

УДК 582.264:577.158

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БАЗИДИАЛЬНЫХ ГРИБОВ В ТЕХНОЛОГИЯХ ПЕРЕРАБОТКИ И УТИЛИЗАЦИИ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ: ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ И ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ (ОБЗОР)

© 2011 г. Н. А. Куликова**, О. И. Кляйн*, Е. В. Степанова*, О. В. Королёва*

*Институт биохимии им. А.Н. Баха РАН, Москва, 119071

e-mail: evst@inbi.ras.ru, koroleva@inbi.ras.ru

**Факультет почвоведения Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова Москва, 119992

Поступила в редакцию 16.12.2010 г.

В обзоре представлен анализ современных данных о механизмах деградации лигноцеллюлозных материалов и ксенобиотиков базидиальными грибами. Особое внимание уделено анализу современного состояния исследований лигнолитических ферментов и их участия в процессе деградации ксенобиотиков. Систематизированы данные о практическом использовании базидиомицетов для биоконверсии техногенных отходов. Рассмотрены наиболее перспективные направления технологии биоконверсии — очистка загрязненных вод (в том числе сточных), загрязненных ксенобиотиками и тяжелыми металлами почв, разложение труднодеградируемых субстратов: лигнина и лигнинцеллюлозных отходов, низкоэнергетических углей и синтетических полимеров.

Базидиомицеты — высшие грибы с многоклеточным мицелием, насчитывающие около 30 тыс. видов как микроскопических грибов, так и грибов с крупными плодовыми телами. Хотя базидиомицеты встречаются в самых разнообразных экосистемах, включая луга, степи, пустыни, наиболее широко они представлены в лесных экосистемах. Основная функция базидиомицетов в природе — разложение лигнина и целлюлозы, и именно эта способность привлекает пристальное внимание исследователей как с точки зрения понимания механизмов данного процесса, так с целью разработки биотехнологий утилизации древесных и растительных отходов [1–5].

Уникальной особенностью базидиомицетов является способность к синтезу экстрацеллюлярных ферментов: лигнинпероксидаз, Mn-пероксидаз, полифункциональных пероксидаз, лакказ, обладающих широкой субстратной специфичностью [6, 7], что позволяет им разлагать не только органические вещества природного происхождения, но и различные ксенобиотики. К наиболее опасным органическим поллютантам, разложение которых можно ускорить с помощью базидиомицетов, относятся полициклические ароматические углеводороды, хлорфенолы, полихлорированные бифенилы, пестициды и муниципальные отходы. Основные механизмы разложения ксенобиотиков базидиальными грибами к настоящему времени достаточно хорошо изучены, а применение базидиомицетов в качестве биологических агентов для переработки и утилизации техногенных образований и отходов освещено в

ряде обзоров [8, 9]. Тем не менее постоянно появляются новые данные, детализирующие механизмы разложения ксенобиотиков базидиомицетами, а также примеры использования как базидиомицетов, так и их лигнолитических ферментов для детоксификации и деградации загрязняющих веществ в различных отраслях промышленности.

Цель обзора — анализ современного состояния технологий биоконверсии лигноцеллюлозных материалов и ксенобиотиков базидиомицетами.

Основные пути трансформации лигноцеллюлозных материалов и ксенобиотиков базидиальными грибами. Исследование разложения лигноцеллюлозных материалов и ксенобиотиков грибами “белой гнили” показало возможность их использования в технологиях переработки и утилизации труднодеградируемых техногенных образований и отходов. Последние данные экспериментальных работ в данной области суммированы в ряде обзоров [2, 6–10]. Установлено, что процессы деградации лигноцеллюлозного материала и ксенобиотиков грибами “белой гнили” включают действие сложного мультиферментного комплекса, синтез которого зависит от субстрата, на котором растет гриб, его физиолого-биохимических особенностей и геномной организации. Эффективность деградации обеспечивается комбинацией внеклеточных лигнолитических ферментов, органических кислот, медиаторов и сопутствующих ферментов. Согласно современным представлениям существует три основных пути разложения природных полимеров и ксенобиотиков базидиомицетами: ферментативная деградация,

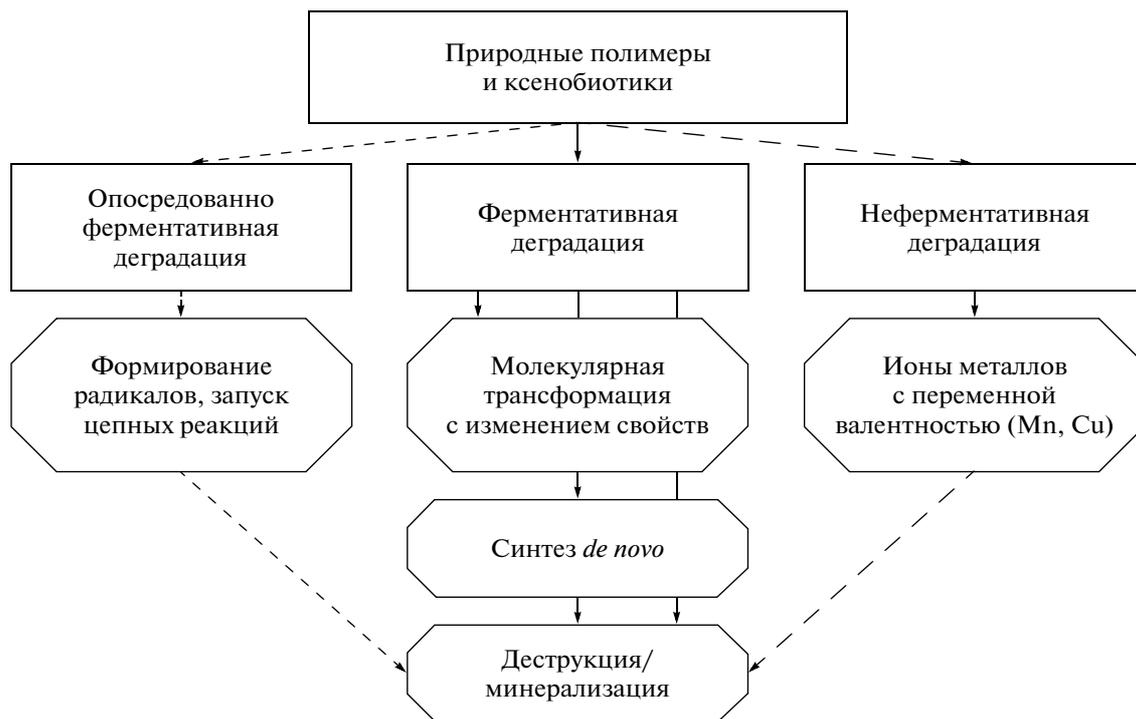


Рис. 1. Основные пути разложения природных полимеров и ксенобиотиков базидиомицетами.

опосредованно ферментативная и неферментативная деградация (рис. 1).

Каждый из перечисленных путей характеризуется наличием собственных механизмов разложения труднодеградируемых веществ. Ферментативный путь включает молекулярную трансформацию субстрата с изменением его свойств и полное разложение, а так же сопутствующий синтез соединений *de novo*. Опосредованная ферментативная деградация базируется на формировании радикалов в качестве основных и побочных продуктов ферментативных реакций с последующим запуском радикальных процессов. Неферментативная деградация осуществляется за счет реакционноспособных радикалов и ионов металлов переменной валентности. В природных условиях процессы деградации базидиомицетами являются многостадийными и реализуются, как правило, с участием всех перечисленных выше механизмов. Тем не менее, как ферментативная, так и опосредованная ферментативная деградация осуществляются преимущественно с участием оксидоредуктаз и гидролаз, что предопределяет значимость данных ферментов в деградации ксенобиотиков и биополимеров. Наибольшее практическое значение, на наш взгляд, имеет ферментативный путь разложения; примеры, подтверждающие данное предположение, будут рассмотрены ниже.

Характеристика лигнолитических ферментов базидиальных грибов. Базидиомицеты могут синтезировать множество внеклеточных ферментов, принимающих участие в процессе модификации и разру-

шения лигнина. В настоящее время общее название этих ферментов – лигниназы [2, 12], хотя ряд авторов относит этот термин к лигнинпероксидазе [10, 11]. Лигниназы могут быть разделены на 2 группы: фенолоксидазы – лакказы (ЛАК, КФ 1.10.3.2) и гемсодержащие пероксидазы, а именно лигнинпероксидаза (ЛП, КФ 1.11.1.14), марганецпероксидаза (МнП, КФ 1.11.1.13) и полифункциональная (*versatile*) пероксидаза (ПП, КФ 1.11.1.16) [11, 12]. Эти две группы ферментов различаются акцепторами электронов: молекулярный кислород для лакказы и пероксид водорода для гемовых пероксидаз (табл. 1).

Лигнинпероксидаза. ЛП представляет собой гликопротеин, содержащий 1 моль железопротопорфирина IX на 1 моль фермента и от 6 до 20% углеводов (табл. 1). Молекулярная масса (ММ) ЛП варьируется в диапазоне от 39–43 кДа, а изоэлектрические точки изоферментов от 3.0 до 4.5 [13, 14]. Впервые ЛП была обнаружена у *Phanerochaete chrysosporium* [15, 16] в 1983 г. В последующие годы установлено наличие ЛП у различных штаммов *P. chrysosporium* и *Trametes versicolor* [17]. Скрининг базидиомицетов показал наличие генов ЛП у *Panus* sp., *P. coccineus*, *P. sanguineus*, *Perenniporia medulla-panis* [18]. ЛП относительно неспецифична к субстратам – окисляет широкий круг ароматических субстратов фенольной природы и нефенольных компонентов лигнина с редокс-потенциалом до 1.4 В (относительно нормального водородного электрода) в присутствии пероксида водорода. Каталитический цикл ЛП сходен с таковыми для других гемовых пероксидаз (рис. 2).

Таблица 1. Общая характеристика литнолитических ферментов

Фермент	Структура активного центра	Локализация	Катализируемая реакция	ММ, кДа	Гликозилирование	pH-оптимум	Медиаторы	Ссылка []
ЛАК	Ансамбль из четырех ионов меди: Т-1 медный центр и медный кластер, состоящий из иона меди Т2 и антиферромагнитной пары Т3	Внутриклеточный и (или) внеклеточный фермент	$4 \text{ бензендиол} + \text{O}_2 = 4 \text{ бензосемихинон} + 2\text{H}_2\text{O}$	50–70	N-гликозилирование	2–10	АБТС, ГБТ, ТМПО, комплексы переходных металлов	[2], [21], [28], [31], [45]
ЛП	Железопропорфирин IX	Внеклеточный фермент	1. $\text{ЛП[Fe(III)]} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{ЛП-И[Fe(IV)]} = \text{O}^{*+} + \text{H}_2\text{O}$ 2. $\text{ЛП-И} + \text{АН} \rightarrow \text{ЛП-III[Fe(IV)]} = \text{O}^{*+} + \text{A}^{*+}$ $\text{ЛП-II} + \text{АН} \rightarrow \text{ЛП} + \text{A}^{*+}$	39–43	N-гликозилирование	1–5	Вератровый спирт	[8], [10], [11], [20], [21]
MnП	Железопропорфирин IX	Внеклеточный фермент	$\text{MnП} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{MnП-I} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{MnП-I} + \text{Mn}^{2+} = \text{MnП-II} + \text{Mn}^{3+}$ $\text{MnП-II} + \text{Mn}^{2+} = \text{MnП} + \text{Mn}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	38–62.5	N-гликозилирование	2.5–6.5	Органические кислоты в качестве хелаторов, толы, ненасыщенные жирные кислоты	[2], [8], [10], [21]
ПП	Гем	Внеклеточный фермент	$\text{Донор} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{Донор (окисл)} + 2\text{H}_2\text{O}$	42–45	Тип гликозилирования не установлен	3–5	Те же вещества, что и для ЛП и MnП	[2], [8], [11], [29]

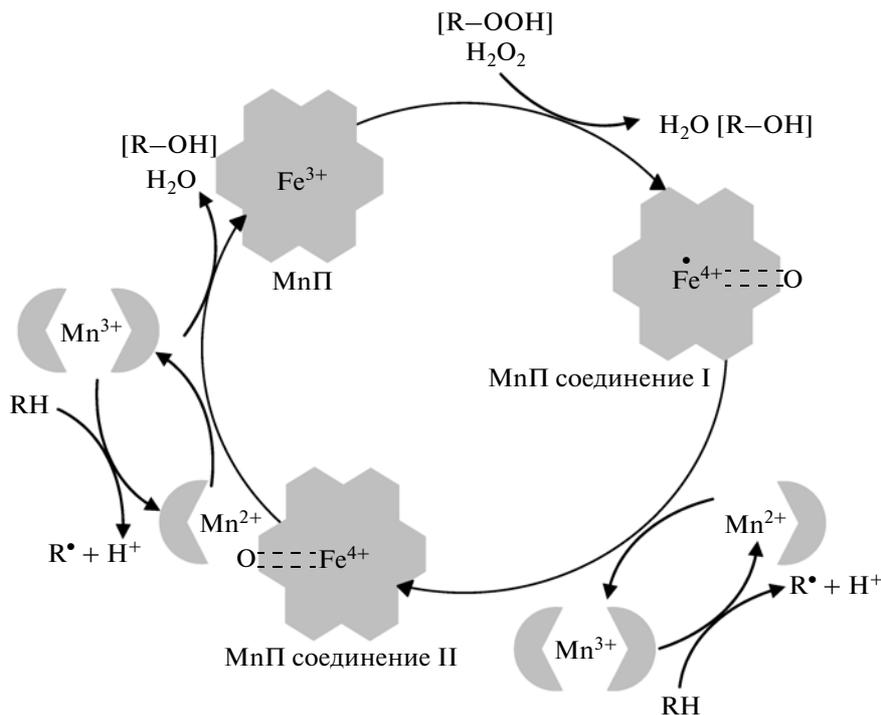


Рис. 3. Каталитический цикл MnP.

MnP образуется большинством грибов “белой гнили” (семейства *Polyporaceae*, *Meruliaceae*, *Coriolaceae*) и некоторыми грибами, обитающими на почвенной подстилке (семейства *Strophariaceae* и *Tricholomataceae*). В настоящее время известно уже 56 грибов – продуцентов MnP [23].

MnP катализирует окисление Mn²⁺ до Mn³⁺ в присутствии пероксида водорода. Каталитический цикл MnP в присутствии соответствующего хелатора (оксалат, малонат, малат, тартрат, лактат) ведет к образованию высоко реакционного Mn³⁺-хелатного комплекса, который способен окислять многие фенольные субстраты по одноэлектронному механизму, включая фенольные лигниновые соединения с образованием феноксирадикалов (рис. 3).

Реакция инициируется связыванием H₂O₂ с нативным ферментом и образованием железо-пероксидного комплекса. Последующий разрыв – O–O–связи приводит к переносу 2 электронов и образованию соединения I MnP, которое является Fe⁴⁺-оксо-порфирин-радикальным комплексом. Затем, после разрыва связи происходит образование одной молекулы воды. Дальнейшая реакция включает образование MnP соединения II (Fe⁴⁺-оксо-порфириновый комплекс). Монохелатированный ион Mn²⁺ действует как одноэлектронный донор для этого порфиринового комплекса и окисляется в Mn³⁺. Восстановление соединения II происходит аналогично, и другой ион Mn³⁺ образуется из Mn²⁺, приводя к образованию нативной формы фермента

и высвобождению второй молекулы воды. Ион Mn³⁺ стабилизируется органическими кислотами, такими как оксалат, и действует как низкомолекулярный редокс-медиатор, который атакует субстрат неспецифическим путем через отщепление иона водорода и одного электрона. Происходит окисление фенольных и аминокислотных соединений с образованием феноксильных и аминокислотных радикалов соответственно [23]. Окислительный потенциал комплекса Mn³⁺-хелатор недостаточен для окисления фенольных структур лигнина. Окисление нефенольных субстратов MnP может происходить только в присутствии второго редокс-медиатора с образованием реакционноспособных радикалов. Органические кислоты, такие как оксалат и малонат, действуют как такие редокс-медиаторы. В отсутствие ферментативной системы, генерирующей H₂O₂, образующиеся радикалы могут быть использованы MnP как источник пероксида водорода и повышать эффективность деградации лигнина грибом.

MnP способна катализировать реакции разрыва: в нефенольных структурах лигнина по связям C_α–C_β, алкил-арил и участвовать в C_α-окислении модельных структур лигнина сиригильного типа β–1. Кроме того, предполагают, что MnP окисляет нефенольные структуры лигнина путем образования высокоактивных радикалов из ненасыщенных жирных кислот, а также тиолов [24]. Наконец, в ряде работ было высказано предположение о возможном окислении нефенольных структур лигнина MnP после предваритель-

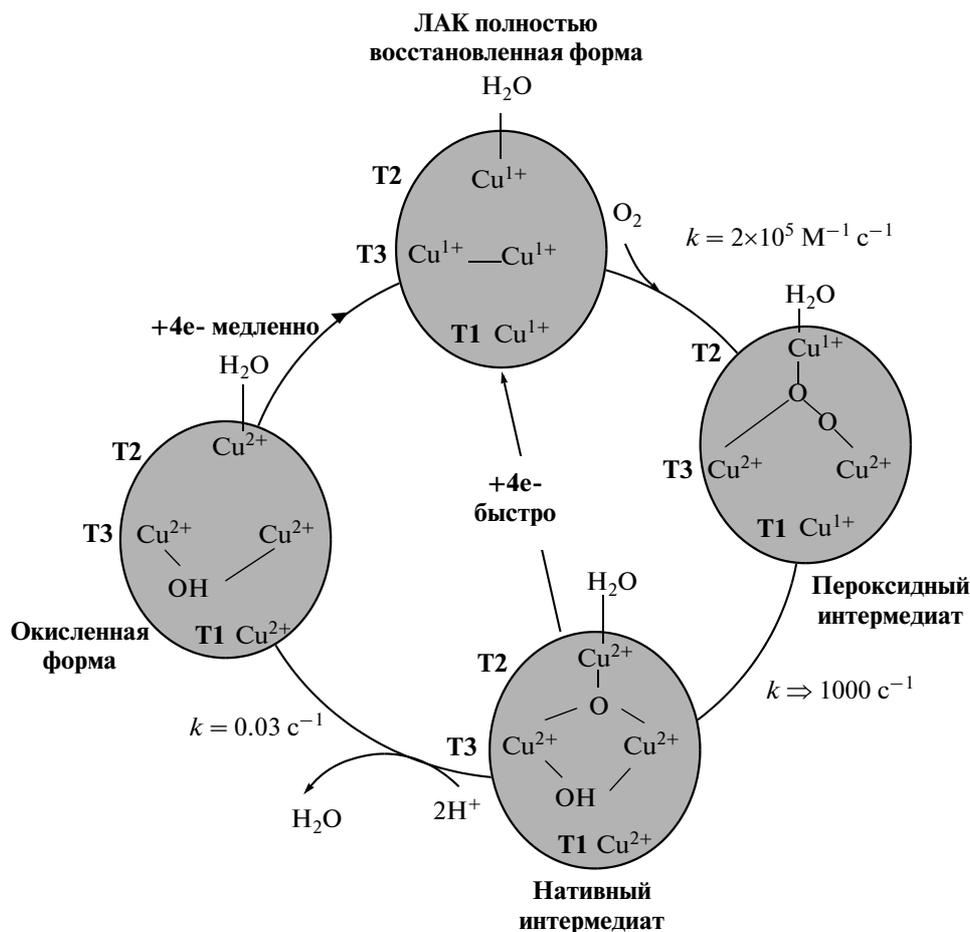


Рис. 4. Каталитический цикл лакказы [28].

ного отщепления метанола от ароматических колец молекул лигнина при участии целлюбиозодегидрогеназы [25].

Кристаллическая структура МнП, также как и строение активного центра (гема), имеет значительное сходство с ЛП. Основное отличие от классических пероксидаз и ЛП — наличие марганецсвязывающего сайта. Связанный Mn^{2+} координирован тремя аминокислотными остатками, остатком пропионата в положении б гема и атомами кислорода от двух молекул воды. Сайт связывания локализован на поверхности фермента и легко доступен [26].

Лакказы. ЛАК являются гликопротеинами, содержащими от 10 до 45% углеводов на молекулу фермента [27]. Многие исследователи считают, что углеводная часть молекулы обеспечивает конформационную стабильность белковой глобулы. ММ грибных лакказ составляет 50–70 кДа [28], изоэлектрические точки лежат обычно при рН 3–5 [23, 30, 31]. Лакказы были обнаружены в грибах, бактериях и насекомых [31], в настоящее время основным источником фермента, в том числе и для промышлен-

ных целей, являются грибы. Известно значительное количество грибов, продуцирующих этот фермент. К наиболее изученным следует отнести *Podospora anserina*, *Agaricus bisporus*, *Rhizoctonia praticola*, *Pholiota aegerita*, *Trametes versicolor*, *Pleurotus ostreatus* [32], *Coriolus hirsutus* [33, 34], *Neurospora crassa* [35, 36]. Все грибные лакказы мономеры или димеры, кроме изоформы 1 *Podospora anserina*, которая, по-видимому, тетрамер. Большинство грибов продуцируют как внутри- так и внеклеточный фермент.

Семейство лакказ, открытых более столетия назад, по-прежнему остается предметом фундаментальных исследований, что обусловлено, прежде всего, отсутствием детального механизма действия фермента. Каталитический цикл (рис. 4) включает окисление субстрата — донора электронов и перенос электрона на Т1 центр фермента. После переноса 4 электронов с иона меди Т1 на кластер Т2/Т3 начинается последовательное восстановление всех трех ионов меди кластера, причем первым восстанавливается ион меди Т3 α , который имеет самое высокое сродство к электрону. Параллельно восстановлению Т3 α идет протонирование μ 3-оксоцентра и μ ОН-лиганда, причем протоны затем дис-

социируют из восстановленного T3 α центра. Следующей стадией является восстановление T2-центра. Ключевым шагом в этом процессе является образование “мостикового” гидроксила между T2 и T3 β , благодаря которому возможен быстрый электронный перенос на T2 центр. Следовательно, эта модель предполагает образование пары ионов меди смешанной валентности. Дальнейшее восстановление иона меди T3 β постулируется как быстрый процесс переноса электрона по дипептиду цистеин–гистидин между T1 и T3 и сопровождается протонированием “мостикового” гидроксила с последующей диссоциацией двух молекул воды из кластера [28].

Лакказы обладают широкой субстратной специфичностью, катализируя окисление различных соединений, в том числе *o,n*-дифенолы, аминифенолы, полифенолы, полиамины, лигнин, некоторые неорганические ионы, арилдиамины с сопутствующим восстановлением молекулярного кислорода до воды [37, 38]. Лакказы способны осуществлять прямой биоэлектрокатализ, то есть прямой перенос электрона с электрода на активный центр.

Существует предположение, что ЛАК окисляет фенольные гидроксилы субстратов с образованием феноксильного радикала, который вступает в неферментативные реакции димеризации лигнина и метоксилигнинных кислот, а также реакции образования хинонов и окислительного элиминирования карбоксильных групп.

Структуры лакказ, выделенных из различных источников, очень похожи [39–41]. Молекулы лакказ в основном представляют собой мономеры, состоящие из трех последовательно соединенных купредоксинподобных доменов, скрученных в плотную глобулу. T1-медный центр расположен в третьем домене и координирован двумя иммидазолами гистидина и сульфгидрильной группой цистеина, которые образуют тригональную структуру. Он входит в состав субстратсвязывающего «кармана» и удален от поверхности белка на 6.5 Å. Как правило, T1 центр удален от T2/T3 кластера на 12 Å и связан с ним высококонсервативным среди лакказ трипептидом His – Cys – His. Трехъядерный кластер T2/T3 расположен между первым и третьим доменами и имеет аминокислотные лиганды в каждом из них. Три иона меди кислород-восстанавливающего кластера T2/T3 образуют почти правильный треугольник с расстояниями от 3.7 до 5.1 Å. Ион меди T2 имеет два N ϵ 2 лиганда от двух гистидиновых аминокислотных остатков и один кислородный лиганд O₂, образуя тригональную плоскую конфигурацию. В качестве кислородного лиганда может выступать молекула воды или OH- группа. Каждый из ионов меди T3-пары координируется тремя гистидиновыми аминокислотными остатками и кислородным лигандом, расположенным между двумя ионами T3. Координация каждого из них может быть описана как искаженный тетраэдр.

Полифункциональная пероксидаза. ПП является гликопротеином, обладающим гибридными свойствами ЛП и MnП. До сих пор существует путаница в определении этих ферментов: в ряде случаев они называются гибридными пероксидазами, иногда их обозначают аббревиатурой. В настоящее время к ПП относят ферменты, катализирующие окисление типичных пероксидазных субстратов, включая Mn²⁺ и вератровый спирт. ПП были выделены из *Bjerkandera adusta*, *Bjerkandera* sp. (BOS55), *Bjerkandera* sp. (B33/3), *B. fumosa*, *Pleurotus eryngii*, *P. ostreatus* и *P. pulmonarius* [42, 43]. Это крайне привлекательная с точки зрения практического использования группа ферментов из-за своей способности окислять Mn²⁺, также фенольные и нефенольные ароматические соединения. Предполагается, что ПП может окислять широкий круг субстратов с различными потенциалами – от низких до высоких, сравнимых с таковыми для ЛП. ПП более эффективным по сравнению с ЛП и MnП, которые не способны к эффективному окислению фенольных компонентов в отсутствие вератрового спирта или окислению фенолов в отсутствие Mn²⁺ соответственно. Такая субстратная специфичность обусловлена их гибридной молекулярной структурой. Каталитические циклы ПП подобны таковым для MnП и ЛП [29].

Как и у других гемсодержащих пероксидаз, гем локализован внутри глобулы и соединяется с поверхностью 2 каналами. Функция первого канала, который высококонсервативен у гемовых пероксидаз, аналогична таковой у ЛП, а второй канал является особенностью ПП и MnП и в нем происходит окисление Mn²⁺ до Mn³⁺.

Биодеструкция биополимеров и ксенобиотиков с участием ферментов лигнолитического комплекса. Деградация биополимеров и ксенобиотиков в природе под действием лигнолитических ферментов базидиальных грибов является процессом, интенсивное изучение которого, прежде всего, вызвано потребностями создания экологически безопасных биотехнологий. Поэтому к настоящему времени накоплен значительный фактический материал о биодеструкции с участием ЛП, MnП и лакказы как по прямому, так и по опосредованному пути. Перечень соединений, деградируемых по пути прямого и опосредованного окисления лигнинпероксидазой, MnП и лакказой, представлен в табл. 2.

Анализируя данные литературы можно сделать ряд заключений: прямое окисление лигнолитическими ферментами возможно только в том случае, если по химической структуре деградируемое соединение может быть его субстратом и окислительно-восстановительный потенциал которого ниже редокс-потенциала фермента [11]. Так, сравнение эффективности окисления пероксидазой хрена, ЛП, MnП и лакказой гомологичного ряда метоксибензолов, отличающихся окислительно-восстановительными потенциалами (от 0.81 до

Таблица 2. Возможность деструкции природных соединений и ксенобиотиков с участием ЛП, МнП и лакказы при прямом (1) и опосредованном (2) окислении

Соединения	ЛП		МнП		Лакказа	
	1	2	1	2	1	2
Лигнин и его модельные компоненты	+	+	+	+	+	+
Фенольные компоненты лигнина	+	+	+	+	+	+
Нефенольные компоненты лигнина (ароматические спирты)	+	+	+	+		+
Спирты	+					
Аминокислоты, белки	+				+	+
Ароматические амины	+					
Гидроксифенилуксусная кислота и ее производная		+			+	+
Непредельные жирные кислоты		+		+		
Коричные кислоты		+		+	+	+
Углеводы и их производные						+
Гуминовые вещества		+		+	+	+
Неорганические ионы	+		+		+	
Ксенобиотики						
ПАУ	+	+	+	+	+	+
ПХБ	+				+	+
Пестициды	+	+	+	+		+
Красители	+	+		+		+
Галогенпроизводные фенолов	+	+	+	+	+	+
Азосоединения, анилин, акриламид, гидразин, бензотриазолы	+		+	+	+	+
Амины (Арилдиамины, гидроксилдиамин)					+	+
Нафтолы					+	+
Гомологи бензола						+

1.76 В при рН 3.0) показало, что из 12 исследованных соединений 10 окисляются ЛП, 4 (редокс-потенциалы 0.81 до 1.12 В) пероксидазой хрена и МнП и только одно – 1,2,4,5-тетраметоксибензол (редокс-потенциал 0.81 В) – лакказой [44]. Таким образом, ЛП окисляет широкий круг ароматических соединений с окислительно-восстановительными потенциалами до 1.4 В и по увеличению эффективности окисления субстратов лигнолитические ферменты могут быть расположены в ряд: лакказа, МнП и ЛП. Однако, ситуация меняется, когда рассматривается возможность использования системы фермент–редокс-медиатор для деградации и/или детоксификации биополимеров и ксенобиотиков. Эффективность такой системы определяется стабильностью фермента в процессе катализа и свойствами редокс-медиатора, в том числе стабильностью образующихся свободных радикалов, временем их жизни и реакционной способностью. Наиболее эффективной системой фермент–редокс-медиатор является система лакказа–редокс-медиатор [45]. Прежде всего, это свя-

зано с тем, что пероксид водорода инактивирует все гемовые пероксидазы после прохождения нескольких каталитических циклов. Лакказа, использующая молекулярный кислород как ко-субстрат, достаточно стабильна. Кроме того, рН и термоинактивация лигнолитических пероксидаз, связанная с высвобождением 2 ионов Ca^{2+} из молекул ферментов, также снижает эффективность такой системы.

Наибольший интерес сейчас вызывает полифункциональная пероксидаза из-за каталитической полифункциональности; способности деградировать широкий круг соединений в реакциях прямого окисления, которые не могут быть окислены ЛП и МнП. В последнее время показана эффективность применения ЛП для деградации полициклических ароматических углеводородов [42], загрязняющих веществ фенольной и нефенольной природы [46], пестицидов [47], промышленных красителей [48], а также активного синего 38 и других азокрасителей, активного черного 5 и других фталоцианиновых красителей, антрацена и его производных, бензопи-

рена, пирена, 2,4-дихлорфенола и пентахлорфенола. Тем не менее все ограничения для использования пероксидаз в технологиях деградации ксенобиотиков относятся и к ПП. Таким образом, наиболее перспективной системой для использования в технологиях детоксификации и деградации в настоящее время является система лакказы—редокс-медиатор.

Неферментативный путь деструкции лигноцеллюлозных материалов и ксенобиотиков базидиомицетами. Неферментативные пути деградации полисахаридов, лигнина и ксенобиотиков привлекают внимание исследователей на протяжении последних десятилетий. В основе всех механизмов неферментативной деградации лежат радикальные процессы [1, 11, 12]. Аналогично процессам деградации лигноцеллюлозных материалов, разложение ксенобиотиков базидиомицетами может включать на первой стадии процесса продукцию низкомолекулярных высокорекреакционных соединений, играющих роль окислителей. Именно такие соединения осуществляют “обработку” древесины и обеспечивают доступность лигнина для ферментативной атаки. Основными радикалами, принимающими участие в этих процессах, являются гидроксильные радикалы (ОН*).

Основными путями генерации ОН* базидиомицетами являются: реакции, катализируемые целлюлозодегидрогеназой (ЦДГ), низкомолекулярные пептиды/хиноновый редокс-цикл и редокс-реакции, катализируемые гликопептидами (реакции Фентона, катализируемые гликопептидами). Кроме того, практически все базидиомицеты обладают системами генерации пероксида водорода, который не только используется ферментами в качестве ко-субстрата, но и вступает в реакцию Фентона с образованием ОН*-радикалов. Последние атакуют лигноцеллюлозный материал и/или полисахариды клеточной стенки, вызывая расщепления биополимеров и способствуя проникновению лигниназ. Аналогичный механизм можно предположить и для деградации ксенобиотиков.

Основные направления использования базидиальных грибов в технологиях утилизации и переработки техногенных образований и отходов. В настоящее время базидиальные грибы наиболее востребованы в технологиях, требующих разложения лигнина и его модификаций. Лигнин- и лигнинцеллюлозные отходы образуются, главным образом, в результате сельскохозяйственной деятельности (солома), а также составляют значительную часть бытовых отходов и отходов деревообрабатывающей и целлюлозно-бумажной промышленности [49].

Разложение лигнина и лигнинцеллюлозных отходов сельского хозяйства. Наиболее распространенным отходом сельского хозяйства, содержащим лигнин и лигнинцеллюлозу, является солома. Солома — ценное органическое удобрение [50], однако оставлен-

ная в поле и запаханная на месте из-за низкого содержания доступного для микроорганизмов источника углерода и высокого содержания клетчатки и кремнийорганических соединений имеет длительный период разложения. В пахотном горизонте ее остатки сохраняются на протяжении 3–5 лет, поэтому для лучшей утилизации соломы предложено проводить ее инокулирование ассоциацией азотфиксирующих и полисахариобразующих бактерий, а также базидиальными грибами, обладающих высокой целлюлозолитической активностью.

Кроме того, сельскохозяйственные лигноцеллюлозные отходы плохо усваиваются при скармливании скоту [49, 51], присутствие лигнина препятствует доступу гидролитических ферментов — целлюлаз и гемицеллюлаз к их субстратам. Предварительная биоделигнификация растительных кормов — наиболее перспективный способ повышения их качества. Оправданность такого подхода была показана в ходе многочисленных исследований с использованием рисовой и пшеничной соломы, а также хлопковых стеблей и картона [52]. Способ получения кормового продукта на основе соломы, делигнифицированной с помощью *Panus tigrinus* [53] и *Pleurotus ostreatus* [54], описан в патентах [53, 54].

Переработка отходов лесной и лесоперерабатывающей промышленности. Щепа, опилки и другие отходы лесопереработки, как правило, нигде не используются или используется незначительно. Большая доля этого сырья годами накапливается возле лесоперерабатывающих предприятий. Общепринятой практикой утилизации древесных отходов с использованием базидиальных грибов в настоящее время является выращивание на них съедобных грибов. Наибольшее распространение получила вешенка *Pleurotus ostreatus* — вкусный и питательный гриб, снискавший себе популярность во всем мире благодаря относительно несложной агротехнике его культивирования и устойчивости этого гриба к вредителям и болезням.

Среди древесных отходов особую проблему представляют деревянные шпалы. Срок их эксплуатации — от 6 до 40 лет в зависимости от породы дерева, из которого изготовлены шпалы, климатических условий в той области, где находится железнодорожная ветка и степени рабочей загруженности путей. Особенностью этого вида древесных отходов является то, что они пропитаны антисептиком креозотом, предотвращающим их гниение, а, следовательно, и возможность биологической деградации. За рубежом запатентовано несколько способов разложения древесных остатков, содержащих креозот. В качестве биологических агентов предложено использовать целый ряд базидиальных грибов, таких как *Antrodia radiculosa*, *Meruliparia incrassata*, *Neolentinus lepideus*, *Melanoporia niger*, *Polyporus* sp., *Crustoderma dryinum*, *Gloeophyllum*

Таблица 3. Запатентованные способы очистки сточных вод ЦБК с использованием базидиальных грибов

Вид гриба	Деградируемое соединение	Источник
<i>Alternaria alternata</i>	Воднорастворимый сульфатный лигнин	[66]
<i>Phlebia tremellosa</i>	Лигнин и лигносмолы в бумажной пульпе	[69]
<i>Scytinostroma galactinum</i>	Деградация отходов, содержащих лигнин, целлюлозу, хлор ароматические вещества	[70]
<i>Scytinostroma galactinum strain F361</i>	Деградация лигнина, целлюлозы и хлор ароматических соединений	[71]
<i>Schizophyllum commune</i> , <i>Trichaptum biforme</i> , <i>Phanerochaete gigantea</i>	Лигнин и лигносмолы в бумажной пульпе	[72]
Грибы “белой” и “бурой гнили”	Разложение лигнина в бумажной пульпе	[73]

subferrugineum, *Phanerochaete sordida*, *Peniphora pseudopini* и *Ceriporia spissa* [55–57].

Из других лигноцеллюлозных отходов, биодеградация которых может быть осуществлена с помощью базидиальных грибов, следует также упомянуть утилизацию коксовых волокон с помощью *P. ostreatus* [58], разложение парковых отходов с использованием *Coriolus versicolor*, *P. ostreatus* и *Ganoderma applanatum* [59], а также разложение коксовых волокон и мульчирующих материалов с помощью консорциума базидиальных грибов, включающего *P. ostreatus*, *P. pulmonarius*, *P. dryinus*, *P. tuberregium*, *Piptoporus betulinus*, *Fomitopsis pinicola*, *F. officinalis*, *Trametes versicolor*, *Hypsizygus ulmarius*, *Ganoderma lucidum*, *G. applanatum*, *G. curtisii*, *G. oregonense* и *G. tsugae* [60].

В заключении хотелось бы отметить тот факт, что прогресс в изучении процессов деградации лигноцеллюлозных отходов сделал возможным разработку такого будущего направления их применения как использование в космических путешествиях [49]. Возможно, что в ближайшем будущем транспортировка лигноцеллюлозных отходов на космические станции приведет к значительному сокращению расходов. Лигноцеллюлоза может стать сырьем для получения всего необходимого: топлива, энергии, химического сырья, пищи и воды. Эксперименты, проведенные в рамках программы “Закрытая экологическая система жизнеобеспечения” (Closed Ecological Life Support System, CELSS), показали перспективность переработки растительных отходов грибом белой гнили *P. ostreatus* в этих целях [61].

Очистка сточных вод ЦБК. На предприятиях, использующих для отбеливания целлюлозы молекулярный хлор, образуются полихлорированные дибензо-*p*-диоксины (ПХДД) и дибензофураны (ПХДФ) – высокотоксичные, канцерогенные соединения, которые являются представителями хлорированных циклических ароматических эфиров [62]. Способность детоксицировать образующуюся на ЦБК пульпу была показана для целого ряда базидиомицетов, включая *Phanerochaete chrysosporium*, *T. versicolor*, *Fomes lividus* и *Thelephora*

sp. [63, 64]. В нашей стране в качестве биологического метода обезвреживания твердых отходов ЦБК, содержащих хлорорганические ароматические соединения, также было рекомендовано использовать метод утилизации шлам-лигнина с использованием штамма дереворазрушающего базидиомицета *Trametes pubescens* [65]. Расчеты авторов показали, что эффективность разрушения фенолов и хлорсодержащих соединений в штаммом *T. pubescens* отходов Байкальского ЦБК достигала 100%. Кроме *T. pubescens*, в РФ запатентован способ биологической очистки сточных вод целлюлозно-бумажной промышленности от водорастворимого сульфатного лигнина с помощью *Alternaria alternata* [66].

Определяющую роль в детоксикации сточных вод ЦБК в большинстве случаев играет выделяемая грибами лакказа [62, 67], а ведущая роль MnП была показана только для определенных штаммов (например, *T. versicolor*) [68]. В технологиях биологической очистки сточных вод ЦБК нашли применение базидиальные грибы, относящиеся к следующим родам: *Alternaria*, *Phanerochaete*, *Phlebia*, *Scytinostroma* и *Trichaptum* (табл. 3).

Очистка сточных вод от текстильных красителей. Способность базидиомицетов обесцвечивать различные красители, присутствующие в сточных водах текстильной промышленности, хорошо изучена [43, 48, 74–83]. Суммируя существующие данные, можно сказать, что обесцвечивание красителей показано для 31 вида базидиальных грибов и 77 красителей и их смесей. При этом среди исследованных базидиальных грибов роды *Phanerochaete* и *Trametes* охарактеризованы наиболее подробно, как способные к разложению широкого класса красителей. Однако запатентованным в настоящее время является только препарат на основе *Flavodon flavus* [84], что свидетельствует о необходимости дальнейшего изучения базидиальных грибов, родов *Phanerochaete* и *Trametes*, которые могут быть использованы для биоремедиации сточных вод текстильной промышленности.

Очистка сточных вод, содержащих тяжелые металлы и радионуклиды. Биологическая очистка вод

Таблица 4. Виды базидиомицетов и аккумулируемые ими металлы

Гриб	Металл	Источник
<i>Phanerochaete chrysosporium</i> , <i>Phellinus sanguineus</i> , <i>Pleurotus ostreiformis</i> , <i>Pleurotus sajor-caju</i> , <i>Pycnoporus sanguineus</i> , <i>Trametes versicolor</i> , <i>Volvariella volvacea</i>	Cd	[90], [92–103]
BDT-14 (DSM 15396), <i>Phanerochaete chrysosporium</i> , <i>Pleurotus ostreiformis</i> , <i>Pleurotus sajor-caju</i> , <i>Trametes versicolor</i> , <i>Volvariella volvacea</i>	Cr	[92], [93], [104]
<i>Coriolopsis strumosa</i> , <i>Daedalea tenuis</i> , <i>Ganoderma lucidum</i> , <i>Lentinus strigosus</i> , <i>Lenzites malaccensis</i> , <i>Lepista nuda</i> , <i>Oudemansiella mucida</i> , <i>Phanerochaete chrysosporium</i> , <i>Phellinus sanguineus</i> , <i>Phellinus xeranticus</i> , <i>Pycnoporus cinnabarinus</i> , <i>Pycnoporus sanguineus</i> , <i>Rigidoporus lineatus</i> , <i>Rigidoporus microporus</i> , <i>Trametes lactenia</i> , <i>Trametes versicolor</i>	Cu	[86], [93–95], [97], [103], [105], [106]
<i>Phanerochaete chrysosporium</i>	Hg	[108, 109]
<i>Phanerochaete chrysosporium</i> , <i>Pleurotus sajor-caju</i> , <i>Pleurotus ostreiformis</i> , <i>Trametes versicolor</i> , <i>Volvariella volvacea</i>	Ni	[92], [93], [110], [111]
<i>Phanerochaete chrysosporium</i> , <i>Phellinus badius</i> , <i>Phellinus sanguineus</i> , <i>Pleurotus ostreiformis</i> , <i>Pleurotus sajor-caju</i> , <i>Pycnoporus sanguineus</i> , <i>Trametes versicolor</i> , <i>Volvariella volvacea</i>	Pb	[92–97], [103], [107]
<i>Innonotus mikadoi</i> , <i>Tricholoma conglobatum</i>	U, Th	[112]

от радионуклидов и тяжелых металлов с помощью базидиальных грибов основана на их способности интенсивно поглощать токсиканты. При этом поглощение металлов грибами может происходить не только вследствие адсорбционных процессов, как в случае бактерий, но также и благодаря активному транспорту металлов в клетки [85, 86]. Эта уникальная особенность базидиальных грибов делает их в ряде случаев оптимальными агентами биологической очистки от металлов и радионуклидов.

В нашей стране это направление использования грибов в биологической очистке получило большое развитие в конце прошлого века, о чем свидетельствуют полученные тогда патенты, в настоящее время прекратившие свое действие [87, 88]. В качестве грибов, способных к интенсивному поглощению радионуклидов и тяжелых металлов, рекомендовали аскомицеты (*Aspergillus*, *Penicillium* и *Phizopus*). В последнее время, однако, все большее внимание уделяется изучению в качестве потенциальных биосорбентов базидиальных грибов, что объясняется, по-видимому, их меньшей патогенностью. В работе [89] была продемонстрирована перспективность использования щелелистника (*Schizophyllum commune*) для очистки от урана, а в работе [90] — использование *Phanerochaete chrysosporium* для очистки от кадмия. Высокие концентрации тяжелых металлов в среде токсичны для базидиальных грибов, поэтому при выборе штамма необходимо исследование чувствительности конкретного вида гриба. Согласно данным, полученным в работе [91], высокой устойчивостью к металлам обладают *P. ostreatus*, *P. cystidiosus*, *Stereum hirsutum* (устойчивы к Cd и Hg) и *T. ver-*

sicolor (устойчив к Cd, Zn, Ni, Co, Cr, Mo, Pb, Hg, Sn). Базидиальные грибы, обладающие способностью к накоплению различных металлов, приведены в табл. 4. Способностью аккумулировать наиболее широкий спектр тяжелых металлов обладают грибы родов *Pleurotus*, *Trametes* и *Phanerochaete*, что делает представителей этих родов наиболее перспективными с точки зрения использования в технологиях биологической очистки сточных вод от тяжелых металлов.

Очистка сред, загрязненных нефтяными углеводородами. В классической схеме очистки от нефти и нефтепродуктов биологические методы использовали только на завершающей стадии очистных мероприятий, однако сейчас отмечается тенденция к замене многостадийных схем очистки на одностадийные. В основе разрабатываемых подходов лежит использование консорциумов микроорганизмов, к которым относятся представители мицелиальных грибов, дрожжей и бактерий, эффективно трансформирующих компоненты нефти в нетоксичные и малотоксичные вещества. При этом очистка нефтезагрязненных сред в *in situ* может осуществляться как с помощью поддержания и стимулирования естественной нефтеокисляющей микрофлоры путем создания оптимальных условий для ее развития (аэрация, внесение в очаг загрязнения азотно-фосфорных удобрений), так и введением активного штамма деструктора в место загрязнения.

Для очистки водной поверхности от нефтяных загрязнений в нашей стране разработан комплексный микосорбент, содержащий штаммы грибов-аскомицетов *Fusarium solani*, *F. moniliforme*, *Trichoderma*

Таблица 5. Запатентованные способы разложения различных ксенобиотиков с использованием базидиальных грибов

Вид гриба	Деградируемое соединение	Источник
<i>Antrodia radiculosa</i> <i>Meruliporia incrassata</i>	Пентохлорфенолы (в древесине)	[119]
<i>Marasmiellus troyanus</i>	Бенз(а)пирен	[120]
<i>Phanerochaete chrysosporium</i> <i>Gloeophyllum striatum</i>	Антибиотики хинолон и нафтиридон	[121]
<i>Phanerochaete chrysosporium</i>	Галогенпроизводные углеводов, ДДТ	[122]
	Диоксин, гептахлор, ДДТ, дильдрин, токсифен	[123]
	ПАУ	[124]
	ПХБ	[125]
	Галогенпроизводные углеводов, пентахлорфенол	[126]
<i>Phanerochaete gigantea</i> <i>Resinicium bicolor</i> <i>Pleurotus ostreatus</i>	Диоксины, полихлорфенилы, бифенилы	[127]

harzianum и *Cladosporium resinae*. Указанные грибы иммобилизуют на гидрофобных носителях и используют в качестве сорбентов и деструкторов нефти [113]. Для очистки почвы и водных поверхностей от нефти и нефтепродуктов разработан и применяется комплексный препарат, содержащий как грибы класса аскомицеты (*Aspergillus niger*), так и базидиомицеты (*Phanerochaete chrysosporium*), предназначенный для распыления по водной поверхности в смеси с детергентами и сорбентами [114]. Аналогичные препараты, содержащие штамм *Phanerochaete chrysosporium* и предназначенные для очистки сред, загрязненных нефтяными углеводородами, зарегистрированы в США [115].

Для очистки почв от нефтяных загрязнений применяют биопрепараты, содержащие в своем составе, главным образом, бактерии, такие как *Pseudomonas*, *Rhodococcus*, *Bacillus*, *Arthrobacter*, *Acinetobacter*, *Azotobacter*, *Alkaligenes*, *Mycobacterium*, а также дрожжи *Candida* и нитевидные актиномицеты *Streptomyces*. В препаратах грибного происхождения используются преимущественно аскомицеты родов *Aspergillus* и *Penicillium* [116], а среди базидиальных грибов высокая нефтедеструктивная способность показана только для родов *Phanerochaete*, *Pleurotus* и *Trametes*. Согласно [117], в присутствии *P. chrysosporium*, *P. ostreatus* и *T. (Coriolus) versicolor* через 12 мес после инокуляции количество нефтяных углеводородов снижалось на 68,7, 53,1 и 78,1%, соответственно. Особенностью биоразложения нефтяных углеводородов базидиальными грибами является их способность метаболизировать ароматическую фракцию ароматических углеводородов, тогда как бактерии разрушают преимущественно парафино-нафтеносодержащие углеводороды [118]. Патентов, содержащих описание препаратов на основе базидиальных грибов и предназначенных для очистки почв, загрязненной

нефтью, в РФ нет. В США зарегистрирован единственный патент, содержащий описание способа очистки нефтезагрязненных сред с использованием *P. chrysosporium* [115].

Очистка загрязненных почв. К настоящему времени разработаны подходы к рекультивации с помощью базидиомицетов почв, загрязненных самыми различными ксенобиотиками, включая ПАУ, полихлорбифенилы (ПХБ), нитроароматические соединения и пестициды. Наиболее изученные роды базидиальных грибов, способные к деградации ксенобиотиков различной природы – *Phanerochaete*, *Trametes* и *Pleurotus*. Список базидиальных грибов, на основе которых запатентованы препараты для разложения различных ксенобиотиков, приведен в табл. 5. Наиболее востребованным видом, используемым для разложения различных ксенобиотиков, является *P. chrysosporium*.

Разложение низкоэнергетических углей. Виды базидиальных грибов, которые способны деградировать угольные отходы и экстрагируемые из них гуматы, были выделены преимущественно из древесины (стволы деревьев, бревна, ветки и пни) и, следовательно, не могут быть конкурентоспособными в почвенных условиях [128]. Другими словами, нерешенной остается проблема оценки возможности проведения деполимеризации угольных отходов *in situ* [129]. Существующие на сегодняшний день запатентованные способы биосололибилизации угля основаны на использовании *P. chrysosporium* [130, 131] и *Polyporus versicolor* [132] и подразумевают обработку угля *ex situ*.

Актуальна проблема поиска видов базидиальных грибов, способных не только разлагать угольные отходы, но и активно осуществлять процессы деструкции в почвах. В настоящее время известен только один вид гриба (*Collybia dryophila*), удовлетворяю-

ший этим условиям [133]. При проведении скрининга следует учитывать способность гриба к синтезу и выделению экстрацеллюлярных ферментов, так как именно они отвечают за деградацию угля.

Разложение синтетических полимеров. Наряду с разложением природных полимеров (лигнин, целлюлоза, гуминовые вещества), в литературе встречаются данные о способности базидиальных грибов разлагать синтетические полимеры.

Синтетические полимеры (пластмассы) широко используются в современном мире. Вследствие их чрезвычайной устойчивости и постоянное накопление в окружающей среде актуален поиск путей биodeградации. Возможность применения для этой цели базидиальных грибов еще мало изучена, однако есть отдельные исследования в этом направлении. В частности, для семи видов грибов “белой гнили” была установлена их способность деполимеризовать поливинилхлорид (ПВХ) — широко распространенную синтетическую ткань [134]. Выраженная деполимеризация, регистрируемая по уменьшению количества С—Н-связей, была продемонстрирована для *P. chrysosporium*, *P. sajor caju*, и *Polyporus versicolor*; наименьший деполимеризационный потенциал был отмечен для видов, принадлежащих к роду *Pleurotus*. Согласно данным [135], гриб *Pycnoporus cinnabarinus* обладал способностью к разложению другого синтетического полимера — поливинилового спирта — применяемого в качестве клея. Авторами была показана взаимосвязь разложения полимера с продукцией лакказы. Для грибов *P. chrysosporium* и *Trametes versicolor* была продемонстрирована способность разлагать такой полимер как нейлон (нейлон-66), широко используемый в текстильной промышленности [136]. Позднее выделение и характеристика фермента, ответственного за разложение полимера, показали его сходство с МнП [137].

В работе [138] была показана способность базидиальных грибов разлагать остатки резиновых покрышек. Было установлено, что наиболее эффективным, по-видимому, является *Resinicium bicolor*. При обработке используемых в качестве добавок к резине ароматических соединений *Resinicium bicolor* было отмечено усиление роста на резине бактерий *Thiobacillus ferrooxidans*, а также ускорение процессов девулканизации. На основании полученных результатов авторы приходят к выводу о перспективности совместного культивирования базидиальных грибов и бактерий для целей биоразложения отходов резины.

Несмотря на показанную принципиальную возможность применения базидиальных грибов для деградации синтетических полимеров, практического применения это направление использования базидиальных грибов в технологиях переработки и утилизации техногенных отходов пока еще не нашло.

Таким образом, на протяжении последних лет интерес к использованию базидиомицетов для де-

градации лигноцеллюлозных материалов и ксенобиотиков значительно вырос. По-прежнему много исследований посвящено лигнолитическим ферментам, причем большинство работ посвящено разработке подходов к деградации ксенобиотиков и лигноцеллюлозных материалов, получению рекомбинантных штаммов продуцентов этих ферментов и увеличению эффективности катализа, рН- и термостабильности.

Проведенный анализ выявил, что в настоящее время использование базидиальных грибов в технологиях переработки и утилизации техногенных отходов возможно по следующим основным направлениям:

- очистка загрязненных вод (в том числе сточные воды текстильной промышленности и ЦБК; воды, загрязненные нефтяными углеводородами; сточные воды, образующиеся при производстве оливкового масла; жидкие отходы, образующиеся при производстве сахара из сахарной свеклы или сахарного тростника; водная суспензия, остающейся после коагуляции латекса при производстве резины; сточные воды, содержащие тяжелые металлы и радионуклиды);

- очистка загрязненных почв, в том числе, загрязненных ксенобиотиками и, тяжелыми металлами;

- разложение труднодеградируемых субстратов, в том числе лигнин- и лигнинцеллюлозных отходов, низкоэнергетических углей и синтетических полимеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (Государственные контакты П211 от 22.07.2009, 16.512.11.2028 от 11.02.2011) и гранта РФФИ 08-04-01612.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sanchez C. // Biotechnol. Adv. 2009. V. 27. P. 185–194.
2. Dashtban M., Schraft H., Qin W. // Int. J. Biol. Sci. 2009. V. 5. № 6. P. 578–595.
3. Martinez A.T., Speranza M., Ruiz-Duenas F.J., Ferreira P., Camarero S., Guillen F., Martinez M.J., Gutierrez A. del Rio J.C // Int. Microbiol. 2005. V. 8. P. 195–204.
4. Lacina C., Germin G., Spiros A. // Afr. J. Biotechnol. 2003. V. 2. P. 620–635.
5. Mougín C., Boukcim H., Jolivald C. Advances in Applied Bioremediation (Soil Biology). Berlin, Heidelberg: Springer Verlag, 2009. V. 17. P. 123–149.
6. Kumar R., Singh S., Singh O.V. // J. Ind. Microbiol. Biotechnol. 2008. V. 35. P. 377–391.
7. Baldrian P., Valaskova V. // FEMS Microbiol. Rev. 2008. V. 32. P. 501–521.
8. Asgher M., Bhatti H.N., Ashraf M., Legge R.L. // Biodegradation. 2008. V. 19. P. 771–783.
9. Roblez-Hernandez L., Cecilia-Gonzalez-Franco A., Crawford D.L., Chun W.W.C. // Tecnociencia Chihuahua. 2008. V. 2. № 1. P. 32–40.

10. Рабинович М.Л., Болобова А.В., Кондращенко В.И. Древесина и разрушающие ее грибы. М.: Наука, 2001. 264 с.
11. Wong D.W.S. // Enzymes Appl. Biochem. Biotechnol. 2009. V. 157. P. 174–209
12. Ruiz-Duenas F.J., Martinez A.T. // Microbial Biotechnol. 2009. V. 2. № 2. P. 164–177.
13. Tien M. // Crit. Rev. Microbiol. 1987. V. 161. P. 141–168.
14. Tien M., Kirk T. // Methods Enzymol. 1988. V. 161. P. 238–249.
15. Kuwahara M., Glenn J.K., Morgan M.A., Gold M.H. // FEBS Letters. 1984. V. 169. № 2. P. 247–250.
16. Tien M., Kirk T. // Sci. 1983. V. 221. P. 661–663.
17. Johanson T., Welinder K.G., Nyman P.O. // Arch. Biochem. Biophys. 1993. V. 300. P. 57–62.
18. Pointing S.B., Pelling A.L., Smith G.J., Hyde K.D., Reddy C.A. // Mycol. Res. 2005. V. 109. P. 115–124.
19. Tonon F., Odier E. // Eur. J. Biochem. 1995. V. 233. P. 650–658.
20. Piontek K., Smith A.T., Blodig W. // Biochem. Soc. Trans. 2001. V. 29. P. 111–116.
21. Hatakka A. // FEMS Microbiol. Rev. 1994. V. 13. P. 125–135.
22. Lobos S., Larram J., Salas L., Cullen D., Vicuna R. // Microbiol. 1994. V. 14. P. 2691–2698.
23. Hofrichter M. // Enzyme Microb. Technol. 2002. V. 30. P. 454–466.
24. Kawai S., Jensen K.A., Hammel K.E. // Appl. Environ. Microbiol. 1995. V. 61. P. 3407–3414.
25. Hilden L., Johansson G., Pettersson L.J., Ljungquist P., Henriksson G. // FEBS Lett. 2000. V. 477. P. 79–83
26. Sundaramoorthy M., Youngs H.L., Gold M.H., Poulos T.L. // Biochem. 2005. V. 44. P. 6463–6470.
27. Malmstrom B.G. Multi-Copper Oxidases. Ed. A. Messerschmidt. Singapore: World Scie. Publ. Co. Inc. 1997. P. 1–22.
28. Solomon E.I., Sundaram U.M., Machonkin T.E. // Chem. Rev. 1996. V. 96. № 7. P. 2563–2606.
29. Ruiz-Duenas F.J., Morales M., Garcia E., Miki Y., Martinez M.J., Martinez A.T. // J. Experiment. Botany. 2009. V. 60. P. 441–452.
30. Thurnston C.F. // Microbiol. 1994. V. 140. № 1. P. 19–26.
31. Baldrian P. // FEMS Microbiol. Rev. 2006. V. 30. № 2. P. 215–242.
32. Youn H.-D., Kim K.-J., Maeng J.-S., Han Y.H., Jeong I.-B., Jeong G., Kang S.-O., Hah Y.C. // Microbiol. 1995. V. 141. № 2. P. 393–398.
33. Koroljova (Skorobogat'ko) O., Stepanova E., Gavrilova V., Morozova O., Lubimova N., Dzchafarova A., Jaropolov A., Makower A. // J. Biotechnol. Appl. Biochem. 1998. V. 28. № 1. P. 47–54.
34. Гиндилис А., Жажина Е., Баранов Ю., Карякин А., Гаврилова В., Ярополов А. // БИОХИМИЯ. 1988. Т. 53. № 5. P. 735–739.
35. Lerch K., Deinum J., Reinhammer B. // Biochem. Biophys. Acta. 1978. V. 534. № 1. P. 7–14.
36. German U.A., Muller G., Hunziker P.E., Lurch K. // J. Biol. Chem. 1988. V. 263. № 2. P. 885–896.
37. Xu F., Shin W., Brown S.H., Wahleithner J.A., Sundaram U.M., Solomon E.I. // Biochim. Biophys. Acta. 1996. V. 1292. № 2. P. 303–311.
38. Quintanar, L., Stoj C., Taylor A.B., Hart P.J., Kosman D.J., Solomon E.I. // Acc. Chem. Res. 2007. V. 40. № 6. P. 445–452.
39. Piontek K., Antorini M., Choinowski T. // J. Biol. Chem. 2002. V. 277. № 40. P. 37663–37669.
40. Lyashenko A.V., Zhukhlistova N.E., Gabdoulkhakov A.G., Zhukova Y.N., Voelter W., Zaitsev V.N., Bento I., Stepanova E.V., Kachalova G.S., Koroleva O.V., Cherkashyn E.A., Tishkov V.I., Lamzin V.S., Schirwitz K., Morgunova E.Y., Betzel C., Lindley P.F., Mikhailov A.M. // Acta Crystallogr. Sect. F. 2006. V. 62. № 10. P. 954–957.
41. Polyakov K.M., Fedorova T.V., Stepanova E.V., Cherkashin E.A., Kurzev S.A., Strokopytov B.V., Lamzin V.S., Koroleva O.V. // Acta Crystallogr. D. 2009. V. 65. № 6. P. 611–617.
42. Wang Y., Vazquez-Duhalt R., Pickard M.A. // Canad. J. Microbiol. 2003. V. 49. P. 675–682.
43. Moreira P., Duez G., Dehareng D., Antunes A., Almeida-Vara E., Freire J.M. // J. Biotech. 2005. V. 118. P. 339–352.
44. Kersten P.J., Kalyanaraman B., Hammel K.E., Reinhammer B. // Biochem. J. 1990. V. 268. P. 475–480.
45. Kunamneni A., Plou F.J., Ballesteros A., Alcalde M. // Recent. Pat. Biotechnol. 2008. V. 2. № 1. P. 10–24.
46. Rodriguez E., Nuevo O., Guillen F., Martinez A.T., Martinez M.J. // Soil. Biol. Biochem. 2004. V. 36. P. 909–916.
47. Davila-Vazquez G., Tinoco R., Pickard M.A., Vazquez-Duhalt R. // Enzyme Microb. Technol. 2005. V. 36. P. 223–231.
48. Heinfling A., Martinez M.J., Martinez A.T., Bergbauer M., Szewzyk U. // Appl Environ Microbiol. 1998. V. 64. P. 2788–2793.
49. Malherbe S., Cloete T.E. // Environ. Sci. & Biotechnol. 2002. V. 1. P. 105–114.
50. Довбан К.И. Зеленое удобрение. М.: Агропромиздат, 1990, с. 169.
51. Cohen R., Persky L., Hadar Y. // Appl. Microbiol. Biotechnol. 2002. V. 58. P. 582–594.
52. Hüttermann A., Hamza A.S., Chet I., Majcherczyk A., Fouad T., Badr A., Cohen R., Persky L., Hadar Y. // Agro-Food Ind. Hi-Tech. 2000. V. 6. P. 29–32.
53. Патент РФ. 2003. № 2001117048/13.
54. Патент США. 2007. № 20070227063.
55. Патент США. 2003. № 2003064502.
56. Патент США. 2002. № 20000541893.
57. Патент США. 2003. № 20020097810.
58. Патент США. 2005. № 20050176583.
59. Патент США. 2006. № 20060104939.
60. Патент США. 2008. № 20080264858.
61. Sarikaya A., Ladisch M.R. // Appl. Biochem. Biotechnol. 1997. V. 62. P. 131–149.
62. D'Souza D.T., Tiwari R., Sah A.K., Raghukumar C. // Enzyme Microb. Technol. 2006. V. 38. P. 504–511.
63. Selvam K., Swaminathan K., Myung Hoon Song M.H., Chae K. // World J. Microbiol. Biotechnol. 2002. V. 18. P. 523–526.

64. *Selvam K., Swaminathan K., Rasappan K., Rajendran R., Pattabhi S.* // *Ecol. Environ. Conserv.* 2006. V. 12. P. 223–226.
65. *Чхенкелу В.А., Николаева Л.А.* // Тезисы международной научной конференции “Микроорганизмы и биосфера” Институт микробиологии им. С.Н. Виноградского РАН. 2007. С. 147–149.
66. Патент РФ. 1994. № 4071008/26.
67. *Font X., Caminal G., Gabarrell X., Vicent T.* // *Environ. Technol.* 2006. V. 27. P. 845–854.
68. *Driessel B.V., Christov L.* // *J. Biosci Bioeng.* 2001. V. 92. P. 271–276.
69. Патент США. 1994. № 19940247130.
70. Патент США. 1996. № 19950471126.
71. Патент США. 1996. № 19940330874.
72. Патент США. 1998. № 19950536536.
73. Патент США. 2003. № 6923912.
74. *Novotny C., Rawal B., Bhatt M., Patel M., Sasek V., Molitoris H.P.* // *J. Biotechnol.* 2001. V. 89. P. 113–122.
75. *Michniewicz A., Ledakowicz S., Ullrich R., Hofrichter M.* // *Dyes Pigm.* 2008. V. 77. P. 295–302.
76. *Gill P.K., Arora D.S., Chander M.* // *J. Ind. Microbiol. Biotech.* 2002. V. 28. P. 2001–2003.
77. *Baldrian P.* // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2004. V. 63. P. 560–563.
78. *Mazmanci M.A., Unyayar A.* // *Proc. Biochem.* 2005. V. 40. P. 337–342.
79. *Cameron M.D., Timofeevski S., Aust S.D.* // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2000. V. 54. P. 751–758.
80. *Balan D.S.L., Monteiro R.T.R.* // *J. Biotechnol.* 2001. V. 89. P. 141–145.
81. *Chagas E.P., Durrant L.R.* // *Enzyme Microb Technol.* 2001. V. 29. P. 473–477.
82. *Jain N., Kaur A., Singh D., Dahiya S.* // *J. Environ. Biol.* 2000. V. 21. P. 179–183.
83. *Kapdan I., Kargi F., McMullan G., Marchant R.* // *Bioprocess Eng.* 2000. V. 22. P. 347–351.
84. Патент США. 2005. № 20020124580.
85. *Gutnick D.L., Bach H.* // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2000. V. 54. P. 451–460.
86. *Gabriel J., Baldrian P., Hladikova K., Hakova M.* // *Lett. Appl. Microbiol.* 2001. V. 32. P. 194–198.
87. Патент РФ. 1994. № 5048003/25.
88. Патент РФ. 1994. № 5048033/25.
89. *Merten D., Kothe E., Büche G.* // *Mine Water Environment.* 2004. V. 23. P. 34–43.
90. *Iqbal M., Saeed A., Edyvean R.G.J., O’Sullivan B., Styrring P.* // *Biotechnol. Letters.* 2005. V. 27. P. 1319–1323.
91. *Baldrian P.* // *Enzyme Microbial Technol.* 2003. V. 32. P. 78–91.
92. *Dey S., Rao P.R.N., Bhattacharyya B.C., Bandyopadhyay M.* // *Bioprocess Eng.* 1995. V. 12. P. 273–277.
93. *Yetis U., Özcengiz G., Dilek F.B., Ergen N., Dölek A.* // *Water Sci. Technol.* 1998. V. 38. P. 323–330.
94. *Day R., Denizli A., Arica M.Y.* // *Biores Technol.* 2001. V. 76. P. 67–70.
95. *Say R., Denizli A., Arica M.Y.* // *Biores Technol.* 2001. V. 76. P. 67–70.
96. *Cihangir N., Saglam N.* // *Acta Biotechnol.* 1999. V. 19. P. 171–177.
97. *Mashitah M.D., Zulfadhly Z., Bhatia S.* // *Immobil. Biotechnol.* 1999. V. 27. P. 441–445.
98. *Gabriel J., Vosáho J., Baldrian P.* // *Biotechnol. Tech.* 1996. V. 10. P. 345–348.
99. *Zhou J.L., Kiff R.J.* // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 1991. V. 52. P. 317–330.
100. *Bayramoglu G., Denizli A., Bektas S., Arica M.Y.* // *Microchem J.* 2002. V. 72. P. 63–76.
101. *Arica M.Y., Kacar Y., Genc Ö.* // *Biores Technol.* 2001. V. 80. P. 121–129.
102. *Yalcinkaya Y., Soysal L., Denizli A., Arica M.Y., Bektas S., Genc Ö.* // *Hydrometallurgy.* 2002. V. 63. P. 31–40.
103. *Zulfadhly Z., Mashitah M.D., Bhatia S.* // *Environ. Pollut.* 2001. V. 112. P. 463–470.
104. *Trivedi B.D., Patel K.C.* // *World J. Microbiol. Biotechnol.* 2007. V. 23. P. 683–689.
105. *Muraleedharan T.R., Venkobachar L.I.* // *Environ. Technol.* 1994. V. 15. P. 1015–1027.
106. *Muraleedharan T.R., Iyengar L., Venkobachar C.* // *Appl. Environ. Microbiol.* 1995. V. 61. P. 3507–3508.
107. *Wu J., Li Q.* // *J. Environ. Sci.* 2002. V. 14. P. 108–114.
108. *Saglam N., Say R., Denizli A., Patir S., Arica M.Y.* // *Process Biochem.* 1999. V. 34. P. 725–730.
109. *Saglam A., Yalcinkaya Y., Denizli A., Arica M.Y., Genc Ö., Bektas S.* // *Microchem. J.* 2002. V. 71. P. 73–81.
110. *Ceribasi I.H., Yetis U.* // *Water S.A.* 2001. V. 27. P. 15–20.
111. *Dilek F.B., Erbay A., Yetis U.* // *Process Biochem.* 2002. V. 37. P. 723–726.
112. *Nakajima A., Sakaguchi T.* // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 1993. V. 38. P. 574–578.
113. Патент РФ. 2007. № 2005125503/13.
114. Патент РФ. 2006. № 2004123329/13.
115. Патент США. 2001. № 19990417571.
116. *Злотников А.К., Садовникова Л.К., Баландина А.В., Злотников К.М., Казаков А.В.* // *Вестник РАСХН.* 2007. № 1. С. 65–67.
117. *Yateem A., Balba M.T., Al-Awadhi N., El-Nawawy A.S.* // *Environ. Int.* 1998. V. 24. P. 181–187.
118. *Позднякова Н.Н., Никитина В.Е., Турковская О.В.* // *Прикл. биохимия и микробиология.* 2008. Т. 44. № 1. С. 69–75.
119. Патент США. 2002. № 20000541944.
120. Патент США. 2001. № 19960599260.
121. Патент США. 2000. № 19951039445.
122. Патент США. 1990. № 19880183114.
123. Патент США. 1994. № 19910687368.
124. Патент США. 1988. № 19860899000.
125. Патент США. 2000. № 19970939464.
126. Патент США. 1994. № 19930074643.
127. Патент США. 2004. № 2004067730.
128. *Dix N.J., Webster J.* *Fungal Ecology.* London, UK: Chapman & Hall, 1995. 128 p.

129. *Kastner M., Hofrichter M.* Biopolymers. Lignin, Humic Substances and Coal, V. 1 / Ed. M. Hofrichter, A. Steinbuchel. Weinheim: Wiley-VCH, 2001. P. 349–378.
130. Патент США. 1995. № 19930065563.
131. Патент США. 1997. № 19950477410.
132. Патент США. 1989. № 19870069709.
133. *Steffen K.T., Hatakka A., Hofrichter M.* // Appl. Environ. Microbiol. 2002. V. 68. P. 3442–3448.
134. *Kirbas Z., Keskin N., Guner A.* // Bull. Environ. Contam. Toxicol. 1999. V. 63. P. 335–342.
135. *Larking D.M., Crawford R.L., Christie G.B.Y., Lonergan G.T.* // Appl. Environ. Microbiol. 1999. V. 65. P. 1798–1800.
136. *Deguchi T., Kakezawa M., Nishida T.* // Appl. Environ. Microbiol. 1997. V. 63 P. 329–331.
137. *Deguchi T., Kitaoka Y., Kakezawa M., Nishida T.* // Appl. Environ. Microbiol. 1998. V. 64. P. 1366–1371.
138. *Bredberg K., Andersson B.E., Landfors E., Holst O.* // Biores. Technol. 2002. V. 83. P. 221–224.

Use of Basidiomycetes in Industrial Waste Processing and Utilization Technologies: Fundamental and Applied Aspects (Review)

N. A. Kulikova^b, O. I. Klein^a, E. V. Stepanova^a, and O. V. Koroleva^a

^a *Bach Institute of Biochemistry, Russian Academy of Sciences, Leninskii pr. 33, Moscow, 119071 Russia*

^b *Faculty of Soil Science, Moscow State University, Moscow, 119992 Russia*

e-mail: evst@inbi.ras.ru, koroleva@inbi.ras.ru

Received December 16, 2010

Abstract—This review provides an analysis of recent data on the mechanisms of degradation of lignocellulosic materials and xenobiotics by basidiomycetes. Special attention is given to the analysis of the current state of research of ligninolytic enzymes and their involvement in the degradation of xenobiotics. Data on the practical use of basidiomycetes for bioconversion of industrial wastes are systematized. The most promising areas of bioconversion technologies are considered, such as contaminated water purification (including wastewater), cleanup of soils contaminated with heavy metals and xenobiotics, and degradation of difficult-to-degrade substrates (lignin and lignocellulose wastes, low-energy coal, and synthetic polymers).