



УДК 579.26:574.64

ВИКОРИСТАННЯ АРОМАТИЧНИХ СПОЛУК БАКТЕРІЯМИ. I. АЕРОБНА Й АНАЕРОБНА ДЕСТРУКЦІЯ

Н. С. Верхоляк, Т. Б. Перетятко

*Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Грушевського, 4, Львів 79005, Україна
e-mail: nataljaverkholjak@gmail.com*

*Verkholiak N.S., Peretyatko T.B. Utilization of aromatic compounds by bacteria. I. Aerobic and anaerobic destruction. **Studia Biologica**, 2018: 12(2); 135–156 • <https://doi.org/10.30970/sbi.1202.566>*

У цьому огляді узагальнено сучасні відомості про масштаби забруднення довкілля ксенобіотиками ароматичної природи, про їхній токсичний вплив на живі організми. Найнебезпечнішими забруднювальними ароматичними сполуками є феноли, моноциклічні (бензен, толуен, ксилен та ін.) та поліциклічні ароматичні вуглеводні (нафтален, антрацен, фенатрен, біфеноли, пірен, бензпірен, пірилен тощо). Описано різноманітність мікроорганізмів, здатних до деструкції ароматичних сполук. Біодеградацію аромосполук-забруднювачів здійснюють денітрифікувальні, сульфатвідновлювальні, фотосинтезувальні, бродильні, залізовідновлювальні, ацетогенні бактерії, метаногени. У роботі детально проаналізовано й узагальнено шляхи розкладання сполук ароматичної природи за аеробних і анаеробних умов бактеріями, описано периферичні шляхи окиснення ароматичних сполук і їхню регуляцію, розглянуто здатність мікроорганізмів використовувати замісники у бензольному кільці як джерело карбону та нітрогену. Процеси аеробної й анаеробної біодеградації ароматичних сполук мають спільні особливості, які полягають в утворенні проміжних сполук, що надалі завдяки роботі подібних для різних груп мікроорганізмів метаболічних шляхів ведуть до центрального метаболізму клітини. За аеробних умов розрив бензольного кільця може відбуватися між двома послідовно з'єднаними атомами карбону, що містять гідроксильні групи, – *орто*-розщеплення, або по інших С-С-зв'язках бензольного кільця в *мета*-положенні – *мета*-розщеплення. Центральні метаболічні шляхи забезпечують утворення проміжних сполук циклу Кребса. Центральною сполукою розкладання ароматичних ксенобіотиків за анаеробних умов є бензоїл-КоА. У цьому огляді детально розглянуто різні варіанти бензоїл-КоА шляху деградації ароматичних сполук бактеріями. Унаслідок розкладання аромосполук різними мікроорганізмами утворюється велика кількість проміжних

метаболітів, які можуть надалі деградуватися бактеріями різних еколого-трофічних груп, унаслідок чого відбувається повне розкладання ароматичних сполук. Здатність мікроорганізмів розкладати ксенобіотики дає змогу вирішити низку екологічних проблем, зокрема, використання хімічних пестицидів і скидання неочищених промислових стоків.

Ключові слова: ксенобіотики, деградація, ароматичні сполуки, бензоіл-КоА шлях

ВСТУП

Незважаючи на те, що проблемою очищення водойм від речовин органічної й неорганічної природи займаються не один десяток років, вона залишається актуальною. Для знешкодження токсичних речовин, зокрема, й ароматичних, використовують фізичні та хімічні методи, проте з кожним роком зростає потреба у використанні біологічних чи біотехнологічних методів знешкодження токсикантів, що є ефективнішими, економічнішими і екологічно безпечнішими способами очищення. Дослідження процесів очищення довкілля від ксенобіотиків за участю аеробних і анаеробних бактерій, аналіз їхньої ефективності й визначення чинників впливу є важливим питанням сьогодення, яке потребує вирішення.

Ароматичні вуглеводні, які потрапляють у довкілля унаслідок аварійних розливів нафти і нафтопродуктів, унаслідок згоряння різних видів палива, викидів коксо-, газо- і нафтохімічних підприємств, а також ті, що містяться у вихлопних газах автомобілів, становлять серйозну загрозу для усіх ланок біоценозів, а це призводить до їхньої зміни чи повної трансформації [1].

Унаслідок антропогенного навантаження ароматичні вуглеводні постійно надходять у навколишнє середовище і в результаті своєї надзвичайно високої стійкості накопичуються в ньому. Потрапляння у воду недостатньо очищених стоків значно погіршує якість води і стан водойм загалом [38].

Метою роботи було проаналізувати, структурувати й узагальнити відомості щодо способів і шляхів розкладання ароматичних сполук бактеріями за аеробних й анаеробних умов.

1. Ароматичні сполуки – забруднювачі довкілля. Забруднювальні речовини – це сполуки, які надходять у навколишнє середовище або утворюються у ньому в кількостях, що перевищують гранично допустимі концентрації або середній природний фон [11]. Вони можуть спричиняти захворювання або загибель живих організмів у водному, повітряному і ґрунтовому середовищах. Такі властивості забруднювальних речовин називаються токсичними. За оцінкою EPA (United States Environmental Protection Agency), є більше 5 млн найменувань токсичних речовин, використовуваних людиною у господарській діяльності, які зі стоками, атмосферними опадами, ґрунтовими водами надходять у відкриті водойми [36]. Серед токсичних сполук значну частину становлять штучно синтезовані речовини – ксенобіотики – чужорідні для різних екосистем сполуки, які повільно розкладаються у навколишньому середовищі та здатні акумулюватися донними органічними і неорганічними субстратами, живими організмами. З кожним роком перелік токсичних речовин поповнюється на 1000–2000 нових сполук [11]. Стійкі органічні забруднювачі (СОЗ) – загальна назва найбільш поширених і високотоксичних для біологічних систем

органічних речовин природного чи синтетичного походження. Таке визначення СОЗ сформульовано на Стокгольмській конвенції у 2004 р., яка була підтримана великою кількістю країн і низкою міжурядових організацій: Європейською комісією, Global Environment Fund (GEF), World Health Organization (WHO), Food and Agriculture Organization (FAO), United Nations Environment Programme (UNEP), United Nations Institute for Training and Research (UNITAR), United Nations Industrial Development Organization (UNIDO) [11].

За даними Всесвітньої організації охорони здоров'я, щороку близько 13 млн смертельних захворювань є наслідком незадовільного екологічного стану довкілля [3]. Агентство з охорони навколишнього середовища США встановило, що ксенобіотики ароматичної природи належать до групи найнебезпечніших забруднювачів довкілля. За угодою Стокгольмської конвенції від 29 квітня 2011 р. про заборону й обмеження використання токсичних хімічних сполук, яку підтримало 170 країн світу, список СОЗ налічував 21 ксенобіотик, 8 із яких були ароматичної природи [37]. Ароматичні сполуки вперше знайшли практичне використання у хімічній промисловості в 50-х роках ХХ ст. Беручи до уваги пластичність, адгезивність, виражені діелектричні властивості, стійкість до дії хімічних і фізичних чинників, вони є незамінними у нафтопереробній, коксохімічній, фармацевтичній, будівельній, деревообробній галузі та сільськогосподарському секторі. Згідно зі статистичними даними [52], попит на сполуки ароматичної природи щороку підвищується. Наприклад, з 1976 р. по 2008 р. потужність виробництва бензену у світі зростає з 19 до 46 млн т/рік, аналітики прогнозують, що до 2020 р. цей показник становитиме близько 57 млн т/рік [41, 52, 57].

Арені виявлено в організмах гідробіонтів, які живуть навіть у найчистіших акваторіях Чорного моря. Сумарна концентрація моно-, бі- та поліароматичних сполук становить 0,04–0,20 мг на 100 г сирової маси риб і 11,9 мг на 100 г сирової маси мідій. Різноманітність бі- та поліароматичних аренів в організмах гідробіонтів є значно меншою порівняно з моноароматичними сполуками [38].

Сполуки, що містять бензольне кільце, – найпоширеніші у природі після залишків цукрів. Термодинамічна стабільність бензольного кільця обумовлює стійкість до хімічного розкладання ароматичних сполук у навколишньому середовищі та, відповідно, становить серйозну небезпеку для біосфери. Завдяки наявності широкого спектра катаболічних шляхів біодеградації, мікроорганізми можуть використовувати різні органічні сполуки, зокрема, й ароматичного ряду, які потрапляють у навколишнє середовище в результаті розкладання рослинних решток як єдине джерело карбону та енергії. Більшість створених людиною ксенобіотиків перебувають у контакті з мікроорганізмами лише протягом останніх 100 років, тому вони важко піддаються біодеструкції [25].

За хімічною природою ароматичні вуглеводні можна розподілити на моноциклічні (бензен, толуен, ксилен тощо) і поліциклічні (нафтален, антрацен, фенатрен, біфеноли, пірен, бензпірен, пірилен та ін.). Проміжним продуктом окиснення деяких моно- і поліциклічних ароматичних вуглеводнів (наприклад, бензену, толуену, ксилену, нафталену, фенантрени) є катехол і його похідні, внаслідок чого повна деградація цих сполук може відбуватися за участю одних і тих самих ферментних комплексів [1].

Одними з найпоширеніших і найнебезпечніших у природі ароматичних сполук є феноли. Фенольні сполуки, які надходять у водні екосистеми, за походженням

можна розподілити на три групи: 1) біогенні фенольні сполуки, що синтезуються у процесі життєдіяльності гідробіонтів; 2) продукти вторинного забруднення, що утворюються в результаті деструкції органічних речовин; 3) компоненти промислових стічних вод. Джерела надходження фенолів у водойми визначають їхнє якісне різноманіття. Характер подальшого перетворення цих сполук залежить від їхньої структури [11]. За кількістю ОН-груп розрізняють: одноатомні феноли – фенол та його гомологи (крезол, ксиленол, пентахлорфенол); двохатомні феноли – гідрохінон, пірокатехін, резорцин; трьохатомні феноли – пірогалол, флороглуцин, гідроксигідрохінон тощо [30].

Біогенні фенольні сполуки надходять у водне середовище внаслідок життєдіяльності й розкладання решток макрофітних водоростей і вищих водяних рослин. Здебільшого вони представлені поліфенолами різного складу. У результаті реакцій окиснювального декарбоксілювання за участю фенолоксидаз поліфеноли легко перетворюються на активні фенольні радикали та хінони. Хінони мають виражену альгіцидну дію, особливо щодо синьозелених водоростей. Альгіцидна дія біогенних фенолів проявляється вже за їхньої концентрації 0,05 мг/л [11]. Основний механізм дії фенольних сполук на водорості полягає в інтенсифікації процесів окиснення та фосфорилування, що призводить до значних витрат енергії, необхідної для асиміляційних процесів. Пригнічувальна дія фенолів на ріст синьозелених і зелених водоростей проявляється з різною швидкістю. Гідрохінон, пірокатехін і кофейна кислота негативно впливають на функціональну активність водоростей уже в перші години після їхнього потраплення у водне середовище. Пригнічувальна дія резорцину і фенолкарбонових кислот проявляється лише через кілька діб. Такі відмінності обумовлені неоднаковою відновлювальною здатністю фенолів, що хімічно або ферментативно окиснюються до відповідних хінонів. Найбільш виражений пригнічувальний вплив на фотосинтезувальну активність водоростей має бензойна кислота [11].

Велика кількість поліфенолів утворюється унаслідок бактеріального окиснення лігніну, що призводить до вторинного забруднення води фенольними сполуками [11].

Високий вміст фенолів у стічних водах виявлено на підприємствах з термічної переробки різних видів твердого палива – кам'яного і бурого вугілля, антрациту, сланців, сухої перегонки деревини. Трапляються вони й у стоках нафтопереробних та хімічних заводів з виготовлення пластмас, штучних смол і барвників. Вміст фенолів у стічних водах коливається від 60 (деревопереробні фабрики) до 3 800 мг/л (виробництво пентану). Дослідження хімічного складу стічних вод коксобензолних заводів встановило високий вміст фенолів (г/л): фенолу – 4,7; крезолу – 2,6; пірокатехіну – 1,4; ксиленолу – 1,2; похідних резорцину – 1,2; похідних гідрохінону – 0,9; флороглуцину – 0,4 і неідентифікованих вищих фенолів – 1,6 [11]. Фенольне забруднення водойм призводить до втрати товарного вигляду риби, моллюсків, ракоподібних та інших водяних організмів. Наявність низьких концентрацій фенолу у воді надає м'язовим і жировим тканинам гідробіонтів специфічного запаху, який не зникає за термічного оброблення. Запах особливо посилюється за одночасного вмісту у воді фенолу і хлору внаслідок утворення моно-, ди- та поліхлорфенолів. Неприємний присмак у воді в цьому разі спостерігають уже за вмісту фенолу 1,3 мкг/л. На початкових етапах забруднення водойм риби можуть виявляти брудні зони за запахом і відходити у чисту воду. За тривалої дії або високих концентрацій фенолів у воді, здатність виявляти забруднені зони у риб втрачається внаслідок ушкодження рецепторного апарату. З часом у них розвивається фенольна інтоксикація та настає масова загибель [11].

Для токсичних речовин, зокрема, фенолів, є зона концентрацій, у якій токсичні властивості речовини проявляються сильніше, ніж за значно більших концентрацій. Наприклад, токсичний вплив для риб за концентрації у воді фенолу 100 мг/л виражений сильніше, ніж за його концентрацій 200 та 400 мг/л (рис. 1) [11]. Фенол у більших концентраціях зумовлює збільшення активності сукцинатдегідрогенази, що забезпечує загальну пристосовуваність організму до токсичних речовин [28]. Ймовірно, тому фенол за концентрації 200 і 400 мг/л проявляє менший токсичний вплив.

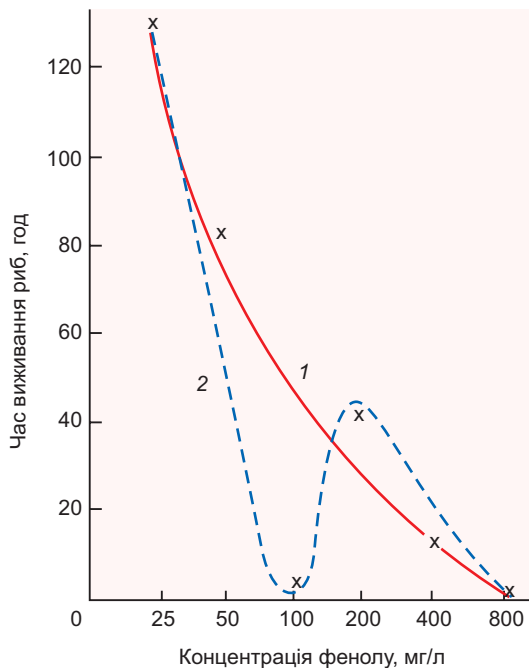


Рис. 1. Залежність токсичного впливу від концентрації фенолу: 1 – теоретично очікувана крива; 2 – експериментальна крива [11]

Fig. 1. Dependence of the toxic effect on the concentration of phenol: 1 – is a theoretically expected curve; 2 – is an experimental curve [11]

Бактерії, водорості, найпростіші, ракоподібні та молюски більш стійкі до фенольного отруєння, ніж риби. ГДК фенолів у рибогосподарських водних об'єктах становить 0,001 мг/л [11].

Механізм протимікробної дії фенолів полягає у порушенні цілісності клітинної стінки і денатурації бактеріальних білків. Спектр протимікробної дії фенолів охоплює грамозитивні та грамнегативні бактерії, проте малочутливими до їхньої дії є бактерії роду *Pseudomonas* і споруутворювальні анаеробні мікроорганізми [7].

Механізм дії сполук ароматичної природи на еукаріотичні клітини різноманітний: вони пригнічують дихання внаслідок блокування реакцій перенесення електронів, порушують пропускну здатність мембран, інгібують синтез білка та хітину [27].

Хлороорганічним сполукам ароматичної природи властива висока кумулятивна здатність, що призводить до зростання кількості цих речовин в організмі водних тварин. Крім того, вони негативно впливають на імунну систему вищих еукаріот, мають мутагенну, ембріотоксичну і тератогенну дію [27].

2. Бактерії-деструктори аромосполук. Основну роль у мінералізації органічної речовини відіграють бактерії [6, 8, 32, 55, 56]. Здатність швидко адаптуватися до змінних умов навколишнього середовища, широкий набір ферментних систем

дають змогу бактеріям використовувати різні органічні сполуки як джерело енергії та карбону, окиснювати токсичні, канцерогенні й мутагенні речовини, до яких належать і ароматичні вуглеводні [38].

Здатність мікроорганізмів розкласти ксенобіотики дає змогу вирішити низку екологічних проблем, пов'язаних як з використанням хімічних пестицидів, так і зі скиданням промислових стоків. Культури мікроорганізмів, адаптовані до конкретних абіотичних умов, можна використовувати для очищення стічних вод та інтенсифікації процесів ремедіації екосистем у разі хронічного забруднення [24, 44].

Описано здатність багатьох видів бактерій використовувати поліциклічні ароматичні вуглеводні як джерело карбону та енергії. Ці бактерії належать до родів *Beijerinckia*, *Pseudomonas* (*P. paucimobilis*, *P. fluorescens*, *P. putida*), *Alcaligenes* (*A. denitrificans* WW1), *Mycobacterium* (*M. flavescens*), *Rhodococcus* (*R. rhodii*), *Athrobacter*, *Aeromonas*, *Cyanobacteria*, *Streptomyces* (*S. flavovirens*), *Synechococcus* [1, 38].

Розкладання ароматичних вуглеводнів властиве сульфатвідновлювальним бактеріям, які можуть окиснювати їх повністю до CO₂, або неповністю, до ацетату [29]. Представники родини *Desulfobacteriaceae* здатні використовувати ароматичні сполуки [26], а у *Desulfovibrionaceae* такої властивості не виявлено [42].

Фенол окиснюють представники родів *Micrococcus*, *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Arthrobacter*, *Mycobacterium*, *Acinetobacter*, *Aeromonas*, *Vibrio*, *Sarcina*, *Alcaligenes* [44].

Окиснювати толуен можуть бактерії *Nocardia* sp., *m*- і *p*-ксилен, кумол, псевдокумол, 1-метилнафтален і 2-метилнафтален – *Pseudomonas* spp. Здатність до асиміляції найпростішого метилпохідного бензену – толуену – описано лише у деяких штамів *Pseudomonas* і *Nocardia*. У різних видів бактерій початкові етапи окиснення толуену відбуваються внаслідок окиснення метильних груп і гідроксилування бензольного кільця [50].

Здатність використовувати хлоровмісні ароматичні сполуки як джерело карбону описано у бактерій родів *Micrococcus*, *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Arthrobacter* [44].

3. Аеробна й анаеробна деструкція ароматичних ксенобіотиків. Розвиток хімічних технологій, інтенсифікація процесів природокористування призводять до того, що різні за структурою ароматичні сполуки неприродного походження потрапляють у навколишнє середовище. Хоча загальна продукція синтетичних ароматичних сполук набагато менша, ніж кількість ароматичних сполук, що утворюються внаслідок розкладання рослинних решток, незвичність їхньої структури, а також утворення нетипових для природних умов сумішей цих сполук, може бути причиною значних змін у складі мікробних угруповань. Багато ароматичних сполук метаболізуються лише за участю ферментних систем. Цей ефект спостерігають за наявності у зовнішньому середовищі хлороорганічних розчинників, гербіцидів і пестицидів, що мають у своєму складі групи з незвичними хімічними властивостями [25].

Аеробна і анаеробна біодеградація ароматичних сполук мають подібні особливості. Різноманітні сполуки через велику кількість периферичних метаболічних шляхів трансформуються у кілька ключових сполук, які в подальшому, завдяки роботі подібних для різних груп мікроорганізмів метаболічних шляхів, ведуть до центрального метаболізму клітини [25].

У біосфері є приблизно в 40 тис. разів більше молекулярного кисню, ніж органічного карбону. Це означає, що розкладання органічних речовин відбувається головним чином за аеробних умов [23]. Кисень є одним із найпоширеніших кінцевих акцепторів

електронів у процесі дихання мікроорганізмів. Процес аеробного дихання під час окиснення ароматичних сполук забезпечує мікробну клітину найбільшою кількістю енергії (рис. 2) [25].

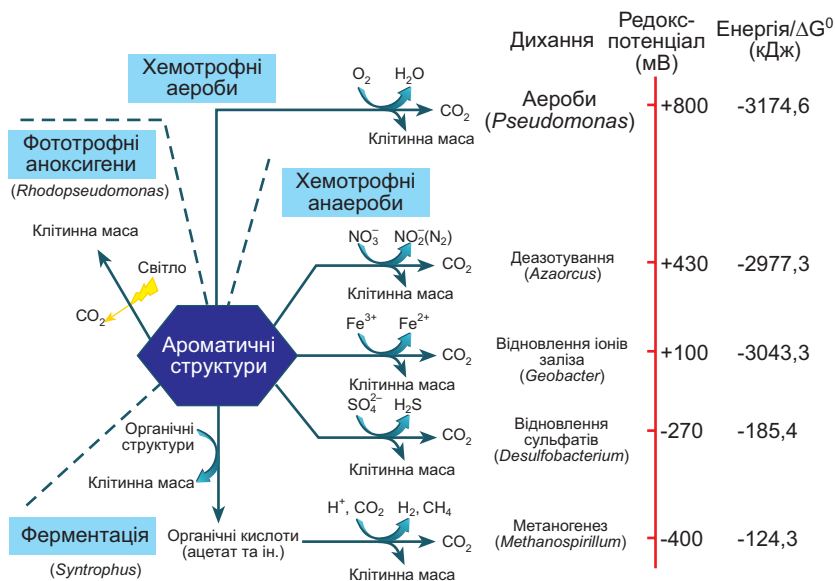


Рис. 2. Редокс-потенціал і вихід енергії внаслідок окиснення ароматичних сполук різними групами мікроорганізмів [25]

Fig. 2. Redox potential and an energy output as the result of aromatic compounds oxidation by different groups of microorganisms [25]

За аеробних умов біодеградації периферичні метаболічні шляхи включають процеси окиснювання за участю оксигеназ і/або гідроксилувальних діоксигеназ. Вони трансформують вихідний субстрат і його дигідроароматичні похідні (катехол, протокатехоат, гентизат, гомопротокатехоат, гомогентизат, гідрохінон, гідроксхінон), які можуть бути субстратами для оксигеназ і діоксигеназ, які розривають бензольне кільце з використанням молекулярного кисню [25].

Розрив бензольного кільця може відбуватися між двома послідовно з'єднаними атомами карбону, що містять гідроксильні групи. У цьому разі розрив називають *орто*-розщепленням; цей процес здійснюють інтрадіольні діоксигенази. Якщо розщеплення бензольного кільця відбувається по інших С-С-зв'язках бензольного кільця в *мета*-положенні, то розрив називають *мета*-розщепленням, а ферменти – екстрадіольні діоксигенази (рис. 3). Центральні метаболічні шляхи забезпечують утворення проміжних сполук циклу Кребса [25].

Забруднення навколишнього середовища нерідко виникає в анаеробних біотопах, що не містять достатньої кількості кисню, таких як водоносні горизонти, осадові водні відкладання і затоплені ґрунти. За таких умов біодеградацію аромосполук-забруднювачів здійснюють анаеробні чи факультативно-анаеробні мікроорганізми, які використовують альтернативні кисню акцептори електронів (див. рис. 2): нітрат-йон (денітрифікувальні мікроорганізми), сульфат-йон (сульфатвідновлювальні бактерії), Fe (III) (залізовідновлювальні мікроорганізми), CO₂ (метаногени)

та інші акцептори (Mn (VII), Cr (VI)) [25]. Окиснення органічних сполук за участю Fe (III) найчастіше відбувається у ґрунтовому середовищі. Сульфат-йон є основним акцептором електронів у процесах біодеградації ксенобіотиків у водному середовищі [34].

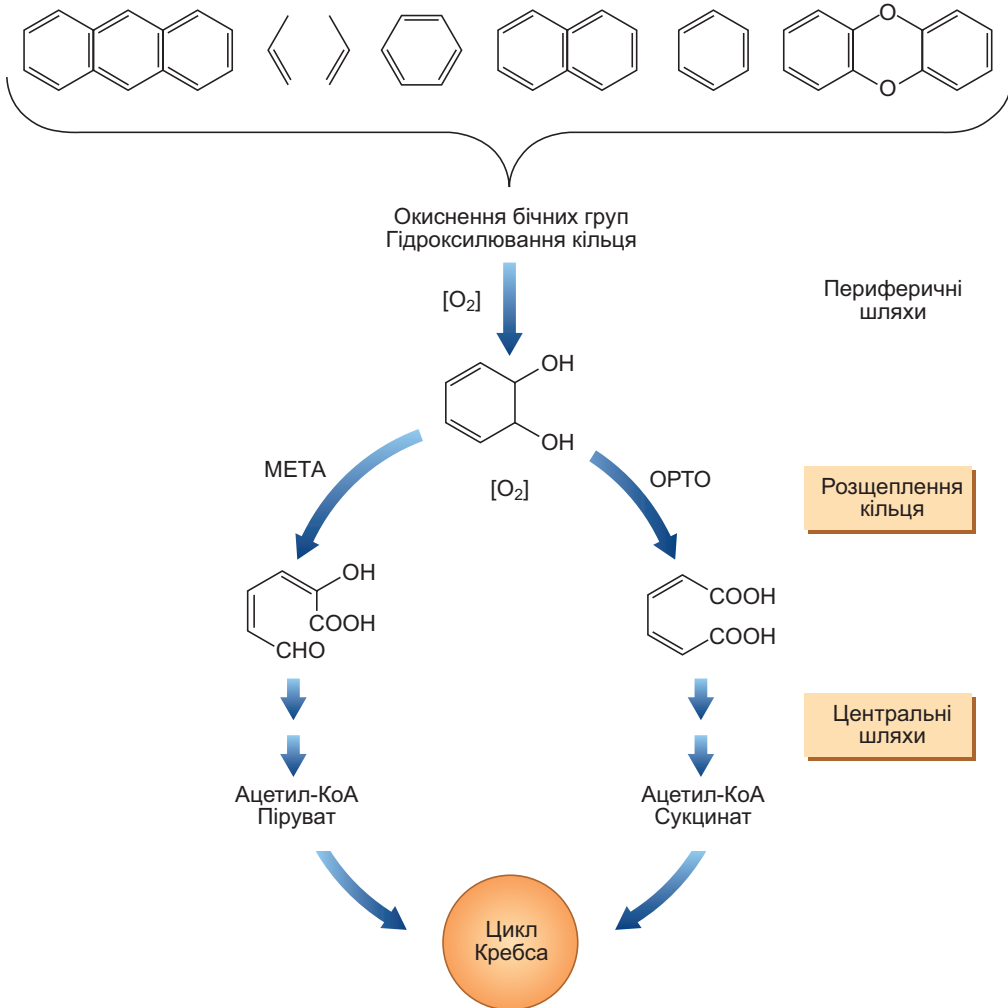


Рис. 3 Схема аеробної біодеградації ароматичних сполук за участю мікроорганізмів [25]

Fig. 3. Scheme of aerobic biodegradation of aromatic compounds with microorganisms participation [25]

Біодеградація ароматичних сполук з використанням нітрат-йона і Fe (III) як кінцевих акцепторів електронів практично настільки ж ефективна, наскільки і використання кисню аеробними мікроорганізмами. Коли акцептором електронів є сульфат-йон чи процес біодеградації ароматичних ксенобіотиків відбувається з утворенням метану, то в мікробній клітині утворюється менша кількість енергії (див. рис. 2) [25].

Мікроорганізми можуть повністю використовувати молекулу ароматичної сполуки як джерело карбону, або як джерело карбону та енергії, за відсутності кисню.

У літературі практично немає відомостей про здатність архей використовувати ароматичні сполуки як джерело енергії. Відомо лише про здатність *Haloferax* sp. використовувати фенілпропіонову кислоту за аеробних умов [17]. З нітратвмісного середовища виділені анаеробні гіпертермофільні археї *Ferroglobus placidus*, які можуть використовувати низку ароматичних сполук. Як акцептор електронів під час окиснення аромосполук *F. placidus* можуть використовувати Fe (III) [51]. Повна мінералізація ароматичних сполук за анаеробних умов генетично детермінована і характерна лише для прокариот [19].

Швидкість росту мікроорганізмів у середовищах з ароматичними сполуками як джерелом карбону та енергії залежить не тільки від біохімії шляху деградації, але й від природи відновних еквівалентів. Максимальне нагромадження енергії спостерігають за умов, коли нітрат або хлорат слугує кінцевим акцептором електронів ($\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^- = +430$ мВ, $\text{ClO}_4^-/\text{ClO}_3^- = +1190$ мВ). Використання феруму (Fe(III)/Fe(II) $\approx 0-400$ мВ) як акцептора електронів також дає змогу бактеріям генерувати значну кількість енергії [19]. Окисно-відновний потенціал пари $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$ є лише -250 мВ, тому за цих умов у клітинах бактерій утворюється менше АТФ.

За анаеробного катаболізму ароматичних сполук практично всі периферичні метаболічні шляхи приводять до утворення бензоїл-КоА, який дециклізується специфічною мультисубодиночною АТФ-залежною редуктазою (рис. 4, А) [19, 25].

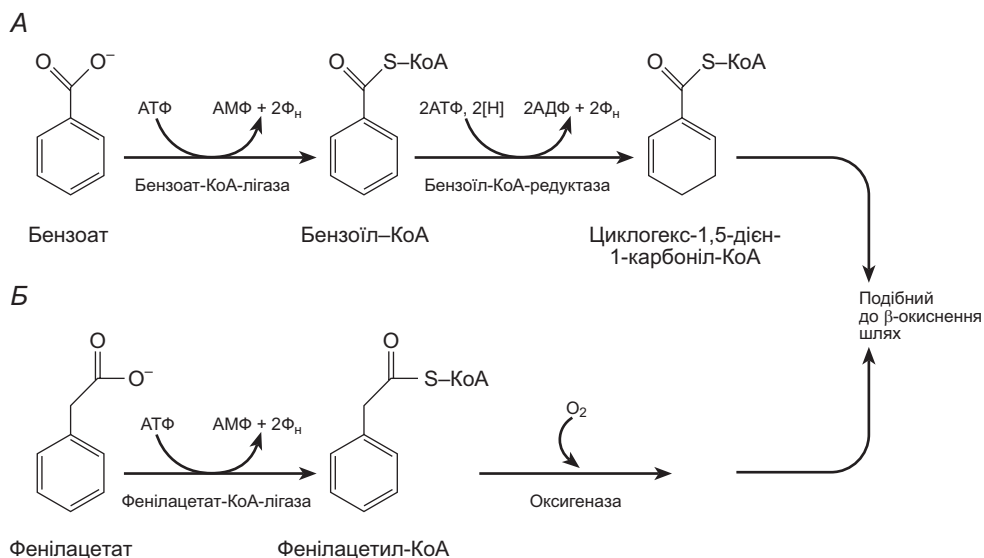


Рис. 4. Біодеградація бензоату за анаеробних (А) і фенілацетату за аеробних умов (Б) [25]

Fig. 4. Biodegradation of benzoate under anaerobic conditions (A) and phenylacetate under aerobic conditions (B) [25]

Цілковита біодеградація ксенобіотиків енергетично вигідніша, коли синтрофні мікроорганізми напряду використовують кінцеві продукти метаболізму, що утворюються у процесі ферментативної біодеградації ароматичних сполук сульфатвідновлювальними бактеріями [19]. Фотосинтезувальні бактерії асимілюють енергію квантів сонячного світла, розкладаючи ароматичні сполуки за анаеробних умов з утворенням ацетил-КоА, який використовується в біосинтетичних реакціях [19, 25].

У деяких мікроорганізмів описано змішані аеробно-анаеробні метаболічні шляхи, наприклад, шлях утилізації фенолоцтової кислоти. Вони поєднують у собі утворення похідних КоА, характерних для анаеробної біоремедіації, з типовими аеробними реакціями окиснення бензольного кільця (рис. 4) [25].

Деякі ароматичні сполуки під час окиснення мікроорганізмами є акцепторами електронів. Наприклад, у процесах відновного дегалогенування бактерії виводять зі складу молекули ксенобіотика атоми хлору. Використання цих сполук як акцепторів електронів у процесах дихання у бактерій називають дегалореспірацією. Процеси дегалореспірації можуть здійснювати нітратвідновлювальні, сульфатвідновлювальні та бродильні бактерії [16, 19, 25].

Ароматичні сполуки також можуть слугувати як електронні човники. Наприклад, позаклітинні хітони можуть поєднувати діяльність різних видів мікроорганізмів шляхом перенесення електронів із дихального ланцюга одного мікроорганізму на нерозчинний акцептор електрона іншого. Це розширює адаптаційні можливості мікроорганізмів виживати без характерних для них донорів електронів [19].

4. Периферичні шляхи окиснення ароматичних сполук. Периферичні анаеробні шляхи, по яких денітрифікувальні та фотосинтезувальні бактерії перетворюють ароматичні субстрати до бензоїл-КоА, схематично зображено на рис. 5 [20].

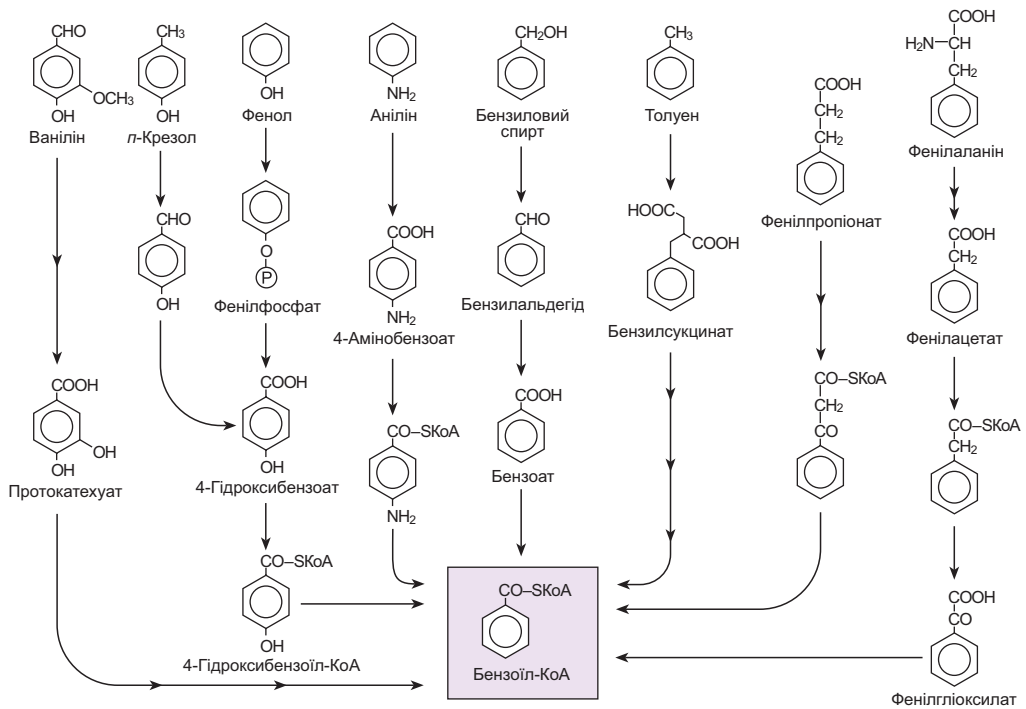


Рис. 5. Периферичні анаеробні шляхи перетворення деяких ароматичних сполук до бензоїл-КоА денітрифікувальними та фотосинтезувальними бактеріями [20]

Fig. 5. Peripheral anaerobic pathways of converting of some aromatic compounds to benzoyl-CoA by denitrifying bacteria and photosynthetic bacteria [20]

Регуляція периферичних шляхів розкладання ароматичних сполук. Регуляцію периферичних шляхів окиснення ароматичних сполук детально досліджено

у разі перетворення фенолу до бензоїл-КоА у бактерій *Thauera aromatica* [9, 22]. У цих мікроорганізмів фенол є індуктором експресії низки генів, задіяних у фосфорилуванні фенолу та його карбоксилуванні до 4-гідроксибензоату. 4-Гідроксибензоат індукує синтез 4-гідроксибензоат-КоА-лігази, і утворений внаслідок цього 4-гідроксибензоїл-КоА, імовірно, індукує синтез 4-гідроксибензоїл-КоА-редуктази. Розкладання *p*-крезолу також відбувається через утворення 4-гідроксибензоату (рис. 5) [20]. Для цих процесів деградації необхідним є фередоксин, синтез якого детермінується геном, локалізованим в опероні, що містить усі ферменти центрального бензоїл-КоА шляху. Фередоксин слугує для відновного дегідроксилювання та редукції бензольного кільця. Бензоїл-КоА може індукувати синтез ферментів центрального бензоїл-КоА шляху, в якому бензоїл-КоА перетворюється до 3-гідроксипімеліл-КоА [20] (див. рис. 9).

Анаеробні шляхи розкладання ароматичних сполук пригнічуються за аеробних умов, що вказує на строге регулювання киснем [20]. На сьогодні не відомо, чи нітрат-йон, нітрит-йон, NO, N₂O регулюють здатність денітрифікувальних бактерій використовувати аромосполуки. *T. aromatica* можуть рости на ароматичних субстратах і N₂O, що дає підставу припустити, що нітрат не є обов'язковим індуктором розкладання ароматичних сполук. Подібні закономірності регулювання периферичних шляхів окиснення аромосполук залежно від наявності/відсутності джерел кисню та карбону описано у фототрофних α -протеобактерій *Rhodospseudomonas palustris* [20].

Використання замісників у бензольному кільці мікроорганізми. Замісники у бензольному ядрі можуть слугувати джерелом карбону й енергії чи джерелом нітрогену для мікроорганізмів, які не здатні руйнувати бензольне кільце (рис. 6) [19]. Бензоїл-КоА – найпоширеніша проміжна сполука, що утворюється унаслідок розкладання ароматичних молекул, які містять галогеновані, метоксильовані або карбонові бічні ланцюги. Бензоїл-КоА також є проміжною сполукою під час деградації моногідроксильованих ароматичних субстратів і деяких дигідроксильованих сполук, наприклад, катехолу [19, 45].

У результаті використання мікроорганізмами замісників у бензольному ядрі може видалятися ацильний бічний ланцюг, можуть відбуватися процеси деметоксилювання та гідролізу ефіру (рис. 6) [19].

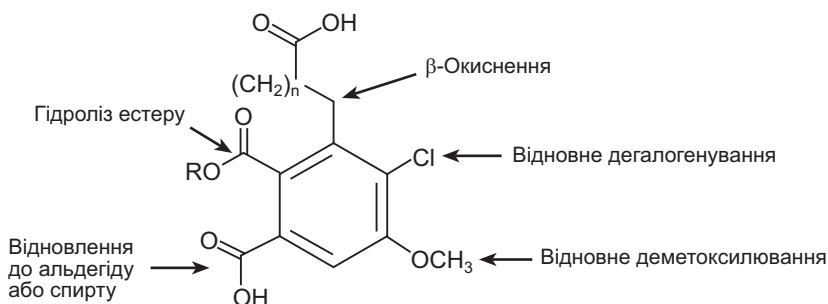


Рис. 6. Загальна схема використання ароматичних замісників у бензольному кільці мікроорганізмами [19]

Fig. 6. General scheme of microorganisms use of benzene ring aromatic substituents [19]

Бічні ланцюги фенілалканоатів, наприклад, цинамату, легко деградуються шляхом β -окиснення з утворенням ацетильних груп, які бактерії використовують

для біосинтезу органічних речовин і одержання енергії. Під час вирощування бактерій *R. palustris* у середовищі з фенілалканоатами може утворюватися бензоат як проміжний чи кінцевий продукт [10, 19].

Ароматичні ефіри гідролізуються ферментами різних мікроорганізмів. У грибів *Neocallimastix* MC-2, виділених із рубця жуйних, *p*-кумароїл/ферулоїл-естерази відіграють важливу роль у деградації клітинної стінки рослин. Фізіологічна роль цих ферментів полягає у покращенні доступу до ксиланів, які слугують ферментативними субстратами для росту *Neocallimastix spp.* Припускають, що бензоліне кільце ці мікроорганізми не руйнують [19].

Гіпурат (бензоїлгліцин) – складова сечі ссавців – може окиснюватися за аеробних і анаеробних умов. Анаеробне розкладання гіпурату здійснюють несіркові пурпурові фотосинтезувальні бактерії *Rhodobacter capsulatus*. Ці мікроорганізми використовують лише гліцин, утворений унаслідок гідролізу гіпуриказою, для відновлення бензоату і нагромадження біомаси. *R. palustris* використовує обидва продукти гідролізу [35].

Метильовані молекули ароматичних сполук є основними компонентами лігнінів. Ацетогенні бактерії можуть використовувати метильну групу фенілметилових ефірів для синтезу оцтової кислоти. Частина CH_3 -груп видаляється у реакціях, які забезпечують тетрагідрофолатні кофактори, проте фенольні похідні, що утворюються у реакціях, надалі не використовуються [19].

Нітрогеномісні ароматичні сполуки повільно деградуються мікроорганізмами. 2,4,6-тринітротолуен – найпоширеніший нітрогеномісний ксенобіотик. Деякі штами *Pseudomonas* використовують 2,4,6-тринітротолуен як джерело нітрогену за аеробних умов. Нітротолуен повністю відновлюється за анаеробних умов до амінокислот, які використовують нагромаджувальні культури анаеробних бактерій [14].

5. Центральний бензоїл-КоА шлях окиснення ароматичних сполук. Метаболізм ароматичних сполук за анаеробних умов вивчений недостатньо, що, очевидно, пов'язано з тим, що модельні мікробні об'єкти *Escherichia coli* K12 не здатні метаболізувати ароматичні сполуки за анаеробних умов. Великий внесок у ці дослідження зробили Еванс зі співавт. [12, 15].

У 1934 р. Д. Тарвін і А. Басвелл [49] уперше описали перетворення бензоату в біогаз метаногенними бактеріями.

R. palustris можуть використовувати різні ароматичні субстрати як єдине джерело карбону під час аноксигенного фотосинтезу [20]. Денітрифікувальні бактерії *T. aromatica*, *Azoarcus evansii* та споріднені види, які належать до β -протеобактерій, можуть рости у середовищах з ароматичними субстратами, використовуючи їх як єдине джерело карбону й енергії [47, 48, 53]. Розкладання ароматичних сполук за анаеробних умов досліджено в різних сульфатвідновлювальних [2, 31, 43], залізо-відновлювальних [33] і бродильних бактерій [46, 54].

Анаеробне розкладання бензоату відбувається двома шляхами: через утворення пімелінової та адипінової кислот. Обидва шляхи пов'язані з розщепленням бензоліного кільця. Бензоїл-КоА редукується по КоА-тіоестерифікованій карбоксильній групі, що прилягає до кільця. Фотосинтезувальні бактерії *Rhodospseudomonas sp.* розкладають бензоат по пімеліновому шляху (рис. 7), використовуючи КоА як кофактор, а денітрифікувальні бактерії *Moraxella sp.* – по адипіновому шляху (рис. 8) [23].

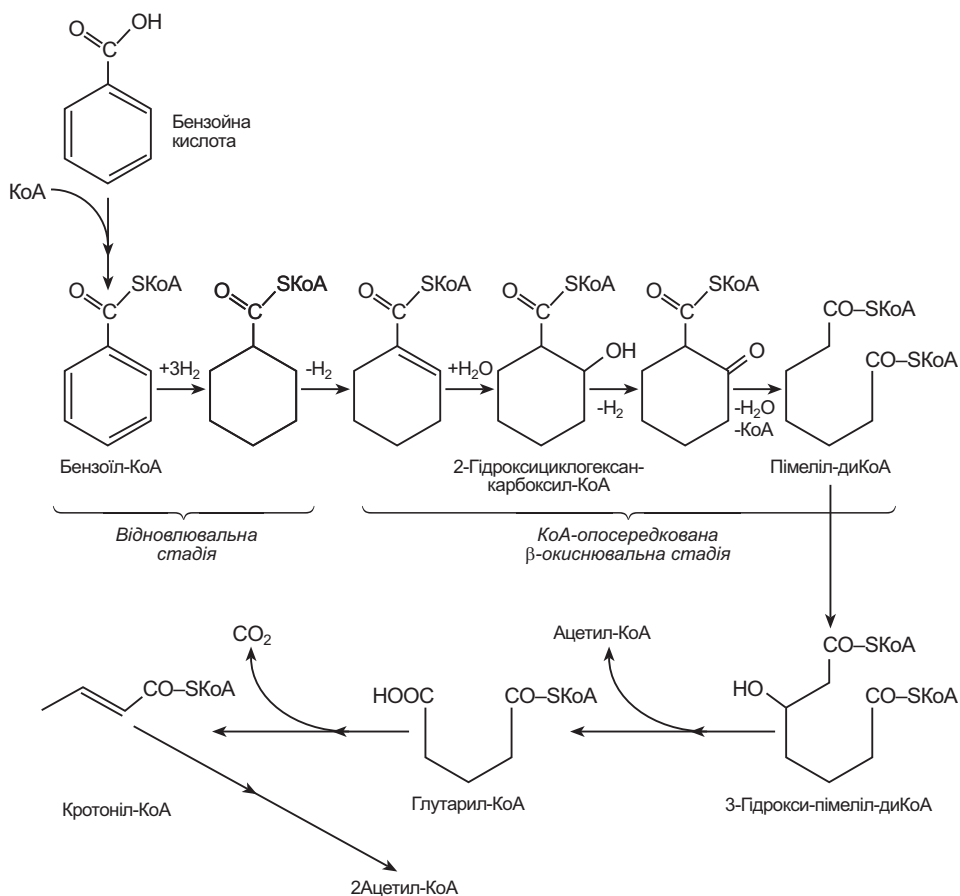


Рис. 7. Пімеліновий шлях розкладання бензоату пурпуровими бактеріями *Rhodopseudomonas* sp. [23]
 Fig. 7. Pimelic acid pathway of benzoate decomposition by purple bacteria *Rhodopseudomonas* sp. [23]

Пімеліновий і адипіновий шляхи розкладання бензоату мають низку спільних властивостей: відновлення бензольного кільця за участю КоА, утворення циклогексанолу або етилциклогексанолу, аліфатичних кислот [23].

Відновлення бензоїл-КоА у бактерій каталізується залізо-сірковим протеїном бензоїл-КоА-редуктазою [20]. Цей фермент у бактерій *T. aromatica* каталізує двоелектронну редукцію і потребує двох молекул АТФ, які гідролізуються до АДФ та неорганічного фосфату. Продуктом реакції є циклогекс-1,5-дієн-1-карбокси-КоА [4]. Донор електронів – ферредоксин, який містить два [4Fe-4S]-центри з нижчим окисно-відновним потенціалом, ніж потенціал водневого електрода [5]. Механізм відновлення ферредоксину невідомий. У *R. palustris*, імовірно, кільце редукується через проміжний дієн, потім – до циклогекс-1-єн-1-карбоксил-КоА (рис. 9) [18, 20].

Бензоїл-КоА-редуктаза також відновлює гідроксиламін і азид у АТФ-залежній двоелектронній реакції до аміаку і води й аміаку і молекулярного азоту, відповідно. Бензоїл-КоА-редуктаза відновлює бензоїл-КоА, а також деякі аналоги бензоїл-КоА, крім фенілацетил-КоА та вільного бензоату [4].

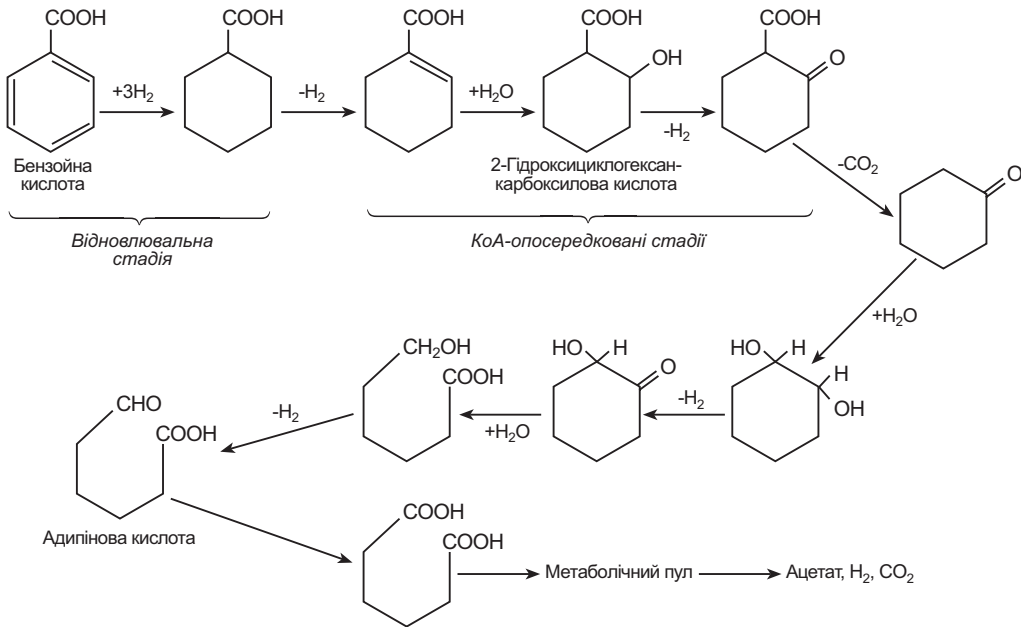


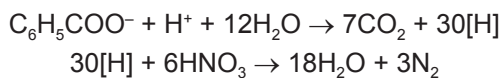
Рис. 8. Адипіновий шлях розкладання бензоату бактеріями *Moraxella* sp. [23]

Fig. 8. Adipic acid pathway of benzoate decomposition by bacteria *Moraxella* sp. [23]

У *T. aromatica* бензоїл-КоА-редуктаза відновлює бензоїл-КоА до циклогекс-1,5-дієн-1-карбокси-КоА, який надалі гідратується специфічною дієноїл-КоА-гідратазою до 6-гідроксициклогекс-1-ен-1-карбокси-КоА, у якій 6-гідроксигрупа окиснюється до 6-оксогрупи специфічною НАД⁺-залежною β-гідроксіацил-КоА-дегідрогеназою. 6-Оксоциклогекс-1-ен-1-карбокси-КоА перетворюється до 3-гідроксипімеліл-КоА за участю специфічної гідролази [20].

У *R. palustris* циклогекс-1-ен-1-карбокси-КоА перетворюється до 2-гідроксисполуки за участю еноїл-КоА-гідратази [13] з подальшим окисненням 2-гідроксисполуки НАД⁺-залежною алкоголь-дегідрогеназою до 2-оксосполуки [40]. β-Оксоацил-КоА розщеплюється до пімеліл-КоА [39], який потім окиснюється через 3-гідроксипімеліл-КоА, як у *T. aromatica*. Унаслідок β-окиснення 3-гідроксипімеліл-КоА утворюється глутарил-КоА і одна молекула ацетил-КоА. Глутарил-КоА окиснюється до глутаконіл-КоА і декарбоксилюється до кротоніл-КоА розчинним флавоферментом глутарил-КоА-дегідрогеназою [21]. Кротоніл-КоА окиснюється до двох молекул ацетил-КоА (див. рис. 9).

Отже, основними продуктами метаболізму бензоїл-КоА є три молекули ацетил-КоА, одна молекула CO₂ та шість молекул відновних еквівалентів. Ацетил-КоА окиснюється до CO₂. Енергія запасується унаслідок електронного транспортного фосфорилування за анаеробного дихання або фотосинтезу. Цілковите окиснення бензоату в денітрифікувальних бактерій описують двома рівняннями:



Фототрофні та денітрифікувальні мікроорганізми використовують ацетил-КоА для синтезу речовин клітини [20].

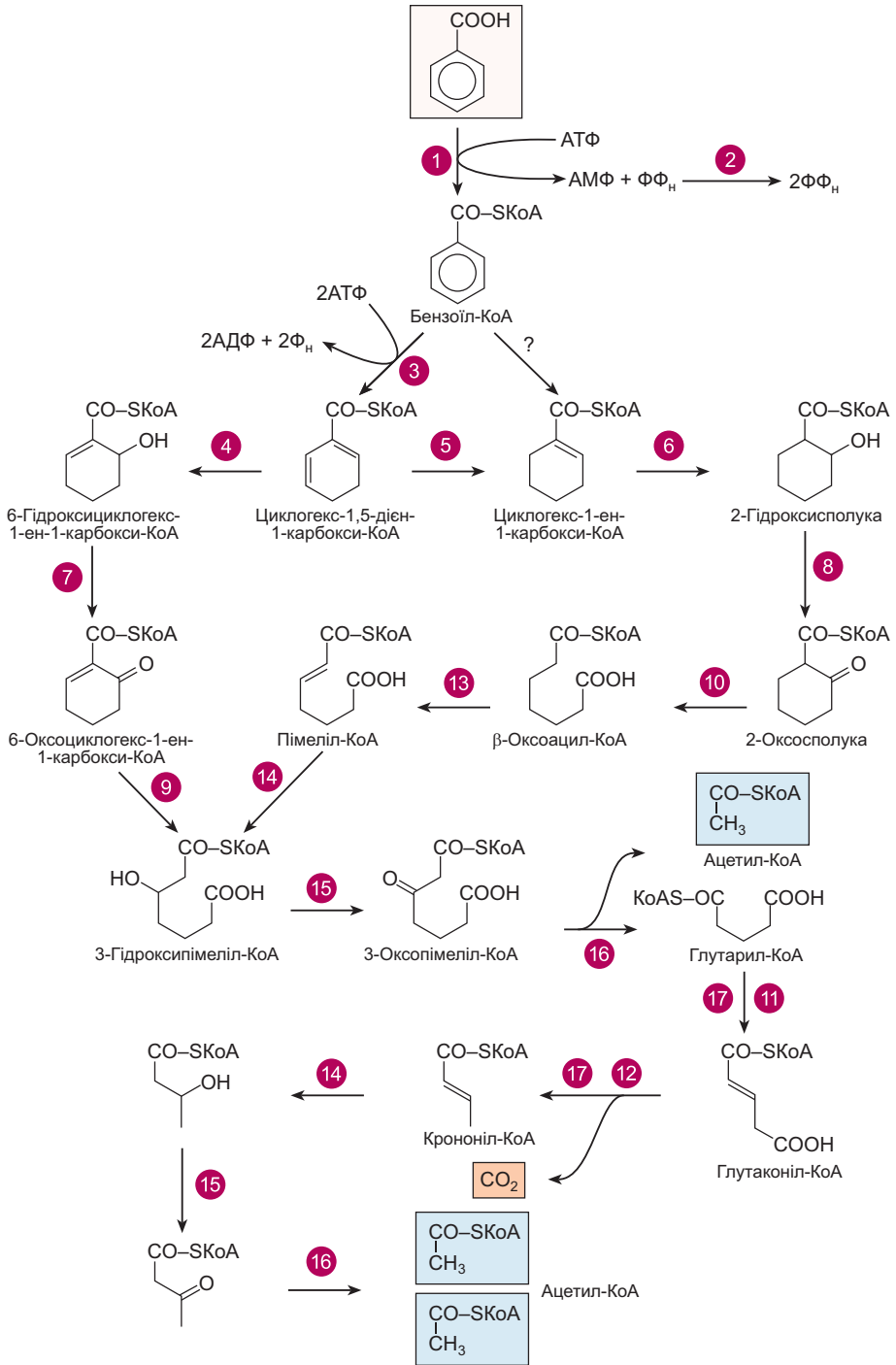


Рис. 9. Центральний шлях окиснення бензоїл-КоА бактеріями *T. aromatica*, *R. palustris*, *Syntrophus genti-
alae*. 1 – бензоат-КоА-лігаза; 2 – пірофосфатаза; 3 – бензоїл-КоА-редуктаза; 4 – циклічна діеноїл-
КоА-гідратаза; 5 – діеноїл-КоА-редуктаза; 6 – циклічна еноїл-КоА-гідратаза; 7, 8 – β-гідроксіяцил-

КоА-дегідрогеназа; 9, 10 – кільцева гідролаза; 11 – мембрано-зв'язана глутарил-КоА-дегідрогеназа; 12 – глутаконіл-КоА-декарбоксилаза; 13 – ацил-КоА-дегідрогеназа; 14 – еноіл-КоА-гідратаза; 15 – 3-гідроксіацил-КоА-дегідрогеназа; 16 – β -кетотілаза; 17 – глутарил-КоА-дегідрогеназа. Реакції 1, 3, 4, 7 і 9, які приводять до утворення 3-гідроксіпімеліл-КоА виявлено у *T. aromatica*. Реакції 1, 3, 6, 8 і 10, які приводять до утворення пімеліл-КоА – *R. palustris*. Реакцію 17 також виявлено у *T. aromatica* і *R. palustris*. Реакції 1, 2 і 11, 12 описано у *S. gentianae* [20]

Fig. 9. Central benzoyl-CoA oxidation pathway of bacteria *T. aromatica*, *R. palustris*, *Syntrophus gentianae*. 1 – benzoate-CoA ligase; 2 – pyrophosphatase; 3 – benzoyl-CoA reductase; 4 – cyclic dienoyl-CoA hydratase; 5 – dienoyl-CoA reducing enzyme activity; 6 – cyclic enoyl-CoA hydratase; 7, 8 – β -hydroxyacyl-CoA dehydrogenase; 9, 10 – ring hydrolase; 11 – glutaryl-CoA dehydrogenase; 12 – glutaconyl-CoA decarboxylase; 13 – acyl-CoA dehydrogenase; 14 – enoyl-CoA hydratase; 15 – 3-hydroxyacyl-CoA dehydrogenase; 16 – β -ketothiolase; 17 – glutaryl-CoA dehydrogenase. Reactions 1, 3, 4, 7 and 9 that lead to 3-hydroxypimelyl-CoA have been observed in *T. aromatica*. Reactions 1, 3, 6, 8, and 10 that lead to to pimelyl-CoA have been observed in *R. palustris*. Reaction 17 has also been observed in *T. aromatica* and *R. palustris*. Reactions 1, 2 and 11, 12 have been observed in *S. gentianae* [20]

Сульфатвідновлювальні бактерії розкладають бензоат з утворенням пімелінової чи адипінової кислот (рис. 10) [23].

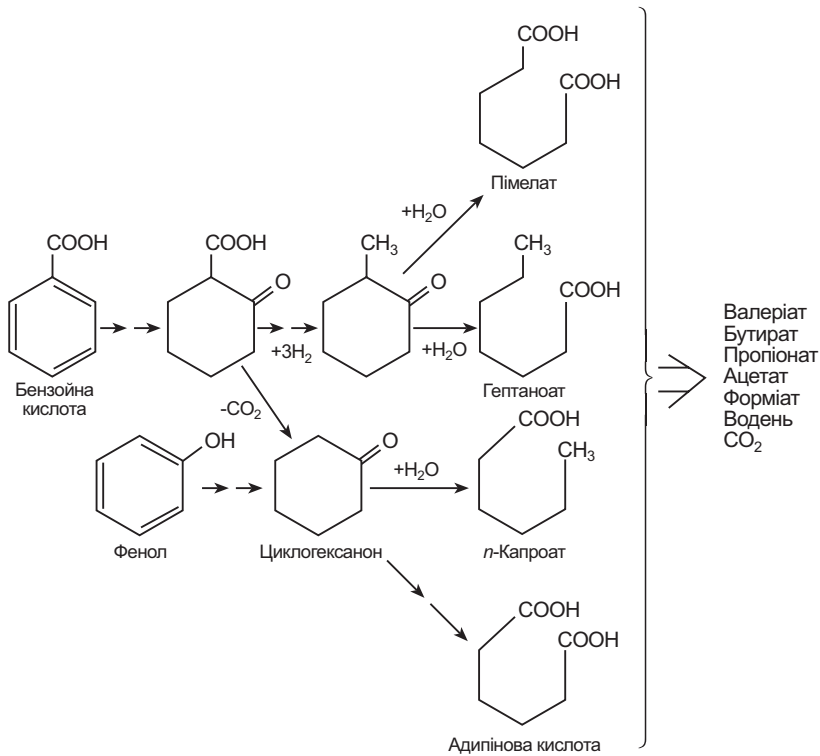


Рис. 10. Розкладання ароматичних сполук сульфатвідновлювальними бактеріями під час відновлення сульфат-іона [23]

Fig. 10. Degradation of aromatic compounds by sulfate-reducing bacteria during sulfate-ion recovery [23]

ВИСНОВКИ

Ароматичні ксенобіотики – небезпечні забруднювальні фактори довкілля. Вони можуть тривалий час зберігатися, мігрувати і накопичуватись у біотопах, тим самим згубно діючи на живі організми, зокрема, і на організм людини. Очищення забрудненого середовища можливе за участю мікроорганізмів. Модифікаційна мінливість бактерій дає їм змогу пристосовуватися до використання та подальшого розкладання різноманітних хімічних сполук, зокрема, і сполук з ароматичним бензольним ядром. Мікроорганізми можуть окиснювати ароматичні сполуки за аеробних і анаеробних умов. Здатність до деструкції сполук ароматичної природи виявлена у бактерій родів *Pseudomonas*, *Rhodococcus*, *Thauera*, *Athrobacter*, *Aeromonas*, *Cyanobacteria*, *Streptomyces*, *Beijerinckia*, *Micrococcus*, *Bacillus*, *Mycobacterium*, *Acinetobacter*, *Aeromonas*, *Vibrio*, *Sarcina*, *Alcaligenes*, *Nocardia*, сульфатвідновлювальних бактерій родини *Desulfobacteriaceae*.

Унаслідок розкладання аромосполук різними еколого-трофічними групами бактерій утворюється велика кількість проміжних метаболітів, які можуть деградуватися іншими видами мікроорганізмів. Це приводить до повного розкладання ароматичних ксенобіотиків з утворенням H_2O , CO_2 , H_2 , N_2 та інших метаболітів, наприклад, органічних кислот, які надалі включаються у метаболізм клітини.

Біодеструкція сполук ароматичної природи є альтернативою більш дорогавартісним хімічним методам очищення довкілля. Вищенаведені дані підтверджують актуальність досліджень щодо пошуку біологічних способів очищення забруднених біотопів від ксенобіотиків ароматичної природи за участю мікроорганізмів.

1. *Al-Shammari F.D. Kh., Vasilenko S.L., Titok M.A.* Search for effective strains-destructors of aromatic hydrocarbons. **Vestnik BSU. Series 2: Chemistry. Biology. Geography**, 2010; 2(1): 35–39. (In Russian).
2. *Beller H.R., Spormann A. M., Sharma P.K., Cole J.R., Reinhard M.* Isolation and characterisation of a novel toluene-degrading sulfate-reducing bacterium. **Appl. Environ. Microbiol**, 1996; 62: 1188–1196. [PMCID: PMC167885]
3. *Bernstein A., Adar E., Nejidat A., Ronen Z.* Isolation and characterization of RDX-degrading *Rhodococcus* species from a contaminated aquifer. **Biodegradation**, 2011; 22(5): 997–1005. [DOI: <https://doi.org/10.1007/s10532-011-9458-0>]
4. *Boll M., Fuchs G.* Benzoyl-coenzyme A reductase (dearomatizing), a key enzyme of anaerobic aromatic metabolism. ATP dependence of the reaction, purification and some properties of the enzyme from *Thauera aromatica* strain K172. **Eur. J. Biochem**, 1995; 234: 921–933. [DOI: https://doi.org/10.1111/j.1432-1033.1995.921_a.x]
5. *Boll M., Fuchs G.* Identification and characterization of the natural electron donor ferredoxin and of FAD as a possible prosthetic group of benzoyl-CoA reductase (dearomatizing), a key enzyme of anaerobic aromatic metabolism. **Eur. J. Biochem**, 1998; 251(3): 946–954. [DOI: <https://doi.org/10.1046/j.1432-1327.1998.2510946.x>]
6. *Chung W.K., King G.M.* Isolation, Characterization, and Polyaromatic Hydrocarbon Degradation Potential of Aerobic Bacteria from Marine Macrofaunal Burrow Sediments and Description of *Lutibacterium anuloderans* gen. nov., sp. nov., and *Cycloclasticus spirillensus* sp. nov. **Appl. and Environ. Microbiol**, 2001; 67(12): 5585–5592. [DOI: <https://doi.org/10.1128/AEM.67.12.5585-5592.2001>]
7. *Cuevas C., Moreno-Arribasa M.V., Martín-Álvarez P.J.* et al. Antimicrobial activity of phenolic acids against commensal, probiotic and pathogenic bacteria. **Research in Microbiology**, 2010; 161(5): 372–382. [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.resmic.2010.04.006>]

8. Daane L.L., Harjono I., Zylstra G.J., Haggblom M.M. Isolation and Characterization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon-Degrading Bacteria Associated with the Rhizosphere of Salt Marsh Plants. **Appl. and Environ. Microbiol.**, 2001; 67(6): 2683–2691.
[DOI: <https://doi.org/10.1128/AEM.67.6.2683-2691.2001>]
9. Dangel W., Brackmann R., Lack A., Mohamed M., Koch, J., Oswald B., Seyfried B., Tschsch A., Fuchs G. Differential expression of enzyme activities initiating anoxic metabolism of various aromatic compounds via benzoyl-CoA. **Arch. Microbiol.**, 1991; 155(3): 256–262.
[DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00252209>]
10. Defnoui S., Labat M., Ambrosio M., Garcia J. L., Patel B. K. *Papillibacter cinnamivorans* gen. nov., sp. nov., a cinnamate-transforming bacterium from a shea cake digester. **Int. J. Syst. Evol. Microbiol.**, 2000; 50:1221–1228.
[DOI: <https://doi.org/10.1099/00207713-50-3-1221>]
11. Dudnik S.V., Yevtushenko M.Yu. **Water toxicology: basic theoretical positions and their practical application**. K.: View of the Ukrainian Phytosociological Center, 2013. 297 p. (In Ukrainian).
12. Dutton P.L., Evans W.C. The metabolism of aromatic compounds by *Rhodopseudomonas palustris*. A new, reductive, method of aromatic ring metabolism. **Biochemical Journal**, 1969; 113(3): 525–536.
[DOI: <https://doi.org/10.1042/bj1130525>]
13. Eglund P.G., Pelletier D.A., Dispensa M., Gibson J., Harwood C.S. A cluster of bacterial genes for anaerobic benzene ring biodegradation. **Proc. Natl. Acad. Sci. USA**, 1997; 94(12): 6484–6489.
[DOI: <https://doi.org/10.1073/pnas.94.12.6484>]
14. Esteve-Núñez A., Caballero A., Ramos J.L. Biological degradation of 2,4,6-trinitrotoluene. **Microbiol. Mol. Biol. Rev.**, 2001; 65: 335–52.
[DOI: <https://doi.org/10.1128/MMBR.65.3.335-352.2001>]
15. Evans W.C., Fuchs G. Anaerobic Degradation of Aromatic Compounds. **Annual Review of Microbiology**, 1988; 42: 289–317. [<https://doi.org/10.1146/annurev.mi.42.100188.001445>]
16. Fetzner S. Bacterial dehalogenation. **Appl. Microbiol. Biotech.**, 1998; 50: 633–657.
[DOI: <https://doi.org/10.1007/s002530051346>]
17. Fu W., Oriel P. Degradation of 3-phenylpropionic acid by *Haloferax* sp. D1227. **Extremophiles**, 1999; 3(1): 45–53.
[DOI: <https://doi.org/10.1007/s007920050098>]
18. Gibson K.J., Gibson J. Potential early intermediates in anaerobic benzoate degradation by *Rhodopseudomonas palustris*. **Appl. Environ. Microbiol.**, 1992; 58(2): 696–698.
[PMCID: PMC195304]
19. Gibson J., Harwood C. S. Metabolic diversity in aromatic compound utilization by anaerobic microbes. **Annu. Rev. Microbiol.**, 2002; 56: 345–369.
[DOI: <https://doi.org/10.1146/annurev.micro.56.012302.160749>]
20. Harwood C.S., Burchhardt G., Herrmann H., Fuchs G. Anaerobic metabolism of aromatic compounds via the benzoyl-CoA pathway. **FEMS Microbiology Reviews**, 1998; 22(5): 439–458.
[DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1574-6976.1998.tb00380.x>]
21. Härtel U., Ecker E., Koch J., Fuchs G., Linder D. Buckel W. Purification of glutaryl-CoA dehydrogenase from *Pseudomonas* sp., an enzyme involved in the anaerobic degradation of benzoate. **Arch. Microbiol.**, 1993; 159(2): 174–181.
[DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00250279>]
22. Heider J., Boll M., Breese K. et al. Differential induction of enzymes involved in anaerobic metabolism of aromatic compounds in the denitrifying bacterium *Thauera aromatica*. **Arch Microbiol.**, 1998; 170(2): 120–131.
[DOI: <https://doi.org/10.1007/s002030050623>]

23. Jothimani P., Kalaichelvan G., Bhaskaran A., Selvaseelan D.A., Ramasamy K. Anaerobic biodegradation of aromatic compounds. **Indian Journal of Experimental Biology**, 2003; 41: 1046–1067.
24. Karetnikova E.A., Zhirkova A.D. Degradation of phenols formed during lignin pyrolysis by microfungi of genera *Trichoderma* and *Penicillium*. **Biology Bulletin**, 2005; 32(5): 445–449. (In Russian).
25. Khomenkov V.G., Shevelev A.B., Zhukov V.G., Zagustina N.A., Bezborodov A.M., Popov V.O. Organization of metabolic pathways and molecular-genetic mechanisms of xenobiotic degradation in microorganisms. **Applied Biochemistry and Microbiology**, 2008; 44(2): 133–152. (In Russian).
26. Koizumi Y., Kelly J.J., Nakagawa T. et al. Parallel characterization of anaerobic toluene- and ethylbenzene-degrading microbial consortia by PCR-denaturing gradient gel electrophoresis, RNA-DNA membrane hybridization, and DNA microarray technology. **Appl. Environ. Microbiol.** 2002; 68(7): 3215–3225.
[DOI: <https://doi.org/10.1128/AEM.68.7.3215-3225.2002>]
27. Kolesnyk N. Toxic effect of pesticides on the biota of freshwater reservoirs of Ukraine (a review). **Ribogospod. nauka Ukr**, 2015; 4(34): 31–53. (In Ukrainian).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.15407/fsu2015.04.031>]
28. Koval V. A. The succinate dehydrogenase activity in the carp's fabrics in the conditions of winter starvation under the influence of toxins of different chemical nature. **Scientific Issues Ternopil Volodymyr Hnatiuk National Pedagogical University. Series: Biology**, 2017; 3(70): 83–87. (In Ukrainian).
29. Kushkevych I.V. Sulfate-reducing bacteria of human intestine. I. Dissimilatory sulfate reduction. **Studia Biologica**, 2012; 6(1): 149–180. (In Ukrainian).
[DOI: <https://doi.org/10.30970/sbi.0601.181>]
30. Kutsenko S.A. **Fundamentals of toxicology** / S.A. Kutsenko. Sankt-Peterburg, 2002. 395 p. (In Russian).
31. Küver J., Kulmer J., Jannsen S., Fischer U., Blotevogel K.-H. Isolation and characterization of a new spore-forming sulfate-reducing bacterium growing by complete oxidation of catechol. **Arch. Microbiol**, 1993; 159(3): 282–288.
[DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00248485>]
32. Leys N.M., Ryngaert A., Bastiaens L., Verstraete W., Top E.M., Springael D. Occurrence and Phylogenetic Diversity of Sphingomonas Strains in Soils Contaminated with Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. **Appl. and Environ. Microbiol**, 2004; 70(4): 1944–1955.
[DOI: <https://doi.org/10.1128/AEM.70.4.1944-1955.2004>]
33. Lonergan D.J., Jenter H.L., Coates J.D., Phillips E.J., Schmidt T.M., Lovley D.R. Phylogenetic analysis of dissimilatory Fe(III)-reducing bacteria. **J. Bacteriol**, 1996; 178: 2402–2408.
[DOI: <https://doi.org/10.1128/jb.178.8.2402-2408.1996>]
34. Lovley D.R. Cleaning up with genomics: applying molecular biology to bioremediation. **Nature Rev. Microbiol**, 2003; 1: 35–44.
[DOI: <https://doi.org/10.1038/nrmicro731>]
35. Madigan M.T., Jung D.O., Resnick S.M. Growth of the purple bacterium *Rhodobacter capsulatus* on the aromatic compound hippurate. **Arch. Microbiol**, 2001; 175(6): 462–465.
[DOI: <https://doi.org/10.1007/s002030100284>]
36. Moiseenko T.I. **Water Ecotoxicology: Theoretical and Applied Aspects**. Moscow: Nauka, 2009. 400 p. (In Russian).
37. Muffler K., Leipold D., Schellera M., Haasb C., Steingroewerb J., Bleyb T., Ekkehard H., Miratad M., Schraderd J., Ulbera R. Biotransformation of triterpenes. **Process Biochemistry**, 2011; 46(1): 1–15.
38. Pavlenko M.I., Soroka Ya.M., Gvozdyak P.I., Kukhar V.P. Biological degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons. **Catalysis and petrochemistry**, 2007; 15: 46–62. (In Ukrainian).
[Google Scholar]

39. Pelletier D.A., Harwood C.S. 2-Ketocyclohexanecarboxyl coenzyme A hydrolase, the ring cleavage enzyme required for anaerobic benzoate degradation by *Rhodopseudomonas palustris*. **J. Bacteriol**, 1998; 180(9): 2330–2336.
[PMCID: PMC107172]
40. Perrotta J.A., Harwood C.S. Anaerobic metabolism of cyclohex-1-ene-1-carboxylate, a proposed intermediate of benzoate degradation, by *Rhodopseudomonas palustris*. **Appl. Environ. Microbiol**, 1994; 60(6): 1775–1782.
[PMCID: PMC201561]
41. Pirog T., Antonuk S., Sofilkanych A. Transformation of aromatic compounds in a surfactant by *Rhodococcus erythropolis* IMV AL-5017, *Acinetobacter calcoaceticus* IMV B-7241 and *Nocardia vaccinii* IMV B-7405. **Scientific Works of NUFT**, 2016; 22(1): 7–13. (In Ukrainian).
42. Rabus R., Hansen T., Widdel F. Dissimilatory Sulfate- and Sulfur-Reducing Prokaryotes // Dworkin M. et al. **The Prokaryotes. An Evolving Electronic Resource for the Microbiological Community**, 3rd edition. New York: Springer-Verlag, 2006; 659–768.
[DOI: https://doi.org/10.1007/0-387-30742-7_22]
43. Rabus R., Nordhaus R., Ludwig W., Widdel F. Complete oxidation of toluene under strictly anaerobic conditions by a new sulfate-reducing bacterium. **Appl. Environ. Microbiol**, 1993; 59: 1444–1451.
[PMCID: PMC182102]
44. Salmanov M., Veliyev M., Babashly A., Bektashi N. Biodegradation of halogen structured aromatic associations with bacteria isolated from Azerbaijan coasts of Caspian. **Bulletin of the Moscow State Regional University. Series: Natural Sciences**, 2010; 2: 45–50. (In Russian).
45. Schink B., Philipp B., Müller J. Anaerobic Degradation of Phenolic Compounds. **Naturwissenschaften**, 2000; 87(1): 12–23.
[DOI: <https://doi.org/10.1007/s001140050002>]
46. Schöcke L., Schink B. Energetics of methanogenic benzoate degradation by *Syntrophus gentianae* in syntrophic coculture. **Microbiology**, 1997; 143: 2345–2351.
[DOI: <https://doi.org/10.1099/00221287-143-7-2345>]
47. Song B., Young L.Y., Palleroni N. J. Identification of denitrifier strain T1 as *Thauera aromatica* and proposal for emendation of the genus *Thauera* definition. **International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology**, 1998; 48: 889–894.
[DOI: <https://doi.org/10.1099/00207713-48-3-889>]
48. Springer N., Ludwig W., Philipp B., Schink B. *Azoarcus anaerobius* sp. nov., a resorcinol-degrading, strictly anaerobic, denitrifying bacterium. **International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology**, 1998; 48: 953–956.
[DOI: <https://doi.org/10.1099/00207713-48-3-953>]
49. Tarvin D., Buswell A. The Methane Fermentation of Organic Acids and Carbohydrates. **J. Am. Chem. Soc.**, 1934; 56(8): 1751–1755.
[DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01323a030>]
50. Timergazina I. F., Perekhodova L. S. To the problem of biological oxidation of oil and petroleum products using hydrocarbon-oxidizing microorganisms. **Petroleum Geology – Theoretical and Applied Studies**, 2012; 7(1): 1–28. (In Russian).
51. Tor J. M., Lovley D. R. Anaerobic degradation of aromatic compounds coupled to Fe(III) reduction by *Ferroglobus placidus*. **Environ. Microbiol**, 2001; 3(4): 281–287.
[DOI: <https://doi.org/10.1046/j.1462-2920.2001.00192.x>]
52. Tyagi M., da Fonseca M.M., de Carvalho C.C. Bioaugmentation and biostimulation strategies to improve the effectiveness of bioremediation processes. **Biodegradation**, 2011; 22(2): 231–241.
[DOI: <https://doi.org/10.1007/s10532-010-9394-4>]
53. Van Schie P. M., Young L. Y. Isolation and characterization of phenol-degrading denitrifying bacteria. **Appl. Environ. Microbiol**, 1998; 64: 2432–2438.
[PMCID: PMC106407]

54. *Warikoo V., McInerney M. J., Robinson J. A., Suflija J. M.* Interspecies acetate transfer influences the extent of anaerobic benzoate degradation by syntrophic consortia. **Appl. Environ. Microbiol.**, 1996; 62: 26–32.
[PMCID: PMC1388741]
55. *Watanabe K.* Microorganisms relevant to bioremediation. **Current Opinion in Biotechnology**, 2001; 12(3): 237–241.
[DOI: [https://doi.org/10.1016/S0958-1669\(00\)00205-6](https://doi.org/10.1016/S0958-1669(00)00205-6)]
56. *Widada J., Nojiri H., Kasuga K., Yoshida T., Habe H.* Molecular detection and diversity of polycyclic aromatic hydrocarbon-degrading bacteria isolated from geographically diverse sites. **Appl. Microbiol. and Biotechnol.**, 2002; 58(2): 202–209.
[DOI: <https://doi.org/10.1007/s00253-001-0880-9>]
57. *Yang-Chun Y., Jian-Jiang Z.* Recent advances in biodegradation in China: New microorganisms and pathways, biodegradation engineering, and bioenergy from pollutant biodegradation. **Process Biochemistry**, 2010; 45(12): 1937–1943.
[DOI: <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2010.04.009>]

UTILIZATION OF AROMATIC COMPOUNDS BY BACTERIA.

I. AEROBIC AND ANAEROBIC DESTRUCTION

N. S. Verkholiak, T. B. Peretyatko

*Ivan Franko National University of Lviv, 4, Hrushevskiyi St., Lviv 79005, Ukraine
e-mail: nataljaverkholjak@gmail.com*

This review summarizes current information on the extent of environmental pollution by xenobiotics of aromatic nature, and their toxic effects on living organisms. Phenols, monocyclic (benzene, toluene, xylene etc) and polycyclic aromatic hydrocarbons (naphthalene, anthracene, phenanthrene, biphenyls, pyrene, benzpyrene, pyridine etc.) are the most dangerous pollutant aromatic compounds. A variety of microorganisms capable to destroy the aromatic compounds is described. The biodegradation of aromatic pollutants is carried out by denitrifying, sulfate-reducing, photosynthetic, fermentation, iron-reducing, acetogenic bacteria and methanogens. The paper analyzes and generalizes the ways of decomposition of compounds of aromatic nature under bacterial aerobic and anaerobic conditions, describes the peripheral ways of oxidation of aromatic compounds and their regulation, examines the ability of microorganisms to use substituents in the benzene ring as a source of carbon and nitrogen. The processes of aerobic and anaerobic biodegradation of aromatic compounds have common particularities, that are the key intermediates formation. These intermediates are involved into the central metabolism of the cell due to the activity of metabolic pathways of various groups of microorganisms. Under the aerobic conditions, the rupture of benzene ring can occur between two successively connected carbon atoms carrying hydroxyl groups (*ortho*-cleavage), or on other C-C bonds of the nucleus in *meta*-position (*meta*-cleavage). The central metabolic pathways provide a formation of intermediate compounds of the Krebs cycle. Benzoyl-CoA is a central intermediate of decomposition of aromatic xenobiotics under anaerobic conditions. In this review, different variants of benzoyl-CoA pathway for the degradation of aromatic compounds by bacteria are considered. Due to the destruction of aromatic compounds by various microorganisms, a large number of intermediate metabolites are formed. They are further degraded by bacteria of various

ecological trophic groups. At the result, complete decomposition of the aromatic compounds occurs. The ability of microorganisms to decompose xenobiotics enables solving a number of environmental problems associated with both the use of chemical pesticides and the discharge of untreated industrial wastewater.

Keywords: xenobiotics, degradation, aromatic compounds, benzoyl-CoA pathway

Одержано: 06.08.2018