

1. Wstęp

Do środowiska naturalnego dostaje się szereg substancji ksenobiotycznych. Szacuje się, że roczna produkcja ksenobiotycznych substancji organicznych wynosi ponad 300 mln ton i obejmuje ponad 1000 różnych nowo produkowanych związków. Wiele z nich jest bardzo często szkodliwych dla środowiska naturalnego (1). Na czele listy najbardziej toksycznych ksenobiotyków znajdują się węglowodory aromatyczne, w tym wiele pochodnych fenoli (1,2,3). Związki te, powstają w różnych procesach przeróbki węgla, petrochemii, w przemyśle chemicznym, farmaceutycznym, nawozów i barwników (3,4,5). Detoksykacja tych związków oparta jest głównie na działaniu drobnoustrojów. Wymaga to poszukiwania takich kultur mikroorganizmów, które byłyby zdolne do wykorzystania tych związków jako źródeł węgla i energii, przetwarzanych przez te drobnoustroje do produktów nieszkodliwych dla środowiska naturalnego.

Dość dużo wiadomo na temat degradacji substancji aromatycznych pochodzenia naturalnego, stanowią one bowiem ważką część krążenia węgla w biosferze. Pierścień aromatyczny, po resztach glikozylowych, jest najbardziej rozprzestrzenioną strukturą chemiczną (6). Tworzy się ona łatwo, natomiast trudno ulega rozszczepieniu.

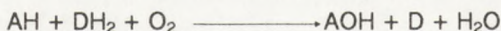
Mikroorganizmy w ciągu bilionów lat wytworzyły enzymy, szlaki metaboliczne i mechanizmy kontrolne, które umożliwiają degradację naturalnych substancji aromatycznych.

Inaczej jest z ksenobiotycznymi substancjami aromatycznymi. Liczba biochemicznie scharakteryzowanych drobnoustrojów, zdolnych do wykorzystania ksenobiotycznych związków aromatycznych nie jest duża (1,6,7,8). Takie mikroorganizmy można otrzymać w wyniku namnażania kultur izolowanych ze środowiska naturalnego albo stosując manipulacje genetyczne *in vivo* lub *in vitro* prowadzące do otrzymania drobnoustrojów o nowych właściwościach degradacyjnych.

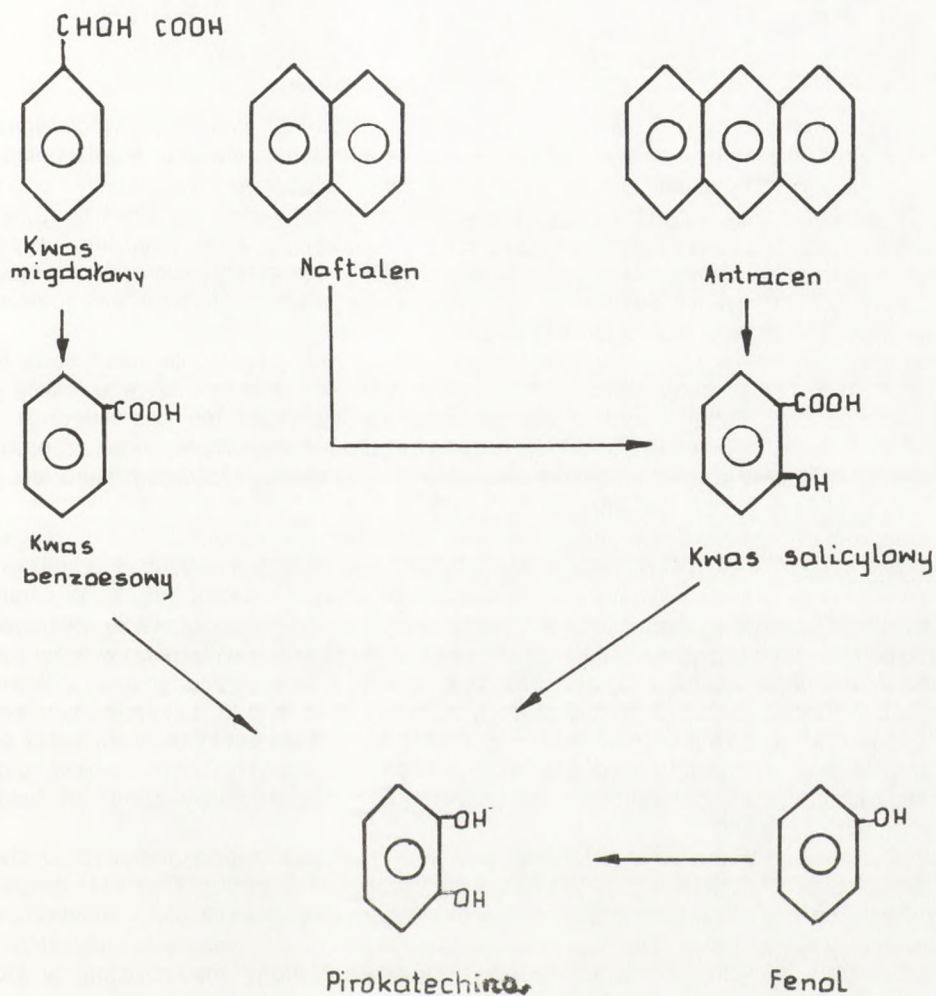
W artykule omówiono mechanizmy degradacji struktury aromatycznej, w tym fenoli, w warunkach tlenowych i beztlenowych. Przedstawiono stan badań nad degradacją ksenobiotycznych, chlorowanych fenoli. Na przykładzie zastosowania metod biotechnologicznych do usuwania związków fenolowych ze ścieków, wykazano możliwość aplikacyjnego wykorzystania badań nad degradacją struktury aromatycznej.

2. Mechanizm degradacji struktury aromatycznej w warunkach tlenowych

Degradacja złożonych związków aromatycznych w warunkach tlenowych przebiega w dwóch etapach. W pierwszym, następuje przekształcenie podstawników, łańcuchów bocznych lub całych pierścieni aromatycznych. W drugim, następuje przekształcenie pojedynczego pierścienia aromatycznego. Przekształcenie fenoli polega na wbudowaniu atomu tlenu do wiązania C-H pierścienia i wbudowaniu jednej grupy hydroksylowej do substratu. Drugi atom tlenu atmosferycznego zredukowany jest do cząsteczki wody zgodnie z reakcją:

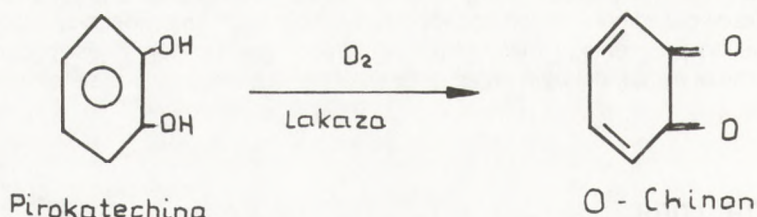


Proces ten przeprowadzają enzymy należące do monooksygenaz z grupy hydroksylaz. Są to białka żelazowo-siarkowe. W ten sposób szereg złożonych związków aromatycznych ulega przetworzeniu do pośredniego metabolitu kluczowego (rys. 1), którym jest pirokatechina (6). Związek ten może ulegać dalszym przemianom biochemicznym przy udziale oksydaz lub oksygenaz.



Rys. 1. Pirokatechina – kluczowy metabolit degradacji związków aromatycznych.

Utlenczenie pirokatechiny przez oksydazy będące miedzi-proteinami prowadzi do powstania chinonów (rys. 2), które ulegają polimeryzacji lub kondensacji, dając związki huminowe lub melaniny. Donorami elektronów dla oksydaz są para- lub orto-dwufenole. Do tego typu enzymów należy lakaza (E.C.-1.1.3.2), katecholaza (E.C.-1.10.3.1), oksydaza p-difenolowa (E.C.-1.10.3.2) (6,9,10,11).



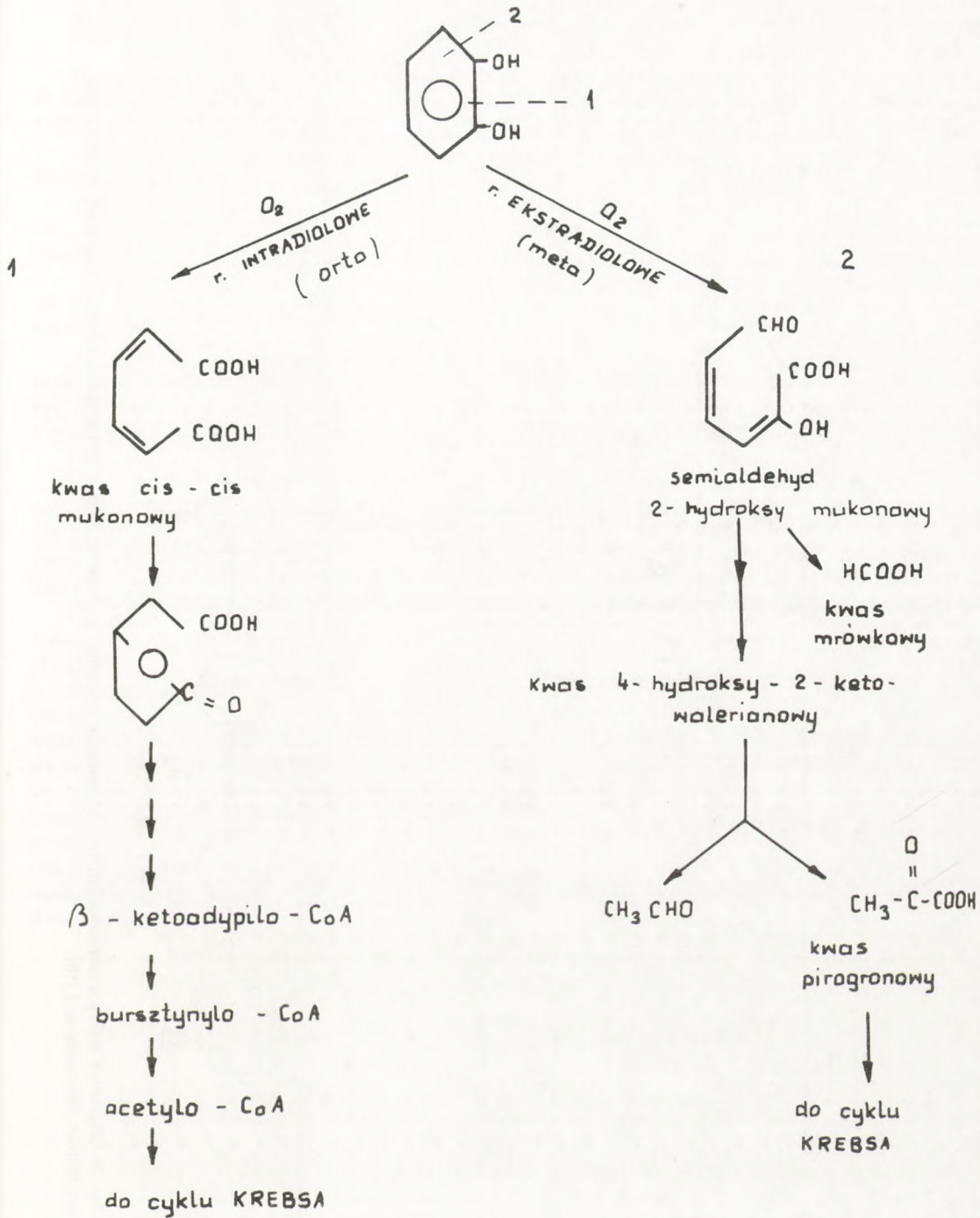
Rys. 2. Przekształcenia pirokatechiny przez oksydazę (lakazę).

Utlenienie pirokatechiny wywołane przez dioksygenazy powoduje włączenie dwóch atomów tlenu bezpośrednio do pierścienia pirokatechiny, a następnie jego rozerwanie. W zależności od wytwarzanego enzymu pirokatechyna ulega dalszej przemianie poprzez rozszczepienie orto lub meta. Substraty dla tych enzymów wykazują pewne cechy strukturalne – pierścień benzenowy musi mieć co najmniej dwie grupy hydroksylowe lub ich substytuty w położeniu orto lub para. Ułożenie to jest prawdopodobnie wymagane, aby ułatwić przesunięcie elektronów biorących udział w reakcji rozerwania pierścienia (10). Hydroksylacja spełnia funkcję przygotowania pierścienia aromatycznego na atak dioksygenaz (6).

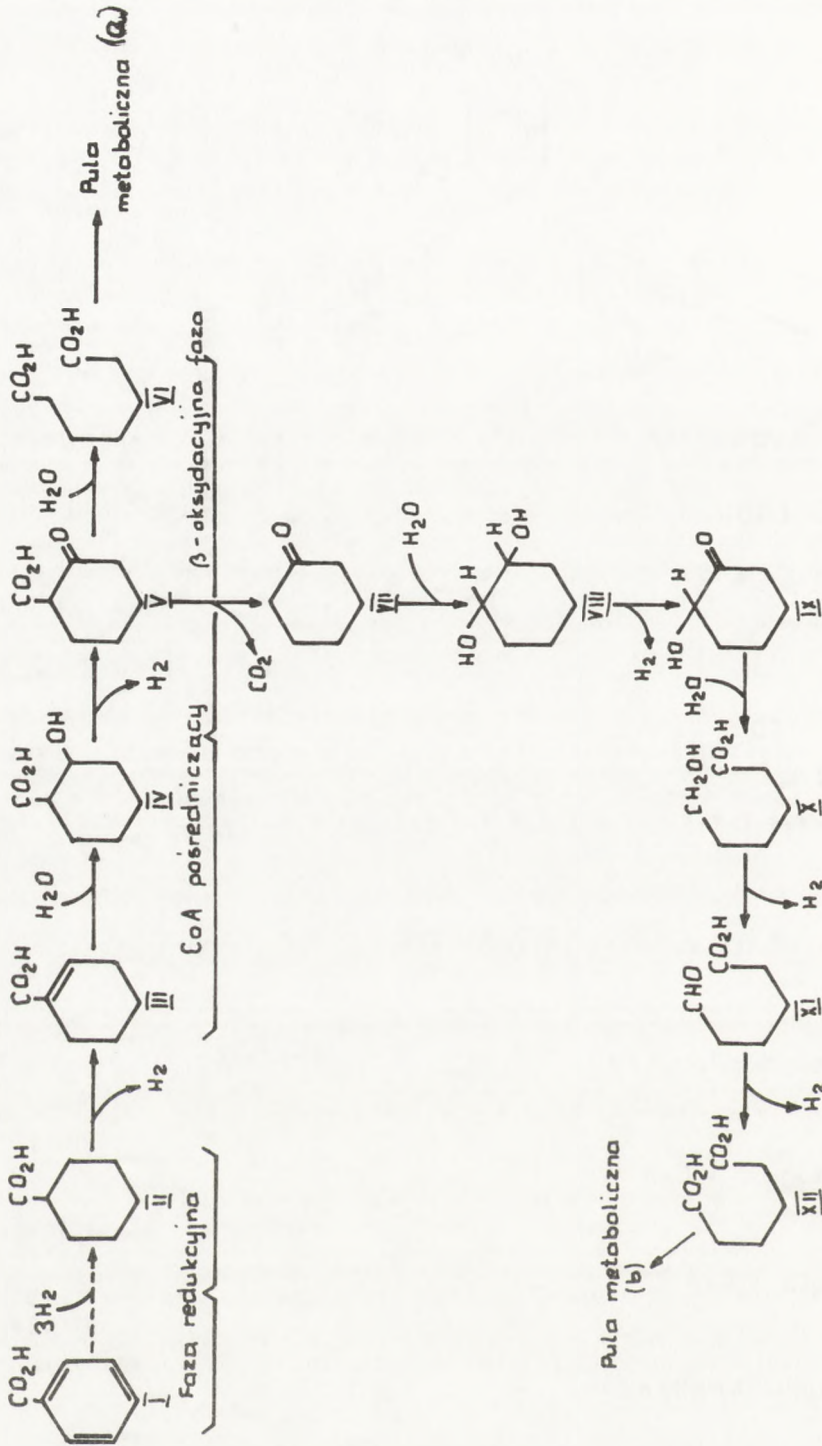
Pod wpływem 1,2–dioksygenazy katecholowej (E.C.–1.13.1.1) następuje intradiolowe rozszczepienie pierścienia aromatycznego w pozycji orto (rys. 3). W wyniku szeregu reakcji powstaje acetylo–CoA, który włączany jest do cyklu Krebsa. Szlak ten charakteryzuje się specyficzną indukcją. Wykazano, że enzymy tej drogi metabolicznej indukują produkt działania 1,2–dioksygenazy katecholowej, kwas cis–cis–mukonowy. Nośnikiem tlenu jest jon Fe^{3+} stanowiący integralną część enzymu (10,11,12).

Rozszczepienie ekstradiolowe (meta) pierścienia aromatycznego prowadzi 2,3–dioksygenaza katecholowa (E.C.–1.13.1.2) poprzez semialdehyd 2–hydroksymukonowy lub jego analogi do aldehydu octowego i kwasu pirogronowego włączanych do cyklu Krebsa (rys. 3). W centrum aktywnym tego enzymu występuje jon Fe^{2+} . Szlak meta służy do metabolizowania wielu związków aromatycznych o różnej budowie. Po rozerwaniu pierścienia aromatycznego w pozycji meta, dalsza degradacja może przebiegać różnymi szlakami. U bakterii *Pseudomonas* izolowano osiem różnych dioksygenaz. Cechą znaczącą tych dioksygenaz było to, że każdy z tych enzymów utleniał tylko jeden substrat aromatyczny (4,6,11). Szlak meta jest indukowany przez substrat aromatyczny. W zależności od warunków indukcji, u niektórych drobnoustrojów można wywołać równoczesną indukcję obu szlaków metabolicznych, jak to wykazano dla bakterii *Pseudomonas putida* (13).

Dość dużo wiadomo na temat reakcji rozkładu fenolu i jego jednowodorotlenowych pochodnych przez mikroorganizmy w warunkach tlenowych. Możliwość degradacji krezoli i ksylenoli zależy głównie od tego, czy mikroorganizm ma możliwość uruchomienia drogi metabolicznej. U różnych mikroorganizmów przebiega to odmiennie. Na przykład *Pseudomonas testosteroni* – wzrastając po p–krezolu jako źródle węgla – uruchamiał drogę metaboliczną, w której następowało utlenienie grupy metylowej do karboksylowej, dając 4–hydroksybenzoosan przetwarzany w kwas protokatechowy, degradowany szlakiem meta (6,14). Organizm ten nie był w stanie degradować ksylenoli, gdyż dodatek drugiej grupy metylowej powodował tworzenie produktów, które dalej nie były przetwarzane. Niektóre szczepy *Pseudomonas putida* miały natomiast zdolność utleniania krezoli, poprzez różne drogi metaboliczne i tolerowały dodatkowe grupy metylowe, ale tylko wówczas, gdy były one właściwie usytuowane. Atakowany był pierścień aromatyczny, a grupa metylowa pozostawała nie naruszona. Szczepy te rozkładały 2,3– i 3,4–ksylenole. Każdy z tych substratów był hydroksylowany do 3,4–dwumetylopirokatechiny, która była rozszczepiana poprzez szlak meta (6,14).



Rys. 3. Szlaki orto i meta rozszczepienia pirokatechiny przy udziale dioksygenaz.



Rys. 4. Sekwencje reakcji w beztlenowym metabolizmie benzoenu: a – fotometabolizm (*Rhodospseudomonas palustris*), b – respiracja azotanowa (*Moraxella* sp.) (16).

3. Mechanizm degradacji fenoli w warunkach beztlenowych

W warunkach beztlenowych, wobec braku tlenu, potrzebne są inne akceptory elektronów. W zależności od rodzaju wykorzystywanych przez drobnoustroje akceptorów można wyróżnić kilka typów dróg metabolicznych degradacji struktury aromatycznej:

– Z udziałem światła biodegradacja poprzez „fotometabolizm”. Degradacji struktury aromatycznej towarzyszy fotosyntetyczna fosforylacja.

– Jeżeli akceptorem elektronów oderwanych od związku aromatycznego jest azotan, degradacja przebiega przez „respirację azotanową”. Azotan ulega redukcji do azotu gazowego lub rzadziej do amoniaku.

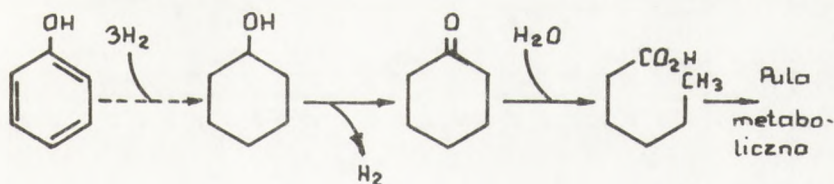
– Jeżeli akceptorem elektronów jest siarczan, degradacja związku aromatycznego odbywa się poprzez „respirację siarczanową”. W wyniku akceptacji elektronów siarczan ulega redukcji do siarkowodoru.

– Jeżeli w środowisku beztlenowym brakuje azotanów, czy siarczanów, degradacja może przebiegać w procesie fermentacji beztlenowej. Szczególnym przypadkiem fermentacji może być prowadzony dwuetapowo, przez konsorcjum różnych mikroorganizmów, proces fermentacji metanowej, prowadzący do powstania dwutlenku węgla i metanu (15,16,17).

Mechanizm beztlenowego rozkładu struktury aromatycznej przebiega odmiennie niż w warunkach tlenowych. Niezależnie od szlaków metabolicznych, w pierwszych etapach przemian następuje redukcja pierścienia aromatycznego (faza redukcyjna) do związku typu cykloheksan lub jego pochodnych. Dopiero po redukcji pierścienia aromatycznego następuje rozerwanie pierścienia i przemiany związków łańcuchowych do postaci, które są wbudowywane do cyklu Krebsa.

Przykładem beztlenowego fotometabolizmu jest rozkład kwasu benzoesowego (rys. 4a) przez *Rhodospseudomonas palustris*. Następuje najpierw redukcja pierścienia, a następnie zachodzą reakcje analogiczne do klasycznej β -oksydacji kwasów tłuszczowych (16).

Zdolność rozkładu beztlenowego w obecności azotanów jako akceptorów elektronów stwierdzono u *Moraxella* sp. i niektórych szczepów *Pseudomonas*. Stosując znakowany węgiel wykryto w pożywce kwas cykloheksanowy (II), cykloheksen (III), kwas dwuhydroscykloheksanowy (IV) i adypinian (XI). Powstawanie adypinianu wskazuje na istnienie odgałęzienia w szlaku metabolicznym na etapie kwasu dwuoksocykloheksanowego. Następuje jego dekarboksylacja do cykloheksanu (VII), a następnie alicykliczne rozszczepienie, którego mechanizm nie jest znany. Prawdopodobny schemat przemian pokazano na rys. 4 (15). Barns (16) wykazał, że fenol może być degradowany szlakiem „respiracji azotanowej”. Fenol ulega redukcji do cykloheksanonu i poprzez hydrolityczne cięcie pierścienia powstaje n-kapronian, który w reakcjach β -oksydacji daje metabolity wykorzystywane do wzrostu komórki (rys. 5).



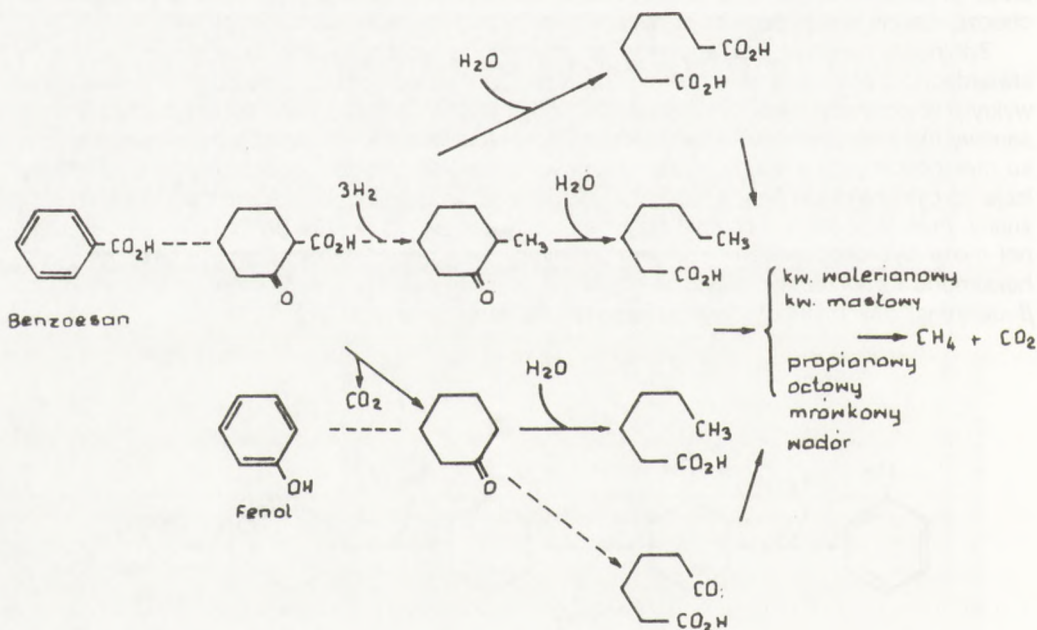
Rys.5. Beztlenowa degradacja fenolu z użyciem mieszanej populacji w obecności azotanu.

Przypuszcza się, że redukcyjna faza respiracji azotanowej odbywa się z udziałem reduktorów typu ferredoksyna, a w reakcjach β -oksydacji następuje rozerwanie pierścienia z wydzielaniem kwasów alifatycznych. Taki szlak metaboliczny dostarcza węglą i energii, w związku z tym, część związków musi ulegać utlenieniu, a zredukowane koenzymy biorące w tym procesie udział, są ponownie utleniane przez system redox, który przez łańcuch transportujący elektrony przekazuje je na azotan przez reduktazę azotanową.

Bakterie zdolne do redukcji azotanowej znaleziono w różnego typu glebach, osadzie czynnym, osadach morskich i jeziernych (18–22), co wskazuje na prawdopodobieństwo dysymilacji beztlenowej związków aromatycznych drogą redukcji azotanowej w tych środowiskach.

Do tej pory nie opublikowano żadnego szlaku metabolicznego beztlenowej degradacji związków aromatycznych przez respirację siarczanową. Izolowano natomiast cztery różne gatunki bakterii *Desulfococcus*, *Desulfonana*, *Desulfovibrio* i *Desulfosarcina*, które wykorzystywały pojedyncze związki aromatyczne jako jedyne źródła węglą i energii, redukując równocześnie siarczan do siarkowodoru (19,20). Balba i Evans (23) wykazali użyczenie benzoesu przez szczepy *Pseudomonas aeruginosa* z równoczesną redukcją siarczanu. Niektóre z tych szczepów wymagały dużych ilości jonów wapnia, inne selenu lub molibdenianu. Dodatek azotanu do pożywki nie był wykorzystywany jako akceptor elektronów.

Niektóre mieszane populacje drobnoustrojów mogą w warunkach beztlenowych fermentować związki aromatyczne do metanu i dwutlenku węgla. W tym procesie udział biorą różne grupy drobnoustrojów. W pierwszym etapie pierścień aromatyczny ulega redukcji, a następnie jest przetwarzany do kwasów alifatycznych przez bakterie fakultatywne. W drugim, bakterie metanowe, wykorzystują te kwasy jako materiał budulcowy i energetyczny. Wodór pochodzący z tych związków redukuje dwutlenek węgla do metanu. Prawdopodobne szlaki przemian różnych związków aromatycznych w fermentacji metanowej pokazano na rys. 6 (16).



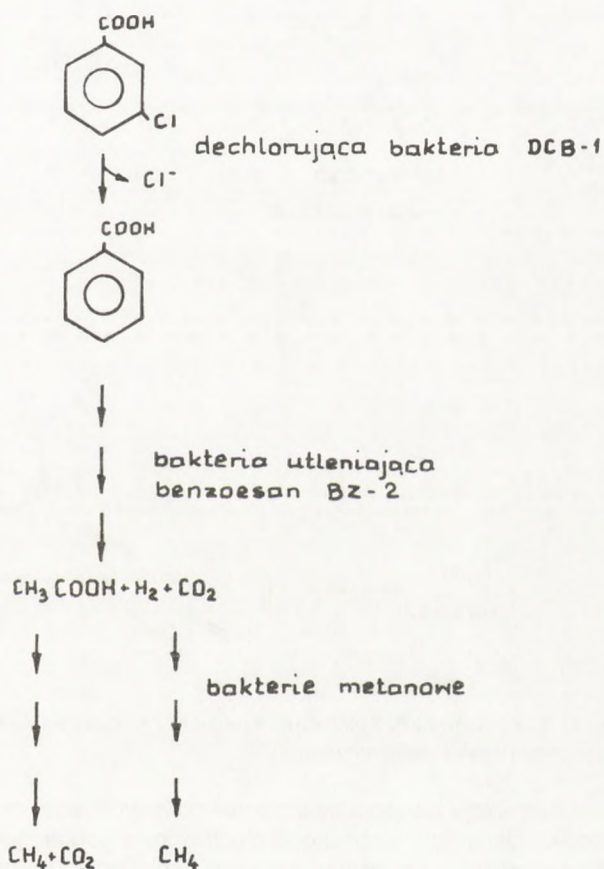
Rys. 6. Prawdopodobne szlaki metaboliczne degradacji benzoesu i fenolu przez adaptowane populacje mieszane, pochodzące z osadów po fermentacji metanowej (16).

4. Degradacja chlorowcowanych fenoli

Biodegradacja chlorowcowanych związków aromatycznych polega na możliwości przetworzenia szkieletu węglowego w metabolity pośrednie z równoczesnym przetworzeniem chlorowca organicznego w mineralny. Zasadniczym momentem w szlaku metabolicznym takiego związku jest usunięcie podstawnika chlorowcowego. U różnych mikroorganizmów to usuwanie chlorowca może przebiegać odmiennie. Może następować we wczesnym stadium biodegradacji jako eliminacja redukcyjna, hydrolityczna czy oksygenolityczna. Inną alternatywą jest najpierw rozzerwanie pierścienia aromatycznego, a dopiero potem odszczepienie chlorowcowego podstawnika (8).

Dechlorynację we wczesnym stadium, polegającą na zastąpieniu w pierścieniu aromatycznym chlorowca przez wodór, wykazano jedynie w warunkach beztlenowych. Shelton i Tiedie (24) izolowali bakterie DCB-1, która w pierścień aromatyczny kwasu 3-chlorobenzoowego w miejsce chloru wprowadzała wodór (rys. 7). Taką redukcyjną dechlorynację wykazano również dla niektórych chlorofenoli i trójchlorobenzenu (8,25). Również biodegradacja w warunkach beztlenowych pentachlorofenolu polegała na stopniowej dechlorynacji redukcyjnej. Stosunkowo szybko usuwane były chlory w pozycji 2 i 6, a dopiero później redukowane były pozostałe chlory z pierścienia aromatycznego (8).

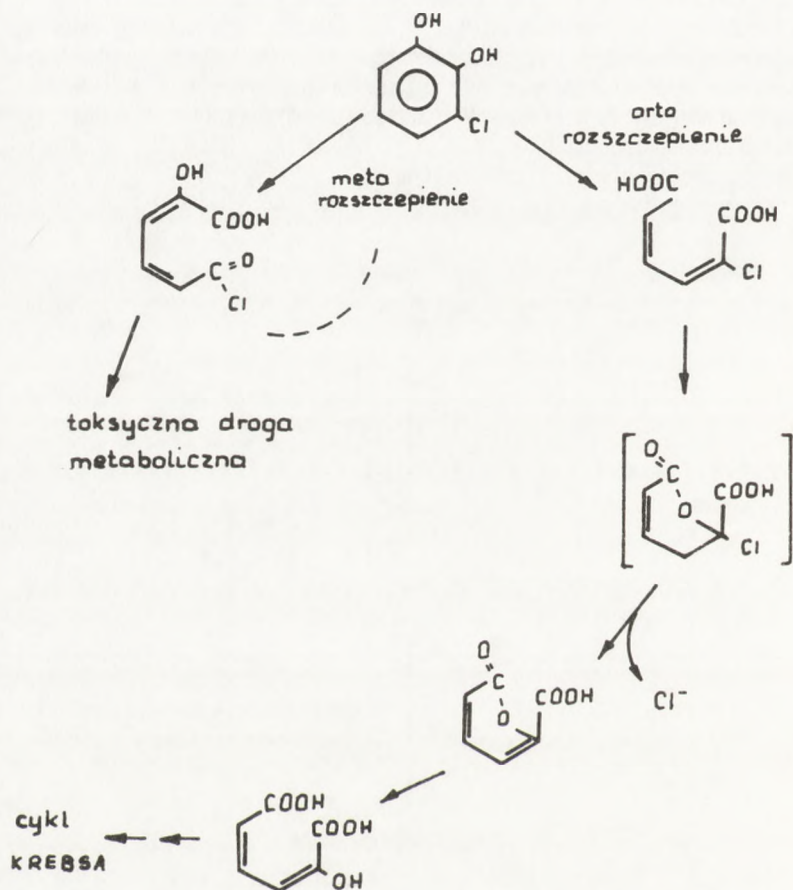
Inny sposób dechlorynacji polega na zastąpieniu chlorowca przez grupę hydroksylową. Badania ze znakowanym tlenem $^{18}\text{O}_2$ i wodą H_2^{18}O wykazały, że w reakcji tej woda jest donorem



Rys. 7. Szlak degradacji chlorobenzoianu w warunkach beztlenowych przez mieszaną populację drobnoustrojów.

grupy hydroksylowej, a nie tlen molekularny (8). Enzymatyczna konwersja 4-chlorobenzoesanu do 4-hydroksybenzoesanu polega na hydrolytycznym rozszczepieniu wiązania C-Cl. Tą drogą może również być degradowany pentachlorofenol (26-29).

Dechlorynacja – przy udziale dioksygenaz – jest innym możliwym przekształceniem chlorowcowanych fenoli. W tej reakcji najpierw zostaje rozerwany pierścień aromatyczny, a dopiero później następuje spontaniczne usunięcie chloru. Jeżeli w pierścień aromatyczny wbudowany jest chlorowec, biodegradacja może nastąpić jedynie szlakiem orto. Rozszczepienie meta daje bowiem produkt, który jest inhibitorem tego szlaku metabolicznego (rys. 8). Szlak meta może być użyty jedynie wówczas, gdy najpierw nastąpi usunięcie chlorowca z pierścienia. Taką możliwość biodegradacji wykazano u *S. cepacia* degradującego 4-fenylooctan (25).



Rys.8. Szlaki degradacji 3-chloropirokatechiny. Rozszczepienie meta prowadzi do intermediatu, który jest inhibitorem szlaku metabolicznego (25).

Obserwacje biodegradacji chlorowcowanych fenoli prowadzono z użyciem wzbogaconych hodowli rosnących w obecności chlorowcowanych związków aromatycznych. Takie kultury hodowano często przez szereg miesięcy, zanim udało się uzyskać szczepy zdolne do degradacji

tych związków (28,29). Takie długotrwałe hodowle nie wykluczają naturalnej wymiany genów między szczepami. Ostatnio próbuje się konstruować szczepy bakteryjne, zdolne do degradacji ksenobiotycznych związków aromatycznych. Aby to było możliwe konieczne jest rozpoznanie i lokalizacja genów kodujących sekwencje enzymów przetwarzających chlorowcowane związki aromatyczne w odpowiednie chlorokatechole. Eksperymenty z przekazywaniem genów w warunkach *in vivo* prowadziły do otrzymywania szczepów, które nabywały zdolności degradacyjnych nie wykazywanych przez szczepy rodzicielskie (8,29,30). Kombinację genów poszczególnych dróg metabolicznych dla uzyskania hybrydowych dróg metabolicznych można by również osiągnąć przez użycie klonowanych katabolicznych genów. Podjęto dopiero pierwsze próby konstrukcji szczepów techniką klonowanych genów. Uzyskano w ten sposób szczepy degradowe chlorosalicylany i chlorowane benzoesyany (31,32).

5. Biotechnologiczne metody degradacji fenoli

Odpadowe wody fenolowe powstają w procesach termicznej przeróbki węgla: koksowania, wylewania i upłynniania węgla. Tworzą się również w trakcie przerobu i oczyszczania półproduktów tych procesów. Innym źródłem fenoli jest przemysł: petrochemiczny, farmaceutyczny, nawozów i barwników.

Związkom fenolowym w wodach odpadowych towarzyszą inne zanieczyszczenia, takie jak: cyjanki, rodanki, policykliczne węglowodory, tiofenole, związki organiczne i nieorganiczne azotu i wiele innych, określone sumarycznie jako chemiczne zapotrzebowanie tlenu (CZT) (5,33,34,35). Fenolowe wody odpadowe są szczególnie uciążliwe i trudne do oczyszczenia. Wymagają traktowania wieloetapowego. Zwykle poddaje się je wstępnemu fizyko-chemicznemu usunięciu fenoli lotnych, amoniaku, siarczków, olejów i smół (13,36,37,38). W następnym etapie oczyszczania stosuje się metody biologiczne. Dla biodegradacji wód fenolowych w pełnej skali technicznej stosuje się tlenowe metody oczyszczania, w tym złoża biologiczne różnego typu (5,39), natleniane stawy (40), a najczęściej intensywne metody osadu czynnego (41–47). Procesy tlenowego oczyszczania są energochłonne, a ze względu na dużą zmienność składu wód, nie zawsze dają zadowalający stopień oczyszczenia. Tak np. Sach i Bokey (40) zaobserwowali, że niektóre składniki wód z gazyfikacji węgla, nawet po 6 dobach aeracji, nie ulegały degradacji. Na tlenowy rozkład z użyciem osadu czynnego odporne są aromatyczne aminy, tiofenole, policykliczne węglowodory (46–48). W takich wypadkach wymagany jest trzeci stopień oczyszczenia, w którym stosować można węgiel aktywny jako adsorbent zanieczyszczeń (44) lub chemiczne utleniacze (49–52).

Inną alternatywą degradacji „fenolowych” wód odpadowych mogą być metody beztlenowe.

Tarvan i Buswell już w 1934 r. wykazali możliwość beztlenowego rozkładu fenolu, a do tej pory nie zastosowano metod beztlenowych do degradacji wód fenolowych w pełnej skali technicznej. Jednak w ciągu ostatnich lat nasiliły się badania w skali laboratoryjnej i ułamkowo-technicznej nad możliwością wykorzystania beztlenowych metod, w tym głównie fermentacji metanowej, do oczyszczania wód zawierających związki fenolowe i substancje towarzyszące.

Możliwość użycia metod beztlenowych do degradacji fenoli wykazali Chmielowski i wsp. (53,54), Hobson i wsp. (55) oraz Nuefeld (55). Chmielowski i wsp. (53) adaptowali populacje mieszane osadu przefermentowanego do degradacji różnych pojedynczych fenoli i wykazali rozkład niektórych z nich. Biodegradację fenolu i pirokatechiny w warunkach beztlenowych stwierdzili Healy i Young (56), Khan i wsp. (52). Koboyashi i wsp. (21) badali degradację fenolu i benzoesanu metodą fermentacji metanowej. Wykazali stechiometryczne przetwarzanie 1000 mg/l fenolu i 3000 mg/l benzoesanu w metan i dwutlenek węgla.

Podjęto również próby wykorzystania fermentacji metanowej do degradacji petrochemicznych wód odpadowych (57–59), wód po zgazowaniu węgla (60–62). Badania prowadzono w warunkach laboratoryjnych i ułamkowo-technicznych. Stosowano jedno-, dwu- lub trójstop-

niowe oczyszczanie z użyciem nie zidentyfikowanych drobnoustrojów osadu po fermentacji metanowej (60–63). W badaniach tych obserwowano redukcję wprowadzanych ładunków CZT, ogólnego węgla organicznego, fenoli oraz mierzono wytwarzany metan i dwutlenek węgla. W warunkach laboratoryjnych osiągnięto 55% redukcję CZT przy 10-godzinnym czasie retencji (64).

Niewiele natomiast wiadomo o mikrobiologicznych i biochemicznych podstawach tych procesów degradacyjnych. Brak informacji o możliwych dopuszczalnych stężeniach i szybkości rozkładu różnych związków fenolowych. W dużym stopniu nie znana jest również rola różnych grup bakterii w beztlenowej degradacji związków aromatycznych. Rezultaty badań nad degradacją fenolowych wód odpadowych z różnych źródeł, prowadzonych w skali ułamkowo-technicznej sugerują możliwość stosowania metod beztlenowych, w szczególności fermentacji metanowej, do biodegradacji fenolowych wód odpadowych. Dla właściwego sterowania procesami biodegradacyjnymi w pełnej skali technicznej muszą być poznane ich podstawy biochemiczne i mikrobiologiczne.

Literatura

1. Fewson C. A., (1988), *Tibtech.*, 6, 148–153.
2. Oldenhuis R., Kujik L., Lemmers A., Janssen D. B., Witholt B., (1989), *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 30, 211–217.
3. Cerniglia C. E., (1984), *Petroleum Microbiology Atlas RM* (ed), New York, 99–128.
4. Gibson D. T., Subramanian V., (1984), *Microbial degradation of organic compounds*, Gibson D. T. (Ed.), Dekker Inc., New York, 181–252.
5. Meinck F., Stoff H., Kohschutter H., (1975), *Ścieki przemysłowe*, Arkady, Warszawa.
6. Dagley S., (1971), *Adv. Microbiol. Physiol.*, 6, 1–46.
7. Dagley S., (1987), *Ann. Rev. Microbiol.*, 41, 1–23.
8. Reineke W., Knackmuss M. J., (1988), *Ann. Rev. Microbiol.*, 42, 289–317.
9. Hegeman G. D., (1966), *J. Bacteriol.*, 41, 1140–1148.
10. Hayaishi O., (1962), *Oxygenases*, New York, Academic Press.
11. Gibson D. T., (1971), *Rev. Microbiol.*, 1, 199–212.
12. Bekker G., (1978), *Pt. Proc. Techn.*, 33, 205–209.
13. Łabużek S., (1988), *Wyd. Uniwersytetu Śl.*, 1–85.
14. Paris D. F., Wolf N. L., Steen W. C., Baughman G. L., (1983), *Appl. Environ. Microbiol.*, 45, 1153–1155.
15. Evans W. C., (1977), *Nature*, 270, 17–22.
16. Evans W. C., Fuchs G., (1988), *Ann. Rev. Microbiol.*, 42, 289–317.
17. Kaiser J. P., Hanselmann K. W., (1982), *Arch. Microbiol.*, 133, 185–194.
18. Boyd S. A., Shelton D. R., Berry D., Tiedje J. M., (1983), *Appl. Environ. Microbiol.*, 46, 50–54.
19. Sleat R., Robinson J. P., (1984), *J. Appl. Bacteriol.*, 57, 381–394.
20. Young W. Y., (1984), *Sec. Ref.*, 20, 487–523.
21. Kobayashi T., Hashinaga T., Imikame E., Suzuki T., (1989), *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 21, 55–65.
22. Balba M. T., Evans W. C., (1977), *Bioch. Soc. Transac.*, 7, 403–405.
23. Balba M. T., Evans W. C., (1980), *Bioch. Soc. Transac.*, 8, 624–627.
24. Shelton D. R., Tiedje J. M., (1985), *Appl. Environ. Microbiol.*, 8, 840–848.
25. Steier J. G., Crawford R. L., (1985), *Trends in Biotechnol.*, 12, 300–305.
26. Clark R. R., (1979), *Appl. Environ. Microbiol.*, 37, 680–685.
27. Neilson A. H., Lindgren C., Hyanning P. A., Remberger M., (1988), *Appl. Environ. Microbiol.*, 54, 524–530.
28. Foght J. M., Westlake D. W. S., (1988), *Can. J. Microbiol.*, 34, 1135–1141.
29. Crawford R. L., Mohn W. W., (1985), *Enzyme Microb. Technol.*, 7, 617–620.
30. Steier J. G., Crawford R. L., (1985), *Trends of Biotechnol.*, 12, 300–305.
31. Heigler B. E., Nishino S. F., Spain J. C., (1988), *Appl. Environ. Microbiol.*, 54, 294–301.
32. Boyd S. A., Shelton D. R., (1984), *Appl. Environ. Microbiol.*, 47, 272–277.
33. Tabak H. H., Quave S. A., Mashi C. J., Barth E. F., (1981), *J. Water Poll. Contr. Fed.*, 53, 1503–1517.

34. Proskurianov V. A., Szmidt L. J., (1977), Oczyszczanie Socznych wod v chemiczeskoj promyszlennosti, Chimija, Leningrad.
35. Łabużek S., Chmielowski J., Danch A., (1980), Koks, Smoła, Gaz, 25, 13–17.
36. Saskina L. V., (1976), Koks i Chimija, 6, 58–66.
37. Firma O, (1977), Cir. d'Inform. Techn., 7–8, 1621–1640.
38. Osantowski R., Hendriks R. W., (1982), Proc. 36th Ind. Waste Conf., Purdue Univ., Ann. Arbor. Sci. Pub., Ann. Arbo MI, 168–178.
39. Petrycka H., (1980), Zeszyty Nauk. Pol. Śl. Inż. Sanit., 23, 1–92.
40. Sack W. A., Boky W. R., (1978), 33th Ann. Purdue Ind. Waste Conf., Purdue Univ., Lafayette, Indiana.
41. Eisenacher K., Nueman U., (1983), VDI-Berichte, 470, 23–30.
42. Medwth B. W., Lefelhocz J. F., (1982), Proc. 36th Ind. Waste Conf., Purdue Univ., Ann. Arbor. Sci. Pub., Ann. Arbor. MI, 68.
43. Chmielowski J., Małecki B., Olczak C., Żak M., (1970), Koks, Smoła, Gaz, 15, 115–122.
44. Luthy R. G., (1981), J. Water Poll. Control Fed., 53, 325–339.
45. Juntgen H., Klein J., (1976), Energy Sources, 2, 311–330.
46. Linag-Shih Fan., Fujie K., Long T. R., Tang W. T., (1987), Biotechnol. Bioengin., 30, 498–504.
47. Erhardt H. M., Rehm H. J., (1985), Appl. Microbiol. Biotechnol., 21, 32–36.
48. Keating E. J., (1978), Proc. 33rd Ind. Waste Conf., Purdue Univ., Ann. Arbor. Sci. Pub., Ann. Arbor., MI, 72.
49. Eisenhauer H. G., (1968), J. Water Poll. Control Fed., 40, 1887–1892.
50. Gould J. P., Weber W. J. Jr., (1976), J. Water Poll. Control Fed., 48, 47–52.
51. Healy J. B. Jr., Young L. Y., (1978), Appl. Environ. Microbiol., 35, 216–218.
52. Khan K. A., Suidan M. T., Cross W. H., (1981), J. Water Poll. Control Fed., 53, 1519–1532.
53. Chmielowski J., Grossman A., Węgrzynowska I., (1964), Zesz. Nauk. Pol. Śl. Inż. Sanit., 6, 31–57.
54. Chmielowski J., Grossman A., Łabużek S., (1965), Zesz. Nauk. Pol. Śl. Inż. Sanit., 9, 95–122.
55. Rozich A. F., Colvin R. J., (1986), Biotechn. Bioengin., 28, 965–972.
56. Healy J. B., Young L. Y., (1979), Appl. Environ. Microbiol., 38, 84–89.
57. Young L. Y., Rivera M. D., (1985), Water Res., 10, 1325–1332.
58. Chov W. L., Siddigi R. H., McKeon K., Speece R. R., (1978), Drexel Univ. Final. Raport NSF (61) 43864.
59. Vogel P., Winter J., (1988), 5th Int. Symp. on Anaerobic Dig., Bologna, Italy, 689–693.
60. Cross W. H., Chian E. S. K., Pohland F. G., Harper S., Kharkar S., Cheng S. S., Lu F., (1988), Water Res., 18, 359–363.
61. Chian E. S. K., DeWalle F. B., (1977), Water Res., 6, 295–304.
62. Horowitz A., Shelton D. R., Cornell C. P., Tiedje J. M., (1982), Develop. Ind. Microbiol., 23, 435–444.
63. Morsen A., Rehn H. J., (1987), Appl. Microbiol. Biotechnol., 26, 282–288.
64. Muller R., Lingens F., (1988), GWF Wasser-Abwasser, 129, 55–60.

Biodegradation of phenolic aromatic structures by microorganisms

Summary

1. Mechanisms of biodegradation of aromatic structure in aerobic conditions.
2. Anaerobic mechanisms of biodegradation of aromatic structure.
3. Degradation of chlorinated phenols.
4. Biotechnological methods of degradation of phenols from industrial waste waters.

Adres dla korespondencji:

Sylwia Łabużek, Katedra Biochemii, Uniwersytet Śląski, ul. Jagiellońska 28,
40-032 Katowice.