

# НАУЧНЫЕ СООБЩЕНИЯ

Лука: проблемы региональной и глобальной экологии.  
2020. – Т. 29. – № 1. – С. 88-96.

УДК 579.695+546.85+502.55+661.63

DOI 10.24411/2073-1035-2020-10304

## ИССЛЕДОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКОЙ ДЕГРАДАЦИИ ЭЛЕМЕНТНОГО ФОСФОРА

© 2020 А.З. Миндубаев<sup>1</sup>, Э.В. Бабынин<sup>2</sup>, А.Д. Волошина<sup>1</sup>,  
К.А. Сапармырадов<sup>2</sup>, Е.К. Бадеева<sup>1</sup>, С.Т. Минзанова<sup>1</sup>,  
Л.Г. Миронова<sup>1</sup>, Х.Р. Хаяров<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова  
Казанского научного центра РАН, г. Казань (Россия)

<sup>2</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань (Россия)

Поступила 12.12.2019

Впервые наблюдался рост микроорганизмов различных таксономических групп (грибов, стрептомицетов и бактерий) в культуральных средах, содержащих в качестве источника фосфора элементный (белый и красный) фосфор. Это первый известный пример включения элементного фосфора в биосферный круговорот фосфора. Самая высокая концентрация, применённая в данном исследовании, соответствует превышению ПДК белого фосфора в сточных водах в 5000 раз, а в питьевой воде – в 100000000 раз! Впервые проведена селекция на рост устойчивости культур. Мы идентифицировали микроорганизмы, растущие на белом фосфоре, как новые штаммы *Aspergillus niger* и *Streptomyces sampsonii*, которым были присвоены номера *A. niger* AM1 и *S. sampsonii* A8. Показано, что штаммы грибов *Aspergillus niger* адаптируются к токсиканту лучше, чем бактерии.

**Ключевые слова:** биodeградация, белый фосфор, красный фосфор, защита окружающей среды, химическое загрязнение, *Aspergillus niger*, *Streptomyces sampsonii*.

**Mindubaev A.Z., Babynin E.V., Voloshina A.D., Saparmyradov K.A., Badeeva E.K., Minzanova S.T., Mironova L.G., Khayarov Kh.R. Investigating the biological degradation of elemental phosphorus.** – The growth of microorganisms of various taxonomic groups (fungi, streptomyces and bacteria) was observed for the first time in culture media containing elemental (white and red) phosphorus as the source of phosphorus. This is the first known example of the incorporation of elemental phosphorus into the biospheric circulation of the phosphorus. The highest concentration applied in this study exceeds the Threshold Limit Value (TLV) of white phosphorus in wastewater by 5000 times, and in drinking water by up to 100000000 times! The growth selection of cultures resistant was carried out for the first time. We identified the microorganisms, growing on white phosphorus, as new strains of *Aspergillus niger* and *Streptomyces sampsonii*. The number *A. niger* AM1 and *S. sampsonii* A8 were assigned to them, respectively. Strains of the *A. niger* isolates were shown to better adapt to toxicant than the bacteria.

**Keywords:** biodegradation, white phosphorus, red phosphorus, environmental protection, chemical pollution, *Aspergillus niger*, *Streptomyces sampsonii*.

### ВВЕДЕНИЕ

Белый фосфор Р<sub>4</sub> широко применяется в промышленности и является ключевым соединением при производстве лекарств, фосфорных удобрений, полимеров, красного фосфора и ряда других важнейших веществ и материалов. По материалам обзорной статьи (Gleason, 2007), доля России в мировом потреблении бе-

лого фосфора в 2004 году составляла 5,7%, а Казахстана 8,1% (Китая 71,1%, США 8,6%, Западной Европы 5,8%, Индии 0,7%). Поэтому существует возможность проникновения белого фосфора в окружающую среду. Белый фосфор – это один из самых опасных загрязнителей окружающей среды [10]. Смертельная доза для взрослого человека составляет всего 0,05–0,1 г: в позапрошлом столетии белый фосфор

применялся в качестве пестицида, а также использовался самоубийцами.

Горючесть и высочайшая токсичность белого фосфора опосредовали его применение в военных целях, в качестве зажигательного оружия (рис. 1, вверху слева). Еще в XIX веке ирландские сепаратисты готовили на основе белого фосфора зажигательные смеси («огонь фениев»). В Первую мировую войну фосфором начинялись пули, которыми расстреливали вражеские дирижабли. А в 1916 году на вооружение британских войск были приняты фосфорные гранаты. Во Вторую мировую войну широко применялись фосфорные авиабомбы. Позже фосфорные боеприпасы применялись израильской армией в Ливанских войнах; Вьетнамской Народной армией против Красных кхмеров; боснийскими сербами в Сараево; Соединенными Штатами в Никарагуа, Басре, Фаллудже, Секторе Газа; армией Украины в ДНР и ЛНР [9].

К сожалению, варварское применение белого фосфора в военных целях продолжается. Так, осенью 2016 года боевики ИГИЛ применили в г. Алеппо (Сирия) боеприпасы, содержащие белый фосфор, хлор и иприт – отравляющие вещества, запрещенные в качестве боевых. В настоящее время в арсеналах Российской Федерации хранится более миллиона устаревших боеприпасов, снаряженных белым фосфором, включающих ручные гранаты и снаряды калибра 82-240 мм. Большинство из них представляет угрозу для окружающей среды и населения. Это продемонстрировал, например, пожар на складе боеприпасов вблизи удмуртского поселка Пугачево (35 км от Ижевска, 10 км от татарстанского Агрыза) в июне 2011 г. Из-за наличия на нем белого фосфора, пожар неожиданно возобновлялся после полно-

го тушения. В силу ряда сложностей обращения с белым фосфором, вопрос об утилизации таких боеприпасов до пожара в Удмуртии даже не рассматривался [4].

Протокол III к «Конвенции о конкретных видах обычного оружия» 1980 г. официально запрещает использование P<sub>4</sub> в военных целях. Однако запрет постоянно нарушается, что влечёт за собой человеческие жертвы и сильное загрязнение окружающей среды. Эффективные методы очистки природных сред от этого загрязнителя до сих пор не созданы [10, 11]. В течение одного 2012 года на территории обанкротившегося ОАО «Фосфор» (Тольятти, Самарская область) зафиксировано 36 случаев возгорания содержащего белый фосфор шлама! Проблема не решена до сих пор. Вообще, следует особо обратить внимание на тот факт, что на территории Российской Федерации все загрязнения белым фосфором находятся в бассейне Волги (Дзержинск, Новочеркасск, Тольятти, Волгоград) и представляют угрозу для великой русской реки и проживающего по ее берегам населения.

Красный фосфор значительно менее опасен для окружающей среды, по сравнению с белым, но для этой аллотропной модификации элемента также не известны примеры утилизации живыми организмами.

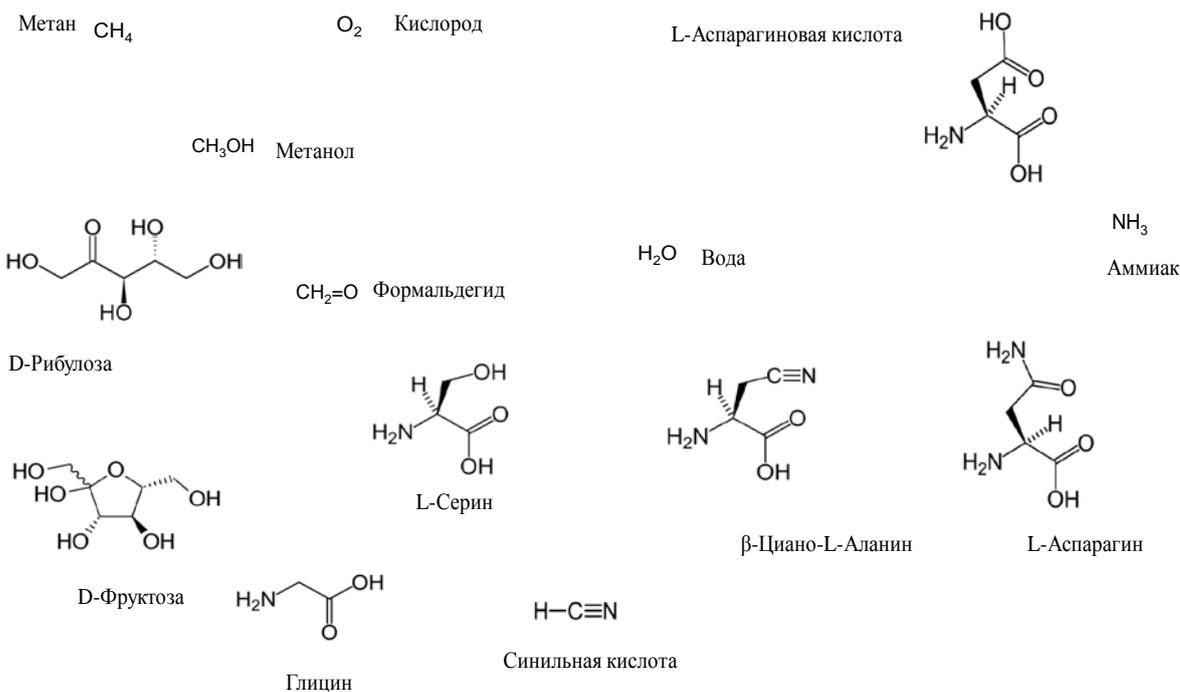
Во то же время, фосфор обладает уникальным качеством – будучи в виде простого вещества сильнейшим ядом, в окисленном состоянии это биогенный элемент, абсолютно необходимый всем живым организмам (рис. 1, вверху справа). Задача состоит в том, чтобы найти эффективный и экологически безвредный способ окисления элементного (в первую очередь, белого) фосфора до фосфата. Мы предлагаем использовать для этой цели микроорганизмы.

Биодеградация является одним из наиболее значимых и часто применяемых на практике методов обезвреживания промышленных стоков [19].

На рис. 1, внизу, продемонстрирована показательная схема усвоения сразу нескольких токсичных веществ в едином метаболическом пути, демонстрирующая совершенство биохимии микроорганизмов, изображенная на основе литературных источников [12, 14, 17, 18, 20]. Включение сразу двух токсичных ксенобиотиков (формальдегид и синильная кислота) в состав сахаров и аминокислот, является, пожалуй, наиболее показательным примером биодеградации.

---

*Миндубаев Антон Зуфарович*, старший научный сотрудник, кандидат химических наук, доцент, mindubaev@iorg.ru; mindubaev-az@yandex.ru; *Бабынин Эдуард Викторович*, кандидат биологических наук, доцент, edward.b67@mail.ru; *Волошина Александра Дмитриевна*, кандидат биологических наук, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией микробиологии, microbi@iorg.ru; *Сапармырадов Керемли Ашырмухаммедович*, аспирант кафедры биохимии, xkasha93x@mail.ru; *Бадеева Елена Казимировна*, научный сотрудник, кандидат химических наук; ybadeev.61@mail.ru; *Минзанова Салима Тахиятулловна*, старший научный сотрудник, кандидат технических наук, доцент, minzanova@iorg.ru; *Миронова Любовь Геннадьевна*, инженер-исследователь, mironoval1963@gmail.com; *Хаяров Хасан Рафаэлевич*, инженер khayarov.kh@gmail.com



**Рис. 1. Многоликость фосфора**

Слева сверху: взрывы фосфорных боеприпасов (изображение с сайта <http://hasshe.com>). Справа сверху: предельно окисленная форма фосфора – фосфат – является подкормкой для растений и играет важнейшую роль в существовании абсолютно всех форм жизни. Изображение с сайта <https://tass.ru/moskva> Внизу: включение формальдегида и цианида в состав сахаров и аминокислот – убедительный пример биодegradации. Синтез метанола из метана, который сам является продуктом микробного метаболизма [11] осуществляется метанотрофными бактериями, серина и фруктозы из формальдегида – некоторыми метилотрофными бактериями и дрожжами,  $\beta$ -циано-L-аланина из синильной кислоты и серина – некоторыми бактериями, аспарагина из цианоаланина – рядом растений. Рисунок А.З. Миндубаева.

Это является весомым фундаментальным аргументом в пользу возможности биодegradации даже такого опасного ксенобиотика, как белый фосфор.

Данная публикация является продолжением цикла работ нашего коллектива [5-8], которые показали, что микроорганизмы выживают при контакте с таким губительным для всех форм жизни веществом, как белый фосфор, адаптируются к его присутствию в окружающей среде и перерабатывают его в менее опасные соединения.

Цель настоящей работы – сравнить устойчивость и способность к биодegradации белого фосфора у микроорганизмов различных штаммов и таксономических групп. А также найти для них минимальные ингибирующие концентрации (МИК) этого вещества. Кроме того, в рамках исследования впервые наблюдался рост микроорганизма в среде, содержащей красный фосфор в качестве единственного источника фосфора.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Нами впервые произведён посев устойчивой микробиоты в искусственную питательную среду, содержащую в качестве единственного источника фосфора белый фосфор в концентрациях от 0,01 до 1%, где и наблюдался рост. Посев производился в модифицированную среду Придхем-Готтлиба. Классическая среда Придхем-Готтлиба не содержит моносахариды в качестве источников углерода, а в качестве таковых выступают нефтепродукты. Наша модификация включает глюкозу в качестве источника углерода. Состав модифицированной среды (в перерасчете на 1 л): глюкоза – 5 г,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  – 2,64 г,  $\text{MgSO}_4$  – 0,49 г,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – 0,1 г,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – 0,02 г,  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  – 0,15 г,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – 0,27 г, и белый фосфор в различных концентрациях, либо красный фосфор. В контрольную среду в качестве источника фосфора вносили  $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  – 7,4 г,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  – 2,38 г. Полуужидкая модификация среды достигалась после внесения агара – 4-8 г. Белый фосфор эмульгировали в стерилизованной автоклавированием дистиллированной воде. Концентрация белого фосфора до культивирования рассчитывалась следующим образом. Готовилась эмульсия из 1 г белого фосфора в 50 мл воды, её расчётная концентрация составляла 2%. После культивирования концентрация не замерялась, однако рост микроорганизма сам указывает на её снижение: для роста нужен фосфат, а он мог образоваться только из белого фосфора. Красный фосфор вносился в среды в виде порошка.

Посев *Aspergillus niger* AM1, споры которого были внесены вместе с белым фосфором,

производили в данную среду, с содержанием белого фосфора в концентрации 0,01 и 0,05% по массе. В положительный контроль вносился фосфат. В отрицательный контроль источники фосфора не вносились. Через 60 дней биомассу грибов пересевали в концентрации белого фосфора 0,05; 0,1 и 0,2%. После следующих 60 дней штаммы пересевали в более высокие концентрации  $\text{P}_4$  0,5; и 1%. Аналогично был произведен посев *Streptomyces* sp. A8, выделенный из осадка сточных вод после добавления в него белого фосфора. Концентрации белого фосфора 0,05; 0,1 и 0,2% по массе использовали для культуры грибов и стрептомицетов, но не бактерий, поскольку последние не переносят высокие концентрации данного вещества.

Посев *A. niger* AM1 и *S. sp.* A8 осуществляли в виде спор, бактерии в виде вегетативных клеток. Взвесь спор содержала  $10^8$  грибковых тел в мл, вносилась по 0,2 мл на 20 мл среды. Культуры выращивали в колбах в 20 мл питательной среды без перемешивания и чашках Петри. Культивирование производилось в термостате, при 25°C.

Для генетического анализа образцы ДНК из культуры гриба *A. niger* AM1 и стрептомицета *S. sp.* A8 выделялись по методике, описанной в [15]. Далее проводилась полимеразная цепная реакция (ПЦР) полученных фрагментов ДНК.

Для сравнения устойчивости к белому фосфору штаммов чёрного аспергилла, применялся наш штамм *Aspergillus niger* AM1, а также три штамма из Всероссийской коллекции микроорганизмов при ИБФМ им. Г.К. Скрыбина (табл. 1).

Таблица 1

Штаммы *Aspergillus niger* из Всероссийской коллекции микроорганизмов, с которыми велась работа

Вид	Штамм	Субстрат выделения	Место выделения
<i>Aspergillus niger</i>	ВКМ FW-650	Многолетнемерзлые отложения, возраст - 170 лет, глубина 20.50-20.55 м	Таглу, Канада
<i>Aspergillus niger</i>	ВКМ FW-2664	Пепел вулканический мерзлый, глубина 1.8-1.85 м	Полуостров Камчатка, Россия
<i>Aspergillus niger</i>	ВКМ FW-2731	Мерзлота, пепел вулканический, глубина 14.5 м	Полуостров Камчатка, Россия

Культуры высевались в планшеты Corning, скорость роста оценивалась микропланшетным ридером Infinite F200 Pro, Tecan (Австрия) по интенсивности поглощения света  $\lambda$  550 нм.

Максимальная концентрация белого фосфора достигала 1%. Использование планшетов и планшетного ридера позволило нам производить параллельные посева разных штаммов и

сравнивать скорость их роста в средах с различными концентрациями белого фосфора.

Для сравнения высевались культуры бактерий *Achromobacter xylosoxidans*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Bacillus firmus* и *Salmonella typhimurium*. Целью данных исследований являлось обнаружение минимальной ингибирующей концентрации (МИК) белого фосфора для перечисленных микроорганизмов.

Для установления природы устойчивости аспергилла к Р<sub>4</sub> произведен пересев в среду с фосфатом в качестве источника фосфора, без Р<sub>4</sub>. Подросшую в этой среде культуру снова пересеяли в среду с 0,2% белого фосфора. В качестве контроля посеяли также *A. niger* AM1, до этого росший в среде с белым фосфором.

С целью наблюдения за переработкой Р<sub>4</sub> был использован ЯМР спектрометр высокого разрешения *Avance 400 (Bruker)*. Для съёмки спектра среды отбирались при помощи инсулиновых шприцев. Опытную среду очищали от гифов гриба при помощи фильтра *Millex®-HV (Syringe-driven Filter Unit)*, надеваемого на шприц. Диаметр фильтра 33 мм, диаметр пор 0,45 мкм. Параметры съёмки спектров: *Bruker Avance III 400* МГц <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} – (161,9 МГц, 25 °С).

Поскольку белый фосфор при комнатной температуре активно реагирует с ионами двухвалентной меди, до последнего времени не был подтвержден факт его биодegradации: превра-

щения можно было объяснить химической реакцией. Мы впервые провели дальнейшую модификацию среды Придхем-Готлиба, исключив из ее состава не только источник фосфора фосфат, но и сульфат меди. Только исключив из состава CuSO<sub>4</sub>, и наблюдая, тем не менее, рост микроорганизмов, мы можем получить более обоснованные доводы в пользу биодegradации белого фосфора.

Посев производился в модифицированную среду Придхем-Готлиба (ПГ). В модификацию среды без двухвалентной меди не вносили компонент CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O.

Статистическую обработку данных проводили в программе Excel.

## ХОД ИССЛЕДОВАНИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ

В отрицательном контроле без источников фосфора выросли немногочисленные колонии *Aspergillus niger* AM1. Они занимают сравнительно большую площадь, очень медленно растут (с неразвитым мицелием и слабым спороношением). По всей видимости, сказалась нехватка фосфора. Любопытно, что в опыте - среде с 0,05% белого фосфора - колоний выросло меньше (33 колонии), чем в положительном контроле (49 колоний), однако они нормально растут и спороносят, не испытывают дефицит фосфора (табл. 2).

Таблица 2

Рост грибов *A. niger* в средах с различными источниками фосфора через шесть суток после посева.

Источник фосфора	Количество колоний <i>A. niger</i>	Внешний вид колоний
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O – 7.4 г, KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> – 2.38 г	49	Мелкие спорообразующие
Р <sub>4</sub> 0.05% масс	11	Крупные спорообразующие
Нет	33	Крупные, спорообразование снижено

Отсюда следует вывод, что в среде с белым фосфором выживают не все споры гриба, но выжившие обладают способностью использовать в качестве источника фосфора либо сам Р<sub>4</sub>, либо продукты его химических превращений. Следующие пересевы были произведены в среды с более высокими концентрациями белого фосфора, 0,05; 0,1; 0,2; 0,5 и 1% Р<sub>4</sub>, с целью адаптации гриба к ним. Результаты позволяют заключить, что чёрный аспергилл переносит присутствие белого фосфора в среде даже в концентрации 1%. Самая высокая исследованная нами концентрация белого фосфора 1% соответствует превышению ПДК белого фосфора в сточных водах в 5000 раз! А ПДК элементного

фосфора в водных объектах хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования составляет всего 0,0001 мг/л, т.е. концентрация 1% превышает её уже в сто миллионов (1·10<sup>8</sup>) раз [1]. В средах с более низким содержанием Р<sub>4</sub> рост грибов более интенсивный – это определялось визуально. Стрептомицет после четвертого посева тоже стал расти при концентрации Р<sub>4</sub> 1%, т.е. выработал устойчивость даже быстрее и эффективнее, чем грибок.

Для генетической идентификации гриба, по морфологическим признакам отнесённого к виду *A. niger*, была определена нуклеотидная последовательность его регионов ITS1 и ITS2. Сравнение полученной последовательности с

последовательностями базы данных GenBank с помощью системы BLAST позволило идентифицировать данный микроорганизм, как новый штамм *Aspergillus niger*. Ему мы присвоили номер *A. niger* AM1 [7].

Для штамма А8 сходство по нуклеотидным последовательностям 16S рДНК (амплификация праймерами fD1 и rP2) сравниваемых фрагментов стрептомицетов, выбранных из базы данных NCBI, тестируемых изолятов, составляло 94,0–99,7% [13]. В частности, наибольшее сходство (99,74%) было установлено между изолятом А8 и *Streptomyces sampsonii*. К данному виду и предложено относить наш штамм.

Очень интересно спонтанное появление в среде с белым фосфором культуры *Aspergillus niger* AM1 с изменённой морфологией и окраской, быстрее растущей в среде с исследуемым ксенобиотиком. В одном повторе посева колония стала развиваться быстрее, чем в других, хотя условия были совершенно идентичны. Через 55 суток после посева лидирующая культура стала вырабатывать пигмент и приобретать более насыщенную жёлтую окраску. Окрасилась не только колония, но и культуральная среда, т.е. пигмент хорошо растворим в воде. А судя по тому, что этот гриб эффективнее набирал биомассу в среде с белым фосфором, его

приспособленность к существованию в данной среде выше, чем у предковой культуры. Мы дали этому штамму название *A. niger* AM2.

Метод ЯМР показал устойчивость культуры AM1 к продуктам неполного окисления P<sub>4</sub>. Сам факт возникновения устойчивости к этой группе веществ очень интересен (фосфиты и гипофосфиты являются антимикробными агентами [16]), однако ожидаемый результат – полное метаболическое превращение белого фосфора в фосфат – еще предстоит подтвердить.

Оказалось, что все четыре штамма *A. niger* FW-650, FW-2664 и FW-2731 и AM1 выдерживают концентрацию белого фосфора 1%. МИК для них так и не была найдена. Поскольку все исследованные штаммы представляют собой случайную выборку из общего разнообразия *A. niger*, можно предполагать, что высокая устойчивость к белому фосфору – признак, характеризующий все чёрные аспергиллы, или большинство из них. Тем не менее, при концентрациях 0,5 и 0,25% штамм AM1 рос быстрее, т.е. оказался более устойчивым (рис. 2). Для бактерий МИК была найдена и составила для *A. xylosoxidans* 0,125%, *B. firmus* 0,25%, *P. aeruginosa* и *S. typhimurium* 0,5%. Из этого следует вывод, что чёрные аспергиллы более устойчивы к белому фосфору по сравнению с бактериями.

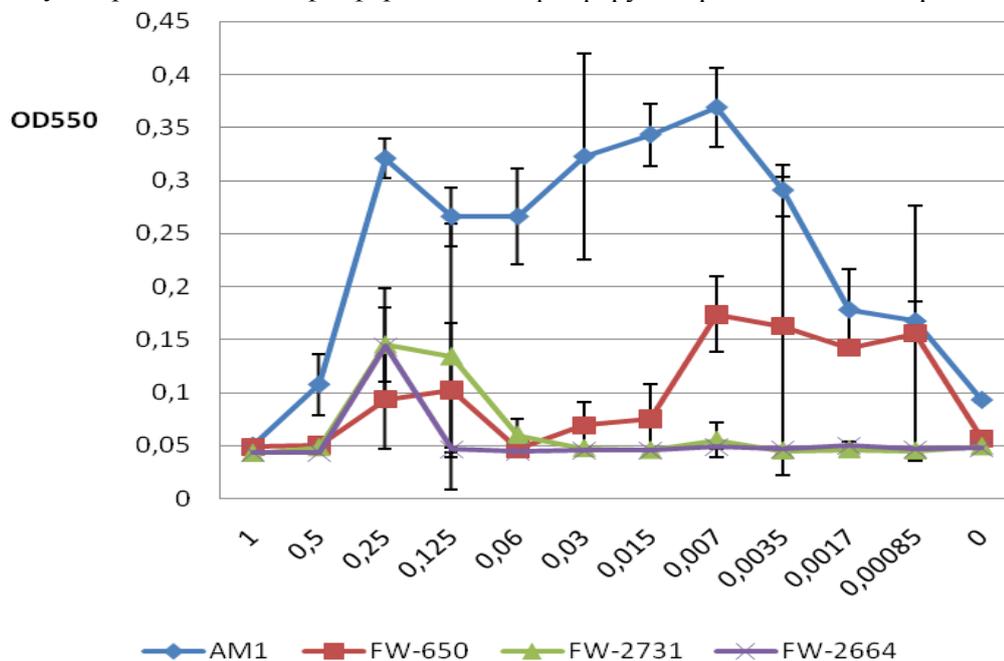


Рис. 2. Рост штаммов *A. niger* в среде с белым фосфором без фосфата, на третьи сутки после посева. Ось абсцисс – концентрация белого фосфора, %. Ось ординат – оптическое поглощение при  $\lambda$  550 нм. Обращает внимание скорость роста штамма AM1

Ожидалось, что после роста в благоприятных условиях – в среде с фосфатом – *A. niger* AM1 мог утратить устойчивость к белому фосфору. В действительности, гриб, росший до пе-

ресева на фосфате, продолжал расти в среде с P<sub>4</sub> [8]. Из этой картины можно сделать вывод, что резистентность к белому фосфору у исследуемого нами штамма чёрного аспергилла за-

креплена в геноме, и является наследуемым признаком, передающимся в ряду поколений даже в отсутствие Р<sub>4</sub>.

Исключая из состава питательной среды сульфат меди, мы опасались, что это сделает ее непригодной для роста микроорганизмов. Из-

вестно, какую колоссальную роль играют соли переходных металлов в жизнедеятельности [2, 3]. Но на практике выяснилось, что в культуральной среде, не содержащей сульфат меди, рост грибов не отличается от роста в контроле с медью (рис. 3).

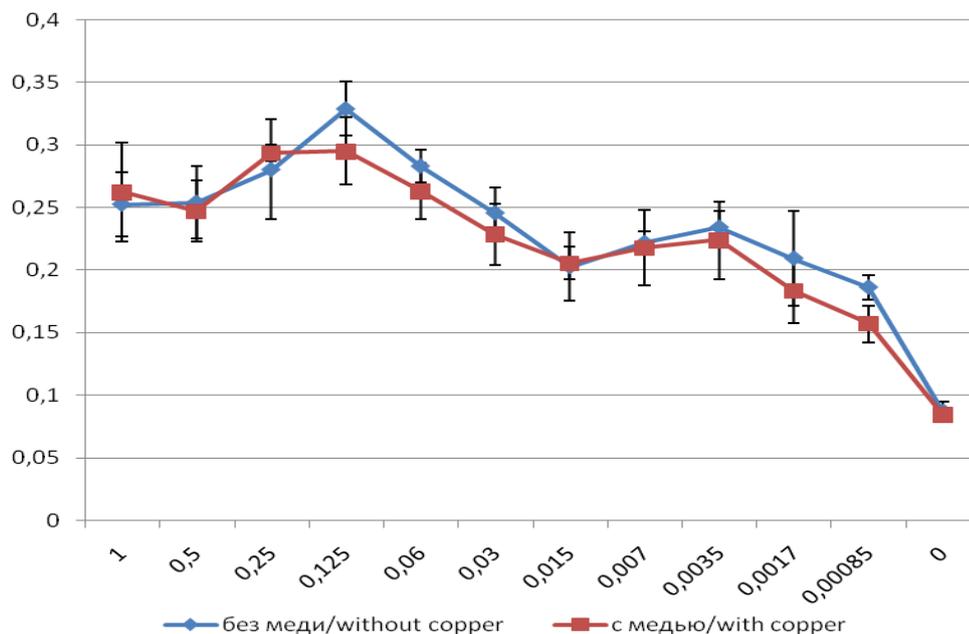


Рис. 3. Рост *A. niger* AM1 на пятые сутки после посева. Видно, что рост в варианте среды с медью и без меди практически одинаковый. Ось абсцисс – концентрация белого фосфора, %. Ось ординат – оптическое поглощение при λ 550 нм



Рис. 4. Рост *A. niger* AM1 в присутствии красного фосфора (на фотографии выглядит как пятна пурпурного цвета). Зона подавления роста отсутствует, и в местах соприкосновения мицелия с красным фосфором образование спор началось раньше. Снимок сделан через 4 суток после посева

Следует отметить, что при внесении эмульсии белого фосфора в среду, не содержащую медь, не наблюдалось выпадение черного осадка, отмеченное нами в более ранних работах. Значит, Р<sub>4</sub> не вступает в химическую реакцию и сохраняется в среде более длительное время. Этот факт является дополнительным аргумен-

том в пользу того, что имеет место биodeградация белого фосфора, а не химическая нейтрализация ионами меди.

Интересно, что красный фосфор оказался практически лишенным токсичности для аспергилла. При выращивании в полноценной (с фосфатом) среде на чашке Петри, с нанесением красного фосфора в физиологическом растворе, мицелий гриба растет буквально на красном фосфоре. Зоны подавления роста вокруг нанесенного вещества не образуются!

Отмечена стимуляция спорообразования красным фосфором: конидиеносцы со спорами появляются в первую очередь в местах соприкосновения мицелия с исследуемым веществом (рис. 4). Мы предполагаем, что красный фосфор оказывает на культуру гриба легкое стрессующее действие, ускоряющее переход к размножению.

В среде без фосфата, с красным фосфором в качестве единственного источника фосфора, также наблюдается рост аспергилла. Красный фосфор практически нерастворим в водных средах и в пробирках с культуральной средой оседает на дно. Но, по-видимому, происходит медленное окисление красного фосфора с обра-

зованием фосфорной кислоты, возможно, ускоримое метаболическими процессами гриба.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленная работа впервые продемонстрировала включение элементарного фосфора в природный круговорот фосфора. Уникальность фосфора состоит в том, что этот элемент абсолютно необходим для жизнедеятельности всех форм жизни. Тем не менее, простое вещество белый фосфор – это яд первого класса опасности, с большим трудом подвергающийся деградации в окружающей среде, и, вопреки официальному запрету, применяющийся в военных целях. До начала наших работ биодegradация белого и красного фосфора (как и других его аллотропных модификаций) не была описана в литературе.

Значение представленной работы как раз и состоит в том, что она впервые показала возможность роста микроорганизмов из различных, далеких друг от друга таксономических групп, в культуральных средах, содержащих элементарный фосфор в качестве единственного источника фосфора. Таким образом, было показано окисление элементарного фосфора до фосфата – безвредного компонента всех живых клеток – и дальнейшее включение в микробную биомассу.

Мы планируем, что полученные результаты станут основой для эффективного метода решения экологической проблемы, устранения загрязнений веществом первого класса опасности, защиты здоровья населения и природных экосистем Волжского бассейна.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Алексеев В.А., Бузмаков С.А., Панин М.С.** Геохимия окружающей среды. Пермь: Издательство Пермского государственного национального исследовательского университета. 2013. 359 с.
2. **Бертини И., Грей Г., Стифель Э., Валентине Дж.** Биологическая неорганическая химия: структура и реакционная способность. Т. 1. Пер. с английского. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. 456 с.
3. **Бертини И., Грей Г., Стифель Э., Валентине Дж.** Биологическая неорганическая химия: структура и реакционная способность. Т. 2. Пер. с английского. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. 623 с.
4. **Касаткин А.В., Ватутин Н.М., Колтунов В.В., Малинин С.Е.** Особенности фосфоросодержащих боеприпасов специального назначения и методы их утилизации // Вестник технологического университета. 2017. Т. 20, № 5. С. 39-43.
5. **Миндубаев А.З., Бабынин Э.В., Бадеева Е.К., Пискунов Д.Б., Махиянов А.Н., Минзанова С.Т., Миронова Л.Г., Волошина А.Д.** Генотоксич-

ность и цитогенетическое действие белого фосфора // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2019. Т. 9, № 1. С. 81-94.

6. **Миндубаев А.З., Белостоцкий Д.Е., Минзанова С.Т., Миронов В.Ф., Алимова Ф.К., Миронова Л.Г., Коновалов А.И.** Метаногенез: Биохимия, Технология, Применение // Ученые записки Казанского ун-та. Сер. Естеств. науки. 2010. Т. 152, кн. 2. С. 178-191.

7. **Миндубаев А.З., Волошина А.Д., Бабынин Э.В., Бадеева Е.К., Хаяров Х.Р., Минзанова С.Т., Яхваров Д.Г.** Микробиологическая деградация белого фосфора // Экология и промышленность России. 2018. Т. 22, № 1. С. 33-37.

8. **Миндубаев А.З., Волошина А.Д., Бабынин Э.В., Валидов Ш.З., Сапармырадов К.А., Хаяров Х.Р., Бадеева Е.К., Барсукова Т.А., Минзанова С.Т., Миронова Л.Г., Акосах Й.А., Яхваров Д.Г.** Обезвреживание белого фосфора посредством микробиологического разложения // Бутлеровские сообщения. 2017. Т. 52, № 12. С. 87-118.

9. **Миндубаев А.З., Яхваров Д.Г.** Фосфор: свойства и применение // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 39, № 7. С. 1-24.

10. **Duerksen-Hughes P., Richter P., Ingerman L., Ruoff W., Thampi S., Donkin S.** Toxicological profile for white phosphorus // U.S. Department of health and human services. USA. 1997. 248 p.

11. **Gleason W.** An Introduction to Phosphorus: History, Production, and Application // JOM. 2007. V. 59, No. 6. P. 17-19. DOI: 10.1007/s11837-007-0071-y

12. **Holloway-Phillips M.** Photosynthetic Oxygen Production: New Method Brings to Light Forgotten Flux // Plant Physiology. 2018. V. 177, No.1. P. 7-9. DOI: <https://doi.org/10.1104/pp.18.00344>

13. **James T.Y., Kauff F., Schoch C.L., Matheny P.B., Hofstetter V., Cox C.J., Celio G., Gueidan C., Fraker E., Miadlikowska J., Lumbsch H.T., Rauhut A., Reeb V., Arnold A.E., Amtoft A., Stajich J.E., Hosaka K., Sung G.-H., Johnson D., O'Rourke B., Crockett M., Binder M., Curtis J.M., Slot J.C., Wang Z., Wilson A.W., Schübler A., Longcore J.E., O'Donnell K., Mozley-Standridge S., Porter D., Letcher P.M., Powell M.J., Taylor J.W., White M.M., Griffith G.W., Davies D.R., Humber R.A., Morton J.B., Sugiyama J., Rossman A.Y., Rogers J.D., Pfister D.H., Hewitt D., Hansen K., Hambleton S., Shoemaker R.A., Kohlmeyer J., Volkman-Kohlmeyer B., Spotts R.A., Serdani M., Crous P.W., Hughes K.W., Matsuura K., Langer E., Langer G., Untereiner W.A., Lücking R., Büdel B., Geiser D.M., Aptroot A., Diederich P., Schmitt I., Schultz M., Yahr R., Hibbett D.S., Lutzoni F., McLaughlin D.J., Spatafora J.W., Vilgalys R.** Reconstructing the early evolution of Fungi using a six-gene phylogeny // Nature. 2006. V. 443. P. 818-822. DOI: 10.1038/nature05110

14. **Maier T.H.P.** Semisynthetic production of unnatural L- $\alpha$ -aminoacids by metabolic engineering of the cysteine biosynthetic pathway // Nature biotechnology. 2003. V. 21, No.4. P. 422-427. DOI:10.1038/nbt807

15. **Sambrook J., Russell D.W.** Molecular Cloning: A Laboratory Manual. V. 1, 2, 3. New York: Cold

Spring Harbour Laboratory Press, 2001.

16. **Smillie R., Grant B.R., Guest D.** The Mode of Action of Phosphite: Evidence for Both Direct and Indirect Modes of Action on Three *Phytophthora* spp. in Plants // *Phytopathology*. 1989. V. 79, No. 9. P. 921-926. DOI: 10.1094/Phyto-79-921

17. **Tinberg C.E., Lippard S.J.** Oxidation reactions performed by soluble methane monooxygenase hydroxylase intermediates H<sub>peroxo</sub> and Q proceed by distinct mechanisms // *Biochemistry*. 2010. V. 49. P. 7902-7912. DOI: 10.1021/bi1009375

18. **Van der Klei I.J., Yurimoto H., Sakai Y.,**

**Veenhuis M.** The significance of peroxisomes in methanol metabolism in methylotrophic yeast // *Biochimica et Biophysica Acta*. 2006. V. 1763, No. 12. P. 1453-1462. DOI: 10.1016/j.bbamcr.2006.07.016

19. **Wackett L.P.** The Metabolic Pathways of Biodegradation // *The Prokaryotes*. 2014. V. 2. P. 383-393. ([https://doi.org/10.1007/978-3-642-31331-8\\_76](https://doi.org/10.1007/978-3-642-31331-8_76))

20. **Zidenga T., Siritunga D., Sayre R.T.** Cyanogen Metabolism in Cassava Roots: Impact on Protein Synthesis and Root Development // *Front Plant Sci*. 2017. V. 8, No. 220. P. 1-12. DOI: 10.3389/fpls.2017.00220