

Научная статья
УДК 574.2:579.266:072
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.034

ОКИСЛЕНИЕ КРАСНОГО ФОСФОРА КУЛЬТУРОЙ *ASPERGILLUS NIGER* F-4815D

**Антон Зуфарович Миндубаев¹, Эдуард Викторович Бабынин²,
Эдуард Лаверентьевич Гоголашвили³, Алина Раисовна Галимова⁴**

^{1, 2}Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», Казань, Россия

³Институт органической и физической химии имени А. Е. Арбузова — обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», Казань, Россия

⁴Казанский национальный исследовательский технический университет имени А. Н. Туполева, Казань, Россия

¹mindubaev-az@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0002-8596-7805>

²edward.b67@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0003-2285-8879>

³gogolashvili@iopc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-1398-2683>

⁴ARGalimova@kai.ru, <http://orcid.org/0000-0002-7535-1724>

Аннотация

Показаны первые количественные данные по биодegradации красного фосфора *Aspergillus niger* F-4815D, которые свидетельствуют о достоверном увеличении скорости окисления красного фосфора, выраженном через накопление фосфат-ионов — конечного продукта окисления — под воздействием метаболизма растущего в культуральной среде аспергилла. По сравнению с контролем — стерильной средой, содержащей красный фосфор, скорость возрастает в 1,25 раза.

Ключевые слова:

биодegradация, красный фосфор, элементный фосфор, *Aspergillus niger* F-4815D

Для цитирования:

Окисление красного фосфора культурой *Aspergillus niger* F-4815D / А. З. Миндубаев [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 201–204. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.034.

Original article

RED PHOSPHORUS OXIDATION BY *ASPERGILLUS NIGER* F-4815D CULTURE

Anton Z. Mindubaev¹, Edward V. Babynin², Edward L. Gogolashvili³, Alina R. Galimova⁴

^{1, 2}Federal Research Center “Kazan Scientific Center of Russian Academy of Sciences”, Kazan, Russia

³Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry—Subdivision of the Federal Research Center “Kazan Scientific Center of Russian Academy of Sciences”, Kazan, Russia

⁴Kazan National Research Technical University named after A. N. Tupolev—KAI, Kazan, Russia

¹mindubaev-az@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0002-8596-7805>

²edward.b67@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0003-2285-8879>

³gogolashvili@iopc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-1398-2683>

⁴ARGalimova@kai.ru, <http://orcid.org/0000-0002-7535-1724>

Abstract

The present work shows the first quantitative data on the biodegradation of red phosphorus by *Aspergillus niger* F-4815D. These data indicate a significant increase in the rate of red phosphorus oxidation, expressed through the accumulation of phosphate ions, the final product of oxidation, under the influence of the metabolism of *Aspergillus* growing in culture medium. Compared with the control, sterile medium containing red phosphorus, the rate increases by a factor of 1,25.

Keywords:

biodegradation, red phosphorus, elemental phosphorus, *Aspergillus niger* F-4815D

For citation:

Red phosphorus oxidation by *Aspergillus niger* F-4815D culture / A. Z. Mindubaev [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 201–204. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.034.

Введение

Еще лет двадцать назад считалось аксиомой, что биodeградации могут быть подвержены только углеродистые соединения. Предполагалось, что способность микроорганизмов к обезвреживанию токсичных неорганических соединений техногенного происхождения носит исключительный характер или вовсе отсутствует.

Однако исследования последних лет позволили пересмотреть эти устоявшиеся взгляды. Недавние работы [1; 2] показали способность грибов аспергиллов перерабатывать типичные неорганические вещества — белый фосфор и минерал сподумен, в том числе для компенсации специально предусмотренной нехватки фосфатов в культуральной среде. Красный фосфор значительно менее опасен в обращении, чем белый, и попытки использовать его в качестве высококонцентрированного фосфорного удобрения делались уже полвека назад [3]. Тем не менее продукты горения красного фосфора токсичны для человека и других организмов. Причем пары красного фосфора после охлаждения трансформируются в белый фосфор, обладающий высокой огнеопасностью и токсичностью. Помимо этого, красный фосфор более термодинамически устойчив в сравнении с белым и, следовательно, должен медленнее и с большим трудом подвергаться биологической, ферментативной деструкции.

В более ранней работе [4] дано исключительно качественное описание биodeградации красного фосфора. Разумеется, количественные показатели данного процесса имеют важнейшее значение, поскольку, только получив их, можно с полным правом говорить о метаболизме данного вещества. Представленная работа стала первой попыткой измерения скорости биodeградации красного фосфора.

Результаты

Колориметрический анализ фосфат-ионов в водной среде проведен по методике [5]. Нижний порог определения 0,01 мг/л. Спектрометр Ecoview B-1100. Государственных стандартных образцов (ГСО) растворов фосфатов в наличии не было, но ГОСТ позволяет самостоятельно готовить растворы из соли. Анализ длится 1,5–2 ч.

Анализ проводили в трех вариантах. Контроль — стерильная среда с красным фосфором. Опыт — посев гриба *Aspergillus niger* AM1 BKM F-4815D на красный фосфор. Третий вариант — посев гриба *A. niger* F-4815D в среду без источников фосфора. Посев производили в фальконы с 3 мл культуральной среды состава (г/л) NaCl — 2,5; MgSO₄ — 0,5; KNO₃ — 2,0; глюкоза — 8,0. В контроли и опыты добавляли по 0,1 г порошка красного фосфора. Поскольку красный фосфор нерастворим в воде, внесение навесок одинакового веса представляло сложность.

Культивировали при 28 °С. Все посевы проводили в трех повторах, итого девять проб. Анализ проводили дважды: в день посева (нулевая точка) и спустя две недели (14 сут), когда биомасса гриба созрела. Второй анализ проводили только с контролем и опытом — предполагалось, что в третьем варианте концентрация фосфат-ионов заведомо не изменится. Общее количество проб — пятнадцать.

Кроме того, проанализировали в трех повторах состав культуральной среды с глюкозой в качестве источника углерода, но без источников фосфора. Предполагалось, что глюкоза степени чистоты Ч могла содержать примесь фосфатов.

Красный фосфор ЧДА приобретен в АО «Камтэкс-Химпром», г. Пермь, имеет консистенцию порошка, хранится в пластиковой заводской таре.

Для определения содержания фосфора в органических удобрениях широко используется метод, предложенный Дениже [6].

Биомассу гриба F-4815D на красном фосфоре наращивали четырьмя посевами, чтобы накопить количество, достаточное для анализа фосфатов в золе. Дорастивали до спорообразования. Биомассу хранили в пяти пробирках Эппендорфа в замороженном виде при -20 °С. Перенос биомассы из фальконов в эппендорфы осуществляли прокаленной в пламени спиртовки микробиологической петлей. При этом с биомассой в пробирки попадало очень незначительное количество культуральной среды. Жидкость, скапливающаяся в эппендорфах, вероятно, не культуральная среда, а внутриклеточная

жидкость, освободившаяся после замораживания и оттаивания биомассы. Перед анализом биомассу объединили шпателем в чашку Петри, высушили при 105 °С до постоянного веса, затем озолили в муфельной печи при 500 °С.

Определенная сложность заключалась в том, что мы не знали, с какой скоростью окисляется красный фосфор в среде и какая концентрация фосфат-ионов присутствует в среде изначально.

Оказалось, что красный фосфор сильно загрязнен фосфатами. Прибор показывает «зашкал» даже при 200-кратном разведении. В отличие от белого фосфора, красный фосфор полностью очистить от фосфатов нельзя. Будучи полимерным веществом, он всегда содержит окисленные фосфатные группы на концах макромолекул. К тому же красный фосфор при хранении, особенно в присутствии следов влаги, медленно диспропорционирует до фосфорной кислоты и фосфина (специфический запах последнего исходит от красного фосфора, с которым ведется работа).

В замеры через 14 дней разбавляли пробы в 2 500 раз, чтобы избежать «зашкала». В целом в опытах концентрация фосфата выше, чем в контролях. Однако разброс значений между повторами велик. Это связано со сложностью внесения красного фосфора в культуральную среду. Он нерастворим в воде, поэтому внести точную концентрацию в объеме раствора не удастся.

Для точной оценки биodeградации красного фосфора требовалось к измеренной концентрации фосфат-ионов в культуральной среде прибавить содержание фосфатов в биомассе гриба, поскольку живой организм интенсивно поглощает фосфат-ионы из окружающей среды. Соответственно, можно предполагать, что с учетом фосфатов в биомассе разница между контролем и опытом должна быть существенной.

Итого разница концентрации фосфат-ионов в опыте (среда с грибом аспергиллом) и контроле (стерильная среда) составляет 1,2–1,3 раза. Результат статистически значимый и свидетельствует о соответствующем увеличении скорости окисления красного фосфора до фосфорной кислоты в присутствии живого микроорганизма. Следует отметить, что в нулевой точке концентрация фосфатов в стерильной среде с красным фосфором составила 87,56 мг/л; в среде с красным фосфором и спорами 85,57 мг/л, а со спорами без источников фосфора — 1,36 мг/л. Эти величины усреднены из трех повторов и указывают на то, что концентрация фосфат-ионов в стерильной среде изначально даже превышала таковую в среде со спорами гриба. То есть более интенсивный рост концентрации фосфата действительно связан с жизнедеятельностью аспергилла. Концентрация фосфат-ионов в стерильной среде без источников фосфора составила всего 0,56 мг/л — следовые количества, которыми можно пренебречь. Соответственно, *используемая глюкоза примесь фосфатов не содержит*.

Выводы

Результаты означают, что красный фосфор действительно подвергается биodeградации [7]. Можно предполагать, что, если бы красный фосфор изначально не был сильно загрязнен фосфорной кислотой, как в данном случае, возможно, скорость микробного метаболизма этого вещества была бы еще выше, а разница с контролем еще значительнее. Но в присутствии избыточных концентраций фосфатов гриб просто не нуждается в биodeградации элементного фосфора, и это отрицательно сказывается на скорости его биологического окисления.

Следует особо подчеркнуть, что сравнительно низкая химическая активность красного фосфора делает полученные результаты более достоверными. В случае белого фосфора сложно разделить процессы ферментативного и неферментативного, спонтанного окисления кислородом.

Список источников

1. Миндубаев А. З., Бабынин Э. В., Минзанова С. Т., Миронова Л. Г., Бадеева Е. К. Биodeградация промышленных поллютантов при помощи штаммов *Aspergillus niger* // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 1, № 14. С. 171–179. doi: 10.37614/2949-1215.2023.14.1.031.
2. Миндубаев А. З., Клементьев С. В., Сидоров М. Ю., Байдуллаев З. Т., Гостева А. Н. Извлечение лития из сподумена двумя штаммами черного аспергилла // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 1, № 15. С. 294–296. doi: 10.37614/2949-1215.2024.15.1.048.
3. Sokolov A. V., Talanov N. D., Gladkova K. F., Speranskaya G. V., Bulaeva V. G., Vasil'eva L. V. Red Phosphorus as Fertilizer // Khim. Sel'sk. Khoz. 1976. Vol. 14. P. 22–24.

4. Миндубаев А. З., Бабынин Э. В., Волошина А. Д., Бадеева Е. К., Минзанова С. Т., Миронова Л. Г., Акосах Й. А. Биологическая детоксикация белого и красного фосфора // Южно-Сибирский научный вестник. 2020. № 4 (32). С. 73–81. doi: 10.25699/SSSB.2020.32.4.007.
5. Брехова Л. И., Стахурлова Л. Д. Методы количественного анализа удобрений: Учебно-методическое пособие для вузов / ред. А. П. Воронина. Воронеж: Изд. ВГУ, 2006. 39 с.
6. ГОСТ 1№8309-2014. 2014.
7. Миндубаев А. З., Галимова А. Р., Кузнецова О. Н., Ахбарова Л. И., Бабынин Э. В., Бадеева Е. К. Биотрансформация красного фосфора в фосфаты при помощи *Aspergillus niger* // Вестник технологического университета. 2023. Т. 26, № 10. С. 41–45. doi: 10.55421/1998-7072_2023_26_10_41.

References

1. Mindubaev A. Z., Babynin E. V., Minzanova S. T., Mironova L. G., Badeeva E. K. Biodegradatsiya promyshlennikh pollutantov pri pomoshi shtammov *Aspergillus niger* [The industrial pollutants biodegradation of using *Aspergillus niger* strains]. *Trudi Kol'skogo Nauchnogo Tsentra RAN. Seriya Tekhnicheskiye Nauki* [Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences], 2023, Vol. 14, No. 1, pp. 171–179. doi: 10.37614/2949-1215.2023.14.1.031. (In Russ.).
2. Mindubaev A. Z., Klementiev S. V., Sidorov M. Y., Baidullaev Z. T., Gosteva A. N. Izvlecheniye litiya iz spodumena dvumya shtammami tschornogo aspergilla [Lithium extraction from spodumene by two strains of black aspergillus]. *Trudi Kol'skogo Nauchnogo Tsentra RAN. Seriya Tekhnicheskiye Nauki* [Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences], 2024, Vol. 1/2024, No. 15, pp. 294–296. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.048. (In Russ.).
3. Sokolov A. V., Talanov N. D., Gladkova K. F., Speranskaya G. V., Bulaeva V. G., Vasil'eva L. V. Red Phosphorus as Fertilizer. *Khim. Sel'sk. Khoz.*, 1976, Vol. 14, pp. 22–24.
4. Mindubaev A. Z., Babynin E. V., Voloshina A. D., Badeeva E. K., Minzanova S. T., Mironova L. G., Akosah Y. A. Biologicheskaya detoksikatsiya belogo i krasnogo fosfora [White and red phosphorus biological detoxication]. *Yuzhno-Sibirskiy Nauchniy Vestnik* [South-Siberian Scientific Bulletin], 2020, no. 4 (32), pp. 73–81. (In Russ.). doi: 10.25699/SSSB.2020.32.4.007.
5. Brekhova L. I., Stakhurlova L. D. *Metodi kolichestvennogo analiza udobreniy* [Methods of quantitative analysis of fertilizers]. Voronezh, Izd. VSU, 2006, 39 p. (In Russ.).
6. GOST No 8309-2014. 2014. (In Russ.).
7. Mindubaev A. Z., Galimova A. R., Kuznetsova O. N., Akhbarova L. I., Babynin E. V., Badeeva E. K. Biotransformatsiya krasnogo fosfora v fosfati pri pomoshi *Aspergillus niger* [Biotransformation of red phosphorus in phosphates by *Aspergillus niger*]. *Vestnik Tekhnologicheskogo Universiteta* [Herald of Technological University], 2023, Vol. 26, No 10, pp. 41–45. (In Russ.). doi: 10.55421/1998-7072_2023_26_10_41.

Информация об авторах

А. З. Миндубаев — кандидат химических наук, ведущий специалист;

Э. В. Бабынин — кандидат биологических наук, доцент;

Э. Л. Гоголашвили — кандидат химических наук, доцент;

А. Р. Галимова — кандидат химических наук, доцент.

Information about the authors

A. Z. Mindubaev — PhD (Chemistry), Leading Specialist;

E. V. Babynin — PhD (Biology), Associate Professor;

E. L. Gogolashvili — PhD (Chemistry), Associate Professor;

A. R. Galimova — PhD (Chemistry), Associate Professor.

Статья поступила в редакцию 16.03.2025; одобрена после рецензирования 07.04.2025; принята к публикации 21.04.2025.
The article was submitted 16.03.2025; approved after reviewing 07.04.2025; accepted for publication 21.04.2025.