



ВОЗМОЖНОСТЬ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ЗАГРЯЗНЕНИЙ БЕЛЫМ ФОСФОРОМ ПРИ ПОМОЩИ МИКРОФЛОРЫ ОСАДКА СТОЧНЫХ ВОД

А.З.Миндубаев^{1*}, А.Д.Волошина¹, Н.В.Кулик¹, Т.А.Барсукова¹,
Й.А.Акосах², С.Т.Минзанова¹, Л.Г.Миронова¹

¹Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «КазНЦ РАН», Россия, 420088, Казань, ул. Арбузова, д. 8.

*E-mail: mindubaev-az@yandex.ru ; mindubaev@iopc.ru

²ГАОУ ВПО Казанский (Приволжский) федеральный университет, Россия, 420008, Казань, ул. Кремлевская, д. 18

Резюме

Впервые показана возможность деградации белого фосфора под действием осадка сточных вод (ОСВ) водоочистных сооружений. Показано, что белый фосфор угнетает рост микроорганизмов не сразу после внесения, а спустя несколько дней или даже недель. Это означает, что токсическим действием обладают промежуточные продукты деградации, накапливающиеся в субстратах. Получены культуры микроорганизмов, растущих в субстратах с содержанием белого фосфора 0.01 и 0.1%. Метод газовой хроматомасс-спектрометрии продемонстрировал, что скорость снижения концентрации P₄ в средах обратно пропорциональна продолжительности лаг-фазы роста и активности метаболических процессов микрофлоры.

Ключевые слова: биodeградация, белый фосфор, осадки сточных вод, анаэробные условия, газовая хроматомасс-спектрометрия.

Цитирование: Миндубаев А.З., Волошина А.Д., Кулик Н.В., Барсукова Т.А., Акосах Й.А., Минзанова С.Т., Миронова Л.Г. Возможность обезвреживания загрязнений белым фосфором при помощи микрофлоры осадка сточных вод // Биомика. 2019. Т.11(4). С. 402-408. DOI: 10.31301/2221-6197.bmcs.2019-32

© Автор(ы)

THE POSSIBLE NEUTRALIZATION OF WHITE PHOSPHORUS POLLUTION USING SEWAGE SLUDGE MICROBES

A.Z.Mindubaev^{1*}, A.D.Voloshina¹, N.V.Kulik¹, T.A.Barsukova¹, Y.A.Akosah², S.T.Minzanova¹, L.G.Mironova¹

¹A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, FRC Kazan Scientific Center of Russian Academy of Sciences, 8 Arbuzov Str., 420088, Kazan, Russia, * E-mail: mindubaev-az@yandex.ru ; mindubaev@iopc.ru

²Kazan (Volga Region) Federal University. 18 Kremlyovskaya str., 420008, Kazan, Russia

Resume

Possibility of white phosphorus degradation under the effect of sewage sludge (SS) of waste-water treatment facilities is shown for the first time. White phosphorus to suppress the microorganisms growth not immediately after application, but in several days or even weeks. It means that toxic effect is conditions by the presence of intermediate products of degradation, which are accumulated in substrates. Microorganisms cultures are obtained, growing on substrata with white phosphorus content 0.01 and 0.1%. The P₄ concentration decrease in media is in inverse proportion to the duration of microflora growth lag-phase, as it was demonstrated by GCMS method.

Keywords: biodegradation, white phosphorus, sewage sludge, anaerobic conditions, gas secretion kinetics, gas chromatography-mass spectrometry.

Citation: Mindubaev A.Z., Voloshina A.D., Kulik N.V., Barsukova T.A., Akosah Y.A., Minzanova S.T., Mironova L.G. The possible neutralization of white phosphorus pollution using sewage sludge microbes. *Biomics*. 2019. V.11(4). P. 402-408. DOI: 10.31301/2221-6197.bmcs.2019-32

© The Author(s)

Введение

Белый фосфор является одним из самых опасных загрязнителей окружающей среды. Тем не менее, он широко применяется в промышленности [Gleason, 2007]. Следовательно, разработка методов детоксикации и деградации P₄ является актуальной задачей. У элемента фосфора есть уникальное свойство – будучи сильнейшим ядом в виде простого вещества, в окисленном состоянии он абсолютно необходим для всех форм жизни [Cummins, 2014]. Таким образом, возможна его полная детоксикация, ставшая целью настоящего исследования [Миндубаев и др. (Mindubaev et al.), 2018a; Миндубаев и др. (Mindubaev et al.), 2018b; Миндубаев и др. (Mindubaev et al.), 2018c; Миндубаев и др. (Mindubaev et al.), 2019a; Миндубаев и др. (Mindubaev et al.), 2019b; Миндубаев (Mindubaev), 2019].

Все более важное значение приобретает метод биодegradации токсичных химических отходов. Об эффективности биодegradации свидетельствует, например, такой факт. Биоминерализация отходов производства синтетического каучука тиокола (производимого Казанским заводом синтетического каучука) сообществом сероокисляющих бактерий активного ила, длится всего 18 суток при 28°C. В стерильной среде за этот же период низкомолекулярный тиокол окисляется кислородом воздуха только на 3-5% [Перушкина и др. (Perushkina et al.), 2008]! Анаэробная биодegradация белого фосфора сообществом микроорганизмов ОСВ имеет практическое значение, потому что открывает возможность для создания методов очистки промышленных сточных вод от этого вещества.



Период	Группа	ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВ																						
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII															
I	1	(H)															H	1,00794	He	4,00260	Обобщенное название		Атомный номер	
II	2	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne															
III	3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar															
IV	4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni													
V	5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd													
VI	6	Cs	Ba	La*	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu						
VII	7	Fr	Ra	Ac**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt														



Рис. 1. Многоликость фосфора. Слева сверху: взрыв фосфорной бомбы в Мосуле (Ирак). Изображение с сайта <https://rossaprimavera.ru>. Справа сверху: предельно окисленная форма фосфора – фосфат – является подкормкой для растений и играет важнейшую роль в существовании абсолютно всех форм жизни. Изображение с сайта <https://wallbox.ru>. Внизу слева: Из химических элементов, выстроившихся на линии питательных веществ, в основном состоит живое вещество. Фосфор среди них. По [Алексеенко и др. (Alekseenko et al.), 2013]. Внизу справа: ювелирные украшения с бирюзой и апатитами разных цветов - лишь только пример разнообразия фосфатных минералов. Изображения с сайтов <https://ru.dhgate.com> и <https://jgems.ru>.

Fig. 1. Different forms of phosphorus. Upper left: phosphorus bomb blast in Mosul (Iraq). Image from <https://www.opposingviews.com>. Upper right: phosphorus in its final oxidation state, phosphate remains an integral part for all forms of life. Image from <https://wallbox.ru>. Bottom left: Phosphorus is part of line of chemical elements (nutrients), of which living matter is mainly composed [Alekseenko et al. (Alekseenko et al.), 2013]. Bottom right: different colors of turquoise and apatite jewelry - an example of the diversity of phosphate minerals. Images from <https://ru.dhgate.com> and <https://jgems.ru>.

Методика

При проведении экспериментов использовали смесь уплотненного и обезвоженного осадка сточных вод (ОСВ) Муниципального унитарного предприятия Водоканал г. Казани. В качестве дополнительного субстрата, позволяющего сокращать лаг-фазу роста микрофлоры активного ила, в контроль и опыт добавлялась растительная биомасса – зеленая масса растения амарант (*Amaranthus cruentus* L). Фитомасса смешивалась с ОСВ в соотношении 1:1 на сухой вес. В одном из экспериментов фитомасса амаранта перед внесением в субстрат была измельчена до состояния порошка на ручном блендере Philips HR 1370. Белый фосфор перед внесением в субстрат был диспергирован в воде при помощи ультразвуковой ванны “Сапфир” при температуре 50°C в инертной атмосфере (азот) до образования однородной эмульсии. Далее эмульсия P₄ вносилась в субстраты пипеткой при перемешивании; ее объем соответствовал рассчитанной конечной концентрации белого фосфора в субстрате.

Анаэробная переработка сырья осуществлялась в реакторах лабораторного масштаба, непрерывно термостатировавшихся при 38°C. Загрузка реактора составляла 150–300 г субстрата, в зависимости от объема реактора (200 - 400 мл) [Миндубаев и др. (Mindubaev et al.), 2011]. В эксперименте с измельченной фитомассой во все повторы было добавлено по 60 г инокулята, после чего объемы субстратов достигли 360 мл, а концентрация P₄ в сериях опытов снизилась с 0.01 до 0.008. Инокулят перед внесением не был перемешан, и в три повтора эксперимента попал осадок с разной глубины – с поверхности, из середины емкости и со дна. Эта особенность должна была отразиться на видовом составе микрофлоры инокулята – ее различия в конце концов привели к различиям в скорости деструкции белого фосфора во всех повторах.

Для наблюдения за переработкой P₄ были использованы ЯМР спектрометр высокого разрешения Avance 400 (Bruker) и газовый хроматомакс-спектрометр Shimadzu GCMS-QP2010Ultra (Япония). Для поиска белого фосфора спектры ³¹P ЯМР снимались с экстрактов ОСВ в органическом растворителе (диэтиловый эфир), для поиска метаболитов – с отфильтрованной водной фазы ОСВ.

Микробиологический посев из субстрата с исходным содержанием белого фосфора 0.1% производился после окончания анаэробной переработки. Посевы «газоном» производили под плотную питательную среду МПА в чашке Петри. Посев из субстратов с исходным содержанием P₄ 0.01% проводился на крахмало–аммиачный агар. Посев чистой культуры *Bacillus subtilis* из субстрата с исходным содержанием белого фосфора 0.1% производился в модифицированную среду Придхем-Готлиба. Среды

разлиты в 200 мл склянки по 100 мл. Культивирование продолжалось 19 суток при температуре 37°C.

Культуры выделенных бактерий были идентифицированы на приборе Bruker Daltonik MALDI Biotyper на базе протеомного центра Казанского федерального университета. Идентификация проводилась на основе анализа белкового состава микробной клетки. Для анализа состава микрофлоры исследуемого материала была отобрана средняя проба, которая равномерно наносилась на твердые питательные среды в виде комочков субстрата. Использовался мясо-пептонный агар. Культивирование проводили при 28°C в течение 7 суток. Колонии микроорганизмов были выделены в виде чистых культур.

Результаты и их обсуждение

При содержании белого фосфора в субстрате 0.1% по массе, наблюдалось необратимое угнетение жизнедеятельности микрофлоры по сравнению с контролем, выражающееся в снижении выделения газообразных продуктов жизнедеятельности. Тем не менее, даже при такой концентрации токсичного вещества не наблюдалась полная гибель микроорганизмов. При содержании P₄ в иле 0.01% по массе, наблюдалось значительное угнетение, вплоть до полного прекращения выделения газа (рис. 2). После периода угнетения, жизнедеятельность микрофлоры начинала восстанавливаться. Из субстратов с концентрацией P₄ 0.01% первая проба для ³¹P ЯМР анализа была взята на 35 день. Спектры продемонстрировали наличие одного сигнала, соответствующего белому фосфору. Значит, срок в 35 дней недостаточен для переработки P₄ ОСВ. Вторая проба была отобрана на 63 день. Спектр показал отсутствие сигналов фосфорных соединений, в том числе P₄. Таким образом, срок продолжительностью 63 суток оказался достаточным для переработки белого фосфора в концентрации 0.01%.

Следует отметить, что на поверхности субстратов с добавлением P₄ в концентрации 0.01% наблюдался рост колоний микроорганизмов. В контрольных образцах без белого фосфора рост микроорганизмов не наблюдался. Выделенные микроорганизмы идентифицировали как представителей рода *Streptomyces*. При одинаковом разведении из опытного (с P₄) субстрата с содержанием белого фосфора 0.1%, на МПА выросло больше колоний бактерий, чем из контрольного. Плотность клеточной суспензии в контроле составляла 2.5×10^8 клеток/мл субстрата, а в опыте – 1.5×10^{10} клеток/мл субстрата, т.е. на два порядка больше. Выращенные бактерии были идентифицированы как представители рода *Bacillus* [Миндубаев и др. (Mindubaev et al.), 2014]. Итак, во всех случаях мы наблюдаем сходное явление – отсутствие или ослабление роста микроорганизмов в контрольных субстратах после прекращения выделения газа. Вероятно,

это различие вызвано тем, что охарактеризованные белого фосфора. В контрольных субстратах они угнетены микроорганизмы лучше адаптируются к присутствию присутствием других групп микроорганизмов.

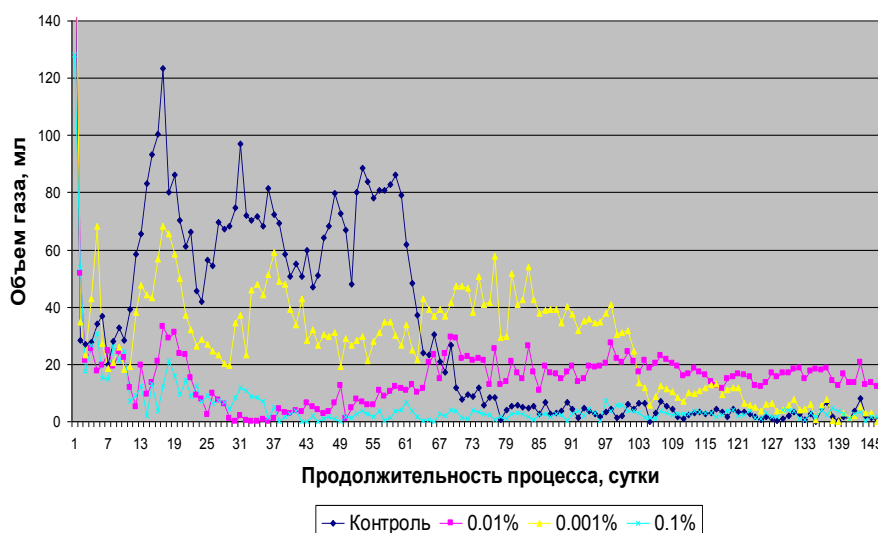


Рис. 2. Кинетика выделения газа пробами ОСВ в зависимости от концентрации белого фосфора. Удельный выход газа (концентрация P_4): 28.3 (0.001%), 16.0 (0.01%), 5.8 (0.1%) и 30.5 (контроль) мл газа/мл ОСВ. Все точки на диаграммах усреднены из трех повторов. Продолжительность эксперимента 148 суток.

Fig. 2. Kinetics of gas production by sewage sludge samples depending on the concentration of white phosphorus. The specific gas yield (concentration P_4): 28.3 (0.001%), 16.0 (0.01%), 5.8 (0.1%) and 30.5 (control) ml of gas / ml sewage sludge. All points on the diagrams are averaged out of three replications. The duration of the experiment was 148 days.

Отличие эксперимента, описанного в работе [Миндубаев и др. (Mindubaev et al.), 2013], состоит в том, что вносимая в субстраты фитомасса амаранта (рис. 3) была измельчена до состояния порошка. Это резко активировало метаболические процессы в первые сутки эксперимента, как в контроле, так и в опытах. При этом интенсивно выделялся сероводород, образующийся при анаэробном разложении белковых веществ амаранта. Накопление сероводорода привело к постепенному прекращению выделения газообразных продуктов во всех образцах. Токсичное влияние P_4 в опытах в этот период не наблюдалось: характер затухания метаболических процессов в контролях и опытах был одинаковым. По этой причине на 48 день эксперимента во все субстраты был добавлен инокулят, представляющий собой ОСВ той же партии. Перед добавлением инокулята не был перемешан, соответственно, содержал различный видовой состав микрофлоры, который зависит от глубины культивирования [Seviour, Nielsen, 2010]. После его внесения микрофлора субстратов активировалась, но не одновременно в разных повторах. В одном из трех повторов, в который был внесен инокулят с поверхности, жизнедеятельность микрофлоры восстановилась сразу после внесения инокулята.



Рис. 3. Амарант багряный (*Amaranthus cruentus* L.), внешний вид растения. По [Минзанова и др. (Minzanova et al.), 2011]

Fig. 3. Amaranth purple (*Amaranthus cruentus* L.), the habitus of the plant. According to [Minzanova et al., 2011]

Кинетика протекания повторного опыта с инокулятом из середины емкости имеет выраженную лаг-фазу. Повтор с инокулятом, вызревающим на дне емкости, не активировался (рис. 4, слева). Результат эксперимента однозначно свидетельствует о биологической деградации P_4 – разложение ксенобиотика начинается только после преодоления микрофлорой интоксикации сероводородом. С

помощью метода газовой хроматомасс-спектрометрии (ГХМС) показано, что концентрация белого фосфора обратно пропорциональна активности микробного метаболизма в них (рис. 4, справа). Сигнал белого фосфора по рассчитанной прибором шкале во втором повторе в 7.8 раз интенсивнее по сравнению с сигналом в первом, а в третьем – в 13.3 раз интенсивнее, чем в первом. Это означает четкую

зависимость между скоростью исчезновения белого фосфора в субстрате и интенсивностью микробного метаболизма в нем. Если бы белый фосфор подвергался абиогенной деструкции (теоретически также возможной), скорость его разложения и интенсивность сигнала ГХМС во всех трех повторах была бы одинаковой.

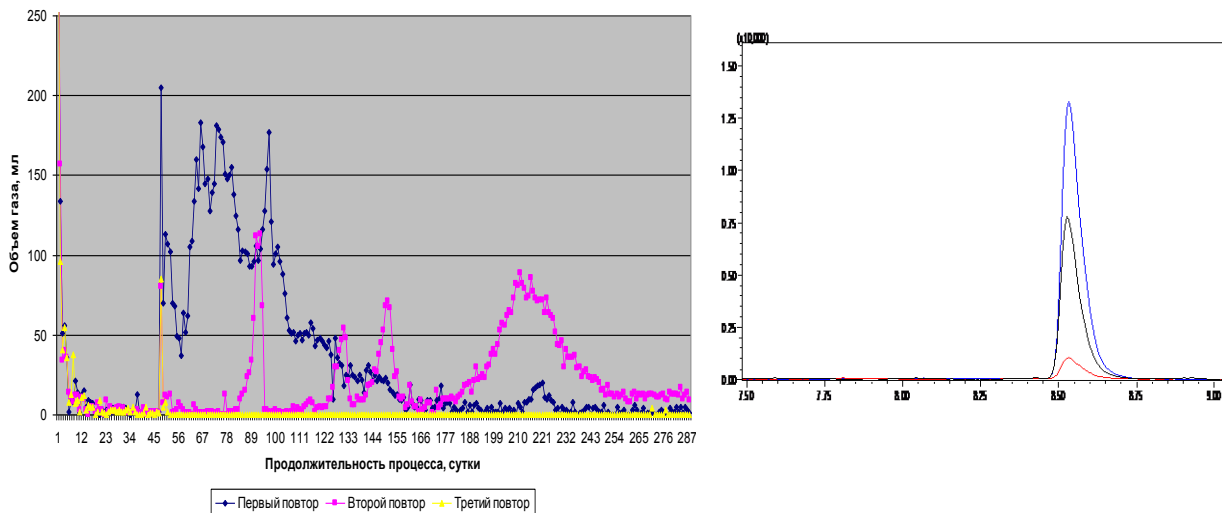


Рис. 4. Различия интенсивности сигнала ГХМС белого фосфора для повторов опыта (наименее интенсивный сигнал – первого повтора, средний по интенсивности – второго, наиболее интенсивный – третьего). Слева: Кинетика выделения газа в опыте с содержанием P_4 0.01% (три повтора). Удельная продуктивность первого, второго и третьего повторов 27.3, 17.2 и 2.4 мл газа/ мл субстрата за 288 суток, соответственно. Справа: Спектр ГХМС для трех повторов, снятый на 223 сутки эксперимента. Для большей наглядности нужно сравнить с диаграммами на рис. слева.

Fig. 4. Differences in the Gas Chromatography Mass Spectrometry (GCMS) signal intensity of white phosphorus for experimental replicates (the least intense signal is of the first replicate, a moderate intensity is seen in the second replicate, while the highest intensity is registered for the third replicate). On the Left: Kinetics of gas production in the experiment with a P_4 content of 0.01% (three replicates). The specific productivity of the first, second and third replicates were 27.3, 17.2 and 2.4 ml of gas / ml of substrate for 288 days, respectively. On the right: The GCMS spectrum for three replicates, taken on the 223 day of the experiment. For greater clarity, it is necessary to compare with the diagrams in left part of this figure.

Бациллы растут очень интенсивно на синтетической среде, содержащей фосфат. В среде без источников фосфора признаки жизнедеятельности вообще не наблюдаются, среда прозрачна, отсутствует показатель брожения глюкозы – выделение газа. Самый интересный результат демонстрирует среда с белым фосфором. В ней присутствуют отдельные мелкие колонии. Наблюдалось выделение газа. Значит, бациллы смогли расти, хоть и очень медленно, на продуктах окисления белого фосфора, включающие незначительные количества фосфата и фосфита! Рост на культуральных средах с белым фосфором наблюдался нами впервые.

Анализ рибосомных белков, проведенный на кафедре биохимии Казанского федерального

университета, позволил обнаружить пять видов бактерий: *Pseudomonas alcaliphila*, *Raoultella terrigena*, *Paenibacillus polymyxa*, *Lysinibacillus boronitolerans*, *Bacillus megaterium*. Псевдомонады и ряд бацилл известны как эффективные деструкторы неорганических веществ, однако устойчивость к белому фосфору выявлена для них впервые.

Закключение

Впервые показана возможность деградации белого фосфора (P_4) под действием осадка сточных вод (ОСВ) водоочистных сооружений. Показано, что белый фосфор угнетает рост микроорганизмов за счет образования токсичных промежуточных продуктов его деградации. Получены культуры

микроорганизмов, растущих в ОСВ с содержанием белого фосфора 0.01–0.1% масс. Установлено, что снижение концентрации P_4 обратно пропорционально продолжительности лаг-фазы роста и прямо пропорционально активности метаболических процессов микрофлоры. Проведен поиск метаболитов белого фосфора и предложен путь его метаболизма.

Литература

1. Алексеев В.А., Бузмаков С.А., Панин М.С. Геохимия окружающей среды. Издательство Пермского государственного национального исследовательского университета. 2013. 359 с.
2. Миндубаев А.З., Алимова Ф.К., Ахоссийенагбе С.К., Минзанова С.Т., Миронова Л.Г., Яхваров Д.Г. Новое подтверждение биодegradации белого фосфора // *Бутлеровские сообщения*. 2013. Т.36. №10. С. 1-12. ROI: jbc-01/13-36-10-1
3. Миндубаев А.З., Акосах Й.А., Алимова Ф.К., Афордоаны 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. № 2. С.110-119.
4. Миндубаев А.З., Алимова Ф.К., Ахоссийенагбе С.К., Волошина А.Д., Горбачук Е.В., Кулик Н.В., Минзанова С.Т., Миронова Л.Г., Яхваров Д.Г. Метаболиты и устойчивая микрофлора в субстратах с содержанием белого фосфора 0.1% // *Бутлеровские сообщения*. 2014. Т. 37. № 3. С. 67-78. ROI: jbc-01/14-37-3-67
5. Миндубаев А.З., Бабынин Э.В., Бадеева Е.К., Минзанова С.Т., Миронова Л.Г., Волошина А.Д., Пискунов Д.Б., Махиянов А.Н. Генотоксическое действие белого фосфора // *Биомика*. 2018. Т.10. № 4. С. 344-350. DOI: 10.31301/2221-6197.bmcs.2018-45
6. Миндубаев, Э.В. Бабынин, А.Д. Волошина, Е.К. Бадеева, С.Т. Минзанова, Л.Г. Миронова, Й.А. Акосах. Влияние меди на устойчивость штаммов черного Аспергилла к белому фосфору // *Биомика*. 2019. Т. 11. №.1. С. 7-13. DOI: 10.31301/2221-6197.bmcs.2019-02
7. Миндубаев А.З., Валидов Ш.З., Волошина А.Д., Кулик Н.В., Минзанова С.Т., Миронова Л.Г. Рост штамма *Aspergillus niger* AM1 в среде с двумя источниками фосфора // *Биомика*. 2018. Т.10. № 3. С. 286-289. DOI: 10.31301/2221-6197.bmcs.2018-38
8. Миндубаев А.З., Волошина А.Д., Кулик Н.В., Сапармырадов К.А., Минзанова С.Т., Миронова Л.Г., Хаяров Х.Р. Резистентность к белому фосфору грибов и стрептомицетов // *Биомика*. 2018. Т.10. № 2. С. 214-219. DOI: 10.31301/2221-6197.bmcs.2018-31

9. Миндубаев А.З. От яда к удобрению // *Наука и жизнь*. 2019. №3. С. 46-47.
10. Миндубаев А.З., Бабынин Э.В., Бадеева Е.К., Пискунов Д.Б., Махиянов А.Н., Минзанова С.Т., Миронова Л.Г., Волошина А.Д. Генотоксичность и цитогенетическое действие белого фосфора // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2019. Т.9. №1. С. 81-94. DOI: 10.21285/2227-2925-2019-9-1-81-94
11. Минзанова С.Т., Миронов В.Ф., Коновалов А.И., Выштакалюк А.Б., Цапаева О.В., Миндубаев А.З., Миронова Л.Г., Зобов В.В. Пектины из нетрадиционных источников: технология, структура, свойства и биологическая активность // *Казань, издательство «Печать - Сервис - XXI век»*. 2011. 224 с.
12. Перушкина Е.В., Шагинурова Г.И., Сироткин А.С., Васюнина Ю.В., Миндубаев А.З., Минзанова С.Т. Биодegradация серусодержащего полимера в процессе очистки сточных вод химическими производств // *Химическая промышленность сегодня*. 2008. № 7. С. 42-49).
13. Cummins C.C. Phosphorus: From the Stars to Land & Sea // *Daedalus*. 2014. Vol. 143. No.4. P.9-20. DOI: 10.1162/DAED_a_00301
14. Gleason W. An Introduction to Phosphorus: History, Production, and Application. *JOM: the journal of the Minerals, Metals & Materials Society*. 2007. Vol. 59. No.6. P.17-19. DOI: 10.1007/s11837-007-0071-y
15. Seviour R.J., Nielsen P.H. Microbial Ecology of Activated Sludge. *IWA Publishing*. 2010. 688 p.

References

1. Alekseenko V.A., Buzmakov S.A., Panin M.S. Geochemistry of the environment. *Publishing house of the Perm State National Research University*. 2013. P. 359. (In Russian).
2. Cummins C.C. Phosphorus: From the Stars to Land & Sea. *Daedalus*. 2014. Vol. 143. No.4. P.9-20. DOI: 10.1162/DAED_a_00301
3. Gleason W. An Introduction to Phosphorus: History, Production, and Application. *JOM: the journal of the Minerals, Metals & Materials Society*. 2007. Vol. 59. No.6. P.17-19. DOI: 10.1007/s11837-007-0071-y
4. Mindubaev A.Z., Alimova F.K., Ahossiyenagbe S.C., Minzanova S.T., Mironova L.G., Yakhvarov D.G. New confirmation for white phosphorus biodegradation. *Butlerov Communications*. 2013. Vol.36. No.10. P.1-12. (In Russian).
5. Mindubaev A.Z., Akosah J.A., Alimova F.K., Afordoanyi D.M., Kagirov R.M., Minzanova S.T., Mironova L.G., Yakhvarov D.G. On the White Phosphorus Degradation by Wastewater Mud. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya*

- Estestvennye Nauki*. 2011. Vol. 153, No. 2. P. 110-119; (In Russian).
6. Mindubaev A.Z., Alimova F.K., Ahossiyenagbe S.C., Voloshina A.D., Gorbachuk E.V., Kulik N.V., Minzanova S.T., Mironova L.G., Yakhvarov D.G.. Metabolites and tolerant microflora in substrates with white phosphorus 0.1%. *Butlerov Communications*. 2014. Vol.37. No. 3. P.67-78. (In Russian).
 7. Mindubaev A.Z., Babynin E.V., Badeeva E.K., Minzanova S.T., Mironova L.G., Voloshina, A.D. Piskunov D.B., Makhyanov A.N. Genotoxic effect of white phosphorus. *Biomics*. 2018. Vol.10. No. 4. P. 344-350. (In Russian)
 8. Mindubaev A.Z., Babynin E.V., Voloshina A.D., Badeeva E.K., Minzanova S.T., Mironova L.G., Akosah Y.A. Effect of copper on white phosphorus resistance in black *Aspergills*. *Biomics*. 2019. Vol.11. No.1. P. 7-13. (In Russian)
 9. Mindubaev A.Z., Validov Sh.Z., Voloshina A.D., Kulik N.V., Minzanova S.T., Mironova L.G. *Aspergillus niger* AM1 strain growth in medium with two phosphorus sources. *Biomics*. 2018. Vol.10. No3. P. 286-289 (In Russian)
 10. Mindubaev A.Z., Voloshina A.D, Kulik N.V., Saparmyradov K.A., Minzanova S.T, Mironova L.G, Khayarov Kh.R. Resistance to white phosphorus of fungi and streptomycetes. *Biomics*. 2018. Vol.10. No. 2. P. 214- 219. (In Russian)
 11. Mindubaev A.Z. From a poison to a fertilizer // *Nauka I Zhizn*. 2019. №3. P. 46-47. (In Russian)
 12. Mindubaev A. Z., Babynin E.V., Piskunov D.B., Makhyanov A.N., Badeeva E.K., Minzanova S.T., Mironova L.G., Voloshina A.D. Genotoxicity and cytogenetic effect of white phosphorus // *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. Vol.9. No.1. P.81-94. (In Russian)
 13. Minzanova S.T., Mironov V F., Kononov A.I., Vyshtakalyuk A.B., Tsepaeva O.V., Mindubaev A.Z., Mironova L.G., Zobov V.V. Pectins from Non-traditional Sources: Technology, Structure, Properties, and Biological Activity // *Pechat-Servis-XXI, Kazan, 2011, 224 pp.* (In Russian)
 14. Perushkina E.V., Shaginurova G.I., Sirotkin A.S., Vasyunina Yu.V., Mindubaev A.Z., Minzanova S.T. Biodegradation of sulfur-containing polymer in the process of wastewater treatment of chemical industries. *Khimicheskaya promyshlennost' segodnya*. 2008. №7. P.42-49. (In Russian)
 15. Seviour R.J., Nielsen P.H. Microbial Ecology of Activated Sludge. *IWA Publishing*. 2010. 688 p.