до $32 \cdot 10^{-5}$ моль/л·мин с увеличением периода приспособления микроорганизмов от 2—3 до 10—11 недель (см. таблицу). По достижении же некоторого предельного периода такого приспособления биологической системы наступает ее устойчивая адаптация и скорость разложения фенолов не претерпевает дальнейших изменений. Так, по данным наших контрольных опытов, при адаптации ила к резорцину более 13 недель константа скорости деградации этого соединения остается на уровне 15, а оксибензола — на $32 \cdot 10^{-5}$ моль/л·мин. Таким образом, сопоставимые кинетические показатели можно получить лишь в том случае, если они определены для устойчиво адаптированной бактериальной системы.

Общей для обеих изученных систем является способность их (несмотря на адаптацию к двухатомным фенолам) активно окислять одноатомные гомологи. Более того, скорость разложения наиболее простейшего из них — оксибензола почти вдвое превышает скорость разложения резорцина (см. таблицу). Введение в молекулу фенола метильного радикала заметно подавляет ее активность в процессе биоокисления. Так, скорость окисления крезолов существенно меньше, чем оксибензола, деградация 5-метилрезорцина значительно заторможена в сравнении с превращением резорцина и т. д. Значительно сказывается на реакционной способности фенола наличие в нем двух алкильных заместителей (см. в таблице данные для ксиленола и технической смеси алкилрезорцинов).

Таким образом, изменение состава среды, к которой адаптируется активный ил, не отражается на качественной характеристике протекающих в системе явлений, но обуславливает известные количественные различия в кинетике биodeградации фенолов. При переходе к илу, приспособленному к фенолам из промышленных сточных вод, разложение оксибензола и других одноатомных фенолов несколько ослабляется, однако деградация 5-метилрезорцина интенсифицируется. Смесь же диалкилпроизводных резорцина по-прежнему плохо поддается биохимическому окислению.

В заключение несколько слов о формировании промежуточных продуктов по данным наблюдений во второй и третьей сериях. Биохимическое разрушение резорцина протекает без образования окрашенных промежуточных продуктов, которое особенно характерно для пирокатехина, *пара*-крезола и 5-метилрезорцина. Скорость их исчезновения, как правило, меньше, чем скорость первичной реакции окисления. Возрастающая по этой причине оптическая плотность раствора заметно уменьшается лишь после разложения основной массы исходного реагента.

Выводы

1. Процесс биоокислительной деградации фенолов на иле, адаптированном к резорцину или промышленным сточным водам, для определенной области концентраций описывается макрокинетическим уравнением нулевого порядка.

2. Скорость деградации фенола данного строения определяется длительностью приспособления к среде микроорганизмов и стабилизируется лишь по достижении устойчивой адаптации ила к данной среде.

3. Оксисбензол и его моноалкилпроизводные, а также незамещенные дифенолы наиболее эффективно разлагаются илом, адаптированным к резорцину, и удовлетворительно деградируют в системе, приспособленной к промышленным сточным водам.

4. Ввод в молекулу фенола одного метильного заместителя уменьшает его склонность к деградации. Реакционная способность фенола в процессе биоокисления особенно резко подавляется наличием в его молекуле двух алкильных радикалов даже при длительной адаптации активного ила к среде, содержащей компоненты такого строения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Берновская Н., Кирсо У., Губергриц М., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 20, № 1 (1971).
2. Иванов Б. И., Шаронова Н. Ф., Тр. Всес. н.-и. ин-та переработки сланцев, вып. 2, 164 (1954).
3. Алумяэ Т., Лагеда Э., Изв. АН ЭССР, Сер. физ.-матем. и техн. н., 8, № 4, 234 (1959).
4. Макейкина В. В., Иванов Б. И., Химия и технология топлив и продукты их переработки, вып. 13, 74 (1964).
5. Лилле Ю., Кундель Х., Сланцевая и химическая промышленность, № 6, 17 (1965).
6. Лилле Ю., Кундель Х., Добыча и переработка горючих сланцев, вып. 16, 186 (1967).
7. Мэльдэр Л. И., Тамвелнус Х. Я., Тр. Таллинск. политехн. ин-та, Сер. А, № 270 (1969).
8. Meibner B., Wasserwirtschaft-Wassertechnik, Nr. 12 (1953).
9. Winter W., Wasserwirtschaft-Wassertechnik, Nr. 2 (1964).

Институт химии

Поступила в редакцию

Академии наук Эстонской ССР

25/VI 1970

Научно-исследовательский институт сланцев

N. BERNOVSKAJA, UUE KIRSO, M. GUBERGRITS

ERINEVA STRUKTUURIGA FENOOLIDE BIOKEEMILISE OKSUDEERIMISE KINEETIKA

2. Lagundamine resortsiinile ja tööstuslikule heitveele adapteeritud aktiivmudal

Käsitletakse erineva struktuuriga fenoolide biokeemilise hapendamise kineetikat resortsiinile ja tööstuslikule heitveele adapteeritud aktiivmudal. Mõlema uuritud aktiivmuda toime erinevatele fenoolidele oli põhiliselt sarnane. Arvutati fenoolide lagunemise kiiruskonstandid. Eriti suure kiirusega lagunesid mõlemal aktiivmudal fenool ja pürokatehiin. Metüülgrupi sisseviimine resortsiini molekuli aeglustab ühendi biolagundamist.

Resortsiinile ja tööstuslikule heitveele adapteeritud mudade erinevus tuleb selgemini esile kresoolide juures, mis kiiremini lagunevad resortsiinil kasvatatud aktiivmudal.

N. BERNOVSKAYA, UUE KIRSO, M. GUBERGRITS

THE KINETICS OF BIOCHEMICAL OXIDATION OF PHENOLS OF DIFFERENT STRUCTURE

2. Degradation on mud adapted to resorcinol and industrial wastes

Biochemical oxidability of different phenols has been studied. The microorganisms were grown on resorcinol water solution and wastes of shale oil industry. Oxidation rate constants were calculated from the limit of degradation as a time function. When the microorganisms were grown on resorcinol and industrial wastes, they rapidly oxidized the phenol and catechol, without any preliminary adaptation. Orcinol was oxidized more slowly under the same conditions. Active mud adapted to resorcinol is also capable of degrading the cresols.