

KUPOROVA Aleksandra Vladimirovna – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Process Machines and Equipment, Tver State Technical University, Tver. E-mail: borale@inbox.ru

CHERTKOVA Elena Yuryevna – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Mining, Environmental Engineering and Industrial Ecology, Tver State Technical University, Tver. E-mail: lastochka-w@mail.ru

PAVLOV Alexey Yuryevich – Master's Student, Tver State Technical University, Tver. E-mail: alexiuspv7@gmail.com

УДК 542.943

СОВРЕМЕННЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ В ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛИФЕНОЛОКСИДАЗ РАСТЕНИЙ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

**А.Е. Филатова, А.М. Сульман,
О.В. Гребенникова, Б.Б. Тихонов**

© Филатова А.Е., Сульман А.М.,
Гребенникова О.В., Тихонов Б.Б., 2026

***Аннотация.** Статья посвящена обзору данных о применении ферментов группы полифенолоксидаз растительного происхождения для очистки сточных вод от фенольных соединений. Представлены краткие данные о применении растительных ферментов, иммобилизованных на различных носителях.*

***Ключевые слова:** полифенолоксидаза, фено, фенольные производные, иммобилизация, очистка сточных вод.*

Развитие химической промышленности неразрывно связано с загрязнением окружающей среды, что делает актуальной проблему поиска новых способов и методов ее очистки, а также совершенствования существующих технологий. Одними из наиболее токсичных загрязнителей являются фенол и его производные. Попадая в воду, они вызывают гибель флоры и фауны водоемов, нарушают целостность экосистемы, а оказываясь в организме человека, ухудшают функции нервной системы и в целом пагубно влияют на здоровье в случае попадания на кожные покровы. Большое количество фенольных соединений оказывается в сточных водах на производстве бумажных изделий, на заводах по обработке твердого топлива, производству пластмасс, красителей, синтетических волокон и тканей, лекарственных препаратов и др.

Сегодня известно множество методов очистки сточных вод от фенольных загрязнений, однако ученые по всему миру продолжают поиски наиболее экономически выгодных и экологичных способов.

Самым перспективным методом является применение ферментов растительного происхождения в качестве биокатализаторов. В ходе реакции взаимодействия таких ферментов, как пероксидаза или тирозиназа, происходит окисление фенольных соединений непосредственно в месте загрязнения. В настоящей статье предлагается рассмотреть исследования, посвященные применению подобных ферментов.

Авторы работы [1] описали синтез новых эффективных биокатализаторов на основе оксидоредуктаз (пероксидазы, выделенной из корней хрена, и коммерческой глюкозооксидазы), иммобилизованных на микросферах из альгината натрия. Для активации карбоксильных групп носителя иммобилизация фермента на микросферах из альгината натрия проводилась с использованием карбодиимида и N-гидрохисукцинимиды. Авторы показали, что это позволяет успешно сшивать фермент и носитель. Исследование каталитических свойств синтезированных биокатализаторов в работе проводилось в процессе окисления фенола и 4-хлорфенола в присутствии 4-аминоантипирин. Авторами была изучена активность и стабильность синтезированных биокатализаторов. Созданный в данной работе биокатализатор позволяет получить значение конверсии фенола и 4-хлорфенола на уровне более чем 95 %. Синтезированные катализаторы показали большую эффективность, чем природные, – на 25–30 % (реакции окисления фенольных соединений ферментами).

Авторами работы [2] из растения *Rosa rugosa* был синтезирован такой фермент, как лакказа. Лакказа относится к медьсодержащим ферментам. Она окисляет такие фенольные соединения, как полифенолы, метоксифенолы и др. Авторы осуществляли процесс получения фермента с помощью штамма микроорганизмов *Rusnaporus sp. W-9*. Активность фермента определяли путем измерения оптической плотности. Авторы утверждают, что лакказа, полученная предложенным методом, имеет более высокую активность (на 1,8 %). Реакционная смесь для окисления фенольных соединений состояла из неочищенной лакказы, лимонной кислоты (0,1 моль/л) и фосфатносолевого буфера (рН 3,0, 1 000 мл), фенола (100 мг). Реакционную смесь выдерживали при 45 °С в течение 2 ч, затем определяли концентрацию фенола для установления его активности. В результате проведенных исследований степень разложения фенола составила 86,6 %.

В работе [3] представлены исследования, направленные на изучение роли пероксидазы, синтезированной из белой редьки, в процессе очистки сточных вод, загрязненных фенолами. Пероксидазу осаждали из буферного экстракта белой редьки с использованием сульфата аммония. Реакцию очистки проводили при температуре 40 °С в течение 2 ч, при этом

реакцию инициировали добавлением H_2O_2 . Протекание реакции останавливали кипячением в течение 5 мин. Полученный продукт авторы удаляли центрифугированием, а активность пероксидазы отслеживали по уменьшению поглощения в УФ-области. В качестве контрольной пробы авторы использовали загрязненную пробу воды. Кроме того, они проводили исследования реакции окисления фенольных соединений, активируя реакцию полиэтиленгликолем. В результате окисление фенольных соединений достигало 96 % при активации полиэтиленгликолем, а при активации реакции H_2O_2 окисление фенольных соединений достигало только 36,6 %.

Авторы работы [4] изучали возможность применения иммобилизованной пероксидазы горькой тыквы для очистки сточных вод. В работе было исследовано четырнадцать различных фенолов. Они были обработаны растворимой и иммобилизованной пероксидазой горькой тыквы в буфере с рН 5,6 при 37 °С. Хлорированные фенолы и нативный фенол были практически полностью удалены, в то время как другие замещенные фенолы удалить не удалось. Флороглюцинол и пирогаллол были устойчивы к действию пероксидазы из горькой тыквы. Препарат с иммобилизованной пероксидазой из горькой тыквы был способен удалять из фенольных смесей существенное количество фенолов. Из модельных сточных вод, содержащих индивидуальный фенол или сложную смесь фенолов, с помощью иммобилизованной пероксидазы горькой тыквы удаляли больше общего органического углерода, чем из растворимого фермента. 2,4-дихлорфенол и смесь фенолов также обрабатывали в реакторе периодического действия с перемешиванием фиксированного количества фермента в течение более длительного времени. Растворимая пероксидаза горькой тыквы перестала функционировать после 3 ч, в то время как иммобилизованный фермент оставался активным даже после 6 ч инкубации с фенольными растворами.

Многие ученые проводили исследования, связанные с изучением иммобилизованных ферментов для очистки сточных вод. Так, например, в работе [5] было проведено исследование пероксидазы соевых бобов, входящей в состав гибридных гидрогелей. Полученные гидрогели были протестированы в реакции, направленной на удаление бисфенола А, 2,4,6-трихлорфенола и триклозана как из модельных, так и из реальных водных растворов. Реакция длилась 5 ч, за это время фенольные соединения были полностью удалены. По мнению авторов, это обусловлено тем, что за время реакции прошла адсорбция вредных веществ внутрь гидрогелей, а также полностью прошла реакция ферментативного катализа. Эффективность этих материалов сохраняется в течение восьми циклов повторного использования, а также подтверждается в реальных пробах загрязненной воды. Кроме того, авторы утверждают,

что синтезированные гидрогели полностью разлагаются в компостной куче.

Множество исследований направлено на изучение иммобилизованных ферментов на различных носителях. Наиболее популярными в настоящее время являются магнитные наночастицы. Коллективы ученых проводили исследования, в результате которых было доказано, что магнитные наночастицы в качестве носителя фермента можно многократно применять в процессе очистки сточных вод, а кроме того, они достаточно легко отделяются от объема, что позволяет сделать очистку воды более быстро и экологично [6–11]. Авторы статьи [11] проводили исследования, связанные с применением полифенолоксидазы, иммобилизованной на композитах хитозан/монтмориллонит, и пероксидазы, иммобилизованной на композитах хитозан – наночастицы золота / монтмориллонит [12]. Полученные результаты показали, что наиболее перспективным является добавление частиц золота при иммобилизации. Наночастицы золота повышают стабильность и активность фермента.

Очистка сточных вод от фенольных соединений является глобальной проблемой, поэтому необходимо заниматься поисками наиболее эффективного, экологичного и экономичного способа очистки. При иммобилизации ферментов на неразлагаемые носители увеличивается срок использования таких биокатализаторов, однако в случае очистки необходимо проводить дополнительное отделение биокатализаторов от очищенной воды. В настоящее время ведутся поиски биоразлагаемого носителя для иммобилизации полифенолоксидаз, что позволит проводить очистку сточных вод непосредственно в водоемах, не нарушая состояние экосистемы. Применение таких носителей даст возможность уменьшить затраты на очистку, а также увеличить объемы очищенных водных ресурсов.

Библиографический список

1. Water Treatment from Phenol Derivatives by the Oxidoreductases Immobilized on Alginate Microspheres / V. Matveeva [et al.] // *Chemical Engineering Transactions*. 2020. Vol. 81. P. 787–792.
2. Laccase Production by *Pycnoporus* sp. W-9 Using Rose Dregs and Its Application for Phenol Degradation / Liang [et al.] // *BioResources* 2020. No. 15 (2). P. 2621–2629.
3. Ashraf H. Studies on Soluble and Immobilized Peroxidases and their Applications: diss. ... PhD in Biochemistry. Aligarh (India). 204 p.
4. Akhtar S., Husain Q. Potential Applications of Immobilized Bitter Gourd Peroxidase in the Removal of Phenols from Polluted Water // *Chemosphere* 2006. No. 65 (7). P. 1228–1235.

5. Soybean Peroxidase Immobilised on Cellulose-alginate Hydrogels for Removal of Recalcitrant Organic Pollutants in Water / M. Rigoletto [et al.] // *React. Chem. Eng.* 2023. No. 8. P. 1629.
6. Preparation and Characterization of Magnetite Nanoparticles Coated by Amino Silane / M. Ma [et al.] // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* 2003. No. 212. P. 219–226.
7. Self-Assembled Complexes of Horseradish Peroxidase with Magnetic Nanoparticles Showing Enhanced Peroxidase Activity / S.C. Corgie [et al.] // *Adv. Funct. Mater.* 2012. No. 22. P. 1940–1951.
8. Green Approach towards the Synthesis of Enantio Pure Diols Using Horse Radish Peroxidase Enzyme Immobilized on Magnetic Nanoparticles / S.S. Deepthi [et al.] // *Green and Sustainable Chemistry.* 2014. No. 4. P. 15–19.
9. Magnetically Recoverable Nanocatalysts / V. Polshettiwar [et al.] // *American Chemical Society Chem. Rev.* 2011. No. 111. P. 3036–3075.
10. Jadhav S.A., Bongiovanni R. Synthesis and Organic Functionalization Approaches for Magnetite (Fe₃O₄) Nanoparticles // *Adv. Mat. Lett.* 2012. No. 3 (5). P. 356–361.
11. Гребенникова О.В., Шиманская Е.И., Молчанов В.П.. Физико-химические характеристики магнитоотделяемого катализатора на основе пероксидазы для окисления 2,3,6-триметилфенола // *Научно-технический вестник Поволжья.* 2015. № 6. С. 46–48.
12. Immobilized Polyphenol Oxidase: Preparation, Optimization and Oxidation of Phenolic Compounds / H. Wang [et al.] // *International Journal of Biological Macromolecules.* 2020. 160. P. 233–244.

**MODERN ACHIEVEMENTS IN THE FIELD
OF PLANT POLYPHENOL OXIDASE APPLICATION
FOR WASTEWATER TREATMENT**

**A.E. Filatova, A.M. Sulman,
O.V. Grebennikova, B.B. Tikhonov**

***Abstract.** The article is devoted to a review of data on the use of enzymes of the plant-derived polyphenol oxidase group for wastewater treatment from phenolic compounds. The article provides brief data on the use of plant enzymes immobilized on various media.*

***Keywords:** polyphenol oxidase, phenol, phenolic anhydrous, immobilization, wastewater treatment.*

Об авторах:

ФИЛАТОВА Анастасия Евгеньевна – кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет»; доцент кафедры биохимии и биотехнологии, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», Тверь. E-mail: afilatowa@mail.ru

СУЛЬМАН Александрина Михайловна – кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: alexsulman@mail.ru

ГРЕБЕННИКОВА Ольга Валентиновна – кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: olechkamatveeva@mail.ru

ТИХОНОВ Борис Борисович – кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: tiboris@yandex.ru

About the authors:

FILATOVA Anastasia Evgenievna – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization, Tver State Technical University; Associate Professor of the Department of Biochemistry and Biotechnology, Tver State University, Tver. E-mail: afilatowa@mail.ru

SULMAN Alexandrina Mikhailovna – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization, Tver State Technical University, Tver. E-mail: alexsulman@mail.ru

GREBENNIKOVA Olga Valentinovna – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization, Tver State Technical University, Tver. E-mail: olechkamatveeva@mail.ru

TIKHONOV Boris Borisovich – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization, Tver State Technical University, Tver. E-mail: tiboris@yandex.ru