

Тематическое направление: Биodeградация как метод переработки отходов. Часть 1.

Биodeградации ксенобиотиков

© Миндубаев*⁺ Антон Зуфарович и Яхваров Дмитрий Григорьевич

Учреждение РАН Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН.
Ул. Арбузова, 8. г. Казань, 420088. Республика Татарстан. Россия. E-mail: mindubaev@iopc.ru

*Ведущий направление; ⁺Поддерживающий переписку

Ключевые слова: биodeградация, детоксикация, токсичные отходы производств.

Аннотация

Одной из серьезнейших проблем современной цивилизации является переработка отходов. Одним из путей ее решения является метод биodeградации – наиболее естественный и экологически безопасный способ уничтожения отходов городов, промышленности и сельского хозяйства. Представленный обзор ставит задачу осветить возможности биodeградации, затронуть ее сильные и слабые стороны и причины недостаточной реализации в настоящее время. В нем представлено значительное количество конкретных примеров биodeградации разнообразных классов веществ, многие из которых уже вошли в практику.

Введение

Совершённый в двадцатом столетии научно-технический прорыв оставил человечеству в наследство не только блага цивилизации, поднимающие уровень жизни, но и множество проблем, остающихся нерешенными. И сейчас, в первые десятилетия века двадцать первого, разразился кризис. Одна из проблем – пагубное воздействие отходов цивилизации на экологию.

Что делать с отходами? Вопрос, на который нелегко ответить. Речь, в первую очередь, идет об отходах химической промышленности. Поскольку «кровь цивилизации» на сегодняшний день – нефть и природный газ, значит отходы – это, главным образом, продукты их переработки. Зачастую токсичные, с трудом разлагающиеся в природе. Не менее опасны отходы металлургии – тяжелые металлы и их соединения. Значительную угрозу экологическому балансу создают и удобрения – азотные, калийные и фосфорные. Запасы химического оружия – это вообще отдельная тема, их утилизация – проблема чрезвычайной остроты. Достаточно сказать, что для производителей химических арсеналов последние представляют не меньшую угрозу, чем для противника.

И все-таки, вернемся к крови цивилизации – нефти. Будучи продуктом переработки живых организмов, она является органическим веществом и состоит практически целиком из биогенных элементов (углерод, водород, сера, азот и так далее). Значит, теоретически любой нефтепродукт можно вернуть в природный круговорот. На практике это сделать непросто – не любое углеродистое соединение полезно для жизнедеятельности. Необходима трансформация отходов в безвредные вещества.

Она производится различными способами. Органическое вещество можно сжечь, подвергнуть пиролизу (фактически, снова превратить в нефть и уголь), подвергнуть воздействию агрессивных химических реагентов (кислота, щелочь, перекись водорода, гипохлориты), иногда с применением высоких температур и давлений. Все эти способы широко применяются на практике и постоянно совершенствуются [1-9]. Без них существование городов и промышленных предприятий стало бы невозможным.

Тем не менее, в последние десятилетия одним из наиболее популярных и часто применяемых на практике методов обезвреживания промышленных, бытовых и сельскохозяйственных стоков, химического оружия и взрывчатых веществ, становится биodeградация [10-25], в ряде случаев приходящая на смену более ранним методам химической деструкции. Главная причина – сравнительная экологическая безвредность данного метода. Биodeгра-
г. Казань. Республика Татарстан. Россия. _____ © Бутлеровские сообщения. 2013. Т.33. №3. _____ 1

дация, как ясно из названия, это обезвреживание токсичных веществ микроорганизмами – деструкторами. Под воздействием ферментных систем адаптированных микроорганизмов токсичные отходы разлагаются в мягких условиях, без применения жестких химических и физических воздействий.

Сами микроорганизмы – биодеструкторы не выдерживают конкуренции с исконной микрофлорой водоемов и почв, и вытесняются ею после ликвидации загрязнения и восстановления экологического баланса. В некотором смысле, биodeградация – это самый естественный способ разложения отходов. Все миллиарды лет существования биосферы микроорганизмы «съедали» отходы ее жизнедеятельности, осуществляли минерализацию органики. Точно так же они поступают и с отходами производства. Почему же популярность биodeградации стала расти только в последнее время?

В некотором роде, сработало предубеждение. До недавнего времени было принято думать, что большинство продуктов химической промышленности – вещества, «чуждые природе» и в ней не встречающиеся. А раз в природе их нет, значит, природа и не способна самостоятельно их уничтожать.

В популярных памфлетах экологов до сих пор приходится слышать фразы вроде «диоксины губительны для всего живого» или «полиэтилен не разлагается столетиями». Из специальной литературы уже известно, что полибромдиоксины выделяются морскими губками [26], и уже выведены культуры микроорганизмов, разлагающие полиэтилен [27] (наблюдать за которым веками ни у кого возможности не было).

Или другой пример – постулат «зеленой химии» о прекращении использования в промышленности галогенов как «чуждых» окружающей среде элементов, игнорирующий присутствие в природе двух с половиной тысяч (и это порядком устаревшие данные за 1996 год, с тех пор их количество должно было возрасти еще [28]) галогенорганических веществ как биологического, так и абиотического происхождения. Конечно, играет роль и лобби – политические круги, заинтересованные в сокращении промышленных мощностей, склонны преувеличивать экологическую угрозу. А самое главное – совершенствование методов химического анализа позволило существенно расширить спектр известных природных веществ. Оказалось, что большинство химических продуктов, пусть в следовых количествах, постоянно выделяется живыми организмами и циркулирует в биосфере.

Примеры постараемся привести ниже. Соответственно, микроорганизмы – деструкторы с этими веществами постоянно сталкиваются и способны их разлагать.

Конечно, это не единственная причина того, почему биodeградация длительное время не была популярна. Как и любой метод, она имеет ограничения. В природе ни одно токсичное вещество не накапливается в чистом виде. Например, фенол в следовых концентрациях всегда присутствует в биосфере, являясь продуктом распада ароматических аминокислот [29].

Однако только с возникновением химической промышленности появились такие концентрации фенола, что им можно наполнять цистерны. Поэтому для ликвидации цистерны с фенолом биodeградация не подходит. Как известно, даже концентрированный раствор глюкозы может служить консервантом. Зато биodeградация очень эффективна при случайных разливах токсичных веществ в воде или почве. Не случайно в патентной базе ФИПС при наборе ключевого слова «биodeградация» открывается солидное количество патентов по устранению нефтяных пленок – вот только некоторые из них: [30-34].

Другое ограничение биodeградации – недостаточная скорость эволюции. Микроорганизмы «не успевают» за промышленностью. Для ускорения эволюции подходят разнообразные приемы – создание накопительных культур, генная инженерия, направленная селекция и так далее, но они требуют глубоких знаний и высокого технологического уровня, а также значительных вложений. Позволить это могут немногие государства и корпорации.

Сейчас известно, что большинство генов, кодирующих ферменты биodeградации, собраны в мобильные молекулы ДНК – плазмиды. Последние даже получают названия в зависимости от того, разложение какого вещества они кодируют, например, плазида *atz* кодирует деградацию атразина, *Bph* – бифенила и прочее [35-37]. Плазмиды с «экзотическими» генами быстро распространяются в популяции микробов в присутствии токсичного вещества (ксенобиотика, т.е. чуждого жизни), и также быстро элиминируются после его уничтожения – живой

клетке становится невыгодно содержать бесполезные гены. По этой же причине большинство созданных в лабораториях узкоспециализированных микроорганизмов деструкторов не способны жить в нормальных природных условиях – их вытесняют более приспособленные «дикие» штаммы. То есть для них наличие в среде ксенобиотика – необходимое условие существования. Соответственно, они обречены существовать в коллекциях культур или загрязненных почвах вокруг предприятий, риск бесконтрольного распространения таких микроорганизмов минимален.

Еще одна проблема, связанная с биодegradацией – уязвимость деструкторов. Как и любые организмы, они чувствительны к факторам среды. Например, микроорганизм может эффективно разлагать иприт, но при этом быть чувствительным к ионизирующему излучению. А микроорганизмы, устойчивые к радиации, имеют низкий темп размножения и медленный метаболизм, то есть мало подходят на роль деструкторов. Поэтому биодegradация никогда не вытеснит другие методы ликвидации отходов. Но эффективная ликвидация возможна только комплексом методов, обязательно включающим биодegradацию.

Как уже упоминалось чуть выше, организмы-деструкторы существуют в коллекциях. В России крупнейшей такой коллекцией является Всероссийская коллекция промышленных микроорганизмов (ВКПМ), созданная в 1969 году и насчитывающая около двух десятков тысяч культур. ВКПМ не только сохраняет культуры, следит за сохранением их свойств, но и ведет каталог, устанавливает таксономическую принадлежность поступающих микроорганизмов, предоставляет культуры заинтересованным лицам (и принимает свод правил предоставления).



Рис. 1. Отстойники очистных сооружений химических предприятий – естественная среда обитания микроорганизмов – деструкторов (по материалам сайта <http://masteroff.ru>)

Естественная среда обитания деструкторов – активные илы, скапливающиеся в отстойниках очистных сооружений (рис. 1). Здесь они являются неотъемлемой частью процесса водоочистки. Почва вокруг предприятий тоже служит источником ценных культур, поскольку незначительные утечки реагентов происходят, несмотря на все меры предотвращения.

Для устранения случайных разливов токсичных веществ используют микроорганизмы в составе наполняющих материалов – как правило, пористых сорбентов (торф, компост, солома, зола от сгоревшего угля и так далее).

Такой сорбент впитывает ксенобиотик, удаляет его из воды или почвы, а содержащиеся в нем микробы приступают к деструкции. Описания подобных материалов и методов их применения описаны в соответствующих патентах.

Причиной написания этого обзора стало то, что с недавнего времени наш авторский коллектив сам начал заниматься биодegradацией. Причем объект исследования очень необычный – это белый фосфор [38-42]. В литературе, открытой в свободном доступе, не удалось найти сведений о дegradации элементного, в том числе белого, фосфора активным илом без искусственного внесения химических реагентов.

Точно также не найдена информация о путях метаболизма белого фосфора в присутствии микроорганизмов или в тканях высших организмов. В изданной литературе идет речь исключительно об абиогенных путях дegradации и детоксикации белого фосфора. Кроме этого, отсутствует информация о токсичности белого фосфора для прокариот. В свете этого, количественные данные о снижении выделения газообразных продуктов жизнедеятельности микроорганизмов активного ила в присутствии различных концентраций белого фосфора, без

преувеличения, являются уникальными. Получая их, мы опирались не на полученные ранее результаты, а исключительно на результаты собственных исследований.

Наибольшей трудностью для метаболизма белого фосфора является отсутствие углеродного скелета. Большинство ксенобиотиков, как уже говорилось, производится из нефти и является органическими соединениями, сравнительно легко преобразуемыми в биологические молекулы. Ферментные системы клетки адаптированы к метаболизму органических веществ. Белый фосфор представляет собой простое вещество, не только чрезвычайно токсичное, но и не встречающееся в природе.

Как известно, осуществление биodeградации нового объекта начинается с поиска микроорганизмов, разлагающих родственные соединения. Например, штаммы, разлагающие хлорбензоаты, выведены путем направленной селекции из культур, разлагающих незамещенный бензоат [43]. У [14] приведен пример адаптации штамма, разлагающего нафталин, к деградации нафталинсульфоновой кислоты. В случае с белым фосфором такой отбор невозможен – микробный метаболизм, скажем, серы и селена имеет очень отдаленное сходство, слишком велика разница в свойствах веществ.

Таким образом, попытка осуществить его биodeградацию, без сомнения, является смелым научным вызовом. Однако высокая реакционная способность белого фосфора и возможность преобразовать его в биологически совместимый фосфат позволяют рассчитывать на решение этой проблемы.

Примеры биodeградации ксенобиотиков

Перейдем к рассмотрению конкретных примеров биodeградации. Из литературных источников известна поразительная способность микроорганизмов к разложению токсичных веществ. В работе [44] описана биodeградация фенола культурой бактерий *Cupriavidus metallidurans*, растущей в присутствии гумата калия.

Данная бактерия в природе разлагает полиароматические соединения (лигнин, меланин и так далее), поэтому в ней присутствуют ферментные системы, необходимые для разложения этого чрезвычайно токсичного вещества. Анилин [45] разлагается культурой *Rhodococcus erythropolis* по следующей схеме.

Сначала окисляется до катехола с отщеплением аммиака. Катализируется эта реакция специфической 2,3-катехолдиоксигеназой. Затем происходит раскрытие бензольного кольца с образованием смеси производных 3-гидроксимуконной кислоты, в дальнейшем расщепляемой до безвредных янтарной и уксусной кислоты. Процесс контролируется пятью генами, собранными в один оперон. Культура *Rhodococcus wratislaviensis* при температуре 28 °C разлагает 0.36 мМ *n*-нитрофенол за 34 часа, а 0.72 мМ за 56 часов, используя данное соединение как источник углерода и азота [46].

Rhodococcus rhodochrous (DSM 43241) при pH 7 и 30 °C разлагает 2,4,6-трихлорфенол в диапазоне концентраций 50-400 мг/л [47]. Бензол [48] разлагается бактериями по схеме, общей для ароматических соединений.

Сначала происходит окисление с затратой молекулы кислорода до *цис*-бензолгликоля, катализируемое бензолдиоксигеназой.

Затем *цис*-бензолгликоль в присутствии двухвалентного железа и *цис*-бензолгликоль-дегидрогеназы восстанавливает НАД⁺ до НАДН и окисляется до катехола. Катехол в присутствии пирокатехазы окисляется кислородом до *цис,цис*-муконовой кислоты (рис. 2).

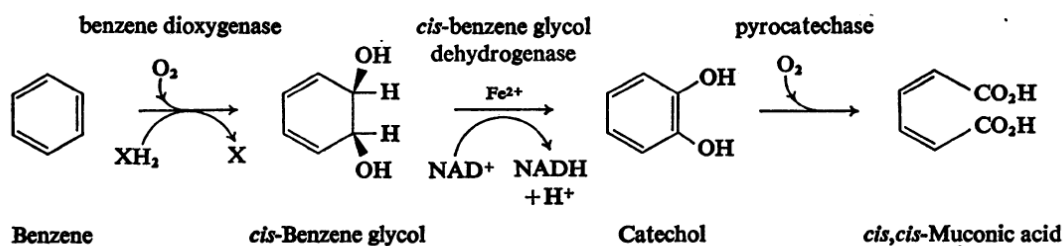


Рис. 2. Аэробная биodeградация бензола по [48]

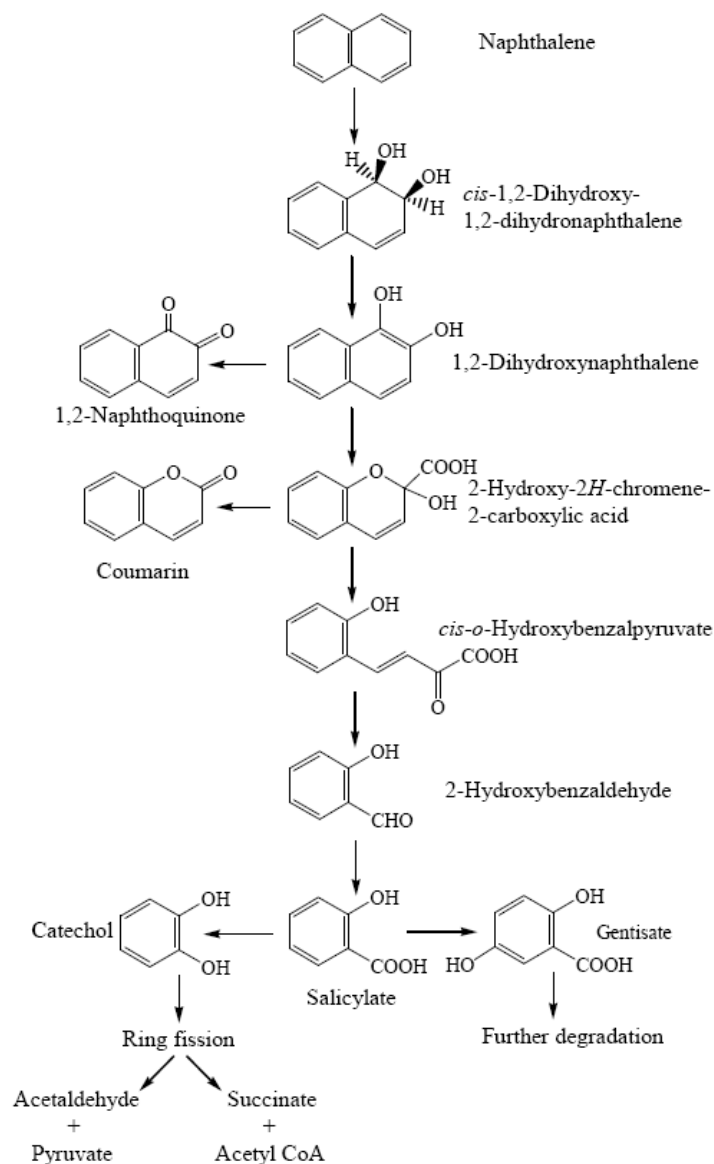


Рис. 3. Аэробная деградация нафталина по [54]

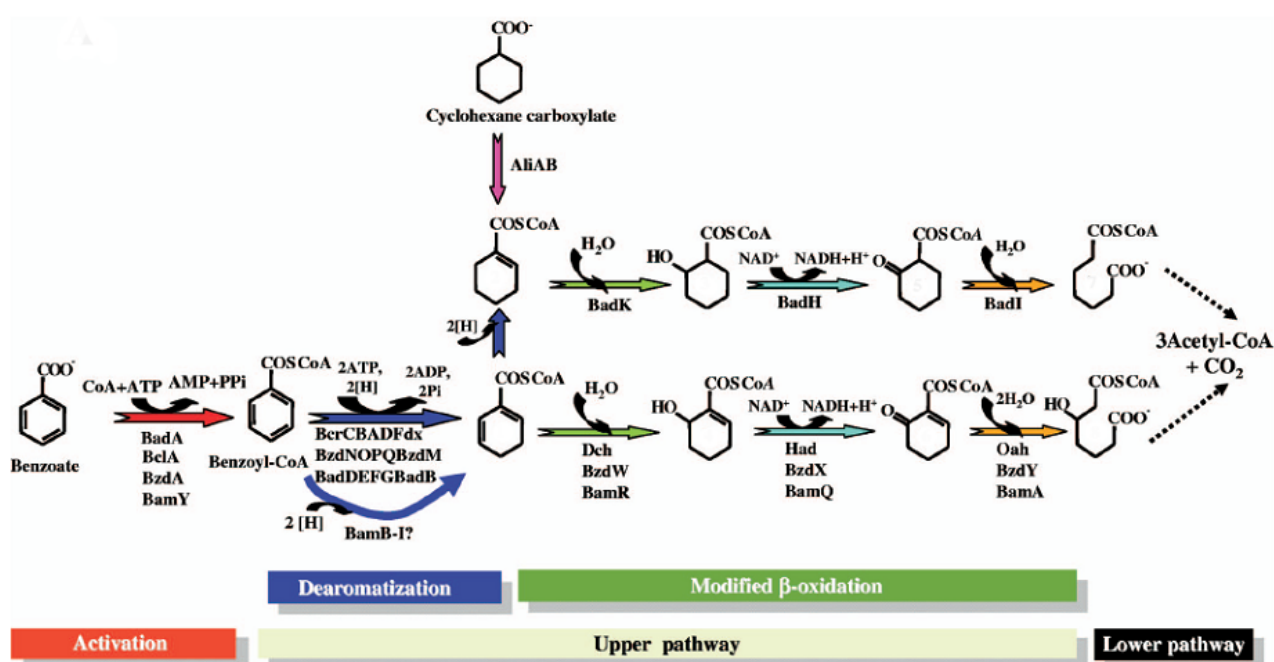


Рис. 4. Анаэробная биодеградация бензоата по [53]

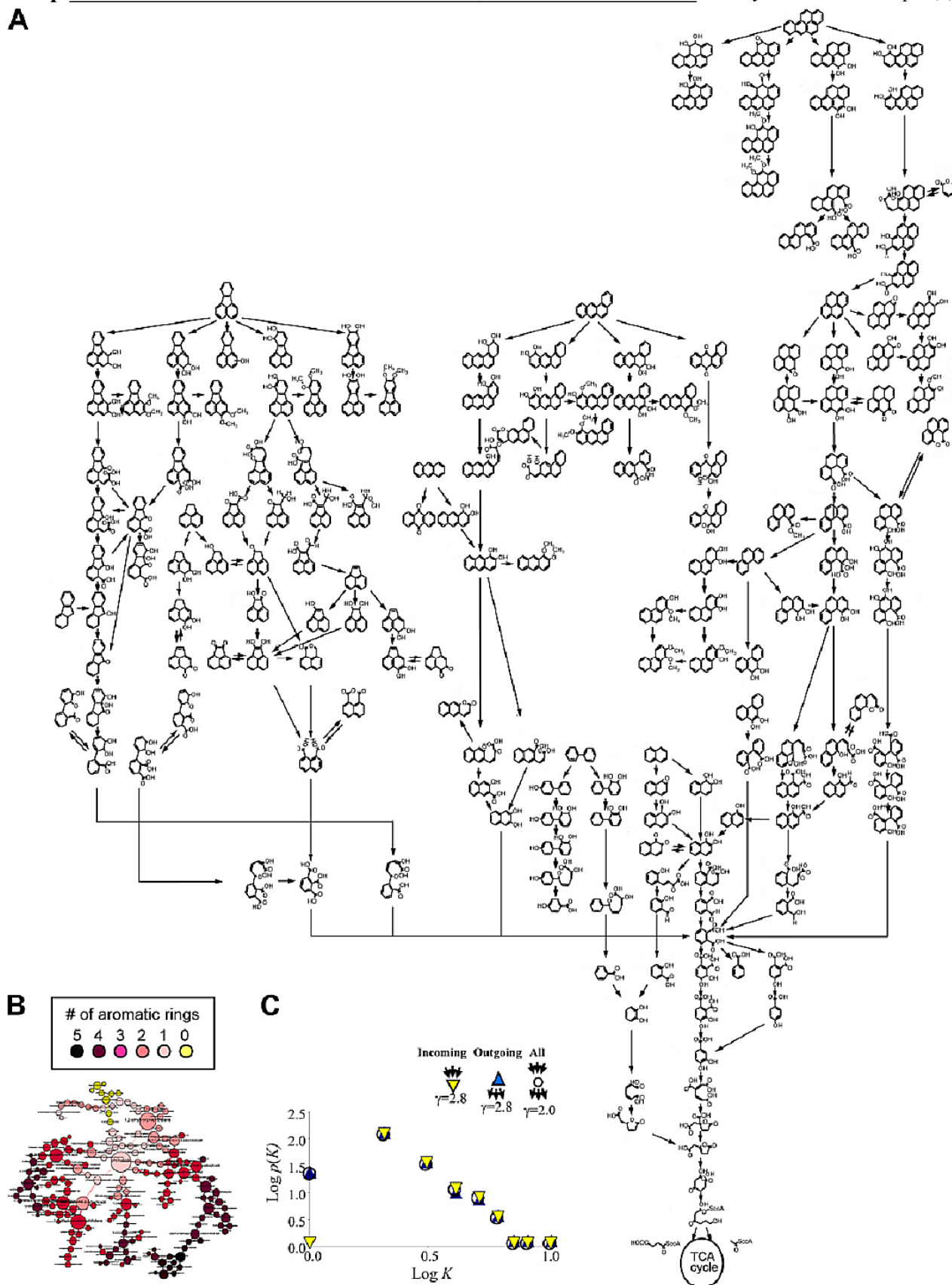
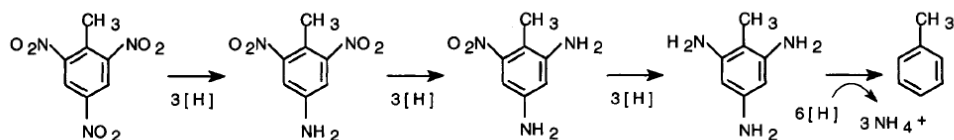


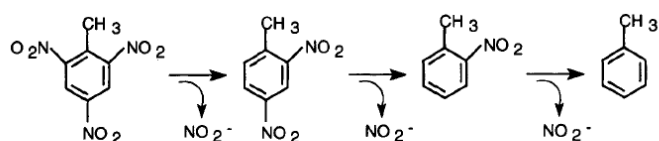
Рис. 5. Биодegradация ароматических соединений по [55]

Нафталин [49] разлагается культурой *Pseudomonas putida* следующим путем. Сначала фермент нафталиноксидаза окисляет нафталин до *цис*-1,2-дигидрокси-1,2-дигидронафталина, который затем окисляется с раскрытием цикла до салициловой кислоты. Последняя декарбоксилируется до катехола, а далее метаболизм продолжается, как в случае бензола. Конечным продуктом деградации нафталина становится пируват (рис. 3).

(a) TNT Pathway A



(b) TNT Pathway B



(c) TNT Pathway C

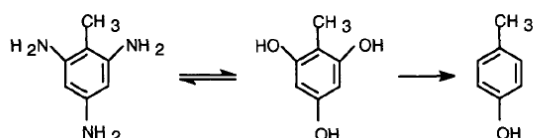


Рис. 6. Биодegradация тринитротолуола по [57]

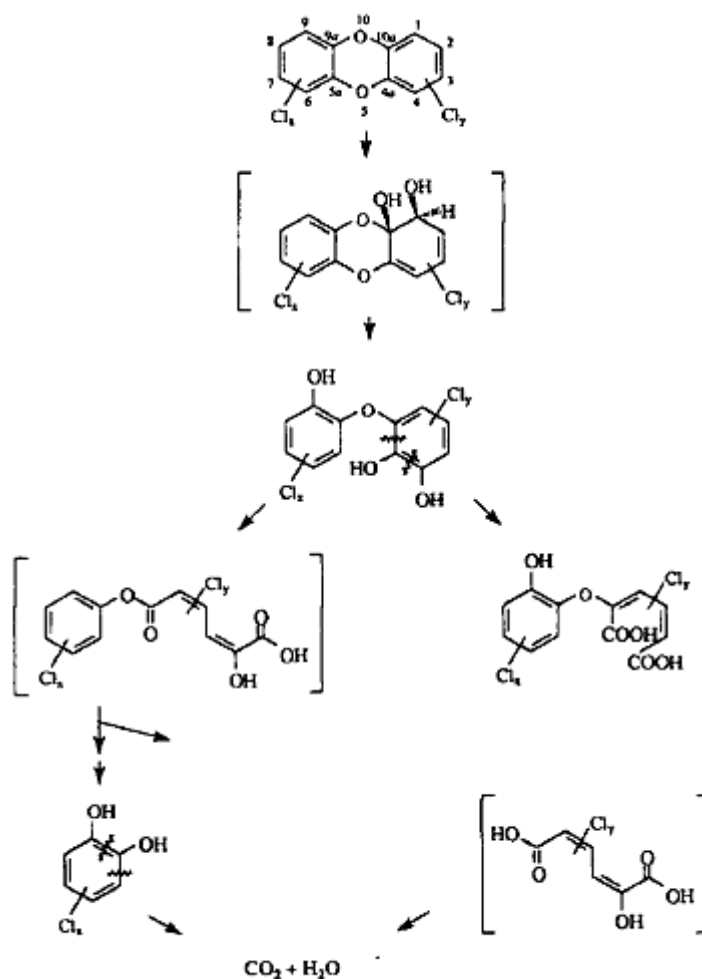


Рис. 7. Аэробная биодegradация полихлордифенздиоксинов по [58]

Для анаэробных условий описаны интересные пути восстановления или гидратации ароматических циклов до циклогексановых [50-53] (рис. 4).

Для высших ароматических соединений (фенантрен, бензпирен, флуорантрен, дифензтиофен, карбазол, и проч.) характерны длинные, многообразные и сложные пути катаболизма с множеством промежуточных продуктов [54, 55]. При этом, как правило, циклы в молекуле раскрываются и деградируют последовательно, и молекула превращается в арен более

простого строения. Таким образом, к микробным метаболитам можно отнести большинство высших ароматических систем (рис. 5).

Нитробензол в анаэробных условиях подвергается биологическому восстановлению в анилин, который в дальнейшем разлагается по известному пути [56]. Культура *Shewanella putrefaciens* CN32 восстанавливает нитробензол в присутствии гематита Fe_2O_3 . Псевдомонады и родококки разлагают тротил (2,4,6-тринитротолуол) тремя основными путями [57]. Путь А состоит в последовательном восстановлении трех нитрогрупп в аминогруппы, после чего образовавшийся триаминотолуол восстанавливается до толуола и аммиака. Далее толуол подвергается классическому метаболизму ароматических веществ. Второй путь (Б) заключается в последовательном восстановительном отщеплении нитрогрупп. Конечными продуктами являются толуол и азотистая кислота, включаемые в дальнейший метаболизм. Путь С состоит в гидролизе образуемого по пути А триаминотолуола до тригидрокситолуола, далее восстанавливаемого в *para*-крезол (рис. 6).

Полихлорированные дибенздиоксины в аэробных условиях гидролизуются культурами *Sphingomonas* до замещенных дифениловых эфиров. Одно из ароматических колец последних окисляется с раскрытием, и образуется смесь замещенных простых и сложных фениловых эфиров муконовой кислоты. Эти эфиры гидролизуются, образуются изомерные хлоркатехины и гидроксихлормуконовые кислоты, на заключительном этапе подвергающиеся минерализации [58] (рис. 7).

Следует обратить внимание на структурное сходство некоторых метаболитов диоксинов и популярного пестицида 2,4-Д (2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты) – фактически, они принадлежат к одному классу веществ.

Культуры почвенных бактерий *Bradyrhizobium* окисляют данный пестицид до 2,4-дихлорфеноксигликолевой кислоты, далее гидролизующейся до 2,4-дихлорфенола, вступающего в классический метаболизм ароматических соединений, и глиоксиловой кислоты, переаминирующей в глицин [59]. В анаэробных условиях полихлордибенздиоксины последовательно дехлорируются до изомерных монохлордибенздиоксинов [60].

Для пиридина существует несколько схем метаболизма [61]. *Bacillus* разлагают пиридин до янтарной кислоты, муравьиной кислоты и аммиака, *Nocardia* – до аммиака, углекислого газа и уксусной кислоты (рис. 8).

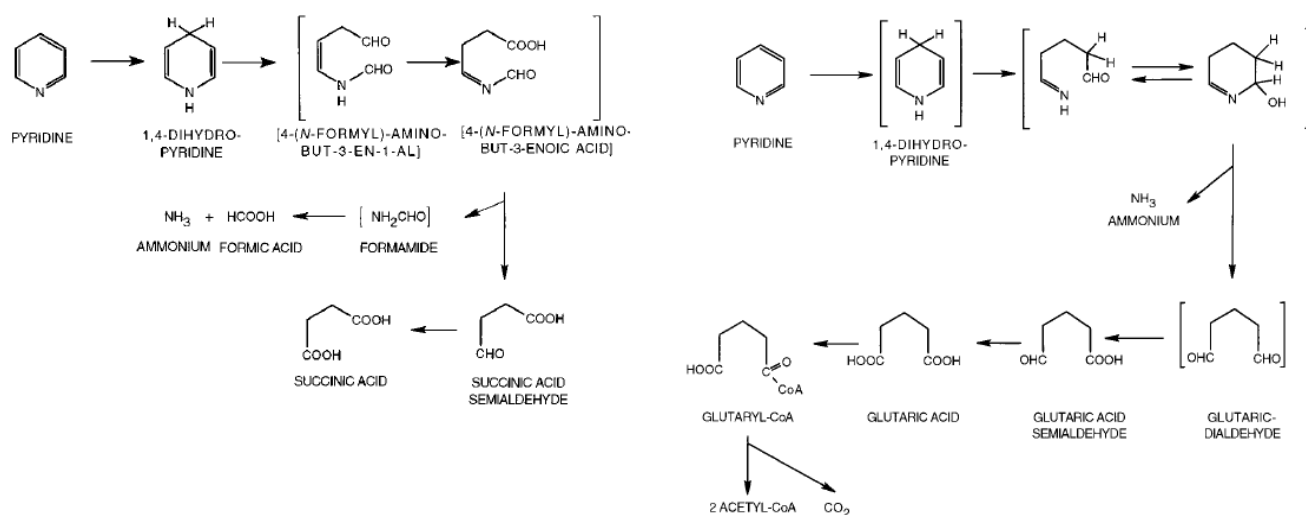


Рис. 8. Пути биodeградации пиридина по [61]

Противотуберкулезный препарат изониазид также окисляется до янтарной кислоты, 3-метилпиридин – до никотиновой кислоты, никотин – до 2,5-дигидропиридина, янтарной и малеаминовой кислот. Аналогично, хинолин распадается до алифатических продуктов через стадию 2,3-дигидроксибензилпропионовой кислоты (рис. 9).

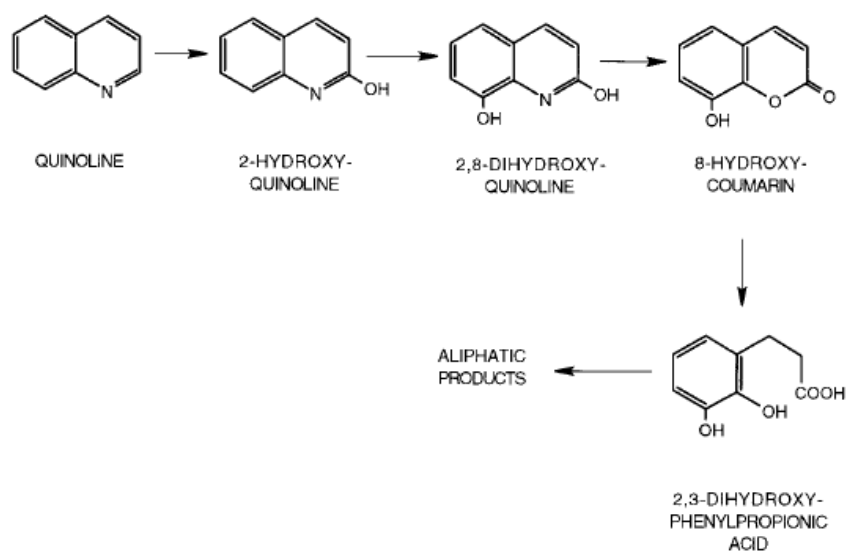


Рис. 9. Биодegradация хинолина по [61]

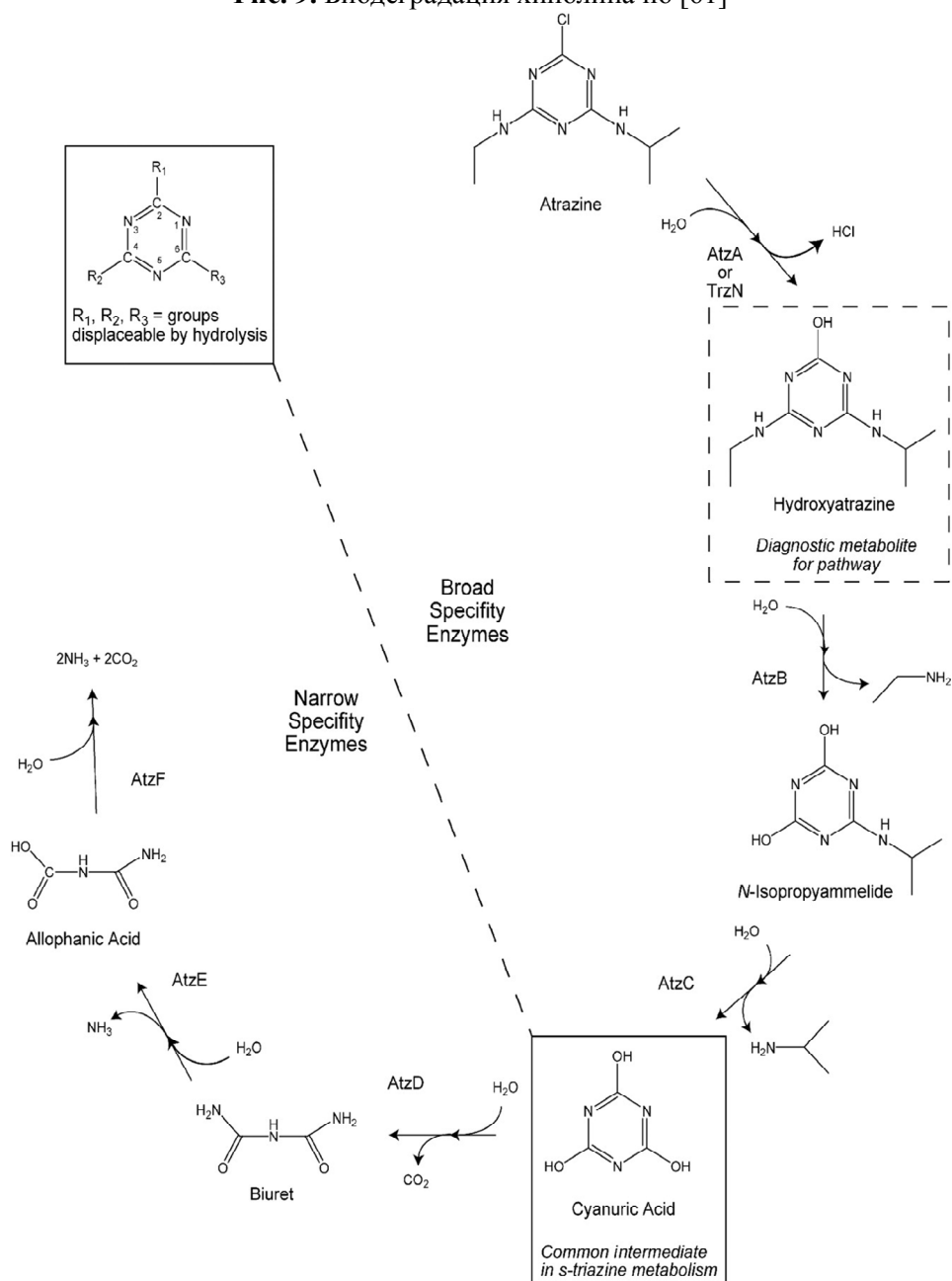


Рис. 10. Биодegradация атразина по [36]

Гербицид паракват деметируется микрофлорой до моноквата, который окисляется до *N*-метилизоникотиновой кислоты [62]. Последняя в несколько стадий гидроксيليруется и деметируется, затем пиридиновый цикл раскрывается и образуется малеаминовая кислота – естественный продукт метаболизма всех производных пиридина [63]. Азокрасители [64-65] восстанавливаются до соответствующих аминов и при этом обесцвечиваются. Амины затем окисляются до резорцина, флороглюцина и бензоата. *Pseudomonas* sp. Strain ADP разлагает пестицид атразин следующим образом [35-36]. Сначала производится гидролитическое отщепление хлора в виде соляной кислоты и образование гидроксиатразина. Затем также гидролитически отщепляется этиламин с образованием *N*-изопропиламмида. После аналогичного отщепления изопропиламина образуется циануровая кислота, далее разлагающаяся до трех молекул углекислого газа и трех – аммиака. Все стадии, кроме распада циануровой кислоты, осуществляются специфическими ферментами *atzA*, *atzB* и *atzC*, кодируемыми плазмидными генами (рис. 10).

Дегградация иприта [66] начинается с химического гидролиза в присутствии этаноламина до тиодигликоля. Тиодигликоль подвергается биодеструкции чрезвычайно тяжело (период индукции составляет 52 суток, время инкубации – 185 суток, причем в течение данного отрезка времени разлагается всего 42% токсиканта), однако эффективность процесса возрастает при добавлении косубстратов – уксусной и пропионовой кислот. Консорция микроорганизмов гидролизует тиодигликоль до смеси меркаптоэтанола и этиленгликоля 1:1. Оба соединения усваиваются микроорганизмами намного легче: меркаптоэтанол разлагается на 30% за 55 суток, этиленгликоль – на 100% за 8 сут.

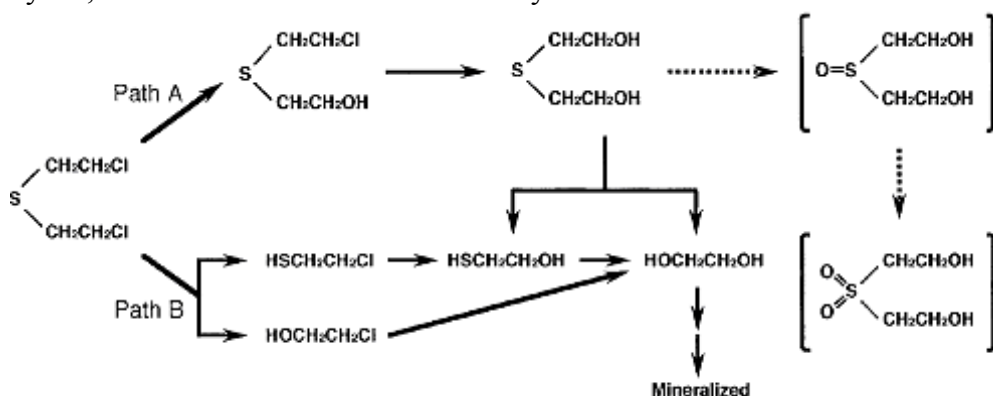


Рис. 11. Предполагаемый путь биодегградации иприта по [67]

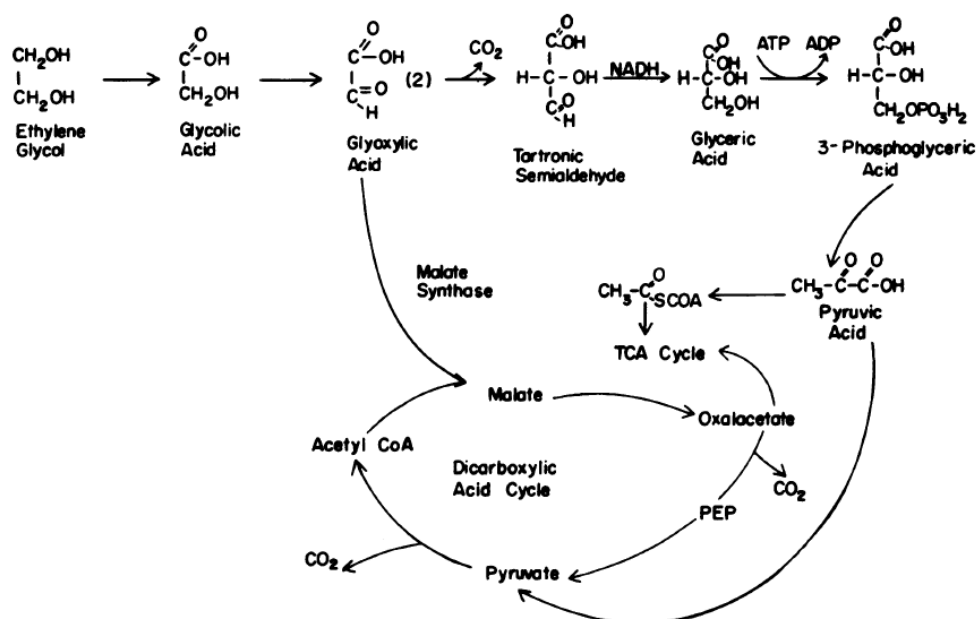


Рис. 12. Бактериальная биодегградация этиленгликоля по [68]

А в работе японских авторов [67] сообщается о прямом гидролизе иприта грибами базидиомицетами *Coriolus versicolor* и *Tyromyces palustris*, без использования химической стадии (рис. 11). При этом у кишечной палочки *E. coli* [68] существуют два пути усвоения этиленгликоля: он окисляется до глиоксиловой кислоты, которая либо конденсируется с ацетил КоА в яблочную кислоту и вступает в цикл Кребса, либо димеризуется с отщеплением CO_2 в торфоновый полуальдегид, восстанавливаемый НАДН до глицериновой кислоты (рис. 12).

Тетрахлорэтилен [69] подвергается метаногенными архебактериями восстановительному дехлорированию с замещением хлора на водород, причем, предположительно, источником водорода является путь метаногенеза. Конечным продуктом дехлорирования является этилен, а промежуточными – трихлорэтилен, изомерные дихлорэтилены и винилхлорид. Вообще, в анаэробных условиях многие галогенированные соединения превращаются в свои гомологи, не содержащие галоген. Так, четыреххлористый углерод культурой *Acetobacterium woodii* последовательно дехлорируется до метана [70], при этом часть его может превращаться в сероуглерод и угарный газ (рис. 13).

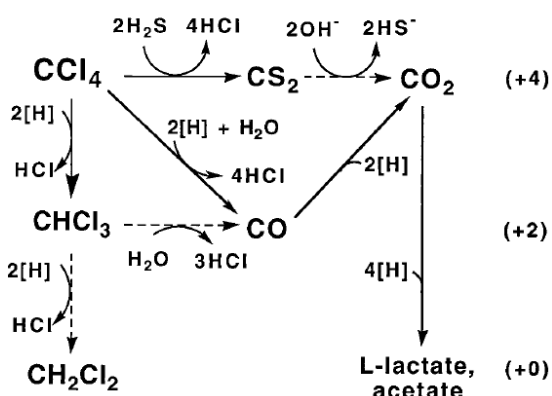


Рис. 13. Пути биodeградации четыреххлористого углерода по [70]

1,1,2,2-Тетрахлорэтан аналогично восстанавливается до этана и этилена [71].

Гексахлорбутadiен через ряд стадий дехлорируется до таких конечных продуктов, как винилацетилен, дивинил и диацетилен [72], 1,2-дихлорпропан – до пропилена через изомерные пропилхлориды [73], антипирен гексaбромциклододекан – до соответствующего циклододекатриена [74], гексахлорбензол – до изомерных дихлорбензолов [69], бромированные в различных положениях бифенилы – в незамещенный бифенил [75], бромированные дифениловые эфиры – в собственно дифениловый эфир [76], 2,4,6-трийодфенол – соответственно, до незамещенного фенола и йодида [77].

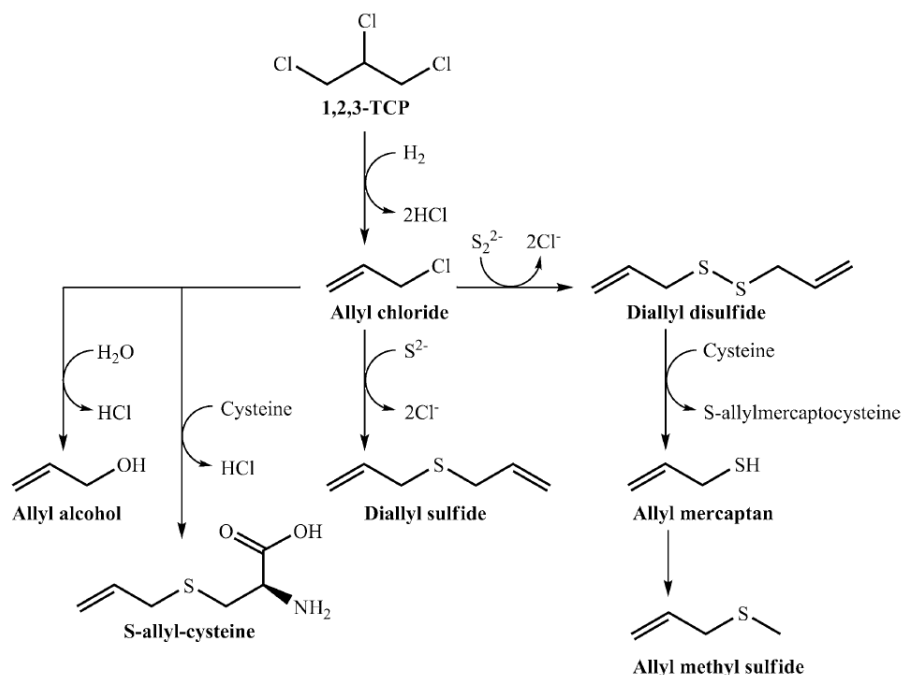


Рис. 14. Биodeградация трихлорпропана по [81]

Пожалуй, наиболее удивительный пример такого рода – чрезвычайно медленное анаэробное дехлорирование трифторуксусной кислоты до ацетата [78]. Метаногенные археи восстанавливают гексахлор-1,3-бутadiен [79] до 1,3-бутadiена, проявляя устойчивость к указанному хлоруглероду в концентрации до 1.5 мг/л. Хлорметан, согласно [80], выделяется в

атмосферу как антропогенными, так и природными источниками. Грибки рода *Phellinus* используют его как метилирующий агент для карбоновых кислот и фенолов. Метилотрофы окисляют его до муравьиной кислоты или углекислого газа с выделением соляной кислоты, при этом в некоторых случаях промежуточным продуктом является метилмеркаптан.

Растворитель 1,2,3-трихлорпропан при помощи культур бактерий, выделенных коллективом авторов [81], вначале превращается в ненасыщенный и химически активный аллилхлорид, в дальнейшем гидролизующийся до аллилового спирта или превращающийся в сернистые производные, идентичные природным метаболитам чеснока (аллилмеркаптан, диаллилдисульфид, диаллилсульфид, метилаллилсульфид, *S*-аллилцистеин) (рис. 14).

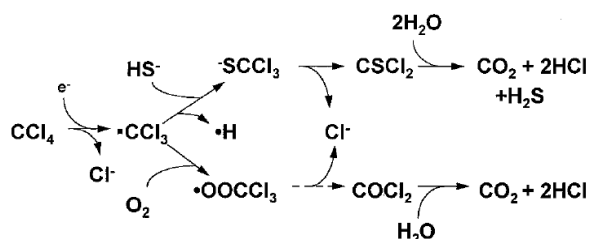


Рис. 15. Биодegradация четыреххлористого углерода с образованием фосгена и тиофосгена в качестве промежуточных метаболитов, по [82]

Гексаметилендиамин [84] под воздействием ферментов дезаминируется и циклизуется в 2,4,5,6-тетрагидро-2*H*-азепин, далее окисляющийся в ϵ -капролактам, который в свою очередь гидролизуеться до ϵ -аминокапроновой кислоты. Последняя окисляется до адипиновой кислоты и далее вступает в метаболизм жирных кислот (рис. 16).

Грибок *Cordyceps sinensis* подвергает деструкции 1,4-диоксан [85]. Диоксан гидролизуется до этиленгликоля, который далее через ряд промежуточных продуктов окисляется либо до щавелевой кислоты, либо до глиоксиловой кислоты и вступает в цикл Кребса. Микобактерии окисляют морфолин и тиоморфолин [86]. Морфолин окисляется до гидроксиморфолина, после чего цикл раскрывается и образуется 2-аминоэтоксиацетальдегид. Дальнейшее его окисление приводит к 2-аминоэтоксикусусной кислоте, гидролизующейся до этаноламина и гликолевой кислоты (рис. 17).

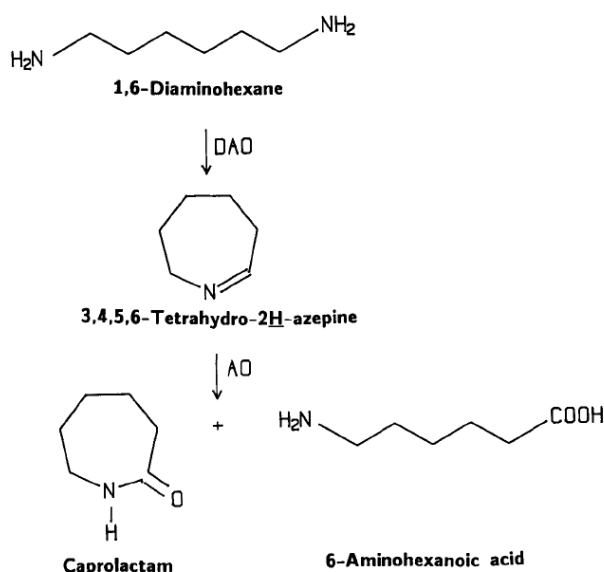


Рис. 16. Биохимические превращения гексаметилендиамина по [84]

Цианиды [87] обезвреживаются несколькими путями (рис. 18). Анаэробные бактерии восстанавливают синильную кислоту до метана и аммиака, при этом образуются два промежуточных продукта – формальдимин и метиламин.

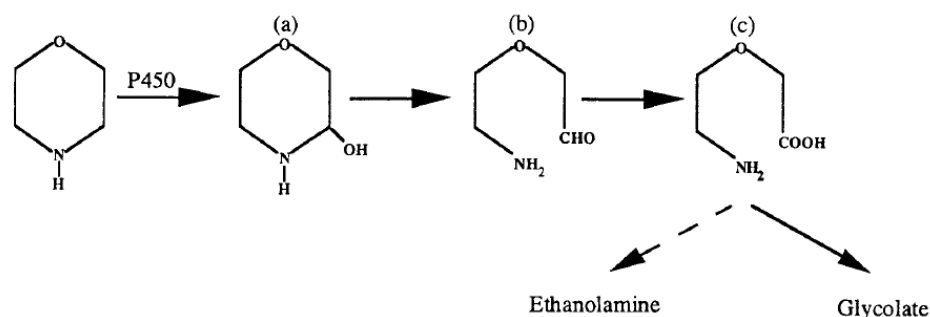


Рис. 17. Биодegradация морфолина микобактериями по [86]

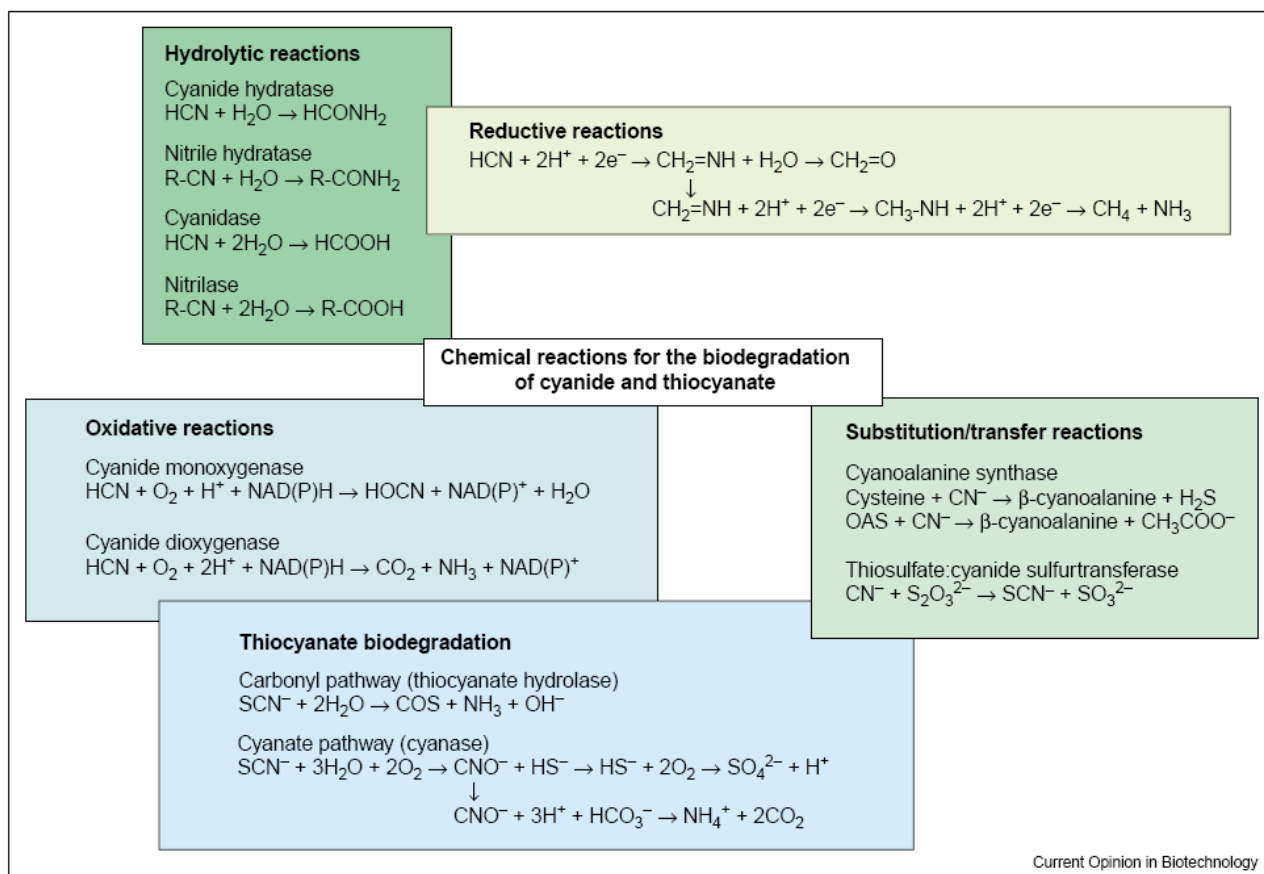


Рис. 18. Пути биодegradации цианид-ионов по [87]

Аэробные микроорганизмы гидролизуют ее до формамида и далее до муравьиной кислоты и аммиака. В организме млекопитающих при помощи фермента роданазы цианид реагирует с тиосульфатом и превращается в менее токсичный роданид. Ацетонитрил и акрилонитрил в работах [88, 89] утилизируются дрожжами *Candida guilliermondii* UFMG-Y65, иммобилизованными в полисахаридной матрице (карагинан).

Нитрилы гидролизуются ферментами до соответствующих амидов и далее до соответствующих кислот и аммиака. Акриловая кислота далее гидратируется в β -гидроксипропионовую кислоту, окисляется до малоновой кислоты, после декарбоксилирования которой образуется ацетил-КоА. Сам ацетонитрил является, в свою очередь, микробным метаболитом тиацетамида [90]. Диметилформамид гидролизуются культурами микроорганизмов до муравьиной кислоты и диметиламина, который далее окисляется до формальдегида и аммиака [91].

Сероуглерод [92] гидролизуются серными бактериями до углекислого газа и сероводорода, а последний окисляется до элементарной серы или сульфата. Промежуточным продуктом гидролиза сероуглерода является карбонилсульфид.

Угарный газ [65] специализированными карбоксидобактериями в аэробных условиях окисляется в углекислый газ, а в анаэробных условиях восстанавливается архебактериями до

метана. Метанол и формальдегид [93] в аэробных условиях окисляются дрожжами, метилотрофами до муравьиной кислоты и далее до углекислого газа и воды. В процессе окисления участвуют ферменты алкогольдегидрогеназа, формальдегиддегидрогеназа и формиатдегидрогеназа.

В анаэробных условиях метаногенные археобактерии восстанавливают данные токсичные вещества до метана при помощи фермента метилредуктазы [65]. Аналогично изопропанол [94] в аэробных условиях микробными алкогольдегидрогеназами окисляется до ацетона. Ацетон карбоксилируется до ацетоуксусной кислоты, далее гидролизующуюся до уксусной кислоты. Скорость деградации изопропанола достигает 0.38 г/л в час. Другие известные пути метаболизма ацетона – его окисление до метилацетата с последующим гидролизом до метанола и уксусной кислоты, окисление до ацетола и далее до пировиноградной кислоты, либо до уксусной кислоты и формальдегида (при этом промежуточным продуктом является гидроксиметилацетат) [95] (рис. 19).

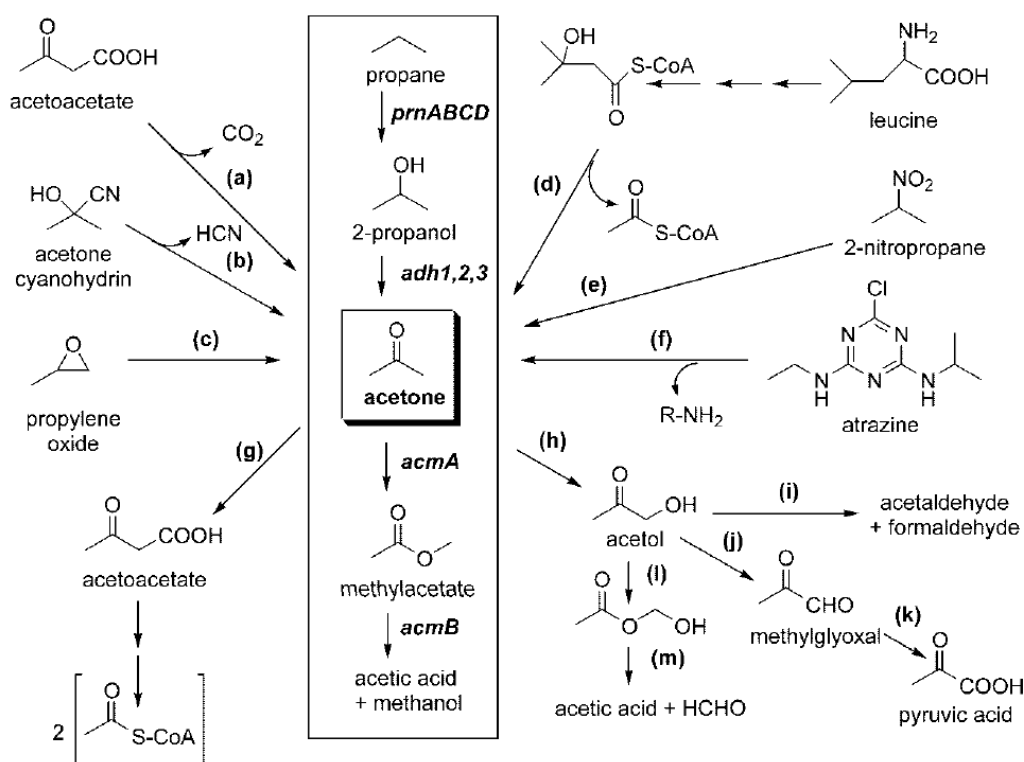


Рис. 19. Пути биодеградации, включающие в себя ацетон, по [95]

Термофильные бактерии из рода *Bacillus* изомеризуют токсичную малеиновую кислоту в фумаровую [96] при помощи фермента малеат-цис-транс-изомеразы. Бактерии *Flavobacterium* sp. PAR⁺ гидролизуют диизопропилфторфосфат [97] до изопропанола, ортофосфорной и плавиковой кислот, используя плазмидный фермент диизопропилфторфосфатазу.

Изопропанол далее метаболизирует до уксусной кислоты по схеме, описанной выше. Пестицид глифосат гидролизует ферментами почвенной микрофлоры до аминотетрафосфоната и глиоксиловой кислоты [98].

Последняя вступает в известные метаболические пути, а аминотетрафосфонат посредством экзотического фермента C-P лиазы расщепляется далее до метиламина и формилфосфоновой кислоты. Метиламин окисляется метиламиндегидрогеназой до аммиака и формальдегида. Аналогично, формилфосфонат окисляется до формальдегида и фосфата (рис. 20).

Фумигант хлорпикрин (трихлорнитрометан) дехлорируется почвенной микрофлорой в три стадии до нитрометана [99]. Нитрометан далее может метаболизировать до соответствующей тиогидроксимовой кислоты через такие промежуточные продукты, как формальдоксим и фульминовая кислота [100] (рис. 21).

В работе [101] описан уникальный путь метаболизма перфторорганических соединений, как известно, чрезвычайно инертных к биологическим и химическим воздействиям. Бактерии

псевдо-монады и нитрозомонады замещают два атома фтора в альфа положении перфторированной жирной кислоты на водород и далее альфа-окислением укорачивают молекулу кислоты на один углеродный атом (рис. 22).

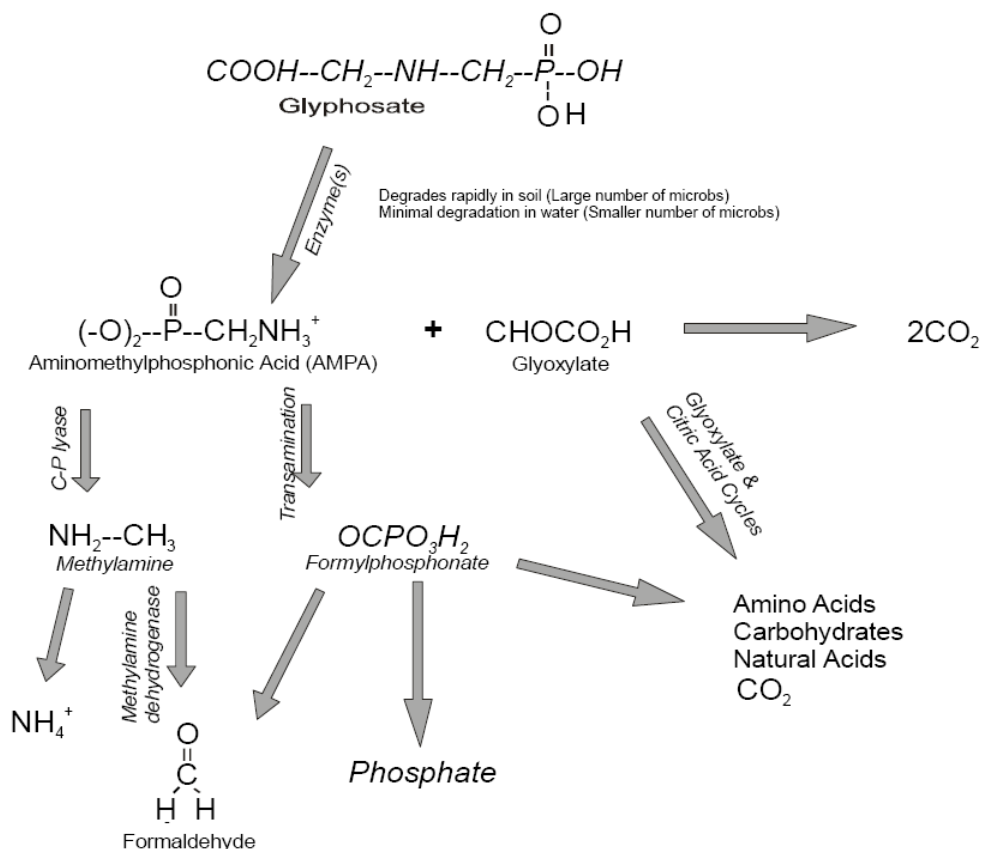


Рис. 20. Биодegradация глифосата по [98]

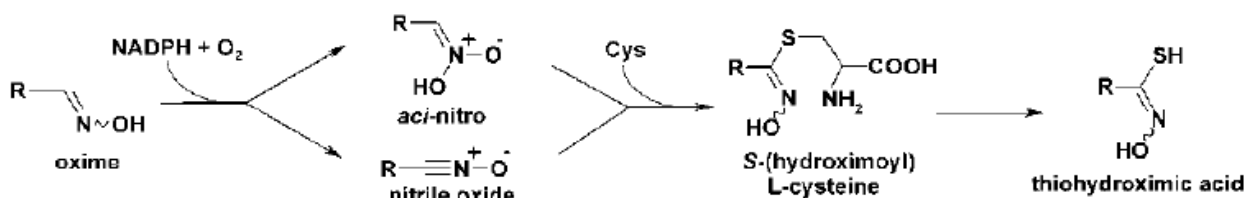


Рис. 21. Метаболизм оксимов по [100]

В статье [102] указывается, что при метаболизме перфтороктановой кислоты *in vitro* в присутствии пероксидазы среди прочих метаболитов образуются радикалы атомарного фтора F[•] – один из сильнейших окислителей в природе, более агрессивный, чем радикал гидроксил. *In vivo* такой механизм биодegradации не наблюдался, однако, по аналогии, он возможен.

Метиленхлорид [103] гидролизует метаногеном *Methanospirillum hungatei* до формальдегида и далее окисляется до муравьиной кислоты. Последняя частично окисляется до CO₂, а частично конденсируется до уксусной кислоты.

Специализированная морская бактерия *Pelobacter acetylenicum* гидратирует ацетилен [104] до ацетальдегида, который далее окисляется до уксусной кислоты либо восстанавливается в этанол (рис. 23).

Этилен [105] ферментом монооксигеназой микобактерии окисляется до этиленоксида (оксирана), после чего этиленоксиддегидрогеназой окисляется далее до ацетил КоА. Превращение оксирана в этиленгликоль раскрытием цикла также засвидетельствовано. В анаэробных условиях этилен может гидрироваться в этан [106].

Грибок *Graphium* окисляет диэтиловый эфир при помощи цитохрома Р 450 до полуацетала, который гидролизует до этилового спирта и ацетальдегида. Оба продукта в даль-

третичного спирта ничего не известно [107].

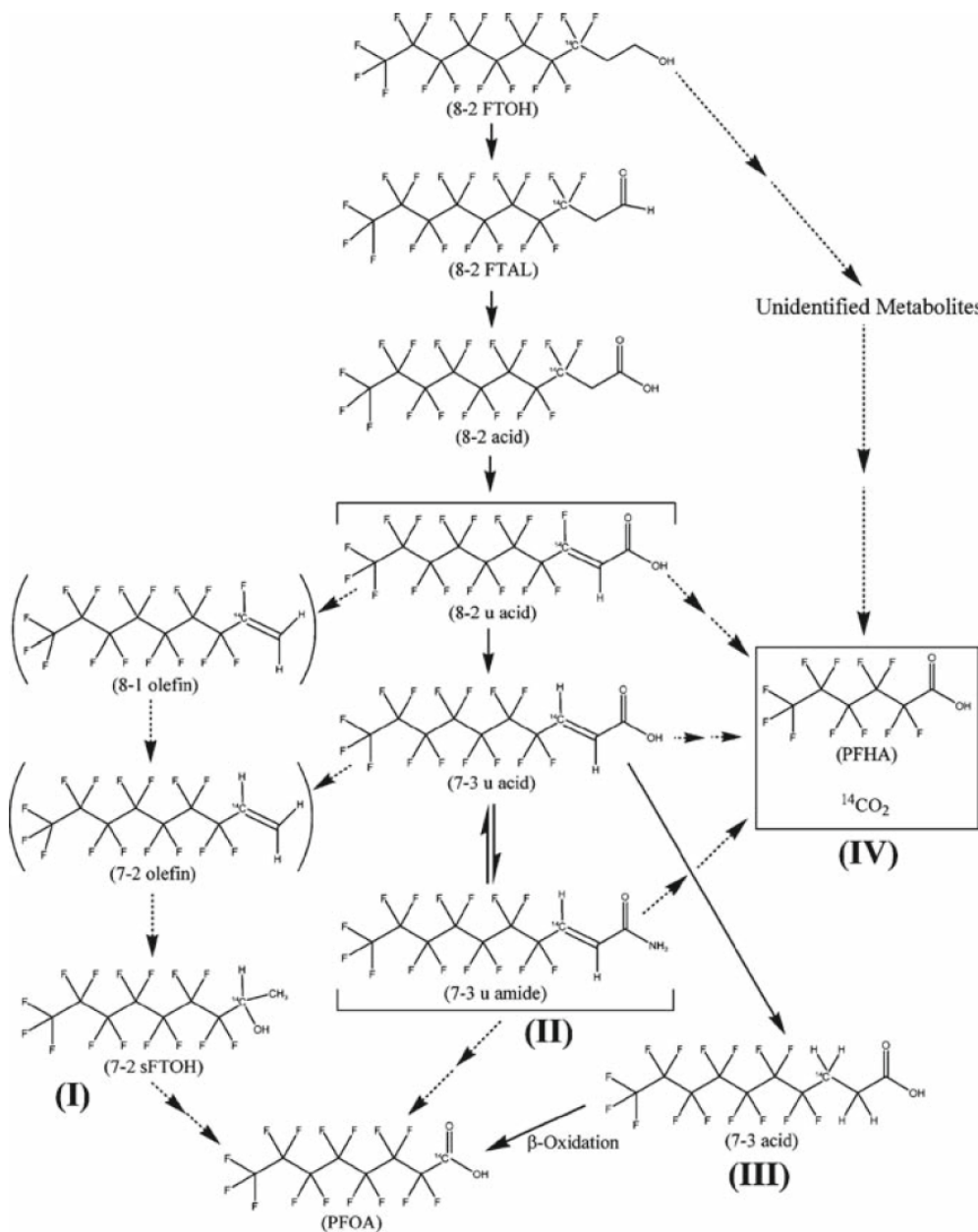


Рис. 22. Этапы биodeградации цепочек перфторалканов по [101]

деградации является янтарная кислота [108] (рис. 25).

(рис. 26).

и глицидол в качестве промежуточных продуктов [112] (рис. 27).

[113] (рис. 28).

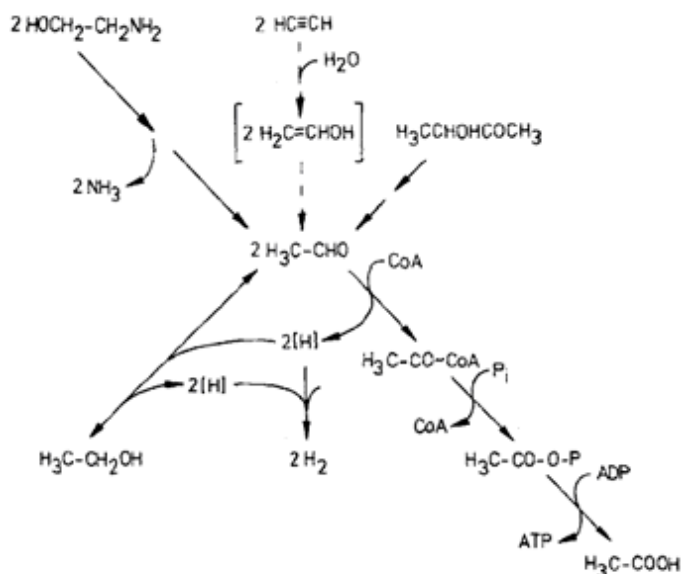


Рис. 23. Биологическая гидратация ацетилена по [104]

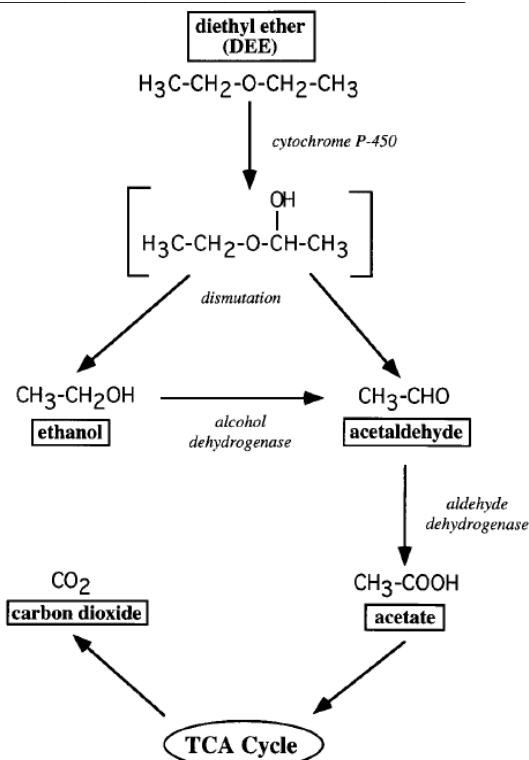


Рис. 24. Схема биodeградации диэтилового эфира по [107]

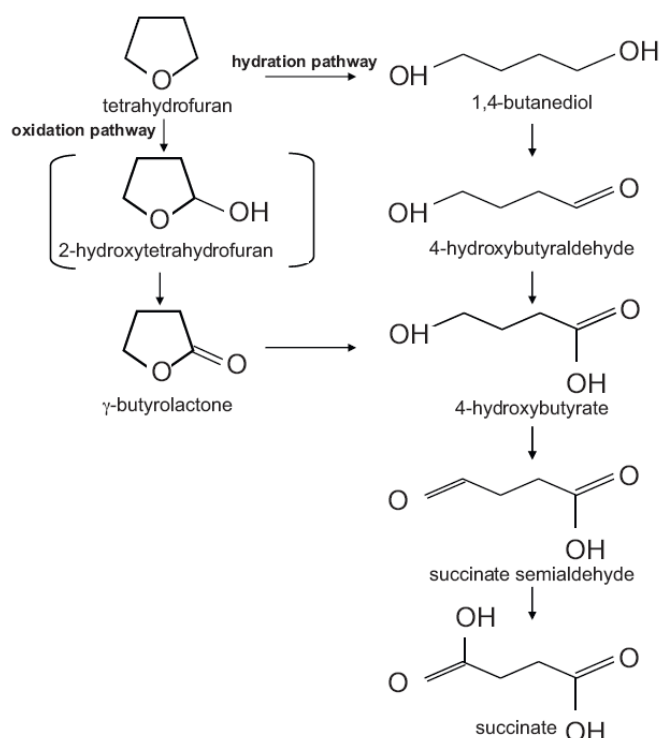


Рис. 25. Биodeградация тетрагидрофурана по [108]

Далее глиоксиловая кислота через реакцию восстановительного аминирования превращается в аминокислоту глицин. Этилендиамин дезаминируется до аминоксусного альдегида и далее также окисляется в глицин.

Другой комплексон – нитрилотиуксусная кислота – аэробными грамотрицательными денитрификаторами гидролизруется сначала до иминодиуксусной кислоты и глиоксиловой кислоты, затем до аминоксусной кислоты (глицина) и глиоксилата.

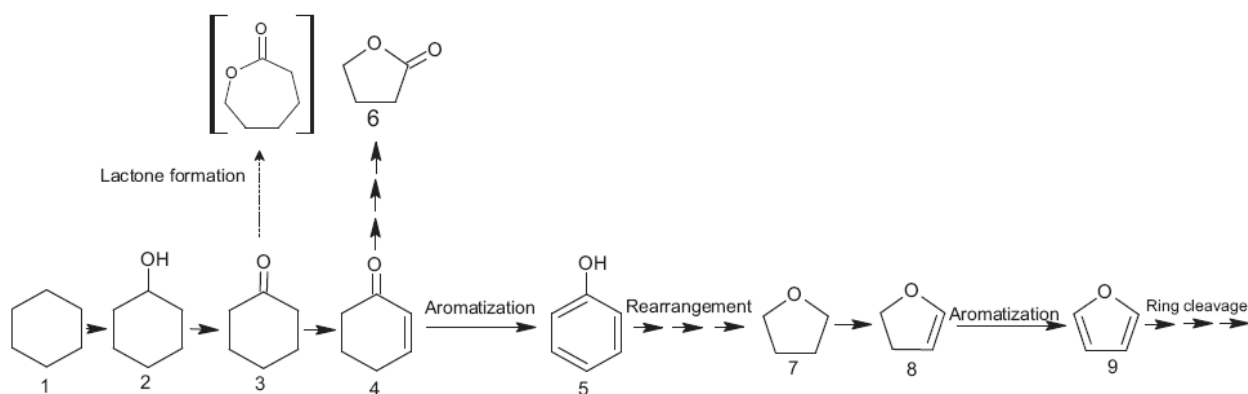


Рис. 26. Предполагаемый путь биodeградации циклогексана с образованием фуранового цикла, по [109]. 1 – циклогексан, 2 – циклогексанол, 3 – циклогексанон, 4 – циклогексен-1-он-6, 5 – фенол, 6 – γ -бутиролактон, 7 – тетрагидрофуран, 8 – дигидрофуран, 9 – фуран, вверху в скобках ϵ -капролактон

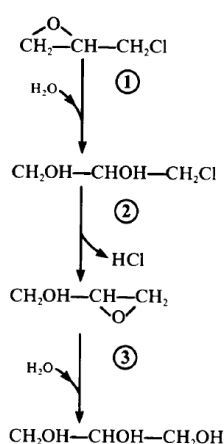


Рис. 27. Биodeградация эпихлоргидрина по [112].

- 1 – эпиксидгидролаза,
- 2 – галогидриндегалогеназа,
- 3 – неферментативный гидролиз

Глиоксилат переаминируется в глицин, либо, при помощи глиоксилаткарболигазы, конденсируется (с отщеплением CO_2) в тартроновый полуальдегид. Последний восстанавливается с затратой НАДН_2 до глицериновой кислоты [114].

Ряд кремнийорганических соединений [115] успешно модифицируется микроорганизмами, хотя об их способности разрывать связи C-Si не сообщается. Один из классов борорганических соединений – арилбороновые кислоты – успешно разлагается артробактером *Arthro-bacter* sp. strain PBA [116]. Например, фенолбороновая кислота окисляется кислородом при помощи оксидоредуктазы артробактера в одну стадию до фенола и борной кислоты. Фенол далее разлагается по схеме, общей для ароматических веществ.

Один из наипаснейших загрязнителей окружающей среды – тетраэтилсвинец – гидролизует почвенными микроорганизмами до этилового спирта и ионов двухвалентного свинца [117].

Как известно, неорганические соли свинца менее токсичны, поскольку не проникают через липидные мембраны клеток. Один из интереснейших метаболических путей – окисление фуллерена C_{60} грибами базидиомицетами [118]. Сначала фуллерен, являющийся аллотропной модификацией углерода, фотоокисляется до полифенола фуллерола, который далее окисляется грибами либо до углекислого газа, либо до органических веществ биомассы (рис. 29).

В почве самого засушливого региона планеты – пустыни Атакама – найдены бактерии *Dechlorospirillum*, восстанавливающие перхлораты до хлоридов [119]. Перхлораты (соли хлорной кислоты) являются одними из сильнейших окислителей, применяются в качестве компонентов ракетного топлива. Хроматы и бихроматы, также очень сильные окислители [120], восстанавливаются *Bacillus sphaericus* до ионов трехвалентного хрома, значительно менее токсичного и на три порядка менее сильного мутагена.

Полиэтилен разлагается почвенными бактериями *Pseudomonas aeruginosa* аналогично парафинам – сначала окисляется по схеме алкан $\rightarrow$ спирт $\rightarrow$ альдегид $\rightarrow$ жирная кислота $\rightarrow$ ацил КоА, затем подвергается классическому β окислению до уксусной кислоты [27] (рис. 30). Поливинилацетат при помощи липазы дрожжевого грибка *Candida rugosa* гидролизует до уксусной кислоты и поливинилового спирта [121]. Поливиниловый спирт в дальнейшем может быть разложен специфическими культурами микроорганизмов, например, бактерий *Pseudomonas* sp. VM15C [122].

Специфический фермент дегидрогеназа поливинилового спирта окисляет его до поликетид (окисленный поливиниловый спирт), который далее гидролизует до уксусной кис-

лоты другим специфическим ферментом – гидролазой окисленного поливинилового спирта (рис. 31).

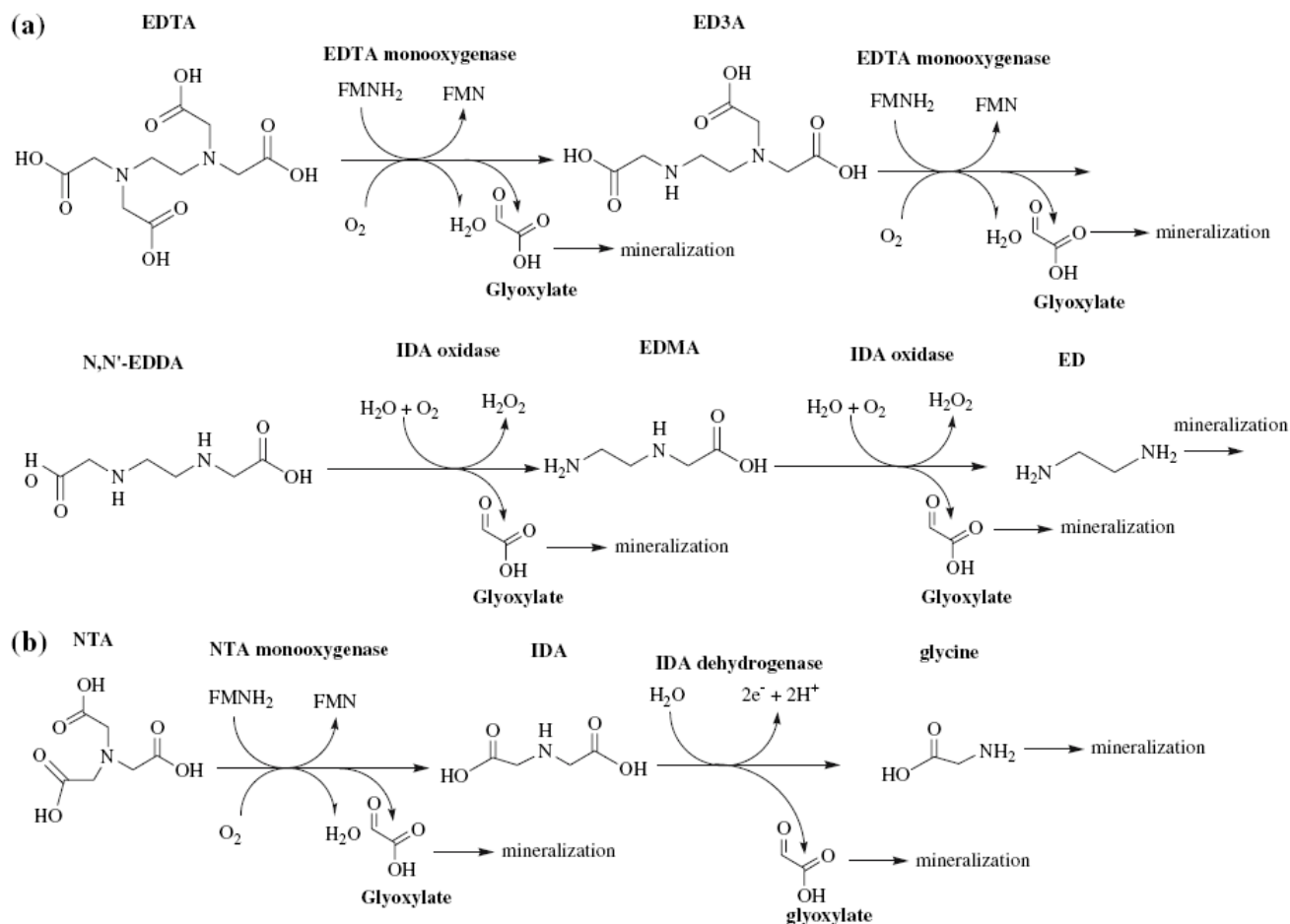


Рис. 28. Биодegradация комплексов по [113]

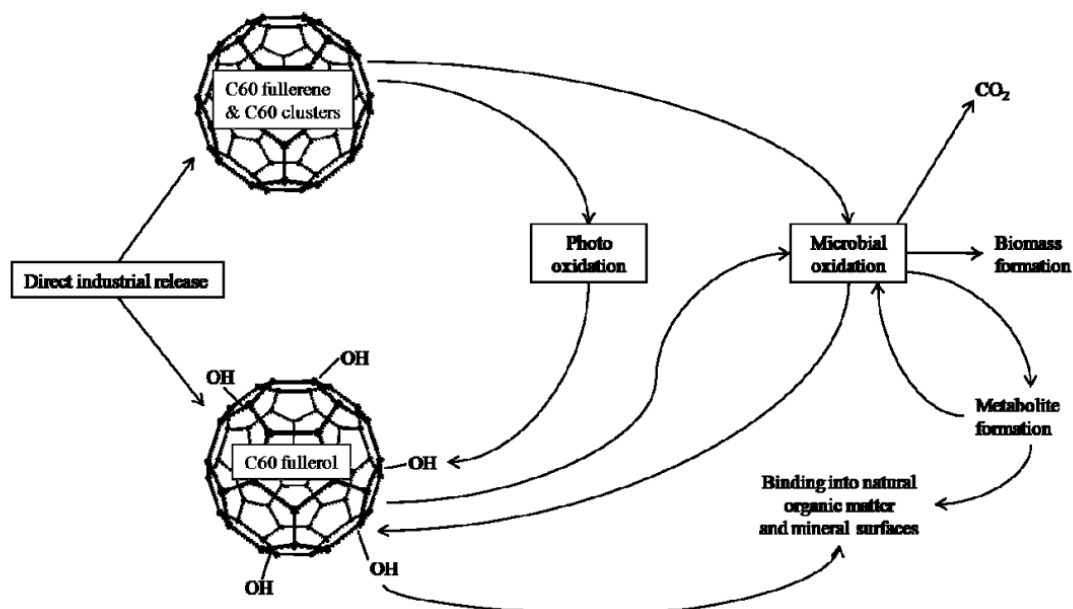


Рис. 29. Биодegradация фуллерена по [118]

Полиакрилонитрил гидролизуеться до полиакриламида и далее до полиакриловой кислоты и аммиака при помощи коммерческих микробных нитрилгидратаз [123]. Далее цепочки полиакриловой кислоты разрываются монооксигеназами, при этом образуются уксусная кислота и углекислый газ [124] (рис. 32).

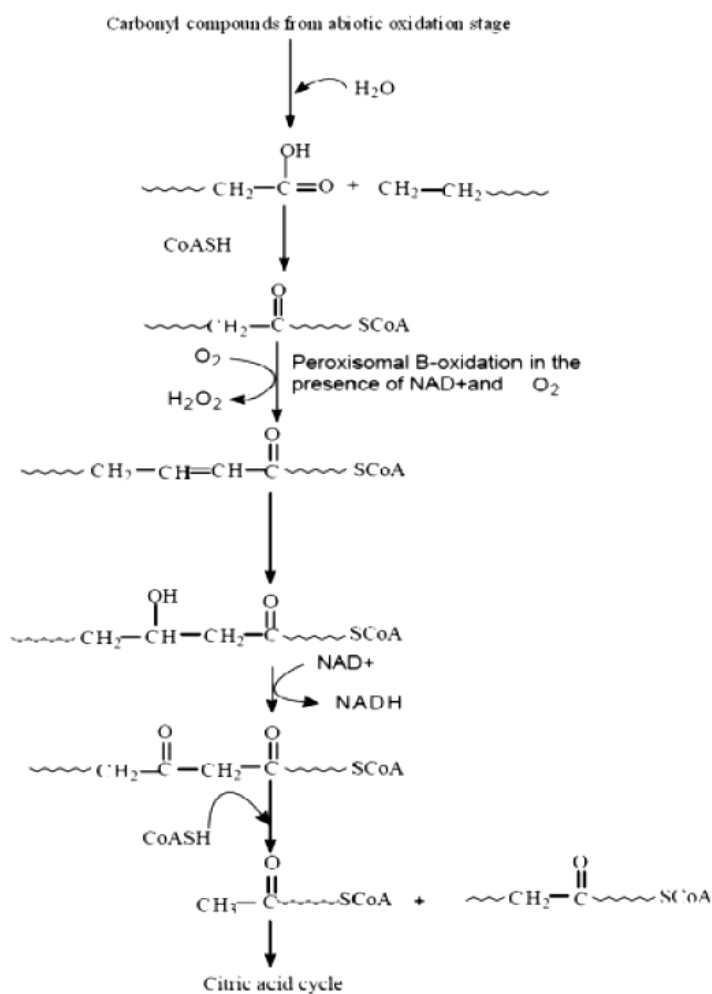


Рис. 30. Механизм биodeградации полиэтилена по [27]

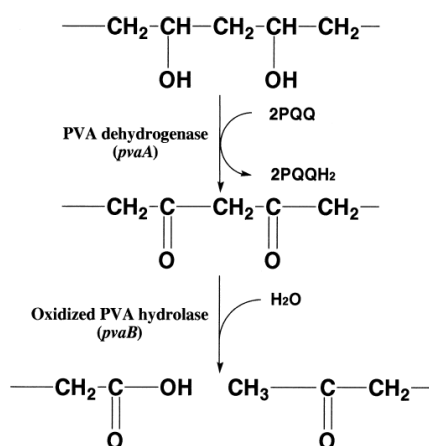


Рис. 31. Предполагаемый механизм биodeградации поливинилового спирта по [122]

Диметилсульфоксид культурой *Pseudomonas putida* strain DS1 окисляется до диметилсульфона, затем до метансульфоновой кислоты и формальдегида, и далее до сернистой кислоты и формальдегида. Сернистая кислота может далее окислиться до серной кислоты [125].

Метанфосфоновая кислота, отличающаяся высокой устойчивостью в окружающей среде, разлагается морским планктоном до метана и фосфорной кислоты при помощи специфического фермента C-P лиазы [126].

Взрывчатое вещество гексоген (гексагидро-1,3,5-тринитро-1,3,5-триазин) в анаэробных условиях (активный ил) восстанавливается до смеси нитрозопроизводных гексагидротриазина.

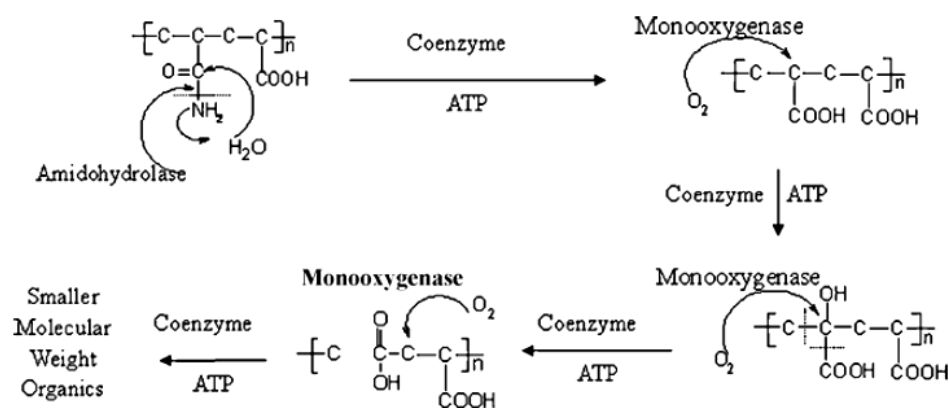


Рис. 32. Предполагаемая аэробная биodeградация полиакриламида по [124]

Затем они восстанавливаются далее, до соответствующих гидроксиламинов. После этого гексагидротриазиновый цикл раскрывается, образуются формальдегид (в дальнейшем восстанавливаемый в метанол, и, вероятно, в метан), гидроксиметиленигидразон, метиленидинитрамин и продукты его восстановления.

Один из них – диметилнитрозамин, особенно интересен тем, что в результате дальнейшего метаболического восстановления димеризуется, превращаясь в два изомерных диметилгидразина – симметричный и несимметричный.

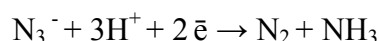
Несимметричный диметилгидразин чрезвычайно токсичен и реакционноспособен, известен как гептил – компонент ракетного топлива [127]. Другая часть метиленидинитрамина распадается на формальдегид и нитрамид, далее восстанавливающийся в гидразин.

Гидроксиметиленигидразон восстанавливается до гидроксиметилгидразина, затем также гидролизуется до формальдегида и гидразина (рис. 33).

Гептил образуется также при биodeградации нитрата триметиламмония. Образующийся диметиламин может вступить в реакцию с нитритом (образующимся из нитрата) и образовать диметилнитрозамин, далее через ряд стадий восстанавливается до смеси метилгидразина и несимметричного диметилгидразина [111].

Сам гептил, по методу отечественных разработчиков [128], утилизируется культурами *Acinetobacter sp.* Н-1, *Rhodococcus sp.* Н-2 и *Arthrobacter sp.* Н-3, разлагающими его до диметиламина и формальдегида.

Азиды разлагаются нитрогеназой *Klebsiella pneumoniae* до азота и аммиака [129]:



Сульфамовая кислота ($\text{H}_2\text{NSO}_2\text{OH}$), используемая в качестве гербицида, гидролизуется культурой бактерий *Mycobacterium sp.* CF1 до серной кислоты и аммиака при помощи специфического фермента сульфаматгидролазы [130]. Данная культура использует сульфамат в качестве источника азота.

В работах [111, 131] сообщается о биологической деструкции нитрогуанидина (боевое взрывчатое вещество пикрит).

В анаэробных условиях нитрогуанидин восстанавливается микрофлорой активного ила до нитрозогуанидина.

Возможно дальнейшее его восстановление до аминогуанидина, однако методом газожидкостной хроматографии данный метаболит не был обнаружен.

Далее нитрозогуанидин, по-видимому, без участия микроорганизмов, распадается до цианамида и нитрозамида. Нитрозамид распадается до молекулярного азота и воды. Цианамид частично присоединяет аммиак и превращается в гуанидин, другая его часть димеризуется до цианогуанидина или тримеризуется в меламина (2,4,6-триамино-1,3,5-три-азин) (рис. 34).

Додецилсульфат натрия – мощный детергент и биоцид – различными бактериальными культурами гидролизуется до сульфата и *n*-додеканол. Додеканол далее окисляется до лауринового альдегида и лауриновой кислоты, которая может подвергаться дальнейшей

22 <http://butlerov.com/> © *Butlerov Communications*. 2013. Vol.33. No.3. P.1-37.



Бактериальными метаболитами полистирола являются ароматические 2-фенилэтанол и фенилэтиленгликоль [133]. Известный сахарозаменитель сахарин (имид 2-сульфобензойной кислоты) культурой *Sphingomonas xenophaga* окисляется до катехина, при этом выделяются углекислый газ и гидросульфат аммония. Далее катехин деградирует по схеме, общей для ароматических соединений [134]. Интересно, что сам сахарин является одним из продуктов

аэробного метаболизма гербицида сульфометуронметила (метил-(((4,6-диметил-2-пиримидинил)-амино)-карбонил)-амино)-сульфонилбензоат) [135].

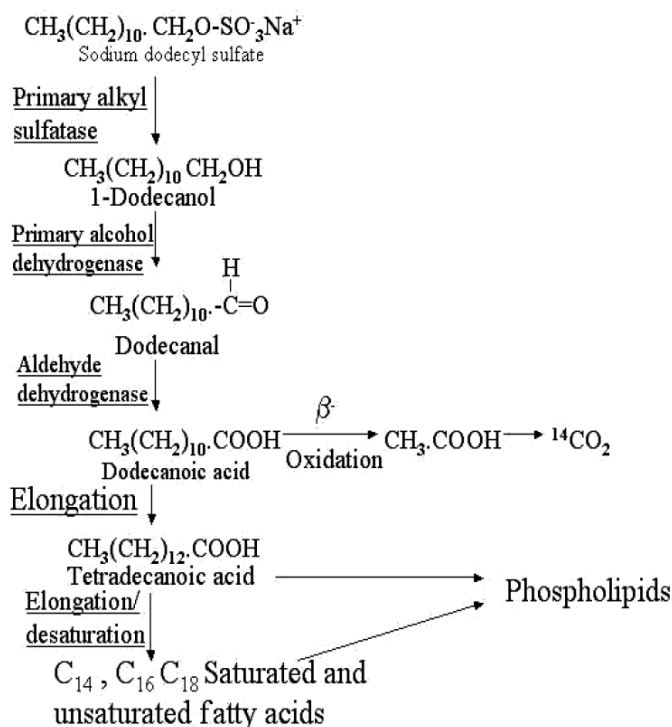


Рис. 35. Биodeградация додецилсульфата натрия по [132]

Нафталин в анаэробных условиях разлагается несколькими путями. Бактерии *Azoarcus* и *Thauera* карбоксилируют его углекислым газом до β -нафтойной кислоты при помощи специфической карбоксилазы.

Далее нафтойная кислота гидрируется до 5,6,7,8-тетрагидро- β -нафтойной кислоты. Данный продукт образуется и на первом этапе анаэробной деструкции тетралина, далее пути деградации обоих углеводородов совпадают. Нафталиновый цикл гидрируется дальше, образуется октагидро- β -нафтойная кислота, которая гидратируется по единственной двойной связи до соответствующей оксидекагидронафтойной кислоты и окисляется до кетодекагидронафтойной кислоты.

Далее нафталиновый цикл раскрывается, образуется смесь ненасыщенных дикарбоновых кислот, содержащих циклогексановый цикл. Далее боковая углеродная цепочка окисляется и образуется *цис*-2-карбоксициклогексилуксусная кислота, которая далее окисляется до ацетил-КоА.

Одновременно протекает второй путь деградации: нафталин специфической метилтрансферазой метилируется до 2-метилнафталина. Источником метильной группы служит метионин.

Далее, при помощи метилсукцинилсинтазы, к метильной группе присоединяется фумаровая кислота и образуется нафтил-2-метилянтарная кислота. Затем происходит последовательное окисление до нафтил-2-метилфумаровой, нафтил-2-гидроксиметилянтарной и нафтил-2-кетометилянтарной кислот. Затем янтарная кислота отщепляется в виде сукцинил-КоА и образуется β -нафтойная кислота.

В этом месте два метаболических пути сходятся в один, описанный выше (рис. 36). В данной схеме анаэробной деградации нафталина задействованы, по меньшей мере, десять специфических ферментов [136, 137].

Кроме того, известен еще один путь анаэробной трансформации нафталина и тетралина – образование производного декалина – декагидро- β -нафтойной кислоты [138]. Воистину, разнообразие метаболических путей в природе бесконечно велико.

Аналогичное присоединение фумаровой кислоты к метильной группе отмечено для толуола и изомеров ксилола: *Thauera* sp. превращает толуол в бензилянтарную кислоту и

далее в бензоат [18, 139]. Этилбензол присоединяет фумарат в α -положение этильной группы [18]. В смешанных метаногенных культурах наблюдается гидрирование толуола в метилциклогексан и деметилирование в бензол [138] (рис. 37).

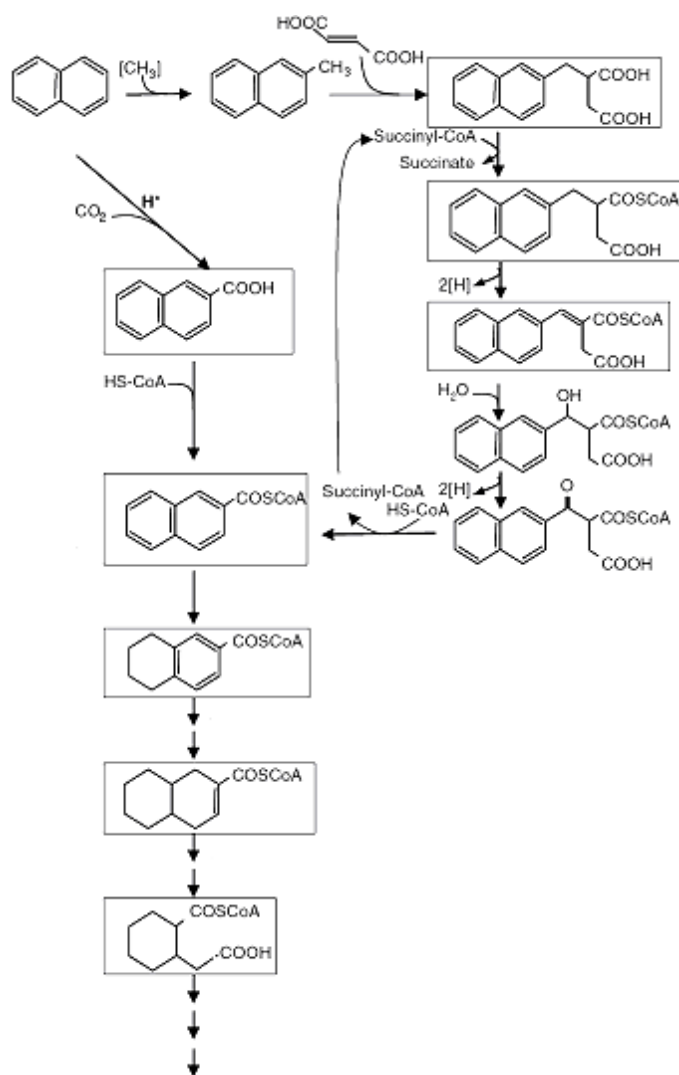


Рис. 36. Предполагаемая анаэробная деградация нафталина по [137]

Дибензотиофен также разлагается несколькими путями, его биодegradации посвящена обширная литература. *Rhodococcus* окисляют его по атому серы сначала до дибензтиофенсульфоксида, далее до дибензтиофенсульфона.

Затем тиофеновый цикл раскрывается и образуется 2-(2'-гидроксифенил)бензолсульфиновая кислота, которая далее гидролизует до сернистой кислоты и 2-фенилфенола [141]. 2-фенилфенол, известный антисептик, далее может восстанавливаться до бифенила [142] (рис. 38). Бифенил разлагается далее по пути, общему для ароматических соединений, до ацетил КоА (рис. 39) [37].

Очень похож путь биодegradации бензтиофена культурой *Mycobacterium goodii* X7B, которая через ряд стадий окисляет его до сульфи- и сульфокумарина [143]. Конечные продукты деградации, найденные авторами, – *o*-винилфенол и бензофуран (рис. 40).

Другой путь биодegradации дибензтиофена – так называемый «путь Кодамы» [144]. Дибензтиофен культурой *Pseudomonas* окисляется до 1,2-дигидродибензтиофена. Затем окислившийся ароматический цикл раскрывается и образуется *транс*-4[2(3-гидрокси)-тиа-нафтил]-2-кето-3-бутеновая кислота.

Затем она распадается на пировиноградную кислоту и 3-гидрокси-2-формилбензотиофен. Этот альдегид химически активен и легко вступает в реакции димеризации, образуя ряд окрашенных продуктов.

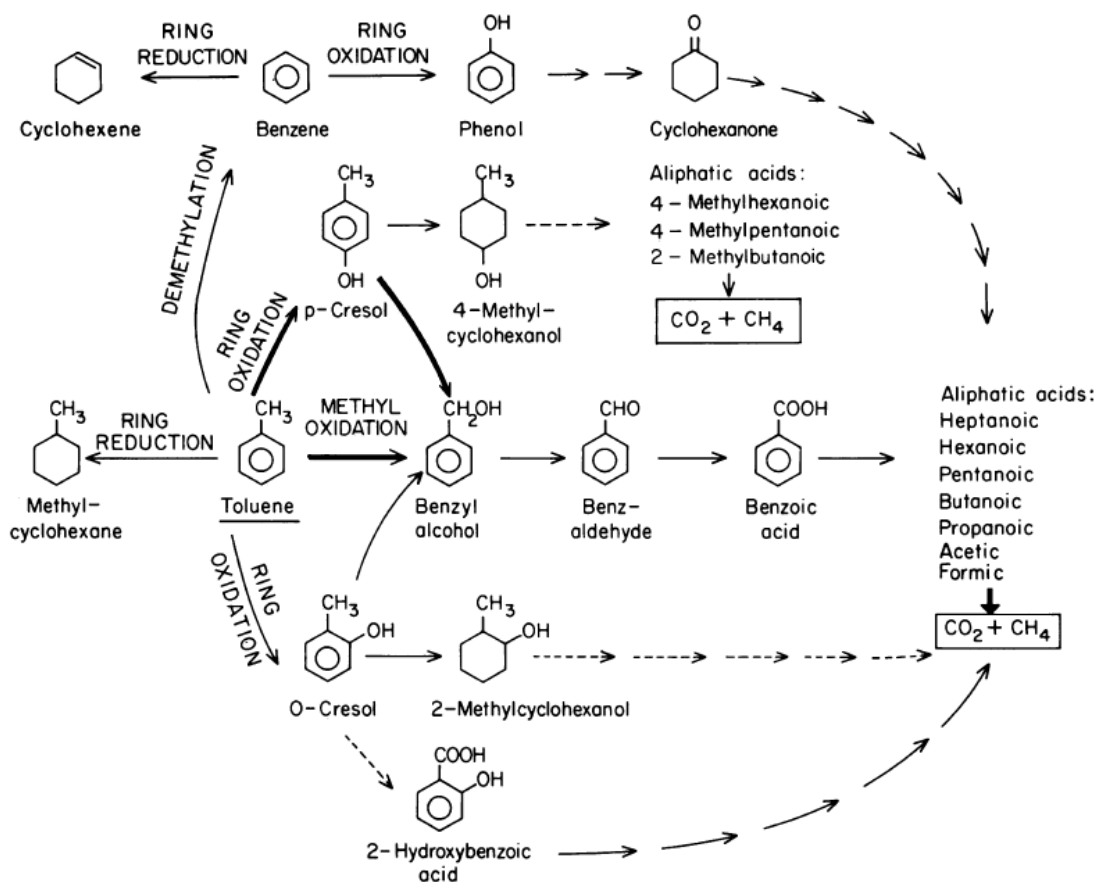


Рис. 37. Анаэробная биodeградация толуола смешанной метаногенной культурой по [140]

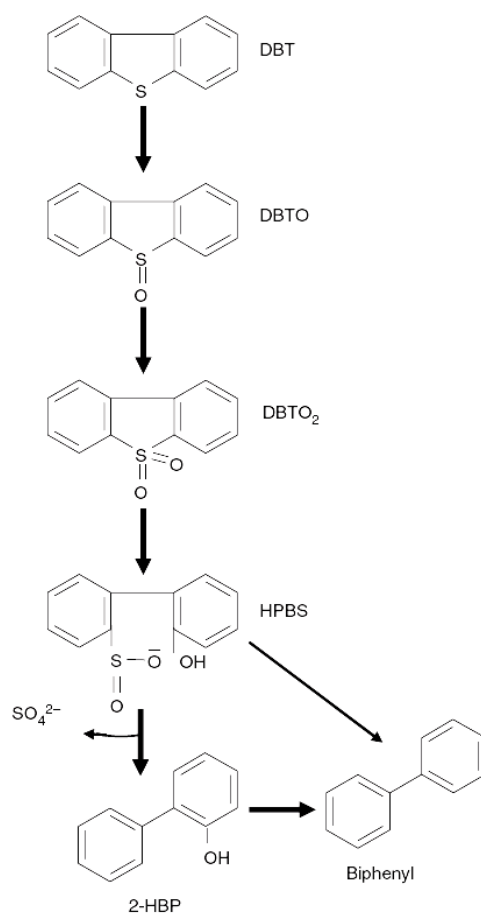


Рис. 38. Предполагаемый путь биodeградации дибензтиофена по [142]

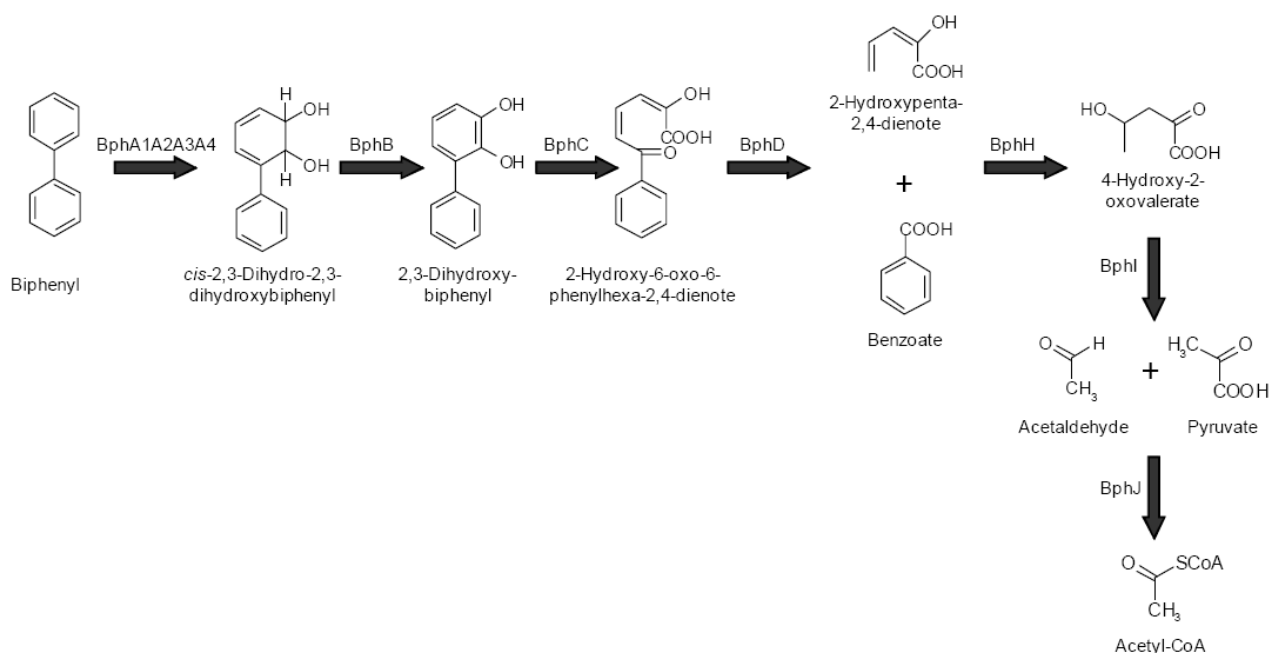


Рис. 39. Аэробная биodeградация бифенила по [37]

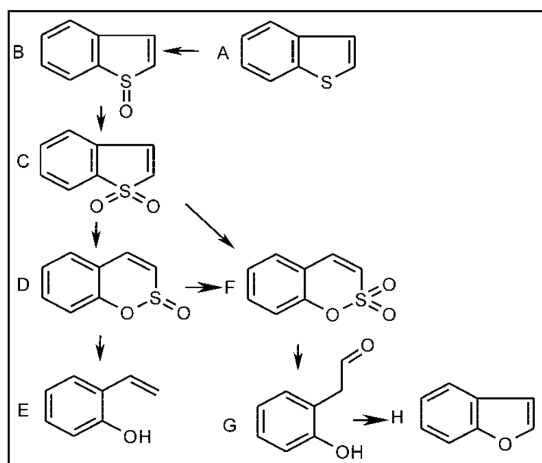


Рис. 40. Биodeградация бензотиофена по [143].
 А – бензотиофен, В – бензотиофенсульфоксид,
 С – бензотиофенсульфон, D – сульфидкумарин,
 Е – о-винилфенол (о-гидроксистирил),
 F – сульфидкумарин, G – о-гидроксифенил-
 ацетальдегид, H – бензофуран.

Среди них имеющий красный цвет 3-оксо-(3'-гидрокситианафтен-2-метил)-дигидротианафтен и два изомера – пурпурный краситель тиюиндиг и оранжевый *цис*-тиоиндиг. Другие метаболиты: 3-гидрокси-2-формилбензотиофена-3-гидроксибензотиофен, бензотиофендиол, соответствующий ему дион, 2-меркаптофенилглиоксиловая и 2-меркаптобензойная кислоты, а также их димеры, соединенные дисульфидными мостиками.

Так же, как в случае ароматических соединений, биodeградация 5-гидроксиметилфурфурола *Cupriavidus basilensis* сводится к постепенному упрощению строения молекулы с раскрытием фуранового цикла на заключительном этапе. Альдегидные группы при этом могут и восстанавливаться до спиртовых, и окисляться до карбоксилатов [145] (рис. 41).

Замечательный по полноте собранного материала обзор [146] дает представление о микробной деградации фосфорорганических пестицидов и боевых отравляющих веществ, ее путях, ферментах и генетической основе.

Для примера приведем здесь схему биodeградации одного из опаснейших соединений – боевого отравляющего вещества VX, до фосфорной и серной кислот, аммиака, воды и углекислого газа, при помощи гриба *Pleurotus ostreatus* (рис. 42).

Следует вспомнить о том, что LD₅₀ VX перорально для человека составляет всего 70 мкг/кг!

В большинстве случаев биodeградация приводит к упрощению структуры вещества. Впрочем, иногда бывает наоборот. Например, пестицид пропанил после попадания в почву гидролизует микробиотой до пропионовой кислоты и 3,4-дихлоранилина. Последний превращается в соответствующее диазосоединение (3,3',4,4'-тетрахлоразобензол), триазен (1,3-бис-(3,4-дихлорфенил)триазен), даже тример (3,3',4-трихлор-4-(3,4-дихлоранилидо)-азобензол, и безазотистое производное 3,3',4,4'-тетрахлорбифенил (рис. 43). Таким образом, молекулярная масса продуктов биodeградации оказывается больше, чем у исходного вещества [147].

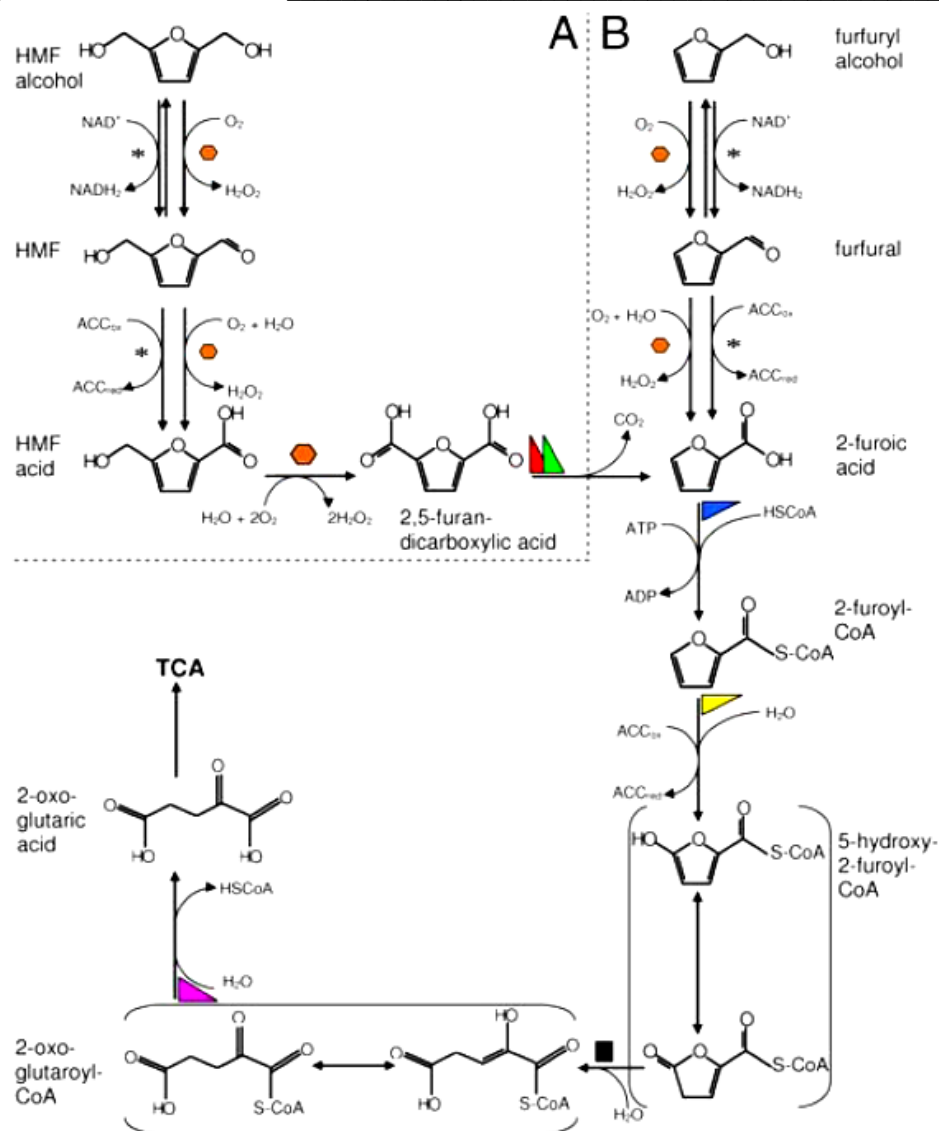


Рис. 41. Биодegradация гидроксиметилфурфурола по [145]

Другой пример биодegradации с увеличением молекулярной масс – очень необычный путь преобразования индена в изохинолин культурой *Rhodococcus* sp. штамм Rh-9, открытый канадскими авторами [148] (рис. 44).

Наконец, встречаются примеры обратимой биодegradации, когда возможно образование исходного вещества из продуктов метаболизма. Обратимая дegradация возможна для дитиокарбаматов (тирам, дисульфiram), которые восстанавливаются до неустойчивых тиокарбаматов, распадающихся до соответствующего амина и сероуглерода [149] (рис. 45).

Очень любопытен пример неожиданного образования известного природного соединения (антибиотик протоанемонин) в процессе биодegradации хлорированной ароматики (рис. 46). Статья с описанием этого процесса даже была названа авторами «Антибиотик из ксенобиотика» [150].

Наконец, известны случаи биодegradации, в которых каждое промежуточное соединение является промышленно важным. Фактически, это уже не биодegradация, а биотехнологическая трансформация вещества. Например, известен следующий путь биодegradации антрацена грибом *Aspergillus fumigatus*, включающий в себя антрон, антрахинон, фталевый ангидрид и фталевую кислоту [151] (рис. 47).

Вдобавок, общеизвестна способность микроорганизмов адаптироваться к природным и синтетическим антибиотикам. Вплоть до такой степени, что антибиотики могут служить единственным источником углерода для культуры микробов [152].

Р.П. Наумова в своей диссертационной работе [153] продемонстрировала пример адаптации накопительной культуры бактерий к ϵ -капролактаму.

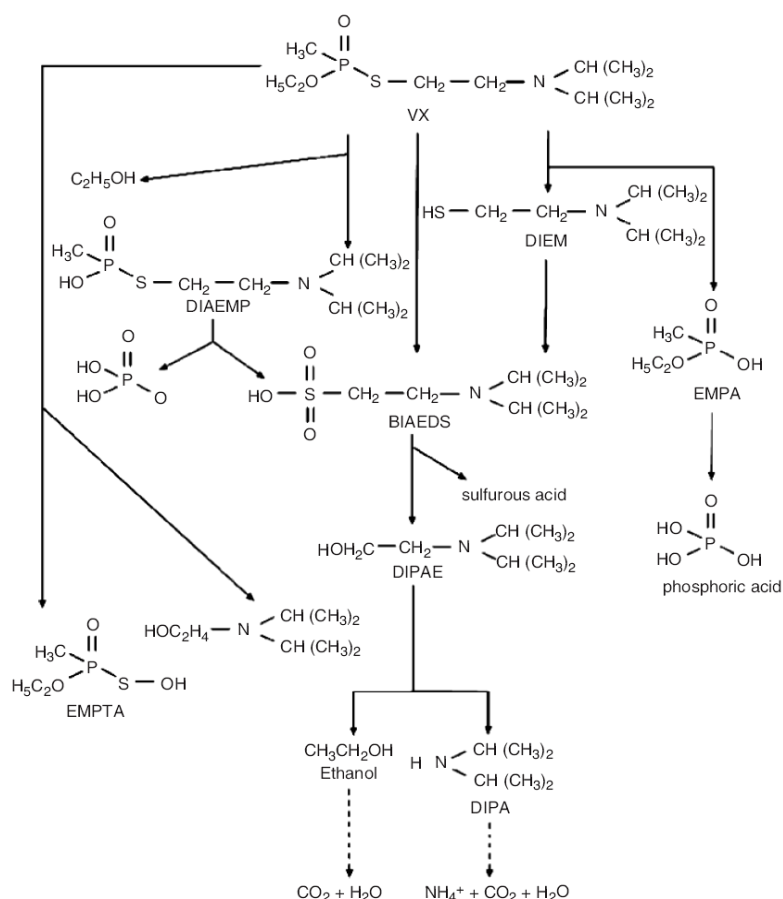


Рис. 42. Схема биodeградации фосфорорганического боевого отравляющего вещества VX по [146].

DIAEMP – диизопропиламиноэтилметилтиофосфонат, DIEM – диизопропилэтилмерктоамин, EMPA – этилметилфосфоновая кислота, BIAEDS – бис-диизопропиламиноэтилдисульфид, DIPAE – диизопропиламиноэтанол, DIPA – диизопропиламин, EMPA – этилметилтиофосфоновая кислота

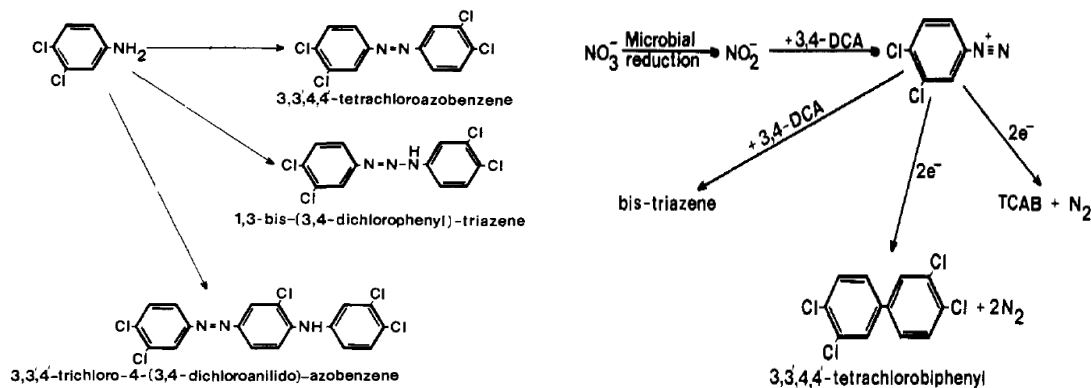


Рис. 43. Биodeградация 3,4-дихлоранилина в почве, сопровождающаяся ди- и тримеризацией, по [147]

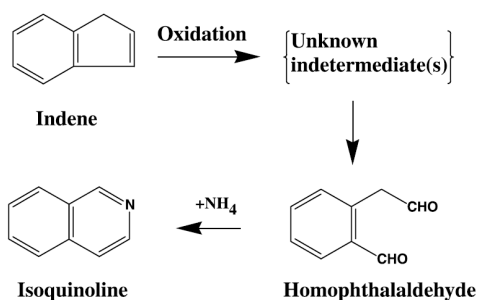


Рис. 44. Микробиологическая трансформация индена в изохинолин по [148]

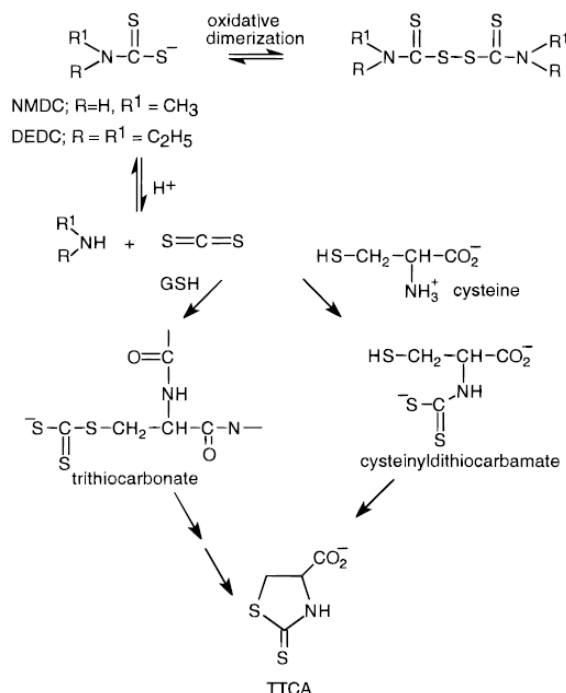


Рис. 45. Метаболизм дитиокарбаматов по [149]

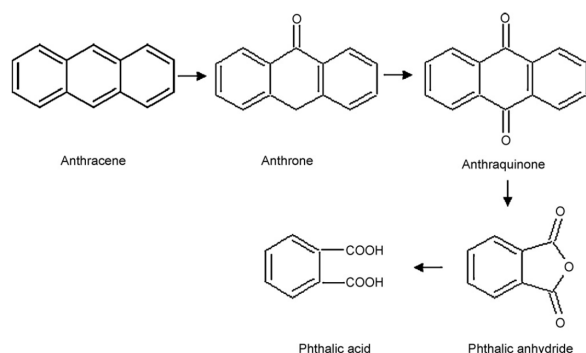


Рис. 47. Биодegradация антрацена по [151]

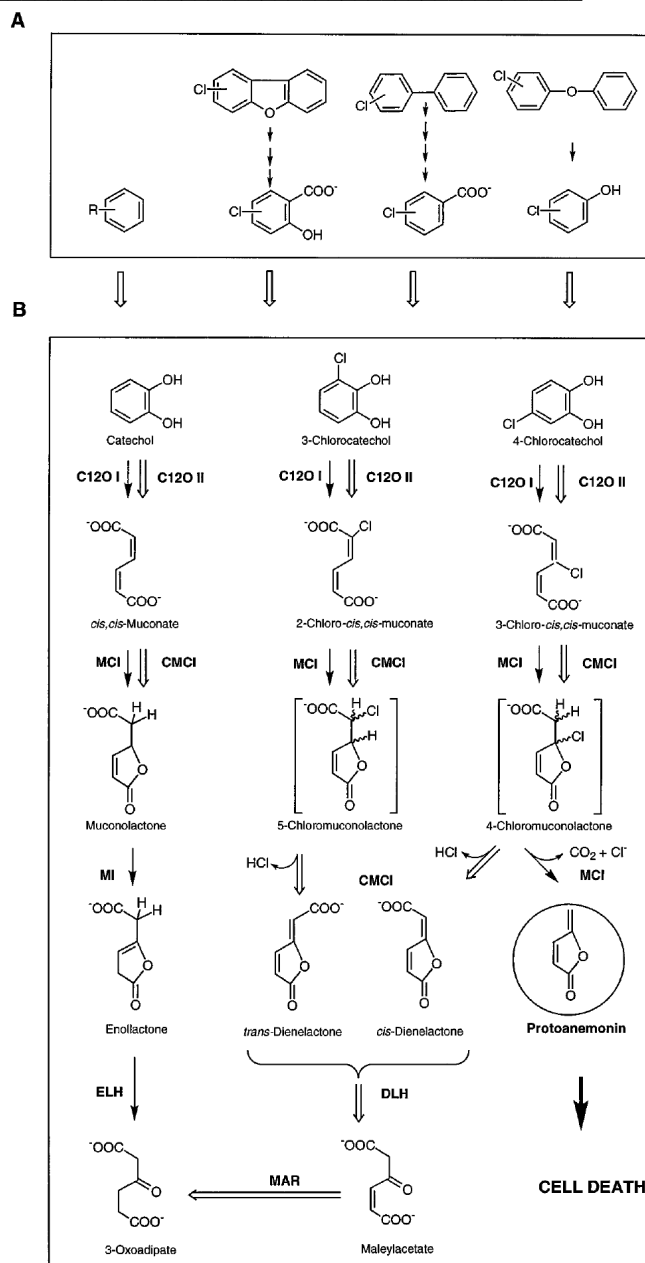


Рис. 46. Биодegradация хлорароматических веществ с образованием антибиотика протоанемонина по [150]

Первый посев показал признаки роста через 4 недели при концентрации капролактама 0.5 г/л. Четвертый пересев продемонстрировал биодegradацию капролактама в концентрации 2 г/л в течение 1-2 дней. Автору удалось получить штамм, разлагающий капролактam в концентрации 5 г/л и даже полимерный капрон. К капролактаму в концентрации 15 г/л вырабатывалась частичная адаптация.

Выращивая кишечные палочки в среде, содержащей летальные дозы супермутагена 5-хлорурацила, коллективу авторов удалось получить штамм, для которого данное азотистое основание является незаменимым компонентом нуклеиновых кислот [154]. В геноме штамма обнаружился ряд уникальных мутаций, приспособляющих бактерии к усвоению 5-хлорурацила.

Присутствие в культуральных средах синтетической аминокислоты *n*-ацетил-L-фенилаланина приводило к появлению этой аминокислоты в белках *E. coli*, причем в результате специфических мутаций у бактериальных культур возник новый фермент *n*-ацетилфенилаланинзависимая аминоацил-тРНК-синтетаза, присоединяющий искусственную аминокислоту к тирозиновой тРНК [155]. На глазах у исследователей произошла эволюция генетического кода!

Существует потенциальная возможность для микроорганизмов выживать при контакте даже с таким губительным для всех форм жизни веществом, как белый фосфор, адаптироваться к его присутствию в окружающей среде и перерабатывать его в менее опасные соединения, попытка выявить которую была осуществлена в недавних работах [38-42]. Коллективу авторов удалось выделить из осадков сточных вод, в которые добавлялась суспензия белого фосфора, культуры стрептомицетов, переносящие концентрации белого фосфора вплоть до 0.1 % по массе.

При помощи метода ^{31}P ЯМР авторам удалось показать последовательное снижение концентрации белого фосфора в субстратах по мере развития и адаптации микробного сообщества (рис. 48).

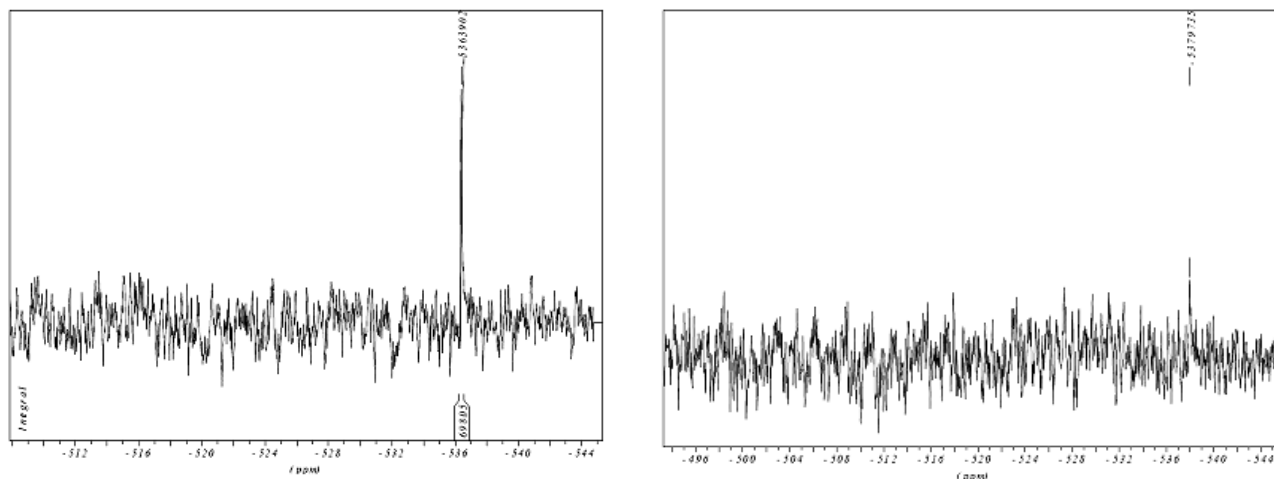


Рис. 48. Изменение интенсивности сигнала белого фосфора в спектрах ЯМР в зависимости от продолжительности процесса анаэробной переработки (мезофильный режим).

На 35 день эксперимента (слева) сигнал белого фосфора четко различим, на 63 день (справа) спектр не содержит сигналы (по [41]).

Заключение

Перечисляя примеры биodeградации, многие из которых уже прочно вошли в практику, невольно испытываешь восхищение гибкостью метаболических путей. Биосфера способна перерабатывать практически любое химическое вещество. Подобно тому, как человеческий организм вырабатывает специфические антитела к любому чужеродному белку, так же и микробные популяции создают новые, не существовавшие ранее ферменты (а заодно и кодирующие их плазмидные гены) к любому продукту химической промышленности. Понимание этого вселяет надежду в то, что современный экологический кризис будет преодолен.

Литература

- [1] Халтурин В.Г., Вайсман Я.И., Коротаев В.Н., Карманов В.В., Петров В.Ю. Способ утилизации химического оружия, загрязненных тары и грунтов. *Патент на изобретение* $^{(19)}\text{RU}^{(11)}2232943^{(13)}\text{C1}$. Патентообладатель: Пермский государственный технический университет (RU). Дата публикации 20.07.2004 г.
- [2] Шелученко В.В., Уткин А.Ю., Корольков М.В., Павличенко В.Ф., Макаровичина С. М. Способ получения элементарного мышьяка из водных и водно-органических растворов мышьяксодержащих соединений. *Патент на изобретение* $^{(19)}\text{RU}^{(11)}2371391^{(13)}\text{C1}$. Патентообладатель: предприятие «Государственный научно-исследовательский институт органической химии и технологии (ФГУП «ГосНИИОХТ»)» (RU). Опубликовано: 27.10.2009 г. Бюл. №30.
- [3] Аникеев В.И. Способ утилизации отходов полимеров. *Патент на изобретение* $^{(19)}\text{RU}^{(11)}2430121^{(13)}\text{C2}$. Патентообладатель: Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской Академии наук (RU). Опубликовано: 27.09.2011 г. Бюл. №27.
- [4] Сталинский Д.В., Пирогов А.Ю., Ровенский А.И., Рыжавский А.З., Гонтарев А.С. Плавильная печь для термического уничтожения ядохимикатов. *Патент на изобретение* $^{(19)}\text{RU}^{(11)}2417340^{(13)}\text{C2}$. Патентообладатель: Украинский государственный научно-технический центр по технологии и оборудованию, обработке металлов, защите окружающей среды и

- использованию вторичных ресурсов для металлургии и машиностроения «Энергосталь» (UA). Опубликовано: 27.04.2011 г. Бюл. №12.
- [5] Козлов Я.В., Замашиков В.В., Коржавин А.А., Бабкин В.С. Способ сжигания горючих газовых смесей в реверс-процессе. *Патент на изобретение* ⁽¹⁹⁾RU⁽¹¹⁾2418239⁽¹³⁾С1. Патентообладатель: Учреждение Российской академии наук Институт химической кинетики и горения Сибирского отделения РАН (ИХКГ СО РАН) (RU). Опубликовано: 10.05.2011 г. Бюл. №13.
- [6] Кузьмин А.М., Филимонов Ю.Н., Юнаков Л.П., Малышев В.В., Косотуров С.А. Способ термического обезвреживания хлорсодержащих органических веществ и устройство для его осуществления. *Патент на изобретение* ⁽¹⁹⁾RU⁽¹¹⁾2441183⁽¹³⁾С1. Патентообладатели: Кузьмин А.М., Филимонов Ю.Н., Юнаков Л.П., Малышев В.В., Косотуров С.А. Опубликовано: 27.01.2012 г. Бюл. №3.
- [7] Харитонов М.А., Водовских Г.П. Способ и устройство утилизации углеродосодержащих отходов пиролизом. *Патент на изобретение*. ⁽¹⁹⁾RU⁽¹¹⁾2433158⁽¹³⁾С2. Патентообладатель: Харитонов М.А. Опубликовано: 10.11.2011 г. Бюл. №31.
- [8] Ускач Я.Л., Попов Ю.В., Подвязный В.И., Кострюкова М.Н. Способ утилизации отхода производства монохлоруксусной кислоты (варианты). *Патент на изобретение* ⁽¹⁹⁾RU⁽¹¹⁾2439051⁽¹³⁾С1. Патентообладатель: Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Волгоградский государственный технический университет (ВолгГТУ) (RU). Опубликовано: 10.01.2012 г. Бюл. №1.
- [9] Рыжавский А.З., Ровенский А.И., Пирогов А.Ю., Кухтик Е.В., Зимогляд А.В. Способ эксплуатации установки для термического обезвреживания ядохимикатов. *Патент на изобретение* ⁽¹⁹⁾RU⁽¹¹⁾2358199⁽¹³⁾С1. Патентообладатель: Украинский государственный научно-технический центр по технологии и оборудованию, обработке металлов, защите окружающей среды и использованию вторичных ресурсов для металлургии и машиностроения «Энергосталь» (UA). Опубликовано: 10.06.2009 г. Бюл. №16.
- [10] A.S. Mogensen, J. Dolfing, F. Haagenzen, B.K. Ahring. Potential for Anaerobic Conversion of Xenobiotics. *Advances in Biochemical Engineering/ Biotechnology*. 2003. Vol.82. P.69-134.
- [11] A.H. Neilson, A.-S. Allard. Environmental Degradation and Transformation of Organic Chemicals. *CRC Press, Taylor & Francis Group, New York*. 2007. P.710.
- [12] M.A. Kertesz, A.M. Cook, T. Leisinger. Microbial metabolism of sulfur and phosphorus-containing xenobiotics. *FEMS Microbiology Reviews*. 1994. Vol.15. No.2-3. P.195-215.
- [13] P.-G. Rieger, H.-M. Meier, M. Gerle, U. Vogt, T. Groth, H.-J. Knackmuss. Xenobiotics in the environment: present and future strategies to obviate the problem of biological persistence. *Journal of Biotechnology*. 2002. Vol.94. No.14. P.101-123.
- [14] B. Beek. Biodegradation and Persistence. *The Handbook of Environmental Chemistry*. 2001. p.327.
- [15] T.N.P. Bosma, H. Harms, A.J.B. Zehnder. Biodegradation of Xenobiotics in Environment and Technosphere. Vol.2K. P.163-202.
- [16] C. Zhang, G.N. Bennett. Biodegradation of xenobiotics by anaerobic bacteria. *Appl Microbiol Biotechnol*. 2005. Vol.67. No.5. P.600-618.
- [17] V.G. Khomenkov, A.B. Shevelev, V.G. Zhukov, N.A. Zagustina, A.M. Bezborodov, V.O. Popov. Organization of Metabolic Pathways and Molecular-Genetic Mechanisms of Xenobiotic Degradation in Microorganisms: A Review. *Applied Biochemistry and Microbiology*. 2008. Vol.44. No.2. P.117-135.
- [18] L.P. Wackett. The Metabolic Pathways of Biodegradation. *Prokaryotes*. 2006. Vol.2. P.956-968.
- [19] R.U. Meckenstock, B. Morasch, C. Griebler, H.H. Richnow. Stable isotope fractionation analysis as a tool to monitor biodegradation in contaminated aquifers. *Journal of Contaminant Hydrology*. 2004. Vol.75. No.3-4. P.215-255.
- [20] H. Singh. Mycoremediation Fungal Bioremediation. *Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey*. 2006. P.592.
- [21] Ашихмина Т.Я. Состояние и проблемы обеспечения экологической безопасности хранения и уничтожения химического оружия. *Бутлеровские сообщения*. 2007. Т.12. №4. С.18-32.
- [22] Винтер М.В., Дедюхина Э.Г., Крыницкая А.Ю. Отходы производства биодизельного топлива как субстрат для культивирования грибов *Mortierella alpina*. *Бутлеровские сообщения*. 2011. Т.26. №9. С.83-87.
- [23] Иванова М.А., Чикина Н.С., Зенитова Л.А. Ликвидация нефтяных загрязнений. *Бутлеровские сообщения*. 2012. Т.29. №3. С.1-12.
- [24] Бабкина О.В., Алексеенко К.В., Новиков В.Т., Кучина О.К. Особенности синтеза биodeградируемых полиглицолидактидов. *Бутлеровские сообщения*. 2012. Т.32. №12. С.31-34.
- [25] Кривенко И.В., Наместников В.В. Анализ способов очистки сточных вод в производстве нитрат-целлюлозных энергетических материалов. *Бутлеровские сообщения*. 2011. Т.26. №9. С.55-66.

- [26] N.K. Utkina, V.A. Denisenko, O.V. Scholokova, M.V. Virovaya, A.V. Gerasimenko, D.Yu. Popov, V.B. Krasokhin, A. M. Popov. Spongiadiotoxins A and B, Two New Polybrominated Dibenzo-*p*-dioxins from an Australian Marine Sponge *Dysidea dendyi*. *J. Nat. Prod.* **2001**. Vol.64. No.2. P.151-153.
- [27] M.M. Reddy, M. Deighton, R.K. Gupta, S.N. Bhattacharya, R. Parthasarathy. Biodegradation of Oxo-Biodegradable Polyethylene. *Journal of Applied Polymer Science*. **2009**. Vol.111. No.3. P.1426-1432.
- [28] G.W. Gribble. Naturally Occurring Organohalogen Compounds – A Comprehensive Update. *Publisher: Springer Verlag GmbH*. **2010**. P.613.
- [29] E.A. Smith, G.T. Macfarlane. Formation of Phenolic and Indolic Compounds by Anaerobic Bacteria in the Human Large Intestine. *Microb Ecol.* **1997**. Vol.33. No.3. P.180-188.
- [30] Хабибуллина Ф.М., Терехова В.А., Арчегова И.Б., Ибатуллина И.З., Яковлев А.С., Трофимов С.Я. Микросорбент для очистки водной поверхности от нефтяных загрязнений. *Заявка на изобретение* ⁽¹⁹⁾RU⁽¹¹⁾2005125503⁽¹³⁾А. Заявители: Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук (RU); Автономная некоммерческая организация Экспертно-аналитический центр по проблемам окружающей среды «ЭКОТЕРРА» (RU). Дата публикации заявки: 20.02.2007 г.
- [31] Бахвалов П.А., Рожман А.А., Дыкало Н.Я. *Патент на изобретение* ⁽¹⁹⁾RU⁽¹¹⁾2430776⁽¹³⁾С1. Патентообладатели: Бахвалов П.А., Рожман А.А., Дыкало Н.Я. Опубликовано: 10.10.2011 г. Бюл. №28.
- [32] Шарапова И.Э., Маркарова М.Ю., Гарабаджиу А.В. Комплексный биосорбент на основе штаммов бактерий и грибов для очистки водных сред от нефти и нефтепродуктов в присутствии микроводорослей. *Патент на изобретение* ⁽¹⁹⁾RU⁽¹¹⁾2422587⁽¹³⁾С1. Патентообладатели: Шарапова И.Э., Маркарова М.Ю., Гарабаджиу А.В. Опубликовано: 27.06.2011 г. Бюл. №18.
- [33] Рядинский В.Ю., Перминов В.А., Ким Е.В., Кокарева Н.В., Денек Ю.В., Денек А.В. Способ микробиологического обезвреживания нефтешламов и нефтезагрязненных грунтов. *Заявка на изобретение* ⁽¹⁹⁾RU⁽¹¹⁾2009140516⁽¹³⁾А. Заявитель: Общество с ограниченной ответственностью «Научно-исследовательский институт экологии и рационального использования природных ресурсов» (RU). Дата публикации заявки: 10.05.2011 г. Бюл. №13.
- [34] Сваровская Л.И., Писарева С.И., Алтунина Л.К. Биопрепарат для очистки почвы и воды от нефти и нефтепродуктов. *Патент на изобретение* ⁽¹⁹⁾RU⁽¹¹⁾2361686⁽¹³⁾С2. Патентообладатель: Институт химии нефти Сибирского отделения Российской Академии наук (RU). Опубликовано: 20.07.2009 г. Бюл. №20.
- [35] T.K. Ralebitso, E. Senior, H.W. van Verseveld. Microbial aspects of atrazine degradation in natural environments. *Biodegradation*. **2002**. Vol.13. P.11-19.
- [36] N. Shapir, E.F. Mongodin, M.J. Sadowsky, S.C. Daugherty, K.E. Nelson, L.P. Wacket. Evolution of Catabolic Pathways: Genomic Insights into Microbial s-Triazine Metabolism. *Journal of bacteriology*. **2007**. Vol.189. No3. P.674-682.
- [37] M. Seeger, M. Hernández, V. Méndez, B. Ponce, M. Córdova, M. González. Bacterial degradation and bioremediation of chlorinated herbicides and biphenyls. *J. soil sci. plant nutr.* **2010**. Vol.10. No.3. P.320-332.
- [38] Миндубаев А.З., Акосах Й.А., Алимова Ф.К., Афордоаньи Д.М., Болормаа Ч., Кагиров Р.М., Минзанова С.Т., Миронова Л.Г., Яхваров Д.Г. О разложении белого фосфора осадком сточных вод. *Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки*. **2011**. Т.153. Кн.2. С.110-119.
- [39] Миндубаев А.З., Акосах Й.А., Алимова Ф.К., Афордоаньи Д.М., Кагиров Р.М., Минзанова С.Т., Миронова Л.Г., Синяшин О.Г., Яхваров Д.Г. Анаэробная детоксикация белого фосфора осадком сточных вод водоочистных сооружений. *Материалы XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Волгоград*. **2011**. Т.3. С.477.
- [40] Миндубаев А.З., Белостоцкий Д.Е., Овусу-Африйие К., Мбама Ж.Л., Минзанова С.Т., Миронова Л.Г., Яхваров Д.Г., Алимова Ф.К. Анаэробная биодegradация белого фосфора осадком сточных вод. *Материалы Всероссийской конференции «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды». Новочебоксарск*. **2012**. С.118-119.
- [41] Миндубаев А.З., Алимова Ф.К., Ахосийенагбе С.К., Болормаа Ч., Волошина А.Д., Кулик Н.В., Минзанова С.Т., Миронова Л.Г., Яхваров Д.Г. Возможность анаэробной детоксикации белого фосфора. *Бутлеровские сообщения*. **2013**. Т.33. №1. С.22-34.
- [42] Миндубаев А.З., Волошина А.Д., Яхваров Д.Г. Биологическая деградация белого фосфора: осуществимость и перспективы. *Бутлеровские сообщения*. **2013**. Т.33. №2. С.1-17.
- [43] Наумова Р.П. Микробный метаболизм неприродных соединений. *Изд-во Казанского университета*. **1985**. С.239.

- [44] L. Stehlickova, M. Svab, L. Wimmerova, J. Kozler. Intensification of phenol biodegradation by humic substances. *International Biodeterioration & Biodegradation*. **2009**. Vol.63. P.923-927.
- [45] K. Aoki, K. Ohtsuka, R. Shinke, H. Nishira. Rapid Biodegradation of Aniline by *Frateuria* species. *Agric. Biol Chem*. **1984**. Vol.48. No.4. P.865-872.
- [46] V.L. Gemini, A. Gallego, V.M. de Oliveira, C.E. Gomez, G.P. Manfio, S.E. Korol. Biodegradation and detoxification of p-nitrophenol by *Rhodococcus wratislaviensis*. *International Biodeterioration & Biodegradation*. **2005**. Vol.55. No.2. P.103-108.
- [47] M.Y. Pamukoglu, F. Kargi. Biodegradation kinetics of 2,4,6-trichlorophenol by *Rhodococcus rhodochrous* in batch culture. *Enzyme and Microbial Technology*. **2008**. Vol.43. No.1. P.43-47.
- [48] B.C. Axcell, P.J. Geary. The Metabolism of Benzene by Bacteria. *Biochem. J*. **1973**. Vol.136. No.4. P.927-934.
- [49] S.K. Samanta, B. Bhushan, R.K. Jain. Efficiency of naphthalene and salicylate degradation by a recombinant *Pseudomonas putidamutant* strain defective in glucose metabolism. *Appl Microbiol Biotechnol*. **2001**. Vol.55. No.5. P.627-631.
- [50] B.F. Taylor, W.L. Campbell, I. Chinoy. Anaerobic Degradation of the Benzene Nucleus by a Facultatively Anaerobic Microorganism. *Journal of Bacteriology*. **1970**. Vol.102. No.2. P.430-437.
- [51] O. Çinar. Biodegradation of central intermediate compounds produced from biodegradation of aromatic compounds. *Bioprocess Biosyst Eng*. **2004**. Vol.26. No.5. P.341-345.
- [52] C.M. Aitken, D.M. Jones, S.R. Larter. Anaerobic hydrocarbon biodegradation in deep subsurface oil reservoirs. *Nature*. **2004**. Vol.431. P.291-294.
- [53] M. Carmona, M.T. Zamarro, B. Blázquez, G. Durante-Rodríguez, J.F. Juárez, J.A. Valderrama, M.J.L. Barragán, J.L. García, E. Díaz. Anaerobic Catabolism of Aromatic Compounds: a Genetic and Genomic View. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*. **2009**. Vol.73. No.1. P.71-133.
- [54] J.-S. Seo, Y.-S. Keum, Q.X. Li. Bacterial Degradation of Aromatic Compounds. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. **2009**. Vol.6. No.1. P.278-309.
- [55] O. Kweon, S.-J. Kim, R.D. Holland, H. Chen, D.-W. Kim, Y. Gao, L.-R. Yu, S. Baek, D.-H. Baek, H. Ahn, C.E. Cerniglia. Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Metabolic Network in *Mycobacterium vanbaalenii* PYR-1. *Journal of Bacteriology*. **2011**. Vol.193. No.17. P.4326-4337.
- [56] F. Luan, W.D. Burgos., L. Xie, Q. Zhou. Bioreduction Of Nitrobenzene, Natural Organic Matter, And Hematite By *Shewanella Putrefaciens* CN32. *Environ. Sci. Technol*. **2010**. Vol.44. No.1. P.184-190.
- [57] M.D. Shelley, R.L. Utenrieth, J.R. Wild, B.E. Dale. Thermodynamic analysis of trinitrotoluene biodegradation and mineralization pathways. *Biotechnology and bioengineering*. **1996**. Vol.51. No.2. P.198-205.
- [58] R.U. Halden, D.F. Dwyer. Biodegradation of Dioxin-Related Compounds: A Review. *Bioremediation Journal*. **1997**. Vol.1. No.1. P.11-25.
- [59] W. Kitagawa, S. Takami, K. Miyauchi, E. Masai, Y. Kamagata, J.M. Tiedje, M. Fukuda. Novel 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid Degradation Genes from Oligotrophic *Bradyrhizobium* sp. Strain HW13 Isolated from a Pristine Environment. *J. Bacteriol*. **2002**. Vol.184. No.2. P.509-518.
- [60] A.L. Barkovskii, P. Adriaens. Microbial Dechlorination of Historically Present and Freshly Spiked Chlorinated Dioxins and Diversity of Dioxin-Dechlorinating Populations. *Applied and environmental microbiology*. **1996**. Vol.62. No.12. P.4556-4562.
- [61] J.P. Kaiser, Y. Feng, J.M. Bollag. Microbial Metabolism of Pyridine, Quinoline, Acridine, and Their Derivatives under Aerobic and Anaerobic Conditions. *Microbiological reviews*. **1996**. Vol.60. No.3. P.483-498.
- [62] T.R. Roberts, J.S. Dyson, M.C.G. Lane. Deactivation of the Biological Activity of Paraquat in the Soil Environment: a Review of Long-Term Environmental Fate. *J. Agric. Food Chern*. **2002**. Vol.50. No.13. P.3623-3631.
- [63] G.K. Sims, E.J. O'Loughlin, R.L. Crawford. Degradation of pyridines in the environment. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. **1989**. Vol.19. No.4. P.309-340.
- [64] R. Bras, A. Gomes, M.I.A. Ferra, H.M. Pinheiro, I.C. Gonçalves. Monoazo and diazo dye decolourisation studies in a methanogenic UASB reactor. *Journal of Biotechnology*. **2005**. Vol.115. No.1. P.57-66.
- [65] Негрусов А.И. Практикум по микробиологии. Москва. Изд. «Академия». **2005**. С.607.
- [66] Варфоломеев С.Д. Химическая энзимология. Москва. Изд. «Академия». **2005**. С.472.
- [67] H. Wariishi, N. Itoh, M. Yoshida, H. Tanaka. Complete degradation of Yperite, a chemical warfare agent, by basidiomycetes. *Biotechnology Letters*. **2002**. Vol.24. No.6. P.501-505.
- [68] C.F. Gonzalez, W.A. Taber, M.A. Zeitoun. Biodegradation of Ethylene Glycol by a Salt-Requiring Bacterium. *Applied Microbiology*. **1972**. Vol.24. No.6. P.911-919.

- [69] B.Z. Fathepure, S.A. Boyd. Dependence of Tetrachloroethylene Dechlorination on Methanogenic Substrate Consumption by *Methanosarcina* sp. Strain DCM. *Applied and environmental microbiology*. **1988**. Vol.54. No.12. P.2976-2980.
- [70] S.A. Hashsham, D.L. Freedman. Enhanced Biotransformation of Carbon Tetrachloride by *Acetobacterium woodii* upon Addition of Hydroxocobalamin and Fructose. *Applied and Environmental Microbiology*. **1999**. Vol.65. No.10. P.4537-4542.
- [71] M.M. Lorah, M.A. Voytek, J.D. Kirshtein, E.J.P. Jones. Anaerobic Degradation of 1,1,2,2-Tetrachloroethane and Association with Microbial Communities in a Freshwater Tidal Wetland, Aberdeen Proving Ground, Maryland: Laboratory Experiments and Comparisons to Field Data. *Water-Resources Investigations Report*. **2003**. P.64.
- [72] D.L. James. Biochemical Dechlorination of Hexachloro-1,3-butadiene. *A thesis presented for the degree of Doctor of Philosophy in Environmental Biotechnology*. **2009**. P.196.
- [73] F.E. Löffler, J.E. Champine, K.M. Ritalahti, S.J. Sprague, J. M. Tiedje. Complete Reductive Dechlorination of 1,2-Dichloropropane by Anaerobic Bacteria. *Appl Environ Microbiol*. **1997**. Vol.63. No.7. P.2870-2875.
- [74] J.W. Davis, S.J. Gonsior, D.A. Markham, U. Friederich, R.W. Hunziker, J.M. Ariano. Biodegradation and product identification of [¹⁴C]hexabromocyclododecane in wastewater sludge and freshwater aquatic sediment. *Environ Sci Technol*. **2006**. Vol.40. No.17. P.5395-401.
- [75] D.L. Bedard, H.M. Van Dort. Complete Reductive Dehalogenation of Brominated Biphenyls by Anaerobic Microorganisms in Sediment. *Applied and Environmental Microbiology*. **1998**. Vol.64. No.3. P.940-947.
- [76] L.K. Lee, C. Ding, K.-L. Yang, J. He. Complete Debromination of Tetra- and Penta-Brominated Diphenyl Ethers by a Coculture Consisting of *Dehalococcoides* and *Desulfovibrio* Species. *Environ. Sci. Technol*. **2011**. Vol.45. No.19. P.8475-8482.
- [77] A.H. Neilson, A.S. Allard. Organic Bromine and Iodine Compounds (The Handbook of Environmental Chemistry/Anthropogenic Compounds). *Birkhäuser*. **2003**. P.343.
- [78] B.D. Key, R.D. Howell, C.S. Criddle. Fluorinated Organics in the Biosphere. *Environmental Science and Technology*. **1997**. Vol.31. No.9. P.2445-2454.
- [79] R.S. Booker, S.G. Pavlostathis. Microbial reductive dechlorination of hexachloro-1,3-butadiene in a methanogenic enrichment culture. *Water Research*. **2000**. Vol.34. No.18. P.4437-4445.
- [80] D.B. Harper. The global chloromethane cycle: biosynthesis, biodegradation and metabolic role. *Nat. Prod. Rep*. **2000**. Vol.17. P.337-348.
- [81] J. Yan, B.A. Rash, F.A. Rainey, W.M. Moe. Isolation of novel bacteria within the *Chloroflexi* capable of reductive dechlorination of 1,2,3-trichloropropane. *Environmental Microbiology*. **2009**. Vol.11. No.4. P.833-843.
- [82] T.A. Lewis, R.L. Crawford. Transformation of Carbon Tetrachloride via Sulfur and Oxygen Substitution by *Pseudomonas* sp. Strain KC. *Journal of Bacteriology*. **1995**. Vol.177. No.8. P.2204-2208.
- [83] N. Belay, L. Daniels. Production of Ethane, Ethylene, and Acetylene from Halogenated Hydrocarbons by Methanogenic Bacteria. *Applied and environmental microbiology*. **1987**. Vol.53. No.7. P.1604-1610.
- [84] B. Subramanyam, P.S. Callery, L.A. Geelhaar, M.J. Egorin. A cyclic imine intermediate in the in vitro metabolic conversion of 1,6-diaminohexane to 6-aminohexanoic acid and caprolactam. *Xenobiotica*. **1989**. Vol.19. No.1. P.33-42.
- [85] K. Nakamiya, S. Hashimoto, H. Ito, J.S. Edmonds, M. Morita. Degradation of 1,4-Dioxane and Cyclic Ethers by an Isolated Fungus. *Applied and Environmental Microbiology*. **2005**. Vol.71. No.3. P.1254-1258.
- [86] P. Poupin, N. Truffaut, B. Combourieu, P. Besse, M. Sancelme, H. Veschambre, AND A. M. Delort. Degradation of Morpholine by an Environmental *Mycobacterium* Strain Involves a Cytochrome P-450. *Applied and Environmental Microbiology*. **1998**. Vol.64. No.1. P.159-165.
- [87] S. Ebbs. Biological degradation of cyanide compounds. *Current Opinion in Biotechnology*. **2004**. Vol.15. No.3. P.231-236.
- [88] J.C.T. Dias, R.P. Rezende, V.R. Linardi. Biodegradation of acetonitrile by cells of *Candida guilliermondii* UFMG-Y65 immobilized in alginate, k-carrageenan and citric pectin. *Brazilian Journal of Microbiology*. **2000**. Vol.31. No.1. P.61-66.
- [89] P.A. Donbero, D.A. Odelson, G.M. Klecka, D.A. Markham. Biodegradation of acrylonitrile in soil. *Environmental Toxicology and Chemistry*. **1992**. Vol.11. No.11. P.1583-1594.
- [90] A.G. Dodge, J.E. Richman, G. Johnson, L.P. Wackett. Metabolism of Thioamides by *Ralstonia pickettii* TA. *Applied and Environmental Microbiology*. **2006**. Vol.72. No.12. P.7468-7476.

- [91] L. Dziewit, M. Dmowski, J. Baj, D. Bartosik. Plasmid pAMI2 of *Paracoccus aminophilus* JCM 7686 Carries *N,N*-Dimethylformamide Degradation-Related Genes Whose Expression Is Activated by a LuxR Family Regulator. *Applied and Environmental Microbiology*. **2010**. Vol.76. No.6. P.1861-1869.
- [92] S.L. Jordan, A.J. Krackiewicz-Dowjat, D.R. Kelly, A.R. Wood. Novel eubacteria able to grow on carbon disulfide. *Arch. Microbiol.* **1995**. Vol.163. P.131-137.
- [93] P. Kaszycki, M. Tysza, P. Malec, H. Kołoczek. Formaldehyde and methanol biodegradation with the methylotrophic yeast *Hansenula polymorpha*. An application to real wastewater treatment. *Biodegradation*. **2001**. Vol.12. No.3. P.169-177.
- [94] M.T. Bustard, V. Meeyoo, P.C. Wright Biodegradation of Isopropanol in a Three Phase Fixed Bed Bioreactor: Start up and Acclimation Using a Previously-Enriched Microbial Culture. *Environmental Technology*. **2001**. Vol.22. No.10. P.1193-1201.
- [95] R.P. Hausinger. New Insights into Acetone metabolism. *J Bacteriol.* **2007**. Vol.189. No.3. P.671-673.
- [96] K. Hatakeyama, M. Goto, Y. Uchida, M. Kobayashi, M. Terasawa, H. Yukawa. Molecular Analysis of Maleate *cis-trans* Isomerase from Thermophilic Bacteria. *Biosci. Biotechnol. Biochem.* **2000**. Vol.64. No.3. P.569-576.
- [97] H. Attaway, J. Nelson, A.M. Baya, M.J. Voll, W.E. White, D.J. Grimes, R.R. Colwell. Bacterial Detoxification of Diisopropyl Fluorophosphate. *Applied and environmental microbiology*. **1987**. Vol.53. No.7. P.1685-1689.
- [98] J. Schuette. Environmental fate of glyphosate. *Environmental Monitoring and Pest Management Department of Pesticide Regulation Sacramento*. **1998**. P.1-13.
- [99] K. Spokas, D. Wang, R. Venterea, M. Sadowsky. Mechanisms of N₂O production following chloropicrin fumigation. *Applied Soil Ecology*. **2006**. Vol.31. No.1-2. P.101-109.
- [100] C.H. Hansen, L. Du, P. Naur, C.E. Olsen, K.B. Axelsen, A.J. Hick, J.A. Pickett, B.A. Halkier. CYP83B1 Is the Oxime-metabolizing Enzyme in the Glucosinolate Pathway in *Arabidopsis*. *The Journal of Biological Chemistry*. **2001**. Vol.276. No.27. P.24790-24796.
- [101] J.R. Parsons, M. Sáez, J. Dolfing, P. de Voogt. Biodegradation of Perfluorinated Compounds. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. **2008**. Vol.196. P.53-71.
- [102] L.M. Colosi, R.A. Pinto, Q. Huang, W.J. Weber. Peroxidase-mediated degradation of perfluorooctanoic acid. *Environmental Toxicology and Chemistry*. **2009**. Vol.28. No.2. P.264-271.
- [103] S.A. Braus-Stromeier, R. Hermann, A.M. Cook, T. Leisinger. Dichloromethane as the Sole Carbon Source for an Acetogenic Mixed Culture and Isolation of a Fermentative, Dichloromethane-Degrading Bacterium. *Applied and Environmental Microbiology*. **1993**. Vol.59. No.11. P.3790-3797.
- [104] B. Schink. Fermentation of acetylene by an obligate anaerobe, *Pelobacter acetylenicus* sp. nov. *Arch Microbiol.* **1985**. Vol.142. No.3. P.295-301.
- [105] J.A.M. De Bont. Oxidation of ethylene by soil bacteria. *Antonie van Leeuwenhoek*. **1976**. Vol.42. No.1-2. P.59-71.
- [106] F.H.M., Koene-Cottaar, G. Schraa. Anaerobic reduction of ethene to ethane in an enrichment culture. *FEMS Microbiology Ecology*. **1998**. Vol.25. No.3. P.251-256.
- [107] L.K. Hardison, S.S. Curry, L. M. Ciuffetti, M. R. Hyman. Metabolism of Diethyl Ether and Cometabolism of Methyl *tert*- butyl Ether by a Filamentous Fungus, a *Graphium* sp. *Applied and Environmental Microbiology*. **1997**. Vol.63. No.8. P.3059-3067.
- [108] T. Tajima, N. Hayashida, R. Matsumura, A. Omura, Y. Nakashimada, J. Kato. Isolation and characterization of tetrahydrofuran-degrading *Rhodococcus aetherivorans* strain M8. *Process Biochemistry*. **2012**. Vol.47. No.11. P.1665-1669.
- [109] T. Yi, E.-H. Lee, Y.G. Ahn, G.-S. Hwang, K.-S. Cho. Novel biodegradation pathways of cyclohexane by *Rhodococcus* sp. EC1. *Journal of Hazardous Materials*. **2011**. Vol.191. No.1-3. P.393-396.
- [110] C. Christodoulatos, S. Bhaumik, B.W. Brodman. Anaerobic biodegradation of nitroglycerin. *Water Research*. **1997**. Vol.31. No.6. P.1462-1470.
- [111] J.E. Walker, D.L. Kaplan. Biological degradation of explosives and chemical agents. *Biodegradation*. **1992**. Vol.3. No.3. P.369-385.
- [112] A.J. Van Den Wijngaard, D.B. Janssen, B. Witholt. Degradation of Epichlorohydrin and Halohydrins by Bacterial Cultures Isolated from Freshwater Sediment. *Journal of General Microbiology*. **1989**. Vol.135. No.8. P.2199-2208.
- [113] Z. Yuan, J.M. VanBriesen. Bacterial growth yields on EDTA, NTA, and their biodegradation intermediates. *Biodegradation*. **2008**. Vol.19. No.1. P.41-52.
- [114] M. Bucheli-Witschel, T. Egli. Environmental fate and microbial degradation of aminopolycarboxylic acids. *FEMS Microbiology Reviews*. **2001**. Vol.25. No.1. P.69-106.
- [115] M.B. Frampton, P.M. Zelisko. Organosilicon Biotechnology. *Silicon*. **2009**. Vol.1. No.3. P.147-163.

- [116] A.C. Negrete-Raymond, B. Weder, L.P. Wackett. Catabolism of Arylboronic Acids by *Arthrobacter nicotinovorans* Strain PBA. *Applied and Environmental Microbiology*. **2003**. Vol.69. No.7. P.4263-4267.
- [117] H. Teeling, H. Cypionka. Microbial degradation of tetraethyl lead in soil monitored by microcalorimetry. *Appl Microbiol Biotechnol*. **1997**. Vol.48.No.2. P.275-279.
- [118] K.M. Schreiner, T.R. Filley, R.A. Blanchette, B.B. Bowen, R.D. Bolskar, W.C. Hockaday, C.A. Masiello, J.W. Raebiger. White-Rot Basidiomycete-Mediated Decomposition of C₆₀ Fullerol. *Environ. Sci. Technol*. **2009**. Vol.43. No.9. P.3162-3168.
- [119] J.D. Coates, L.A. Achenbach. Microbial perchlorate reduction: rocket-fuelled metabolism. *Nature Reviews Microbiology*. **2004**. Vol.2. No.7. P.569-570.
- [120] A. Pal, A.K. Paul. Aerobic chromate reduction by chromium-resistant bacteria isolated from serpentine soil. *Microbiological Research*. **2004**. Vol.159. No.4. P.347-354.
- [121] A.F. Wistrand. Synthesis of novel degradable polymers for tissue engineering by radical polymerization. Synthesis and characterization of 2-methylene-1,3-dioxepane and copolymerization thereof with vinyl acetate followed by polymer characterization and hydrolysis. *Degree Project in Polymer Technology Second Level, 30.0 HEC Stockholm, Sweden*. **2010**. P.1-20.
- [122] M. Shimao, T. Tamogami, S. Kishida, S. Harayama. The gene *pvaB* encodes oxidized polyvinyl alcohol hydrolase of *Pseudomonas* sp. Strain VM15C and forms an operon with the polyvinyl alcohol dehydrogenase gene *pvaA*. *Microbiology*. **2000**. Vol.146. No.3. P.649-657.
- [123] T. Matamá, F. Carneiro, C. Caparrós, G.M. Gübitz, A. Cavaco-Paulo. Using a nitrilase for the surface modification of acrylic fibres. *Biotechnology Journal*. **2007**. Vol.2. No.3. P.353-360.
- [124] M. Bao, Q. Chen, Y. Li, G. Jiang. Biodegradation of partially hydrolyzed polyacrylamide by bacteria isolated from production water after polymer flooding in an oil field. *Journal of Hazardous Materials*. **2010**. Vol.184. No.1-3. P.105-110.
- [125] T. Endoh, H. Habe, T. Yoshida, H. Nojiri, T. Omori. A CysB-regulated and s54-dependent regulator, SfnR, is essential for dimethyl sulfone metabolism of *Pseudomonas putida* strain DS1. *Microbiology*. **2003**. Vol.149. P.991-1000.
- [126] W.W. Metcalf, B.M. Griffin, R.M. Cicchillo, J. Gao, S.C. Janga, H.A. Cooke, B.T. Circello, B.S. Evans, W. Martens-Habbena, D.A. Stahl, W.A. van der Donk. Synthesis of Methylphosphonic Acid by Marine Microbes: A Source for Methane in the Aerobic Ocean. *Science*. **2012**. Vol.337. No.6098. P.1104-1107.
- [127] N.G. McCormick, J.H. Cornell, A.M. Kaplan. Biodegradation of Hexahydro-1,3,5-Trinitro-1,3,5-Triazine. *Applied and environmental microbiology*. **1981**. Vol.42. No.5. P.817-823.
- [128] Мурзаков Б.Г. Способ биодеструкции гептила – несимметричного диметилгидразина. *Патент на изобретение RU⁽¹¹⁾2174553⁽¹³⁾C2*. Патентообладатель: Закрытое акционерное общество «Биотэк-Япония». Дата публикации 10.10.2001 г.
- [129] M.J. Dilworth, R.N. Thorneley. Nitrogenase of *Klebsiella pneumoniae*. Hydrazine is a product of azide reduction. *Biochem J*. **1981**. Vol.193. No.3. P.971-83.
- [130] C.K. Fulton, R.A. Cooper. Catabolism of sulfamate by *Mycobacterium* sp. CF1. *Environmental Microbiology*. **2005**. Vol.7. No.3. P.378-381.
- [131] D.L. Kaplan, J.H. Cornell, A.M. Kaplan. Decomposition of Nitroguanidine. *Environ. Sci. Technol*. **1982**. Vol.16. No.8. P.488-492.
- [132] V. Chaturvedi, A. Kumar. Bacterial utilization of sodium dodecyl sulfate. *IJABPT*. **2010**. Vol.1. No.3. P.1126-1131.
- [133] N. Atiq, S. Ahmed, M.I. Ali, S. Andleeb, B. Ahmad, G. Robson. Isolation and identification of polystyrene biodegrading bacteria from soil. *African Journal of Microbiology Research*. **2010**. Vol.4. No.14. P.1537-1541.
- [134] Schleheck, A.M. Cook. Saccharin as a sole source of carbon and energy for *Sphingomonas xenophaga* SKN. *Arch Microbiol*. **2003**. Vol.179. No.3. P.191-196.
- [135] J.J. Anderson, J.J. Dulka. Environmental Fate of Sulfometuron Methyl in Aerobic Soils. *J. Agric. Food Chem*. **1985**. Vol.33. No.4. P.596-602.
- [136] R.U. Meckenstock, M. Safinowski, C. Griebler. Anaerobic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *FEMS Microbiology Ecology*. **2004**. Vol.49. No.1. P.27-36.
- [137] R.U. Meckenstock, H. Mouttaki. Anaerobic degradation of non-substituted aromatic hydrocarbons. *Current Opinion in Biotechnology*. **2011**. Vol.22. No.3. P.406-414.
- [138] X. Zhang, X. Zhang, E.R. Sullivan, L.Y. Young. Evidence for aromatic ring reduction in the biodegradation pathway of carboxylated naphthalene by a sulfate reducing consortium. *Biodegradation*. **2000**. Vol.11. No.2-3. P.117-124.

- [139] L.Y. Young, C.D. Phelps. Metabolic Biomarkers for Monitoring in Situ Anaerobic Hydrocarbon Degradation. *Environmental Health Perspectives*. **2005**. Vol.113. No.1. P.62-67.
- [140] Grbic-Galic, T.M. Vogel. Transformation of Toluene and Benzene by Mixed Methanogenic Cultures. *Applied and Environmental Microbiology*. **1987**. Vol.53. No.2. P.254-260.
- [141] C. Oldfield, O. Pogrebinsky, J. Simmonds, E.S. Olson, C.F. Kulpa. Elucidation of the metabolic pathway for dibenzothiophene desulphurization by *Rhodococcus* sp. strain IGTS8 (ATCC 53968). *Microbiology*. **1997**. Vol.143. No.9. P.2961-2973.
- [142] N. Akhtar, M.A. Ghauri, M.A. Anwar, K. Akhtar. Analysis of the dibenzothiophene metabolic pathway in a newly Isolated *Rhodococcus* spp. *FEMS Microbiol Lett*. **2009**. Vol.301. No.1. P.95-102.
- [143] F.Li, P. Xu, J. Feng, L. Meng, Y. Zheng, L. Luo, C. Ma. Microbial Desulfurization of Gasoline in a *Mycobacterium goodii* X7B Immobilized-Cell System. *Applied and environmental microbiology*. **2005**. Vol.71. No.1. P.276-281.
- [144] D.C. Bressler, P.M. Fedorak. Purification, Stability, and Mineralization of 3-Hydroxy-2-Formylbenzothiophene, a Metabolite of Dibenzothiophene. *Applied and environmental microbiology*. **2001**. Vol.67. No.2. P.821-826.
- [145] F. Koopman, N. Wierckx, J.H. de Winde, H.J. Ruijsenaars. Identification and characterization of the furfural and 5-(hydroxymethyl)furfural degradation pathways of *Cupriavidus basilensis* HMF14. *PNAS*. **2010**. Vol.107. No.11. P.4919-4924.
- [146] B.K. Singh, A. Walker. Microbial degradation of organophosphorus compounds. *FEMS Microbiol Rev*. **2006**. Vol.30. No.3. P.428-471.
- [147] C.T. Corke, N.J. Bunce, A.-L. Beaumont, R.L. Merrick. Diazonium cations as intermediates in the microbial transformation of chloroanilines to chlorinated biphenyls, azo compounds, and triazenes. *J. Agric. Food Chem*. **1979**. Vol.27. No.3. P.644-646.
- [148] M. McD. Francis, W.D. Gould. Microbial production of isoquinoline from indene. *Can. J. Microbiol*. **2003**. Vol.49. No.11. P.699-706.
- [149] D.J. Johnson, D.G. Graham, V. Amarnath, K. Amarnath, W.M. Valentine. The Measurement of 2-Thiothiazolidine-4-carboxylic Acids as an Index of the *in Vivo* Release of CS₂ by Dithiocarbamates. *Chem. Res. Toxicol*. **1996**. Vol.9. No.5. P.910-916.
- [150] R. Blasco, R.-M. Wittich, M. Mallavarapu, K.N. Timmis, D.H. Pieper. From Xenobiotic to Antibiotic, Formation of Protoanemonin from 4-Chlorocatechol by Enzymes of the 3-Oxoadipate Pathway. *The Journal Of Biological Chemistry*. **1995**. Vol.270. No.49. P.29229-29235.
- [151] J.-S. Ye, H. Yin, J. Qiang, H. Peng, H.-M. Qin, N. Zhang B.-Y. He. Biodegradation of anthracene by *Aspergillus fumigatus*. *Journal of Hazardous Materials*. **2011**. Vol.185. No.15. P.174-181.
- [152] G. Dantas, M.O.A. Sommer, R.D. Oluwasegun, G.M. Church. Bacteria Subsisting on Antibiotics. *Science*. **2008**. Vol.320. No.5872. P.100-103.
- [153] Наумова Р.П. Микробный метаболизм 6-капролактама. *Канд. дисс. Казань*. **1966**. С.182.
- [154] P. Marlière, J. Patrouix, V. Döring, P. Herdewijn, S. Tricot, S. Cruveiller, M. Bouzon, R. Mutzel. Chemical Evolution of a Bacterium's Genome. *Angew. Chem. Int. Ed*. **2011**. Vol.50. No.31. P.7109-7114.
- [155] Wang, Z. Zhang, A. Brock, P.G. Schultz. Addition of the keto functional group to the genetic code of *Escherichia coli*. *PNAS*. **2003**. Vol.100. P.156-161.