

ХИМИЧЕСКАЯ
КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 544.431.2+544.473:577.15

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ ПРОТОКАТЕХОВОЙ И ГАЛЛОВОЙ КИСЛОТ
КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА В ПРИСУТСТВИИ ЛАККАЗЫ *T. Versicolor*

© 2020 г. Г. А. Гамов^{а,*}, М. Н. Завалишин^а, А. Ю. Хохлова^а, А. В. Гашникова^а, А. Н. Киселев^б,
А. В. Завьялов^а, В. В. Александрийский^{а,б}

^а Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

^б Российская академия наук, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова, Иваново, Россия

*e-mail: oxt705@isuct.ru

Поступила в редакцию 19.03.2019 г.

После доработки 19.03.2019 г.

Принята к публикации 09.04.2019 г.

Методом электронной спектроскопии поглощения исследовано окисление 3,4-дигидроксibenзойной и 3,4,5-тригидроксibenзойной кислот кислородом воздуха в присутствии лакказы *T. versicolor*. Молярные коэффициенты светопоглощения промежуточных и конечных продуктов, константы скорости и начальные скорости окисления определены с использованием принципа максимального правдоподобия. Рассчитаны параметры уравнения Михаэлиса–Ментен. Выделены полимерные продукты окисления, их состав исследован методами масс- и ¹³C ЯМР-спектроскопии.

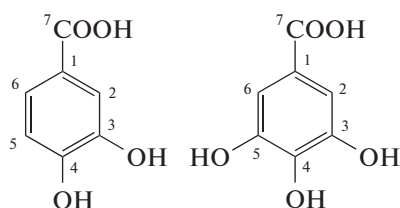
Ключевые слова: лакказа *T. versicolor*, протокатеховая кислота, галловая кислота, окисление, уравнение Михаэлиса–Ментен

DOI: 10.31857/S0044453720020119

Лакказа (ЕС 1.10.3.2) является представителем большого семейства медь-зависимых оксидаз с низкой субстратной специфичностью. Грибки и бактерии используют этот фермент для разрушения лигнина [1–3]. С другой стороны, лакказа необходима растениям для биосинтеза лигнина из монолигнолов [4].

Способность лакказ катализировать окисление различных органических соединений (полифенолов, полиаминов и др. [2]) позволяет использовать их для очистки сточных вод от производных фенола [5, 6].

Гидроксibenзойные кислоты, в том числе 3,4-дигидробензойная (протокатеховая кислота, РСА) и 3,4,5-тригидроксibenзойная (галловая кислота, ГА) кислоты:



являются типичными загрязнителями сточных вод пищевой промышленности [7] и производства пробковых изделий [8–10]. Для очистки вод от гидроксibenзойных кислот применяются УФ-облучение с обработкой реактивом Фентона

(смесь H₂O₂ и солей Fe(II) [9, 11]), некоторые микроорганизмы [8] и биокатализаторы [7]. Использование относительно дешевого фермента для окисления гидроксibenзойных кислот представляется рациональным.

Продукты реакции окисления, протекающей под действием лакказы, могут представлять самостоятельный интерес. Так, в результате реакции 8-гидроксихинолина, катализируемой лакказой *T. pubescens*, был синтезирован ароматический полимер с антиоксидантной активностью [12]. Из галловой кислоты под действием лакказы *T. versicolor* был получен материал со свойствами полупроводника [13].

Кинетика окисления галловой кислоты в водных растворах лакказ была описана немногими авторами [13, 14]. Целью настоящей работы является определение констант скорости реакций окисления галловой и протокатеховой кислот (см. схему) в присутствии лакказы *T. versicolor* (TvL), определение параметров уравнения Михаэлиса–Ментен, синтез продуктов окисления.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы. TvL активностью >0.5 ед/мг (Германия), моногидрат ГА ≥98.0% (КНР), РСА ≥97% (КНР), 2,6-диметоксифенол (ДМП) ≥99.0% (Индия) использовались без дополнительной очистки.

ки. Точная концентрация гидроксibenзойных кислот устанавливалась путем титрования предварительно стандартизованным свежеприготовленным раствором NaOH. Буферный раствор с pH 5.9 был приготовлен с использованием $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Россия). Кислотность буфера контролировалась потенциометрически. Значение pH 5.9 было выбрано, основываясь на результатах работы [15], в которой изучалась зависимость устойчивости TvL от pH и температуры. Буферные растворы насыщались воздухом перед экспериментами.

Растворы готовились на бидистиллированной воде ($\kappa = 3.6$ мкСм/см, pH 6.6). Ионная сила $I = 0.25$ моль/л создавалась за счет компонентов буферного раствора.

Приборы. Спектрофотометрическое определение активности TvL по отношению к DMP, GA и PCA проводилось с помощью двухлучевого спектрофотометра Shimadzu UV1800 (США) в диапазоне длин волн 200–600 нм и оптических плотностей 0–4. Буферный раствор использовался в качестве образца сравнения. Погрешность измерения длины волны не превышала 0.5 нм, наибольшая погрешность измерения оптической плотности составляла ± 0.006 ед. Температура поддерживалась на уровне 298.2 ± 0.1 К с использованием внешнего термостата. Применялись кварцевые кюветы с толщиной поглощающего слоя 1 см.

Масс-спектры (MALDI TOF) регистрировались на спектрометре Shimadzu Biotech Axima Confidence (США). В качестве матрицы для полимеризованных продуктов окисления использовался 1,8-дигидроксиантрацен-9(10H)-он. Измерения спектров ^{13}C ЯМР растворов полимеризованных продуктов в D_2O (pD ~ 12) проводились с помощью спектрометра Bruker Avance III 500 NMR с рабочей частотой 125.77 МГц на ядрах ^{13}C . Погрешность определения химических сдвигов при 298.0 ± 0.3 К по отношению к внешнему стандарту ГМДСО (Sigma Aldrich) оценивалась на уровне ± 0.01 млн.д. Спектры регистрировались в течение 17 ч каждый.

Для отнесения сигналов PCA был зарегистрирован спектр ^1H , ^{13}C HSQC.

Определение активности TvL. Спектрофотометрическое определение активности лакказы было проведено аналогично описанному [13, 15, 16], однако, в качестве субстрата использовался диметоксифенол вместо АВТС. К 2.9 мл буферного раствора, содержащего DMP концентрацией 5×10^{-4} моль/л, добавлялось 10 мкл раствора лакказы концентрацией 10 мг/мл. После перемешивания, измерялась оптическая плотность при 470 нм ($\epsilon = 35\,645$ для продукта окисления DMP) [16] в течение 10 мин с шагом 10 с. Активность U (мкмоль/мин) рассчитывалась по уравнению:

$$U = \frac{\Delta A}{\epsilon t} \quad (1)$$

Рассчитанная активность лакказы во всех случаях составляла примерно 2 мкмоль/мин. Растворы TvL хранили при 5°C, поскольку лакказа наиболее устойчива при этой температуре [15]. Ее активность проверялась каждый день перед другими экспериментами с использованием свежеприготовленных растворов DMP.

Исследование окисления GA и PCA проводилось двумя способами. При низких концентрациях субстрата регистрировалось 20 электронных спектров поглощения в диапазоне длин волн 200–600 нм с задержкой между спектрами 2 мин. Это позволило идентифицировать отдельные полосы поглощения, относящиеся к продуктам, и выбрать оптимальные длины волн для второго способа. В случаях, когда концентрация субстрата была слишком высокой для записи спектра во всем диапазоне длин волн, в течение 40 мин каждые 2 мин измерялась оптическая плотность при длине волны, соответствующей максимальному светопоглощению продукта. Исследовались растворы, содержащие 50 мкл TvL активностью U в 2 ед. (см. уравнение 1), 50–2000 мкл раствора субстрата и буферный раствор, который добавлялся до общего объема смеси 2.9 мл. Конечные общие концентрации в кювете спектрофотометра составляли 10 ед. лакказы, 27–817 мкмоль/л GA и 53–1047 мкмоль/л PCA.

Полимеризация GA и PCA. Эксперимент проводился по аналогии с [12, 13]. Субстрат (GA или PCA, 0.25 г) растворяли в 5 мл ацетатного буфера (pH 5.0), а лакказу (10 ед.) растворяли в 1 мл ацетатного буфера. Растворы помещали в круглодонную колбу объемом 50 мл и добавляли 2.5 мл ацетона и 22.5 мл ацетатного буфера. Итоговый раствор перемешивали (180 об./мин) при комнатной температуре (~20°C) в течение 48 ч, пропуская через него воздух. При этом прозрачная реакционная смесь становилась темно-коричневой. Полнота протекания реакции контролировалась спектрофотометрически. После завершения реакции, воду частично отогнали и добавили в колбу ~30 мл 95% этилового спирта. После охлаждения при 5°C в течение 20 мин продукт, выпавший в осадок, был отфильтрован на стеклянном фильтре (размер пор 40 мкм), промыли 3х5 мл холодного этанола и высушили на воздухе до постоянного веса.

PCA, ^{13}C ЯМР, млн.д.: 174.2 (C_7), 146.4 (C_3), 142.3 (C_4), 127.4 (C_1), 121.4 (C_6), 115.8 (C_2), 114.3 (C_5). **Полимеризованный продукт окисления PCA**, ^{13}C ЯМР, млн.д.: 175.2, 172.5, 155.3, 146.2, 143.3, 122.3, 121.3, 114.9, 114.2, 106.2, 98.7. MS: 449 (100%), 673 (15.1%), 898 (5.9%). **Полимеризован-**

ный продукт окисления GA, ^{13}C ЯМР, млн.д.: 180.6, 172.5. MS: 495 (14.7%), 673 (0.2%).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Примеры электронных спектров поглощения растворов PCA и GA во время окисления, катализируемого TvL, приведены на рис. 1а,б.

Спектры исследуемых кислот при pH 5.9 удовлетворительно согласуются с литературными данными для PCA при pH 6.0 [17] и GA при pH 5.5 [18]. Максимум поглощения галловой кислоты при 260 нм был отмечен [14]. Пик продукта окисления при 455 нм (рис. 1б) также согласуется с результатами [13].

Из рис. 1 можно видеть, что окисление гидроксibenзойных кислот, вероятно, является двухстадийным процессом. На первом этапе для PCA наблюдается уменьшение A_{250} , A_{288} и увеличение A_{399} , в то время как светопоглощение раствора GA ослабевает при 259 нм и усиливается при 455 нм. В дальнейшем, оптическая плотность растворов PCA несколько увеличивается при 250 и 288 нм и уменьшается при 399 нм. Светопоглощение раствора галловой кислоты понижается при 300 и 455 нм. Вероятно, на первом этапе образуется хиноидная структура. Это предположение можно подтвердить тем, что образование хинонов характерно для полифенолов в присутствии лакказы [19–21]. Другим доводом является факт, что производные фенолов, не способные к образованию хиноидной структуры (например, салициловая кислота [22], метилсалицилат [22], 4-гидроксibenзойная и 2,4-дигидроксibenзойная кислоты (наши экспериментальные данные)) не окисляются в присутствии TvL.

Для того, чтобы определить начальные скорости окисления GA и PCA, необходимо рассчитать эффективные константы скорости реакции образования интермедиата. Для этой цели целесообразно использовать метод максимального правдоподобия.

Если в растворе протекают реакции $A_1 \xrightarrow{k_1} A_2 \xrightarrow{k_2} A_3$, текущие концентрации соединений A_1 – A_3 могут быть выражены следующим образом:

$$c_1 = c_1^0 e^{-k_1 \tau}, \quad (2)$$

$$c_2 = c_1^0 \frac{k_1'}{k_2' - k_1'} (e^{-k_1' \tau} - e^{-k_2' \tau}), \quad (3)$$

$$c_3 = c_1^0 \left(1 + \frac{k_1'}{k_2' - k_1'} e^{-k_2' \tau} - \frac{k_2'}{k_2' - k_1'} e^{-k_1' \tau} \right). \quad (4)$$

В любой момент времени и при любой выбранной длине волны, в соответствии с законом Ламберта–Бугера–Бера:

$$A_{\lambda_i} = (c_1 \varepsilon_{1\lambda_i} + c_2 \varepsilon_{2\lambda_i} + c_3 \varepsilon_{3\lambda_i}) l. \quad (5)$$

Для совместного решения уравнений (2)–(5), т.е. нахождения величин k_1' , k_2' , необходимо минимизировать функцию:

$$F = \sum_{\tau=0}^{\tau} \sum_{i=1}^{\Lambda} (A_{\tau\lambda_i}(\text{exp}) - A_{\tau\lambda_i}(\text{calc}))^2, \quad (6)$$

где τ – время, Λ – количество длин волн.

Начальные приближенные значения k_1' , k_2' подставляются в (2)–(4), что дает значения текущих концентраций. Из них, а также из экспериментально определенных значений оптической плотности при разных длинах волн, можно рассчитать величины молярных коэффициентов светопоглощения при помощи МНК. Расчетные текущие концентрации и величины ε позволяют рассчитать $A_{\tau\lambda_i}(\text{calc})$ по (5) и сумму квадратичных отклонений (6). Варьируя k_1' , k_2' , необходимо получить минимальное значение F (6).

Оптимизированные значения k_1' , k_2' и ε_{λ_i} для процессов окисления PCA и GA, а также начальные скорости окисления r_1 сведены в таблицу 1. Коэффициенты поглощения PCA и GA были предварительно определены методом градуировочного графика.

Следует отметить, что молярные коэффициенты светопоглощения интермедиатов и продуктов, рассчитанные в рамках предлагаемой модели, находятся в соответствии с экспериментальными наблюдениями (рис. 1). Например, при 250 нм, значения ε для окисления PCA действительно отвечают условию $\varepsilon_{\text{intermediate}} < \varepsilon_{\text{product}} < \varepsilon_{\text{reagent}}$ (рис. 1а).

Эффективные константы скорости k_1' уменьшаются с ростом общей концентрации субстрата. Произведение $k_1' C^0(\text{substrate})$, представляющее собой начальную скорость окисления гидроксibenзойной кислоты становится практически постоянным с увеличением $C^0(\text{substrate})$, показывая, что к исследуемым системам применимо уравнение Михаэлиса–Ментен. Для нахождения его параметров могут применяться графические методы (Лайнуивера–Берка, Иди–Хофсти, Хейнса–Вульфа), а также метод максимального правдоподобия, аналогичный использованному при определении эффективных констант скорости.

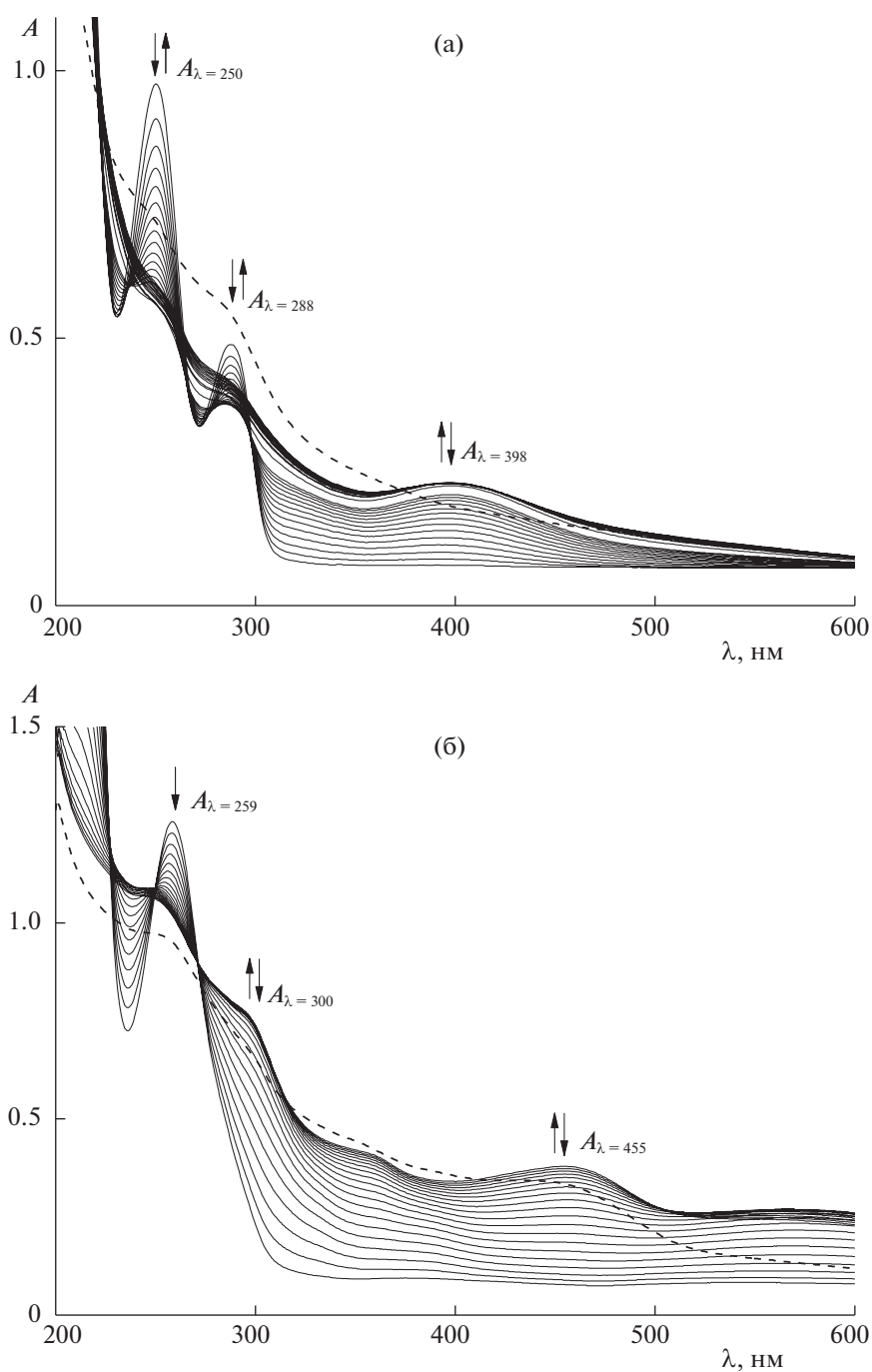


Рис. 1. Изменения в электронных спектрах поглощения а) РСА (1.055×10^{-4} моль/л); б) ГА (1.341×10^{-4} моль/л) в присутствии лакказы *T. versicolor*. Задержка между двумя спектрами составляет 2 мин. Спектры, снятые спустя сутки после начала эксперимента, показаны пунктиром. Символы $\uparrow\downarrow$ означают, что оптическая плотность при данной длине волны сначала увеличивалась, потом уменьшалась со временем, символы $\downarrow\uparrow$ относятся к противоположной ситуации.

В этом случае минимизационная функция имеет вид:

$$F = \sum_{i=1}^M \left(r_i(\text{exp}) - \frac{V_{\max} \cdot C_i(\text{substrate})}{K_M + C_i(\text{substrate})} \right)^2 w_i, \quad (7)$$

где M – число рассчитанных начальных скоростей реакции, $r_i(\text{exp})$ – начальная скорость реакции при i -той общей концентрации субстрата, и

$$w_i = \frac{1}{s_i^2} \left[\sum_{i=1}^M s_i^2 / M \right], \quad (8)$$

Таблица 1. Параметры модели, описывающей двухстадийный процесс окисления протокатеховой (РСА) и галловой (ГА) кислот в присутствии лакказы *T. versicolor*

C^0 (субстрат), мкмоль/л	k_1' , мин ⁻¹	k_2' , мин ⁻¹	r_1 , мкмоль/л мин	$\epsilon_{\text{reagent}}$	$\epsilon_{\text{intermediate}}$	$\epsilon_{\text{product}}$
РСА						
52.8	0.050 ± 0.003^a	n/d ^d	2.64 ± 0.14	$\epsilon_{250} = 8762 \pm 126^b$; $\epsilon_{288} = 3942 \pm$ $\pm 105^b$; $\epsilon_{398} = 0^b$	$\epsilon_{250} = 3143 \pm 50^c$; $\epsilon_{288} = 1852 \pm 16^c$; $\epsilon_{398} = 2129 \pm 57^c$	$\epsilon_{250} = 6387 \pm 84^c$; $\epsilon_{288} = 4406 \pm 27^c$; $\epsilon_{398} = 1375 \pm 95^c$
105.6	0.046 ± 0.002^a	n/d ^d	4.86 ± 0.22			
158.4	0.040 ± 0.002^a	n/d ^d	6.34 ± 0.30			
261.7	0.034 ± 0.002^a	n/d ^d	8.90 ± 0.60			
392.6	0.024 ± 0.001^a	n/d ^d	9.42 ± 0.39			
523.4	0.0185 ± 0.0009^a	n/d ^d	9.68 ± 0.47			
785.2	0.0135 ± 0.0009^a	0.060 ± 0.003^a	10.60 ± 0.71			
1046.9	0.0105 ± 0.0005^a	0.082 ± 0.005^a	10.99 ± 0.70			
ГА						
27.2	0.070 ± 0.005^a	n/d ^d	1.91 ± 0.13	$\epsilon_{250} = 8831 \pm 45^b$; $\epsilon_{455} = 0^b$	$\epsilon_{250} = 6926$ $\pm 181^c$; $\epsilon_{455} =$ $= 3660 \pm 117^c$	$\epsilon_{250} = 6483 \pm 106^c$; $\epsilon_{455} = 3220 \pm 101^c$
67.1	0.047 ± 0.004^a	n/d ^d	3.15 ± 0.27			
134.1	0.030 ± 0.002^a	n/d ^d	4.02 ± 0.28			
201.2	0.0235 ± 0.0025^a	n/d ^d	4.73 ± 0.50			
335.3	0.0145 ± 0.0005^a	n/d ^d	4.86 ± 0.14			
503.0	0.0095 ± 0.0005^a	0.008 ± 0.004^a	4.78 ± 0.24			
670.7	0.0071 ± 0.0005^a	0.009 ± 0.005^a	4.76 ± 0.33			
817.2	0.006 ± 0.0005	0.010 ± 0.008^a	4.90 ± 0.41			

^a Стандартные отклонения уточненных величин;

^b Погрешности линейной регрессии (градуировочный график);

^c Погрешности линейной регрессии (МНК);

^d n/d означает, что функция (6) была нечувствительной к изменению k_2' ; таким образом величины k_2' было затруднительно определить.

где s_i – стандартное отклонение r_i , приведенное в таблице 1. Весовой коэффициент w_i позволяет учитывать неравноточность данных.

Варьируя V_{max} и K_M , необходимо минимизировать функцию (7). Экспериментальные значения и расчетные кривые для разных методов приведены на рис. 2 а,б. Величины V_{max} и K_M , определенные по методу максимального правдоподобия, составляют 12.94 ± 0.95 мкмоль/л мин, $161.5 \pm \pm 24.9$ мкмоль с коэффициентом парной корреляции 0.8979 для РСА; 5.28 ± 0.11 мкмоль/л мин, 42.8 ± 4.9 мкмоль с коэффициентом парной корреляции 0.7179 для ГА соответственно.

Галловая кислота окисляется существенно медленнее, чем РСА в тех же условиях (фосфатный буфер, pH 5.9, температура 25.0°C), несмотря на то, что эти соединения различаются одной гидроксогруппой. В настоящий момент затруд-

нительно указать причину различия в скорости окисления. Однако, стоит отметить, что при высоких общих концентрациях ГА в кювете образовывался мелкодисперсный черный осадок. Он мог адсорбировать молекулы лакказы, снижая ее активность.

Анализ масс-спектров продуктов окисления показал, что олигомер РСА состоит преимущественно из тримеров со значением m/z 449 (анионная форма). Менее интенсивные пики с величинами m/z 673 и 898, вероятно, относятся к частично разрушенным частицам (РСА)₅ и (РСА)₆.

Масс-спектр полимеризованной галловой кислоты содержит пики, относящиеся к тримеризованной форме (ГА)₃ со значением $m/z = 495$, а также продуктам ее деструкции. Вероятно, при-

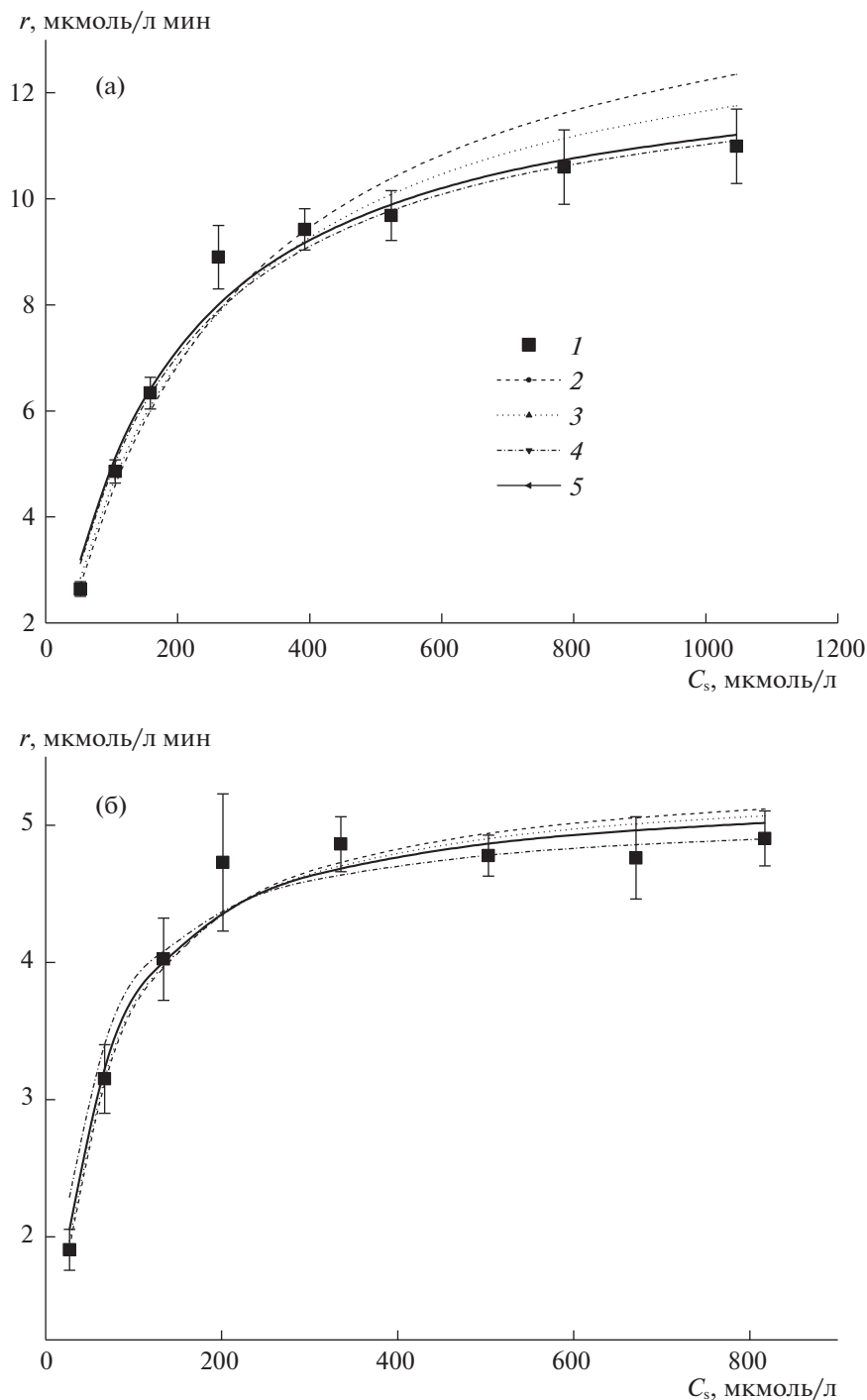


Рис. 2. Графики уравнения Михаэлиса–Ментен для реакции окисления в присутствии лакказы *T. versicolor* а) протокатеховой; б) галловой кислот; методы: 1 – эксперимент, 2 – Лайнуивера–Берка, 3 – Иди–Хофсти, 4 – Хейнса–Вульфа), 5 – метод максимального правдоподобия.

сутствуют также следовые количества $(GA)_4$ с величиной $m/z = 673$.

Спектр ^{13}C ЯМР мономера РСА обладает сходством со спектром полимеризованной формы. Резонансы олигомера, практически совпадающие с пиками РСА могут относиться к внешним

ароматическим циклам, в то время как внутренние обладают несколькими новыми сигналами при 172.5, 155.3, 106.2, 98.7 м.д.

Нам не удалось обнаружить сигналы, относящиеся к карбонильной группе хиноидной структуры (~180–190 м.д.) РСА. Однако, в слу-

чае полимеризованной ГА, был обнаружен сигнал $\delta = 180.6$ м.д. Его можно отнести к фрагменту $>C=O$ хинона.

Таким образом, в настоящей работе было исследовано окисление 3,4-дигидроксibenзойной и 3,4,5-тригидроксibenзойной кислот в водном растворе при pH 5.9 (фосфатный буфер) в присутствии лакказы *T. versicolor*. Оба соединения окисляются в две стадии. На первой, вероятно, образуются хиноидные структуры, которые в дальнейшем полимеризуются. При помощи метода максимального правдоподобия определены молярные коэффициенты светопоглощения интермедиатов и продуктов, а также константы скорости первой стадии. Рассчитаны параметры уравнения Михаэлиса–Ментен для ферментативного окисления гидроксibenзойных кислот по зависимости начальной скорости реакции от концентрации субстрата. Значения V_{max} и K_m существенно больше в случае PCA, окисление протокатеховой кислоты протекает быстрее, чем галловой. Полимеризованный продукт окисления PCA состоит преимущественно из тримеров с примесями $(PCA)_5$ и $(PCA)_6$, в то время как полимеризованная галловая кислота содержит $(GA)_3$ со следовыми количествами $(GA)_4$. Спектры ^{13}C ЯМР полимеризованных частиц подтверждают образование C-C-сшитых продуктов.

Работа выполнена в НИИ термодинамики и кинетики химических процессов Ивановского государственного химико-технологического университета в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования (проект 4.7305.2017/8.9) при поддержке Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (проект 14.Z56.18.877-МК). Масс-спектры и спектры ^{13}C ЯМР были зарегистрированы на установках, относящихся к центрам коллективного пользования ИГХТУ и ИХР РАН соответственно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Abdel-Hamid A.M., Solbiati J.O., Cann I.K.O.* / Insights into Lignin Degradation and its Potential Industrial Applications (в книге: *Advances in Applied Microbiology* / под ред. *Sariastani S., Gadd G.M.*), 2013. V. 82. P. 1–28.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-407679-2.00001-6>
2. *Chandra R.P., Ragauskas A.J.* // *Progr. Biotechn.* 2002. V. 21. P. 165.
[https://doi.org/10.1016/S0921-0423\(02\)80018-1](https://doi.org/10.1016/S0921-0423(02)80018-1)
3. *Youn H.-D., Hah Y.C., Kang S.-O.* // *FEMS Microbiol. Let.* 1995. V. 132 (3). P. 183.
[https://doi.org/10.1016/0378-1097\(95\)00315-V](https://doi.org/10.1016/0378-1097(95)00315-V)
4. *Tobimatsu Y., Schuetz M.* // *Curr. Opin. Biotechn.* 2019. V. 56. P. 75.
<https://doi.org/10.1016/j.copbio.2018.10.001>
5. *Arca-Ramos A., Ammann E.M., Gasser C.A. et al.* // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2016. V. 23 (4). P. 3217.
<https://doi.org/10.1007/s11356-015-5564-6>
6. *Durán N., Esposito E.* // *Appl. Cat. B: Environ.* 2000. V. 28 (2). P. 83.
[https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(00\)00168-5](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(00)00168-5)
7. *Das R., Hamid S.B.A., Anuar M.S.M.* // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. article ID 33572.
<https://doi.org/10.1038/srep33572>
8. *Guo D., Zhang Z., Liu D. et al.* // *Water Sci. Techn.* 2014. V. 70 (1). P. 175.
<https://doi.org/10.2166/wst.2014.213>
9. *Benitez F.J., Real F.J., Acero J.L. et al.* // *J. Hazard. Mater.* 2005. V. 126 (1–3). P. 31.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.04.040>
10. *Martinez-Haya R., Barecka M.H., Miro P. et al.* // *Appl. Cat. B: Environ.* 2015. V. 179. P. 433.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.05.039>
11. *Haddou M., Benoit-Marquie F., Maurette M.-T., Oliveros E.* // *Helv. Chim. Acta* 2010. V. 93 (6). P. 1067.
<https://doi.org/10.1002/hlca.200900380>
12. *Ncanana S., Burton S.* // *J. Mol. Cat. B.: Enz.* 2007. V. 44. P. 66.
<https://doi.org/10.1016/j.molcatb.2006.09.005>
13. *Lopez J., Hernandez-Alcantara J.M., Roquero P. et al.* // *J. Mol. Cat. B.: Enz.* 2013. V. 97. P. 100.
<https://doi.org/10.1016/j.molcatb.2013.07.020>
14. *Juarez-Gomez J., Rosas-Tate E.-S., Roa-Morales G. et al.* // *Hindawi J. Chem.* 2018. article ID 7462697.
<https://doi.org/10.1155/2018/7462697>
15. *Kurniawati S., Nicell J.A.* // *Biores. Technol.* 2008. V. 99. P. 7825.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.01.084>
16. *Lorenzo M., Moldes D., Rodriguez Couto S., Sanroman M.A.* // *Chemosph.* 2005. V. 60. P. 1124.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.12.051>
17. *Borah J.M., Sarma J., Mahiuddin S.* // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2011. V. 387. P. 50.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.07.024>
18. *Martínez-Alonso A., Losada-Barreiro S., Bravo-Díaz C.* // *J. Mol. Liq.* 2015. V. 210. P. 143.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2014.12.016>
19. *Goncalves I., Silva C., Cavaco-Paulo A.* // *Green Chem.* 2015. V. 17. P. 1362.
<https://doi.org/10.1039/c4gc02221a>
20. *Sun X., Bai R., Zhang Y. et al.* // *Appl. Biochem. Biotechnol.* 2013. V. 171. P. 1673.
<https://doi.org/10.1007/s12010-013-0463-0>
21. *Cannatelli M.D., Ragauskas A.J.* // *J. Mol. Cat. B.: Enz.* 2015. V. 119. P. 85.
<https://doi.org/10.1016/j.molcatb.2015.05.016>
22. *Ciecholewski S., Hammer E., Manda K. et al.* // *Tetrahedron* 2005. V. 61. P. 4615.
<https://doi.org/10.1016/j.tet.2005.03.007>