

Ученые записки Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского  
Биология. Химия. Том 9 (75). 2023. № 1. С. 266–278.

**УДК 544.478-03**

**DOI 10.29039/2413-1725-2023-9-1-266-278**

## **КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА И РАСТИТЕЛЬНОЙ ПЕРОКСИДАЗЫ**

*Вяткина О. В., Партыка А. А., Веселова Е. А., Багуль М. Д., Кандагура Е. А.*

*Институт биохимических технологий, экологии и фармации (структурное подразделение)  
ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского», Симферополь,  
Россия  
E-mail: oksana\_yyatkina@list.ru*

В статье приведены результаты изучения влияния факторов таких как: компонентный состав, наличие и природа катализаторов; влияние электромагнитного излучения на скорость окисления фенола в водных растворах. В качестве катализаторов использовали экстракт пероксидазы корнеплодов редьки черной и фотоактивный ZnO. Изучение скорости окислительного и пероксидазного окисления фенола; механизмов каталитического действия ZnO и растительных пероксидаз под действием видимого света и УФ-излучения, в реакциях деструкции фенола показало наличие окислительного действия фермента, в процессе окисления фенола и фотоактивацию окислительной функции фермента под действием УФ. Установлено, что введение гетерогенного компонента ZnO почти не влияет на окислительную активность фермента в реакции окисления фенола под воздействием УФ. Обнаружили, что в присутствии H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> использование смешанного катализатора повышает интенсивность окисления фенола, по сравнению с индивидуальной пероксидазой редьки черной.

**Ключевые слова:** пероксидаза, оксид цинка, фенол, фотокатализ.

### **ВВЕДЕНИЕ**

Фотокатализ является одним из важных методов очистки водных и газовых систем. Из большого количества фотокатализаторов можно выделить ZnO, который безопасен, имеет высокий квантовый выход процесса фотопреобразования и высокую поглощающую способность [1, 2]. Пероксидаза относится к гемсодержащим гликопротеидам, активность которой увеличивается под действием УФ-излучения. Активный центр пероксидазы представляет собой порфириноподобную структуру, а порфирины известны как фотосенсибилизаторы [3]. Улучшить фотоактивность оксида цинка можно при помощи допирования различными металлами и фотосенсибилизаторами, одним из них являются порфирины, поглощающие в видимой области спектра. Поэтому целью работы было изучение механизмов каталитического действия ZnO и растительных

пероксидаз, как перспективных компонентов для создания гибридных материалов с выраженными фотокаталитическими свойствами.

### **МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ**

Для изучения скорости каталитических процессов в модельных системах в качестве катализаторов использовали: оксид цинка (ZnO), хч. ГОСТ 10262\_73 и экстракт пероксидазы корнеплодов редьки черной (ПРЧ), полученный по методике [4], где концентрацию фермента контролировали фотоклориметрически ( $\varepsilon_{400} = 9,6 \cdot 10^4$  л/(моль·см)).

Субстратами аналитами являлись: пероксид водорода (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) (производитель: «РОСБИО»), точную концентрацию которого устанавливали методом перманганатометрического титрования, и фенол (чда, производитель: «ВИТАХИМ»), для определения в исследуемых системах остаточных концентраций фенола использовали фотоклориметрический метод [5].

Источник УФ-излучения – УФ лампа бактерицидная ЛБК-150Б Праймед, с покрытием из оксида титана, диапазон 257–380 нм. При УФ излучении расстояние от лампы до поверхности исследуемого раствора составляло 9 см. с толщиной слоя раствора 6 см.

Изучение индивидуальной каталитической активности ZnO и ПРЧ и состоящих из них двухкомпонентных катализаторов проводили в системах, состав которых представлен в (табл. 1–2).

**Таблица 1.**

**Состав модельных окислительных систем и условия проведения реакции разложения H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

№	Состав систем		Условия		
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 2·10 <sup>-2</sup> (моль/л)	Пероксидаза	Без света	Видимый свет	УФ
I	+	–	+ (10 мин.)	+ (10 мин.)	+ (5,10,30 мин.)
II	+	+	+ (10 мин.)	+(5,10,30 мин.)	+ (5,10,30 мин.)

**Таблица 2.**

**Состав модельных окислительных систем и условия проведения реакции окисления фенола (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH).**

№	Состав систем				Условия	
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH 1·10 <sup>-4</sup> (моль/л)	ZnO 0,5 (г)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 2·10 <sup>-2</sup> (моль/л)	Пероксидаза ПРЧ	Видимый свет	УФ
III	+	–	–	+	+(5,10,30 мин.)	+(5,10,30 мин.)
IV	+	–	+	+	+(5,10,30 мин.)	+(5,10,30 мин.)
V	+	+	+	–	-	+(5,10,30 мин.)
VI	+	+	–	+	-	+(5,10,30 мин.)
VII	+	+	+	+	+(5,10,30 мин.)	+(5,10,30 мин.)

Эксперимент в каждой из систем проводили от 5 до 10 повтроностей в нескольких выборках, которые затем проверялись на однородность, наличие грубых промахов, после чего выборки при возможности объединяли, для повышения точности определения. Для результатов экспериментов, полученных в отличающихся условиях, проводили модифицированный тест Стьюдента, для доказательства значимости их различий [6].

Для оценивания интенсивности процесса окисления  $C_6H_5OH$  вычисляли эффективную (кажущуюся) степень превращения по следующей формуле:

$$\alpha (\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% , \quad (1)$$

где:  $C_0$  (моль/л) – начальная концентрация  $H_2O_2$ ;  $C_t$  (моль/л) – концентрация  $H_2O_2$  к моменту времени  $t$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Контроль содержания пероксида водорода в водном растворе в темноте и под действием видимого света (система I), показал устойчивость  $H_2O_2$  в условиях эксперимента (рис. 1).

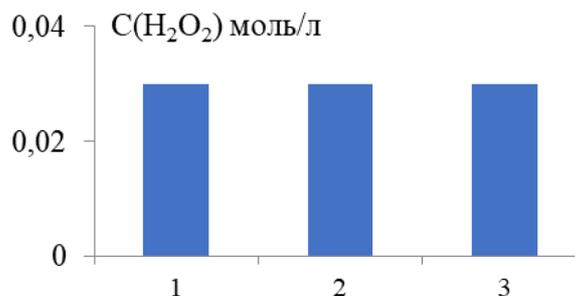


Рис. 1. Изменение концентрации  $H_2O_2$  в водном растворе (система I) под воздействием видимого света (2) и в темноте (3), время экспозиции  $\tau=10$  мин.

1 –  $C_0$ , начальная концентрация пероксида водорода (система I); 2 –  $C_t$ , концентрация пероксида водорода после 10 минут воздействия видимого света; 3 –  $C_t$ , концентрация пероксида водорода после 10 минут экспозиции в темноте.

При воздействии на ту же (систему I) УФ-излучения обнаружили достоверно доказанные колебания концентрации реагента в зависимости от времени экспозиции (рис. 2), что не противоречит радикальному цепному механизму реакции разложения пероксида водорода под воздействием УФ [7].

Так в течение первых 5 минут экспозиции системы концентрация пероксида водорода понизилась на 33,3 %, после чего под воздействием УФ-излучения происходит формирование новых частиц – восстановителей, вступающих в индикаторную реакцию с перманганатом калия в кислой среде. Механизм фотолиза пероксида водорода в водной среде описан рядом авторов [7–9].

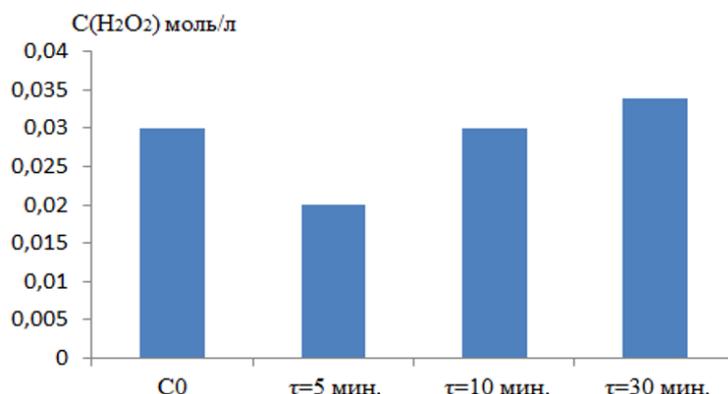


Рис. 2. Изменение концентрации H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в водном растворе (система I) в зависимости от времени воздействия УФ-излучения. C<sub>0</sub> – начальная концентрация пероксида водорода (система I).

Несмотря на сложность и многовариантность протекания процесса разложения H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> под действием УФ-излучения, однозначным продуктом, генерируемым в системе, является сильнейший окислитель OH<sup>•</sup> [9].



Вода, используемая в системах в качестве растворителя, так же подвергается фотолизу, по механизмам показанным в виде (3), (4).



Высокая концентрация гидроксильных радикалов в системе провоцирует их рекомбинацию по схеме (5) [10], в результате чего в системе в течение какого-то времени наблюдается увеличение эффективной концентрации пероксида водорода, что мы и фиксировали методом перманганатометрического титрования.



Наш эксперимент достоверно подтвердил увеличение концентрации пероксида водорода на 70 % во временном интервале экспозиции системы под УФ от 5 до 30 минут. Следует обратить внимание, что с течением времени при изменении или без изменения условий проведения эксперимента механизм разветвленных радикальных процессов может меняться. Для таких процессов характерен колебательный характер [11, 12].

Пероксидазы могут либо связывать кислород (как гемоглобин), либо активировать его (как цитохром-С), или же расщеплять пероксид водорода по радикальному механизму. В отсутствие органических субстратов восстановителей возможна реализация как рекомбинации OH<sup>•</sup>, в пероксиде водорода (реакция 5), так и каталазная функция с выделением молекулярного кислорода (реакции 6, 7, 8).



Результаты изучения скорости разложения  $H_2O_2$  в (Системе II), содержащей пероксидазу представлены на (рис. 3). В представленной диаграмме видно, что нет существенной разницы при воздействии видимого света или ультрафиолета на активность пероксидазы. Причем 90 % пероксида водорода разлагается в течении 5 минут экспозиции, а через 30 минут под воздействием видимого света и УФ-излучения степень превращения повышается до 93 %.

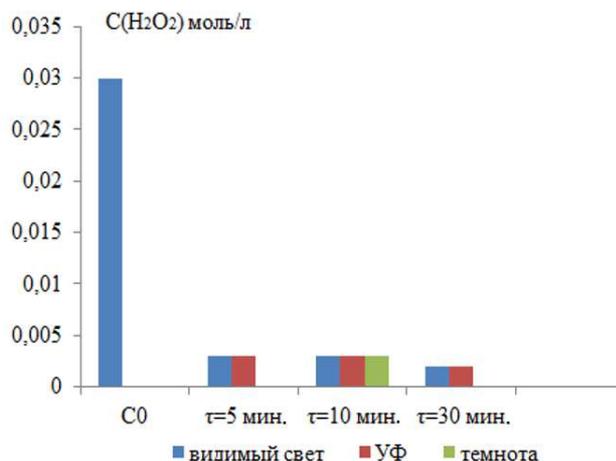
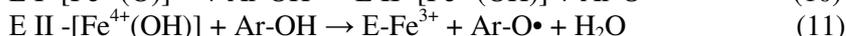
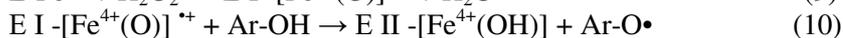
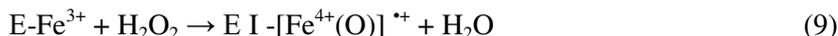


Рис. 3. Изменение концентрации  $H_2O_2$  в системе № II в зависимости от времени воздействия видимого света, УФ-излучения и в темноте.  $C_0$  – начальная концентрация пероксида водорода (система II).

В дальнейших исследованиях в качестве индикаторной реакции для изучения активности различных катализаторов мы использовали окисление фенола пероксидом водорода. Ранее нами было установлено, что индикаторная реакция для количественного определения фенола [13] возможна в окислительных системах, где остаточная концентрация пероксида водорода не превышает  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Пероксид водорода в больших концентрациях окисляет непосредственно сам аналитический реагент 4-аминоантипирин, что приводит к отсутствию аналитического сигнала о наличии фенола в системе. Следовательно, в отличие от ферментсодержащих систем. Мы не могли использовать (Систему I) для изучения кинетики окисления фенола. Кроме того, ранее проведенные исследования, представленные в работе [14]. Показали, что такое понижение рабочей концентрации пероксида водорода возможно в системах с ZnO под воздействием УФ облучения, где степень разложения пероксида водорода в сантимолярных растворах достигает 80 %.

Механизм фотоактивности электронного полупроводника оксида цинка, заключается в увеличении проводимости при освещении за счет оптической ионизации, в результате которой образуется ряд активных форм кислорода ( $O_2^-$ ,  $\bullet OH$ ) [15]. Пероксидазное окисление фенола подобно фотокаталитическому реализуется посредством свободнорадикального механизма, где на первой стадии реакции происходит с образованием феноксильных радикалов (9)–(11):



Образующиеся феноксильные радикалы могут далее вступать в различные неферментативные реакции, наиболее характерными из них являются реакции окислительного сочетания [16]. Крайней стадией процесса является фотокаталитическая минерализация фенола. Промежуточными продуктами этой многостадийной реакции являются бензохинон, гидрохинон, резорцин, муравьиная, щавелевая, малеиновая и фумаровая кислоты и ряд других соединений [17]. Наличие выше указанных продуктов радикального окисления фенола было нами ранее подтверждено хроматографически. Причем состав продуктов зависит от времени экспозиции окислительных систем. Как правило, в начальный момент времени в системе присутствуют только те соединения, максимум поглощения которых лежит в ультрафиолетовом диапазоне. Появление окраски в системе с течением времени свидетельствует о накоплении продуктов окисления – хинонов, максимумы поглощения которых лежат в области 400–500 нм. Следует отметить, что образование хинонов приводит к окрашиванию системы в красный цвет, как в индивидуальном состоянии, так и в виде хинониминового красителя [18], обуславливающего аналитический сигнал в основной индикаторной реакции количественного определения фенола.

Продукты конденсации феноксильных радикалов вызывают потемнение раствора и образованию коллоида, что приводит к увеличению оптической плотности окислительных систем. Степень деградации фенола определяется актуальными условиями и Red/Ox потенциалом систем.

В системе III, содержащей фенол и пероксидазу изучали кинетику оксидазного окисления фенола под действием видимого света и УФ-излучения (рис. 4).

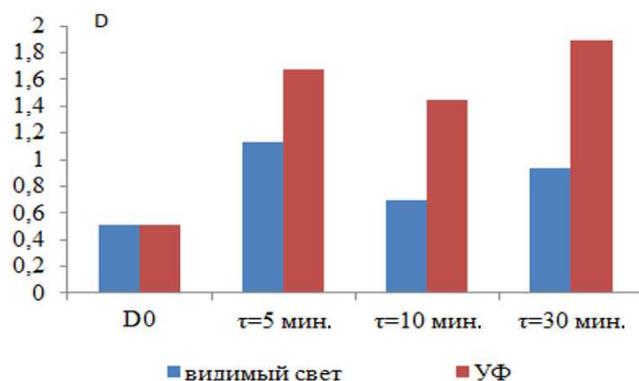


Рис. 4. Динамика изменения оптической плотности при проведении индикаторной реакции в системе III.

Индикаторная реакция показывала увеличение эффективной концентрации фенола в обеих системах уже через 5 мин экспозиции. Это связано с увеличением

аналитического сигнала вследствие реализации этапов окисления фенола, на которых образуются окрашенные продукты, либо поглощающие свет в том же диапазоне соединения, что и аналитический реагент, либо вещества способные к образованию окрашенных соединений с 4-аминоантипирином. На (рис. 4) показаны колебания оптической плотности в индикаторных системах, что вполне коррелирует с возможными механизмами радикального окисления фенолов, на различных этапах которого образуются поочередно окрашенные и неокрашенные соединения (рис. 5).

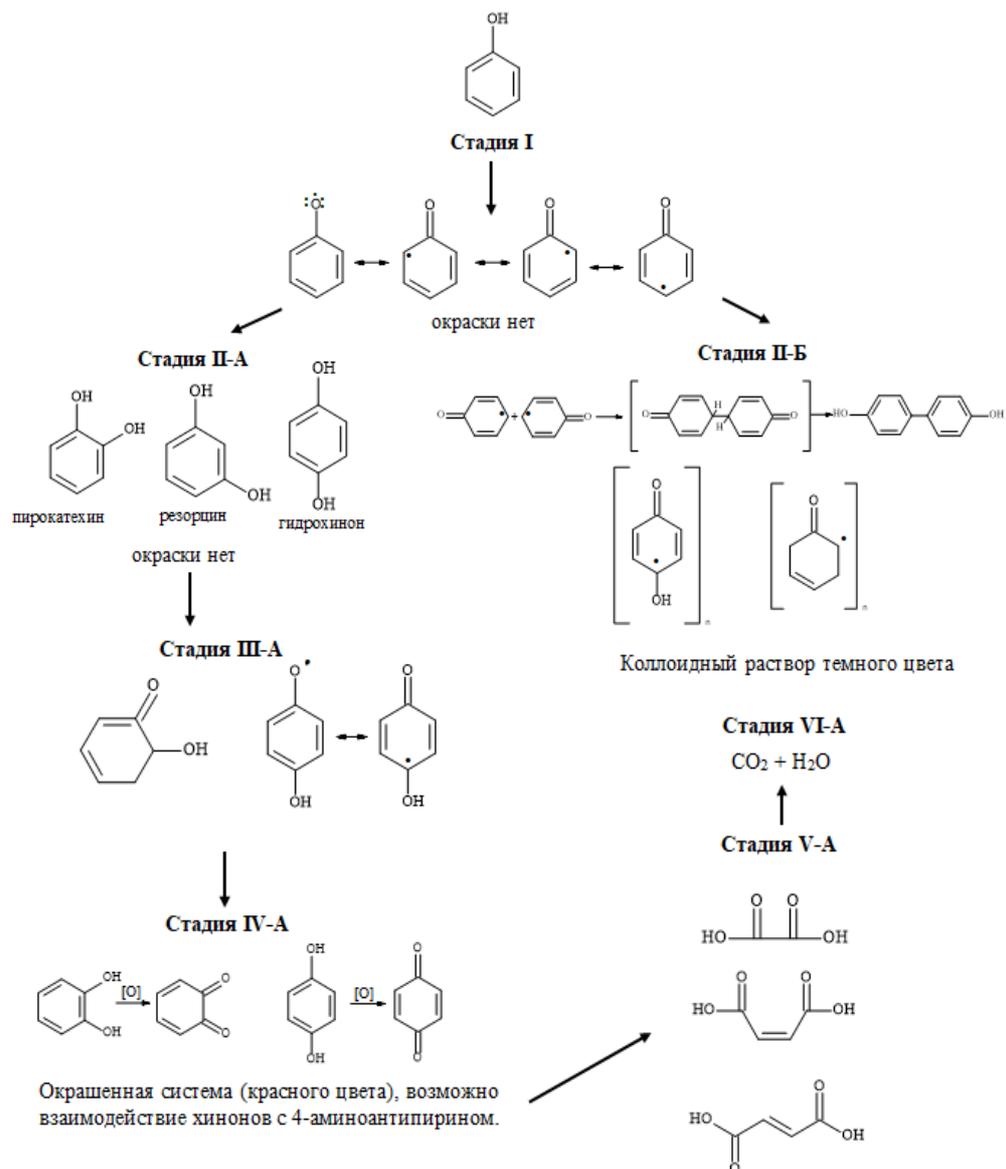


Рис. 5. Стадии радикального окисления фенола.

Очевидно, что критерием глубокой деградации фенола будет окисление промежуточных соединений, содержащих хромофорные группы до обесцвечивания вплоть до полной минерализации, что будет отражаться в уменьшении интенсивности аналитического сигнала в реакции с 4-аминоантипирином. Таким образом, флуктуация оптической плотности в индикаторных системах показала наличие окислительного действия фермента в процессе окисления фенола в водном растворе и фотоактивацию фермента под действием УФ-излучения.

В системе IV изучали пероксидазное окисление фенола, дополнительно вводя в раствор фенола и пероксидазы пероксид водорода, что привело к понижению концентрации фенола ниже порога определения уже в течение первых 5 минут эксперимента (рис. 6).

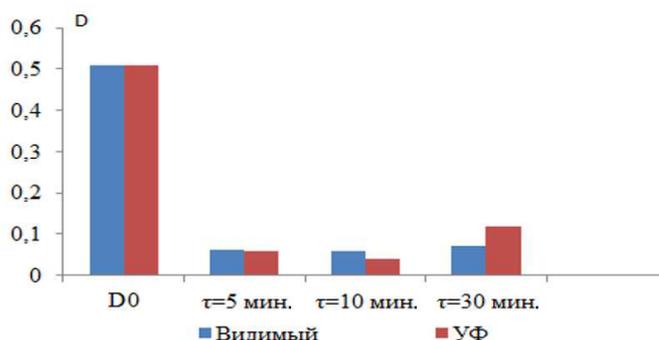


Рис. 6. Динамика изменения оптической плотности при проведении индикаторной реакции в системе IV.

Так как мы предварительно установили опытным путем, что при таком времени экспозиции остаточная концентрация пероксида водорода не приводит к окислению 4-аминоантипирина (Система II), то очевидно можно констатировать реализацию пути А, представленного на схеме окисления (рис. 5) до стадии (V), где не образуется окрашенных соединений и соединений способных образовывать хинониминовый краситель с аналитическим реагентом.

При длительных временах экспозиции увеличивается вероятность образования олигомерных продуктов конденсации (стадия II-Б), придающих раствору темную окраску и имеющих размеры, сравнимые с коллоидальными, что приводит к некоторому увеличению оптической плотности в аналитической системе. Причем большая интенсивность этого процесса наблюдается под действием УФ-излучения.

Фотокаталитическую активность ZnO в реакции окисления фенола пероксидом водорода изучали в системе V только под действием УФ-излучения, где остаточная концентрация  $H_2O_2$  не мешала протеканию реакции с 4-аминоантипирином. Индикаторная реакция показала, что за первые 5 минут прореагировало до стадии (V) 92 % фенола, а в течении следующих 5 минут степень превращения аналита повысилась до 99 % (рис. 7) при длительности экспозиции (30 минут), мы наблюдали увеличение оптической плотности реакционной системы, а следовательно, снижение степени превращения до 82 %.

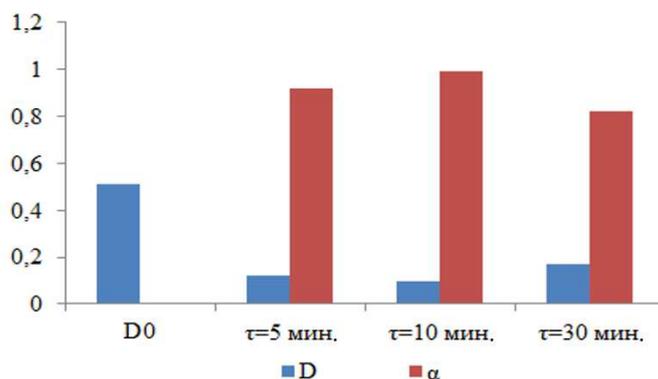


Рис. 7. Динамика изменения оптической плотности при проведении индикаторной реакции и эффективной степени превращения фенола в системе (V) под действием УФ-излучения.

Изменения пути реакции, по-видимому, связано со значительным уменьшением концентрации  $H_2O_2$  в окислительных системах за 30 минут, что провоцирует доминирование процессов конденсации продуктов окисления фенола над окислительной деструкцией.

Фотокаталитическую оксидазную активность смешанного катализатора ( $ZnO+ПРЧ$ ) в реакции окисления фенола изучали в системе VI только под действием УФ-излучения (рис. 8).

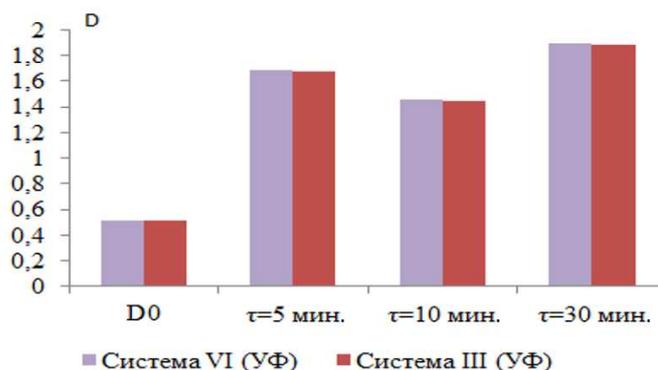


Рис. 8. Динамика изменения оптической плотности при проведении индикаторной реакции в системах (III и VI) после воздействия УФ.

Было установлено, что введение гетерогенной компоненты  $ZnO$  практически не оказывает влияния на оксидазную активность в системе VI по сравнению с системой III. В обеих системах повышение аналитического сигнала индикаторной реакции связано с неглубокими степенями протекания реакции (до стадии образования окрашенных продуктов (IV-A)).

Фотокаталитическую пероксидазную активность смешанного катализатора (ZnO+ПРЧ) в реакции окисления фенола пероксидом водорода изучали в системе VII, как на видимом свете, так и под действием УФ-излучения. Аналитический сигнал в индикаторных реакциях при действии на систему (VII) видимого света соответствовал рабочему диапазону определения концентраций фенола. Это нам позволило рассчитать эффективные остаточные концентрации аналита и степень его превращения, которая в пределах погрешности была практически неизменна в течение 30 минут эксперимента и в среднем составила 66 % (рис. 9).

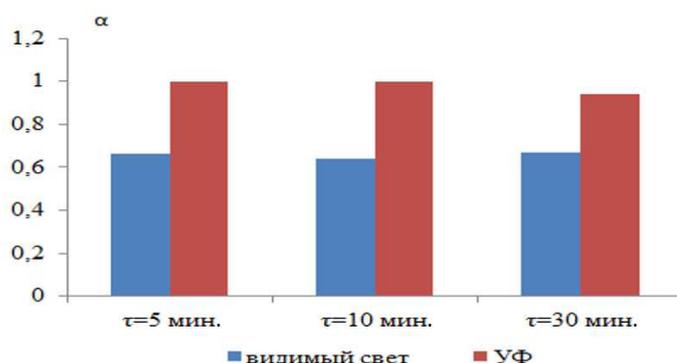


Рис. 9. Зависимость степени превращения фенола в системе (VII) от времени экспозиции.

Интересно заметить, что в системах, где изучали пероксидазное окисление фенола под действием видимого света (системы IV, VII), степень превращения фенола не зависела от времени экспозиции, но определялась видом используемого катализатора. Учитывая сложность и вариативность химизма радикального окисления фенола (рис. 5) охарактеризовать эффективность катализаторов в указанных условиях с позиции «БОЛЬШЕ/МЕНЬШЕ», опираясь только на значения кажущихся степеней превращения мы не можем, так как более глубокие стадии окисления фенола характеризуются дополнительным окрашиванием системы, что снижает значение эффективной степени превращения. Однако, сопоставляя динамику увеличения оптической плотности в системах (IV, VII) с интенсификацией процесса газовой выделению в системе с ZnO, учитывая, что внесение в систему гетерогенной компоненты – сорбента должно приводить к уменьшению концентрации фенольных веществ в системе, что привело бы к ослаблению аналитического сигнала, мы можем предположить, что использование смешанного катализатора (ZnO+ПРЧ) повышает интенсивность окисления фенола по сравнению с индивидуально пероксидазой и мы наблюдаем в системе синергетическое действие двух каталитических компонентов системы.

Увеличение же степеней превращения в системе VII под воздействием УФ излучения по сравнению с видимым светом позволяет, благодаря одинаковому исходному составу систем, говорить об интенсификации процесса окисления

фенола. Было отмечено, что при облучении системы более чем 15 минут, начинается изменение цвета (потемнение), что свидетельствует о протекании процессов конденсации продуктов окисления фенола при низких остаточных концентрациях перекиси водорода. (Понижение концентрации  $H_2O_2$  в системах с пероксидазой показано на (рис. 3, Система II.)). Что, свидетельствует о большей глубине протекания процесса. Таким образом можно говорить о фотоактивации процесса в системе VII.

#### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

1. Доказано оксидазное действие фермента (ПРЧ) в процессе окисления фенола в водном растворе и фотоактивация оксидазной функции фермента под действием УФ-излучения.
2. Установлено, что введение гетерогенного компонента ZnO практически не оказывает влияния на оксидазную активность (ПРЧ) в реакции окисления фенола под воздействием УФ-излучения.
3. В присутствии пероксида водорода использование смешанного катализатора (ZnO+ПРЧ) повышает интенсивность окисления фенола по сравнению с индивидуальной пероксидазой, то есть в пероксидазном окислении наблюдается синергетическое действие фермента и фотокатализатора.

#### **Список литературы**

1. Юхновец О. И. Фотокаталитическая активность гетероструктур на основе оксида цинка / О. И. Юхновец // XV Международная научно-практическая конференция имени профессора Л. П. Кулева. – Томск: ТПУ, 2018. – С. 164–165.
2. Zinc oxide: from fundamental properties towards novel applications / C. F. Klingshirn, A. Waag [et al.] // Springer Science & Business Media. – 2010. – 300 p.
3. Газарян И. Г. Особенности структуры и механизма действия пероксидаз растений / И. Г. Газарян, Д. М. Хушпульян, В. И. Тишков // Успехи биологической химии. – 2006. – Т.46. – С. 303–322.
4. Селибер Г. Л. Большой практикум по микробиологии. / Селибер Г. Л. – М.: Мир, 1962. – 492 с.
5. Лурье Ю. Ю. Химический анализ производственных сточных вод / Ю. Ю. Лурье, А. И. Рыбникова. – М.: Химия, 1974. – С. 275–276.
6. Чарыков А. К. Математическая обработка результатов химического анализа. Методы обнаружения и оценки ошибок / А. К. Чарыков. – Л.: Химия, 1984. – 168 с.
7. Song, Y. Theoretical study of the homolytic photolysis of hydrogen peroxide at the state-of-the-art level / Y. Song, C. Cui, Y. Liu // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – China. – 2015. – P. 68–71.
8. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment / R. Hirsch, T. Ternes, K. Haberer [et al.] // Pub. Med. – Vol. 225. – P. 109–118.
9. UV/ $H_2O_2$  treatment of Rhodamine B in aqueous solution: influence of operational parameters and kinetic modeling / N. Daneshvar, M. Behnajady, M. Khayyat Ali Mohammadi [et al.] // MDPI. – Vol. 230. – P. 16–26.
10. Photodegradation of ceftriaxone in aqueous solution by using UVC and UVC/ $H_2O_2$  oxidation processes / K. Hassan, T. Maryam, A. Ali Ahmad [et al.] // Applied Water Science. – 2019. – Vol. 9. – P. 8.
11. Вяткина О. В. Окислительно-восстановительные процессы в природной воде / О. В. Вяткина, А. И. Стрижевский, Е. Д. Першина // Вісник Харківського національного університету. – 2005. – Вип. 12(35), № 648. – С. 108–111

12. Першина Е. Д. Автоколебательные химические реакции в модельной системе  $H_2O_2$ - $MnO_4$ / Е. Д. Першина, И. В. Алексахин, О. В. Вяткина, А. И. Стрижевский // Тези доповідей Міжнародного симпозиуму «Сучасні проблеми фізичної хімії». – Донецьк. – 2002. – С. 20–23.
13. Верхогляд Г. А. Сравнительный анализ спектров фотолюминисценции ряда органических соединений: вып. раб. бак. : 16.03.01 / Верхогляд Геннадий Александрович. – Санкт-Петербург, 2017. – 13 с.
14. Измайлова С. Р. Фотокаталитическая активность  $ZnO$  в системах  $C_6H_5OH$  -  $H_2O_2$  -  $H_2O$  / С. Р. Измайлова, М. Д. Изнаирова, Е. А. Багуль, О. В. Вяткина // Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием «Перспективные технологии и материалы» (Севастополь, 14–16 октября 2020 г): материалы научно-практической конференции. – 2020. – С. 215–219.
15. Улесова Д. А. Разработка способа фотокаталитического разложения органических поллютантов с использованием наноразмерных частиц оксида цинка. / Улесова Д. А. – Тольятти, 2018. – 106 с.
16. Daneshvar N. Photooxidative degradation of 4-nitrophenol (4-NP) in UV/ $H_2O_2$  process: influence of operational parameters and reaction mechanism. / Daneshvar N. – 2017. – 139 (2). – P. 275–279.
17. Нанопотокаталитиз / А. И. Крюков [и др.]. – Киев : Академперіодика, 2013. – 618 с.
18. Осянин В. А. Окисление / В. А. Осянин, Ю. Н. Климошкин. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2014. – 90 с.

## CATALYTIC ACTIVITY OF TWO-COMPONENT SYSTEMS BASED ON ZINC OXIDE AND PLANT PEROXIDASE

*Vyatkina O. V., Partyka A. A., Veselova E. A., Bagul M. D., Kandagura E. A.*

*Institute of Biochemical Technologies, Ecology and Pharmacy (structural subdivision) of the Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education "Crimean Federal University named after V. I. Vernadsky", Simferopol, Russia  
E-mail: oksana\_vyatkina@list.ru*

The article presents the results of a phased study of the influence of various factors: the component composition, the presence and nature of catalysts, the effects of electromagnetic radiation (EMR) in the visible and UV ranges on the rate of phenol oxidation in aqueous solutions. To differentiate the influence of each of the indicated factors, studies were carried out in a number of systems that differ from the rest by one or more parameters. Black radish root peroxidase extract (BRP) and photoactive  $ZnO$  were used as catalysts. The rate of oxidase and peroxidase oxidation of phenol was studied. Thus, an increase in the concentration of active oxidizing agents was reliably established when an aqueous solution of hydrogen peroxide was exposed to UV radiation for 30 minutes in the absence of a catalyst. It was determined that hydrogen peroxide in high concentrations directly oxidizes the analytical reagent 4-aminoantipyrine itself, which leads to the absence of an analytical signal about the presence of phenol in the system, and therefore it was impossible to study the rate of phenol oxidation by hydrogen peroxide in non-catalytic systems. The study of the mechanisms of the catalytic action of  $ZnO$  and plant peroxidases under the action of visible light and UV radiation in the reactions of oxidative degradation of  $C_6H_5OH$  showed the presence of the oxidase action of the enzyme (BRP) in the process of phenol oxidation in aqueous solution and the photoactivation of the oxidase function of the enzyme under the action of UV radiation. The dominance of the processes of condensation of the products of

peroxidase oxidation of phenol over oxidative mineralization was stated at an exposure time under UV of 30 min. It was found that the introduction of a heterogeneous ZnO component has practically no effect on the oxidase activity (BRP) in the reaction of phenol oxidation under UV exposure. Synergistic photoactivation of the oxidase function of the catalyst does not occur. It was found that in the presence of hydrogen peroxide, the use of a mixed catalyst (ZnO + BRP) increased the intensity of phenol oxidation compared to peroxidase alone; in the corresponding system, a synergistic effect of the enzyme and photocatalyst was observed.

**Keywords:** peroxidase, zinc oxide, phenol, photocatalysis.

### References

1. Yukhnovets O. I., Photocatalytic activity of heterostructures based on zinc oxide, *XV International Scientific and Practical Conference named after Professor L. P. Kulev* (TPU, Tomsk, 2018), p. 164. (in Russ.).
2. Klingshirn C. F., Waag A. [et al.], *Zinc oxide: from fundamental properties towards novel applications*, 300 p. (Springer Science & Business Media, 2010).
3. Gazaryan I. G., Khushpulyan D. M., Tishkov V. I., Features of the structure and mechanism of action of plant peroxidases, *Successes of biological chemistry*, **46**, 303 (2006). (in Russ.).
4. Seliber G. L., *A large workshop on microbiology*, 492 p. (Mir, Moscow, 1962). (in Russ.).
5. Lurie Yu. Yu and Rybnikova A. I., *Chemical analysis of industrial wastewater*, 335 p. (Chemistry, Moscow, 1974). (in Russ.).
6. Charykov A. K., *Mathematical processing of chemical analysis results. Methods of error detection and evaluation*, 168 p. (Chemistry, Leningrad, 1984). (in Russ.).
7. Song Y., Cui C., Liu Y., Theoretical study of the homolytic photolysis of hydrogen peroxide at the state-of-the-art level, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **317**, 68 (2015).
8. Hirsch R., Ternes T., Haberer K. [et al.], Occurrence of antibiotics in the aquatic environment, *Science of The Total Environment*, **225**, 109 (1999).
9. Daneshvar N., Behnajady M., Khayyat Ali Mohammadi M. [et al.], UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment of Rhodamine B in aqueous solution: influence of operational parameters and kinetic modeling, *Desalination*, **230**, 16 (2008).
10. Hassan K., Maryam T., Ali Ahmad A. [et al.], Photodegradation of ceftriaxone in aqueous solution by using UVC and UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation processes, *Applied Water Science*, **9**, 8 (2019).
11. Vyatkina O. V., Strizhevsky A. I., Pershina E. D., Redox processes in natural water, *Bulletin of Kharkiv National University*, **12 (35)**, 108 (2005). (in Russ.).
12. Pershina E. D., Self-oscillating chemical reactions in the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> KMnO<sub>4</sub> model system, *Abstracts of the International Symposium "Modern problems of Physical Chemistry"*, edited by Pershina E.D., Aleksashkin I. V., Vyatkina O. V., Strizhevsky A. I. (Donetsk, 2002), p. 20. (in Russ.).
13. Verkhoglyadov G. A. Comparative analysis of photoluminescence spectra of a number of organic compounds. *Bachelor's thesis*. Saint-Petersburg, 2017, 13 p. (in Russ.).
14. Izmailova S. R., Photocatalytic activity of ZnO in C<sub>6</sub>N<sub>5</sub>ON-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O systems, *All-Russian scientific and practical conference with international participation "Promising technologies and materials"* materials of the scientific and practical conference, edited by Izmailova C.R., Iznirova M.D., Bagul E. A., Vyatkina O. V. (Sevastopol State University, Sevastopol, 2020), p. 215. (in Russ.).
15. Ulesova D. A., *Development of a method for photocatalytic decomposition of organic pollutants using nanoscale zinc oxide particles*, 106 p. (Mast. Diss., Togliatti, 2018). (in Russ.).
16. Daneshvar N., Photooxidative degradation of 4-nitrophenol (4-NP) in UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process: influence of operational parameters and reaction mechanism, *Journal of Hazardous Materials*, **139 (2)**, 275 (2017).
17. Kryukov A. I. [et al.], *Nanophotocatalysis*, 618 p. (Akademperiodika, Kiev, 2013). (in Russ.).
18. Osyanin V. A., Klimochkin Yu. N., *Oxidation*, 90 p. (Samara State Technical University. un-t, Samara, 2014). (in Russ.).