

3. *Petcačič R. J., Painter P. C., Goleman M. M.* — J. Polym. Sci., 1978, v. 19, № 11, p. 1249.
4. *Багдасарян Р. В., Асланян К. А.* — Арм. хим. ж., 1970, т. 23, № 9, с. 848.
5. *Pryor V. A., Bickley H. T.* — J. Org. Chem., 1972, v. 37, № 18, p. 2885.
6. *Маркарян Ш. А., Давтян В. С., Бейлерян Н. М.* — Уч. зап. ЕГУ, 1985, № 2, с. 89.
7. *Мелик-Оганджянян Л. Г., Петросян Р. А., Бейлерян Н. М., Ордуханян К. А., Багдасарян Р. В.* — Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 6, с. 452.
8. *Жовнер Н. А., Захаров Н. Д., Орехов С. В., Романова Р. Г., Кострыкина Г. П.* — ВМС, 1974, т. А 16, № 4, с. 821.
9. *Goleman M. M., Petcačič R. J., Painter P. C.* — J. Polym. Sci., 1978, v. 19, № 11, p. 1243.
10. *Акопян Г. А., Пироева И. В., Кабалаян Ю. К.* — Каучук и резина, 1977, № 6, с. 25.
11. *Пироева И. М., Кабалаян Ю. К.* — Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 9, с. 799.
12. *Пироева И. М., Кабалаян Ю. К.* — Каучук и резина, 1984, № 10, с. 10.
13. *Крепцова Л. Г., Гинзбург Л. И., Таркова Е. М., Асапитов А. П., Самойлов В. М., Егорова Е. И.* — VIII Всесоюзная конференция по химии органических пероксидов. Тезисы докладов. Л., 1985, с. 159.
14. *Bateman L., Gunner J., Ford J.* — J. Chem. Soc., 1957, p. 3056.

*Армянский химический журнал, т. 42, № 1, стр. 14—18 (1989 г.)*

УДК 574.6

## МЕХАНИЗМ РАЗЛОЖЕНИЯ $H_2O_2$ В ПРИСУТСТВИИ ВЗВЕСЕЙ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

Г. П. ПИРУМЯН, Ю. И. СКУРЛАТОВ, А. Г. МХИТАРЯН, Л. О. БАТОВСКАЯ,  
Г. С. АЧАРЯН, Г. Б. АМБАРЦУМЯН, С. Е. ГАСПАРЯН и Дж. М. НАЛБАНДЯН

Ереванский государственный университет  
Институт химической физики АН СССР, Москва  
Севанская гидробиологическая станция АН Армянской ССР

Поступило 19 VI 1987

Изучено влияние различных способов обработки донных отложений на их каталитическую активность при разложении  $H_2O_2$ . Кинетика разложения перекиси водорода в присутствии донных отложений измерена по предложенной новой методике и газометрически.

Табл. 2, библиограф. ссылки 5.

В работе [1] нами предложена методика анализа содержания перекиси водорода в природных водах в присутствии взвесей донных отложений. Известно, что в донных отложениях присутствуют бактерии, микроорганизмы, внеклеточные ферменты и ионы металлов переменной валентности [2, 3]. Представляло интерес выявить, какие из перечисленных факторов оказывают основное влияние на скорость разложения  $H_2O_2$ .

В данной работе изучено влияние различных способов обработки донных отложений на их каталитическую активность.

## Экспериментальная часть

Пробы с верхней части (5 см) грунта брали с помощью батометра. Характеристики седиментов по содержанию сухого вещества и органики приведены в табл. 1.

Для определения содержания сухого вещества в донных отложениях брали в двойном повторе навески влажных грунтов и сушили в течение суток при  $T=100^\circ$  до постоянного веса. По разности веса определяли процентное содержание влаги. При определении органической составляющей донных отложений навеску сухих донных отложений ( $\sim 1$  г) в тройном повторе прокаливали в муфельной печи при  $T=550-600^\circ$  в течение нескольких часов до достижения постоянного веса.

Методом дериватографии (всигерский дериватограф Q—1000 системы «Паулик, Паулик, Эрдей») было показано, что для различных образцов донных отложений основные потери массы происходят до  $T=300^\circ$ . При температурах свыше  $620^\circ$  имеют место незначительные потери массы (1—1,5% от общей массы). Следовательно, приводимая нами температура для определения органической составляющей для взятых донных отложений корректна.

Кинетику разложения  $H_2O_2$  в присутствии влажных и высушенных донных отложений измеряли как по методике [1], так и газометрически при концентрациях  $H_2O_2$   $10^{-2}-10^{-1}$  моль/л. Газометрической методикой измеряется каталазная активность донных отложений, тогда как по убыли концентрации  $H_2O_2$  измеряется их суммарная пероксидазно-каталазная активность. Пероксидазное окисление веществ восстановительной природы сопровождается восстановлением  $H_2O_2$  до воды без выделения  $O_2$ .

Для установления вклада микроорганизмов в скорость разложения  $H_2O_2$  было изучено влияние ингибиторов микробиологической и бактериальной активности (азида натрия, формальдегида, этанола) и термической стерилизации ( $124^\circ$ , 30 мин) на скорость разложения  $H_2O_2$  во взвешях донных отложений.

Роль металлов в механизме процесса изучали по влиянию комплексонов (ЭДТА, 2,2'-дипиридил) и добавок ионов меди и железа. Реактивы брали марки «ч. д. а.», без дополнительной очистки. Опыты проводили при  $25^\circ$ . Начальная скорость разложения  $H_2O_2$  оказалась пропорциональной концентрации седиментов и  $H_2O_2$ . Это позволило использовать для оценки каталитической активности донных отложений эффективную бимолекулярную константу скорости.

Таблица 1

Характеристика седиментов  
по содержанию сухого вещества  
и органики

Глубина отбора проб, м	Содержание сухого вещества, %	Содержание органики, %
4	56,0	11,6
10	47,2	16,2
20	81,3	20,7
30	77,4	19,6
60	85,6	19,8

## Результаты и обсуждение

В ходе исследования было установлено, что при высушивании донных отложений, а также при длительном хранении их во влажном состоянии каталитические свойства снижаются.

Константы скоростей псевдопервого порядка каталазно-пероксидазного разложения  $H_2O_2$  на свежих и влажных донных отложениях приведены в табл. 2

Таблица 2

Эффективные бимолекулярные константы скоростей разложения  $H_2O_2$   $W = k [C][H_2O_2]$ , где  $[C]$  — г/л — содержание свежееотобранных влажных донных отложений в реакционном растворе

Глубина отбора проб, м	К, л·мин <sup>-1</sup> ·г <sup>-1</sup>		
	измеряемая величина	нормированная на сухое вещество	нормированная на содержание органики
4	$5 \cdot 10^{-3}$	$8,9 \cdot 10^{-3}$	$7,6 \cdot 10^{-2}$
10	$6 \cdot 10^{-3}$	$1,27 \cdot 10^{-2}$	$7,8 \cdot 10^{-2}$
30	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$9,7 \cdot 10^{-2}$
60	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$7,6 \cdot 10^{-2}$

Из данных табл. 2 следует, что эффективные константы скоростей разложения  $H_2O_2$ , нормированные на содержание органического вещества, незначительно отличаются друг от друга для различных образцов донных отложений. Это свидетельствует о возможном вкладе донных гетеротрофных микроорганизмов в скорость разложения  $H_2O_2$ .

Сопоставляя скорость газовой выделенной  $O_2$  ( $W_{O_2}$ ) со скоростью разложения  $H_2O_2$  ( $W_{H_2O_2}$ ) в результате совокупности пероксидазно-каталазного разложения в тех же условиях, получаем, что  $H_2O_2$  разлагается на донных отложениях в основном по пероксидазному механизму.

Влияние биоты на каталазное и пероксидазное разложение  $H_2O_2$  проверялось путем обработки донных отложений различными химическими добавками и термической стерилизации. Оказалось, что добавки этанола и трет-бутанола при концентрациях до 1 моль/л не влияют ни на пероксидазно-каталазную, ни на каталазную активность, что указывает на отсутствие цепного процесса с участием ОН. Не влияют также добавки комплексообразователей  $Cu^{+2}$  (ЭДТА) и  $Fe^{+2}$  (2,2'-дипиридил) в концентрациях  $10^{-3}$  моль/л, что говорит об отсутствии влияния лабильно связанных ионов  $Cu^{+2}$  и  $Fe^{+2}$  на каталитическое разложение  $H_2O_2$ . Об этом же свидетельствует отсутствие влияния  $Cu^{+2}$  и  $Fe^{+2}$  в концентрациях порядка  $10^{-5}$  моль/л на скорость разложения  $H_2O_2$  [4]. 30-минутная обработка седиментов  $K_3[Fe(CN)_6]$  и  $K_4[Fe(CN)_6]$  в концентрациях  $2 \cdot 10^{-3}$  моль/л не оказывает влияния на процесс. В то же время обработка донных отложений большими концентрациями  $H_2O_2$  (0,1 моль/л, в течение 30 мин) с последующей 3-кратной отмывкой дистиллированной водой приводит к потере каталитической активности донных отложений. Предобработка формалином (3—4%, с последующей отмывкой дистил-

лированной водой) также приводит к инактивации донных отложений, но за гораздо больший промежуток времени.

Обработка седиментов каталазой или пероксидазой с последующей их промывкой приводит к значительному увеличению каталазной и каталазо-пероксидазной активности донных отложений (активность надосадочной жидкости незначительна). Это свидетельствует об эффективной сорбции внеклеточных ферментов, в частности, каталазы и пероксидазы, органической составляющей донных отложений без уменьшения их каталитической активности.

Совокупность данных по влиянию добавок на скорость каталазного разложения  $H_2O_2$  свидетельствует о том, что процесс осуществляется на каталазах и пероксидазах, входящих в состав биоты донных отложений и находящихся в виде внеклеточных ферментов.

Субстратами пероксидазной реакции могут являться либо присутствующие в седиментах восстановительные группы, либо восстановители, участвующие в метаболизме микроорганизмов донных отложений. Внеклеточные восстановители будут взаимодействовать с  $H_2O_2$  по реакции первого порядка. При взаимодействии  $H_2O_2$  с внутриклеточными метаболитами реакция будет протекать по нулевому порядку—со скоростью образования восстановителей, взаимодействующих с  $H_2O_2$ .

Процесс, по-видимому, катализируется внутриклеточными пероксидазами. На это указывает, в частности, тот факт, что в системе люминол— $H_2O_2$  в присутствии донных отложений наблюдается сигнал хемилюминесценции, характерный для системы пероксидаза—люминол— $H_2O_2$ . О вкладе биоты в эти реакции указывает также смешанный порядок реакции, промежуточный между нулевым и первым вдоль кинетической кривой [1]. Изменение порядка реакции вдоль кинетической кривой будет наблюдаться также в случае вовлечения большего количества активных центров в процесс разложения  $H_2O_2$ , например, в результате механического дробления частиц донных отложений при интенсивном перемешивании.

Активные центры разложения  $H_2O_2$  находятся именно на седиментарных частицах, поскольку после отделения центрифугированием водной фазы от частиц донных отложений в надосадочной жидкости  $H_2O_2$  практически не разлагается. Кроме того, многократная промывка донных отложений с последующим центрифугированием почти не влияет на их каталитическую активность.

Полученные результаты показывают, что существенный вклад в разложение  $H_2O_2$  вносят вещества восстановительной природы, сорбированные на донных отложениях, микроорганизмы и внеклеточные ферменты. Разделение этих вкладов позволяет характеризовать биологические и редокс-каталитические свойства донных отложений.

Наличие в донных отложениях восстановителей, по-видимому, биологического происхождения, эффективно взаимодействующих с  $H_2O_2$ , может иметь существенное значение для формирования в природных областях водоема, в частности, озера Севан, восстановительных условий среды [5].



Природа активных центров восстановления  $H_2O_2$  подлежит исследованию. Не исключено, что в процессе восстановления  $H_2O_2$  происходят сопряженные процессы—трансформация загрязняющих веществ, сорбированных донными отложениями.

**ՀԱՏԱԿԱՅԻՆ ՆՍՏՎԱԾՔԱԳՈՅԱՑՈՒՄՆԵՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄՔ  $H_2O_2$ -Ի ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ ՄԵԽԱՆԻԶՄԸ**

Գ. Գ. ՓԻՐՈՒՄՅԱՆ, ՏՈՒ. Ի. ՍԿՈՒՐԼԱՏՈՎ, Ա. Հ. ՄԻԻԹԱՐՅԱՆ, Լ. Օ. ԲԱՏՈՎՍԿԱՅԱ, Գ. Ս. ԱՃԱՐՅԱՆ, Գ. Բ. ՀԱՄԲԱՐՏՈՒՄՅԱՆ, Ս. Ե. ԳԱՍՊԱՐՅԱՆ Ե Ջ. Մ. ՆԱԻԲԱՆԴԻԱՆ

Ուսումնասիրված է  $H_2O_2$ -ի քայքայման դեպքում հատակային նստվածքազոյացումների կատալիտիկ ակտիվության վրա դրանց մշակման տարրերեղանակների ազդեցությունը: Հատակային նստվածքազոյացումների ներկայությամբ շրածնի պերօքսիդի քայքայման կինետիկան որոշվել է հեղինակների կողմից առաջարկված մեթոդով և գազամետրիկ եղանակով:

**THE MECHANISM OF  $H_2O_2$  DECOMPOSITION IN THE PRESENCE OF BOTTOM DEPOSITS' SUSPENSIONS**

G. P. PIROUMIAN, Yu. I. SKOURLATOV, A. H. MKHITARIAN,  
L. O. BATOVSKAYA, G. S. AJARIAN, G. B. HAMBARTSOUMIAN,  
S. Ye. GASPARIAN and J. M. NAIBANDIAN

The influence of different modes of treatment of bottom deposits on their catalytic activity in  $H_2O_2$  decomposition reaction has been studied by gazometric method, as well as by methods proposed by the authors.

**Л И Т Е Р А Т У Р А**

1. *Սիրումյան Գ. Ս.* — Материалы II Всесоюзной школы по экологической химии водной среды. М., АН СССР, 1988, с. 179.
2. *Бокман Дж. Л., Кариков С. В., Лэрис Д. Ф., Вулф Н. Л., Стин У. Ч.* — Прогнозирование поведения пестицидов в окружающей среде. Труды советско-американского симпозиума. Л., Гидрометеониздат, 1984, с. 169.
3. *Macalady D. L., Trajnyek P. G., Gundt T. J.* — Contaminant Hydrology, 1986, v. 1, № 1, p. 28.
4. *Сычев А. Я.* — Окислительно-восстановительный катализ комплексами металлов. Кишинев, Штиинца, 1976.
5. *Скурлатов Ю. У., Эрнестова Л. С., Штамм Е. В., Шпотова Т. В., Калинин В. Б.* — ДАН СССР, 1984, т. 276, № 4, с. 1014.