

Fenol Ve Fenol Türevi Bileşiklerin Biyolojik Parçalanabilirliği

¹Ece Ümmü DEVECİ

¹Niğde Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü

Özet

Kâğıt, deri, maden işleme, ilaç ve plastik işleme endüstrisinden kaynaklı endüstriyel atıksular rekalsitran kirletici madde açısından zengin atıksulardır. Bu atıksular fenol ve fenol türevi kirletici maddeleri yüksek konsantrasyonlarda içerir. Fenol ve fenol türevi bileşikler; sucul yaşam, bitki ve mikroorganizmalar için biyolojik taşınımında inhibitör olarak görev yaparlar. Ayrıca bu tip bileşiklerin akut toksisitesi de olduğundan ölümcül etkileri de bulunmaktadır. Toplum sağlığı açısından ve çevrenin korunması için bu bileşiklerin etkili bir şekilde giderimi çok önemlidir. Fenolik bileşikler arasında fenol ve klorofenoller çevresel kirleticiler arasında en önemli kirleticiler olup yeraltı sularını tehdit etmektedir. Balıklar için toksisite seviyesi 5-25 mg/l arasında olup endüstriyel atıksulardan yaklaşık 3000-4000 mg/l aralığında fenolik bileşikler içeren atıksular alıcı ortamlara deşarj edilmektedir. Bu durum sucul ortamı tehdit etmektedir. Tipik zeytin yağı üretimi sırasında çıkan zeytin karasuyunun fenolik içeriği 10 000 mg/L'nin üzerindedir.

Fenol ve fenol türevi bileşiklerin gideriminde fiziko-kimyasal yöntemlerin yanı sıra kimyasal ve biyolojik yöntemler de kullanılmaktadır. Fenol bileşiklerinin biyolojik giderimi maliyet ve oluşan ürünlerin zararsızlığı dolayısıyla daha tercih edilen yöntemler arasındadır. Biyolojik arıtmada, klasik aktif çamur mikroorganizmalarından fenol ve fenol türevi bileşiklerine aklime olmuş mikroorganizmaların kullanılması yaygınlaşmıştır. Bunun yanı sıra membran ve tutuklanmış mikroorganizmaların kullanıldığı reaktörler de etkili bir şekilde kullanılmaktadır. Bu sistemlerle atıksudan %99 oranında fenolik bileşik giderimi gözlenmektedir.

Bu çalışmada fenol ve fenol türevi bileşiklerin gideriminde kullanılan biyolojik sistemler ve giderim mekanizmaları ile giderim verimlilikleri araştırılmıştır ve Niğde Üniversitesi Bilimsel Araştırma projeleri tarafından desteklenmektedir. Proje kapsamında aklime edilmiş aktif çamur ile kurulan biyoreaktörde %99 fenol ve fenol türevi bileşiklerin giderimini gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Fenol ve Klorofenol, Membran, Tutuklama, Aklimasyon, Aktif Çamur

Abstract

Paper, leather, mining, medicine, and plastic industry waste waters have a reach content of recalcitrant pollutant. Those waste waters are also including phenol and derivatives in high concentrations. Phenol and derivatives are act as an inhibitor for aquatic life, plants and microorganisms during biological transportation. In addition these types of components have a vital effect due to acute toxicity. Not only for society but also for protection of environment this type of components should be treated effectively. Phenol and chlorophenols are the most important pollutants among the phenolic compound. The toxicity value for fishes is between 5-25 mg/l and the industrial discharge without treatment is changes between 3000-4000 mg/l. The phenolic concentration is among the 10 000 mg/l during typical olive oil production.

Along the physico-chemical methods chemical and biological methods are also used. Mostly biological methods are chosen due to low cost and harmlessness of new products which are occurred during degradation period. Using acclimated microorganism from the classical activated sludge system for phenol

and derivatives are becoming widespread. The reactors which immobilized microorganisms are used also getting widespread. Phenolic compound removal efficiency observed 99% with using these systems.

In this experiment for treating phenolic and derivatives, biological systems, removal mechanisms and efficiency for treating phenol and derivatives are investigated. This study is supported by Scientific Research Program of Nigde University. Removal efficiency observed as 99% at the biological reactor which acclimated microorganisms are used.

Keywords: Phenol, chlorophenol, membrane, immobilisation, acclimation, active sludge

GİRİŞ

Fenol, endüstriyel atıksuların içerisinde bulunan en yaygın kirleticidir. Bu kirletici daha çok klorofenol, benzen, toluen, etilbenzen ve ksilen gibi aromatik hidrokarbonlar petrokimyasal ürünlerde, çoğunlukla benzin ve endüstriyel çözücülerin bünyesinde bulunmaktadır [1]. Ayrıca petrol rafinerileri gelen atık sularının yanı sıra, patlayıcı üretiminde, reçine ve kok üretiminde çıkış suyunda, kömür işleme tesislerinde, pestisit üretimi ve tekstil fabrikalarının çıkış sularında yoğun bir şekilde bulunmaktadır. Fenol, demir çelik fabrikalarına benzer endüstriler, ilaç endüstrisi, odun işleme kimyasalları ve kağıt endüstrisi atıksularının genelinde bulunan bir kimyasaldır [2,3]

Fenol ve klorofenoller, özellikle endüstriyel atıkların arıtılmadan deşarj edilmesinden dolayı çevrede serbest olarak yer almaktadır. Suda çözünebilen fenol, endüstriyel tesislerin atıksularının deşarjı sonucunda genellikle akarsu, nehir ve gölleri kirletir. Araştırmalarda 1 g fenol'un insanlarda öldürücü bir etkiye sahip olduğu, yüksek fenolik maddeler içeren suların tüketilmesinin kansere yol açabileceği belirtilmiştir. Bu gibi olumsuz etkileri nedeniyle Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından fenol derişimi içme sularında 1 mg/L olarak sınırlandırılmıştır [4].

5-500 mg/L aralığı içinde fenol içeren atık suların biyolojik proseslerde arıtılması uygun olarak kabul edilir. Bu tip kirleticilerin olduğu atıksuların arıtımında saf kültürlerin kullanılması toksik ara ürün oluşmasına neden olabilir. Ancak karışık kültür kullanıldığında bu sorunun önüne geçilebilmektedir. Karışık kültürün kullanılması aynı zamanda metabolik özellik olarak geniş bir spektruma sahiptir. Karışık kültürlerin kullanıldığı ortamlarda fenol ve türevi bileşikler karbon ve enerji kaynağı olarak kullanılmaktadır.

Fenolik maddeler içeren atıksuların arıtılmasında fiziksel, kimyasal ve biyolojik metotlar kullanılmaktadır. Fiziksel ve kimyasal arıtımda genellikle, adsorpsiyon ve membran prosesler, biyolojik arıtımda ise mikroorganizmalar tercih edilmektedir. Biyolojik arıtma proseslerinde kullanılan mikroorganizmalar, çeşitli aromatik bileşikleri karbon ve enerji kaynağı olarak kullanarak bir dizi katabolik reaksiyonlar sonucunda parçalayabilmektedir [1].

FENOL VE TÜREVİ BİLEŞİKLERİN GİDERİMİNDE KULLANILAN YÖNTEMLER

Fenol ve türevi bileşiklerin atıksudan gideriminde kullanılan yöntemler; fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemlerdir. Halkaya bağlı grupların sayısı, pozisyonu, türü, grupların boyutu ve karmaşıklığı, bileşenlerin sayısı bunların uzaklaştırılmasını etkileyen faktörler arasındadır [3]. Fenolik bileşiklerin gideriminde kullanılan fiziksel ve kimyasal yöntemler; koagülasyon-flokülasyon, adsorpsiyon, iyon değişimi ve membran prosesleri içerir [5]. En yaygın fenol gideriminde kullanılan arıtım metodu, aktif karbonda adsorpsiyon veya iyon değişim reçineleri uygulamalarıdır [6]. Biyolojik arıtımda ise, halkasal yapıyı parçalamaya yetenekli karışık bakteri kültürü (aktif çamur gibi) veya fungus türleri kullanılmaktadır [7].

FENOLİK BİLEŞİKLERİN GİDERİMİNDE KULLANILAN BİYOLOJİK YÖNTEMLER

Fenollü ortama maruz kalan mikroorganizmalar öncelikle kendini bu ortama adapte etmeye çalışırlar [8,9]. Fenol, bakteriler tarafından aerobik şartlar altında karbondioksit'e, aneorobik şartlar altında ise karbondioksit ve metana dönüşür [10,11,12,13]. Benzoat, katekol, cis-cis mukonat, β - ketoadipat, suksinat ve asetat fenolün biyolojik parçalanmasında ara ürünlerdir [11,14]. Aromatik halkaların oksijen kullanılarak açılması orto veya meta oksidasyonu ile gerçekleşir. Her iki parçalanma mekanizması arasında önemli farklılıklar vardır. Bir bakteri türünde her iki mekanizmada görülebilir. Kararlı yapıda olan fenol, oksijen ilavesiyle katekol denilen kararsız bir yapıya dönüştürülür[15].

Herhangi bir endüstriyel bileşik doğada da bulunuyorsa ve enzimlerin bir kısıtlanmaya maruz kalmaması koşuluyla mikroorganizmalar tarafından parçalanabilir. Doğal bir ürün substitüsyon ile modifiye edilirse enzimlerin substratlarındaki yapısal değişikliğe tolere edebilmeleri koşuluyla bu ürünün biyolojik olarak parçalanması halen mümkündür. Klorlu aromatik bileşiklerin parçalanmasında saf kültür veya birden fazla mikroorganizma içeren karışık kültür kullanılabilir. *Arthrobacter*[16], *Pseudomonas*[17], *Alcaligenes*[18], *Flavobacter*[19], *Phanerochaete* [20] gibi mikroorganizmaların bu bileşikleri parçaladığı bildirilmiştir. Bir bileşiğin hangi kimyasal yolla parçalanacağı çevreye ve mikroorganizma potansiyeline bağlıdır. Klorlu aromatik bileşiklerin aerobik olarak parçalanması halkanın hidrosilasyonu ve deoksijenasyonu ile kateşollerin oluşması ile başlar daha sonra aromatik halka kırılır ve oluşan ara ürünlerden klor uzaklaşır. En son basamakta ise oluşan son ürünler minerilize edilerek parçalanma reaksiyonu tamamlanmış olur.

Fenol ve türevi bileşiklerin parçalanmasında spesifik enzimlerin kullanımının mikroorganizma kullanımına göre bazı avantajları vardır. Lethal düzeyde olabilecek fenol konsantrasyonlarında enzimler rahatlıkla kullanılabilir. Klorlu fenollerini daha az toksik metabolitlere parçalayan enzimlerin kullanımı bu bileşiklerin kontrolünde etkili bir yöntem olabilir. Hammel ve Tardone[21] küf kökeli peroksidaz enzimi ile 2,4-dikloro-, 2,4,5-trikloro-, 2,4,6-trikloro- ve pentaklorofenol gibi poliklorlu fenollerin oksidatif 4-deklorinasyonunu araştırmışlardır. Bu enzimin bahsedilen klorlu fenollerin 4-

deklorinasyonunu katalizleyip p-benzokinon oluşturduğu bulunmuştur. Substitiye fenollerin transformasyonunda *Rhizoctonia particola*'dan elden edilen lakkaz enzimi serbest ve immobilize halde kullanılmıştır. Fenollü bileşikler olarak klorofenol, metilfenol ve metoksifenol kullanılmıştır. Serbest enzim denemelerinde uzaklaştırılan substrat miktarının substitiye gruba ve pozisyonuna bağlı olduğu bulunmuştur. Metoksifenollerin hemen hemen % 100'ünün oksitlendiği; % 10 veya daha az klorofenolün transforme olduğu; immobilize lakkazın 2,6-dimetoksi fenol ve sirinjik asidi tamamen transforme ettiği; m-kresol ve 2,4-diklorofenol kullanıldığında lakkaz aktivitesinde belirgin bir düşme olduğu bu araştırmacıların gözlemleri arasındadır.

Ray-Arcand ve Archibald [23]'ün gerçekleştirdiği bir çalışmada *Trametes versicolor*'dan elde edilen lakkaz enziminin değişik klorlu fenollerden klor uzaklaştırdığı saptanmıştır. *Trametes versicolor*'dan elde edilen lakkaz enzimini kullanmanın *Phanerochaete chrysosporium*'dan elde edilen peroksidaz enzimine göre daha avantajlı olduğu bildirilmiştir.

FENOL GİDERİM ÇALIŞMALARI

Fenol ve türevi bileşiklerin gideriminde kullanılan bakteri ve fungus türleri kullanılmaktadır. Kullanılan bu türler fenol ve türevi bileşikleri parçalayabilecek enzim sistemlerine sahiplerdir. Özellikle beyaz çürükçül fungusların odun çürütme özelliğinden gidilerek tespit edilen enzim sistemlerinin halkasal yapıları verimli bir şekilde parçaladığı yapılan çalışmalarla belirlenmiştir.

Vu ve Yu [23] tarafından yapılan çalışmada sulu çözeltilerde fenol ve türevi kirleticilerin gideriminde beyaz çürükçül fungus olan *Phanerochaete chrysosporium* kullanılmıştır. Çalışmada fungus; Ca-alginate, Ca-alginate-polyvinyl alcohol (PVA) ve pektin gibi matrikslere tutuklanmıştır. Çalışma sonucunda tutuklanmış mikroorganizmaların serbest mikroorganizmalara göre giderim veriminin daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

Garcia ve ark. [24] tarafından yapılan çalışmada *Phanerochaete chrysosporium*, *Aspergillus niger*, *Aspergillus terreus* ve *Geotrichum candidum* fungal türler fenolik bileşiklerin parçalamasında performansları karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre en yüksek giderim verimi ve enzim aktivitesinin *Phanerochaete chrysosporium*'da olduğu belirlenmiştir. bu durum beyaz çürükçül fungusların fenol türevi bileşikleri gidermekte oldukça yetenekli olduğunun göstergesidir.

Fenol ve türevi bileşiklerin parçalamasında yetenekli diğer bir mikroorganizma türü de bakterilerdir. Organik kirleticileri parçalama yeteneği yüksek olan bakterilerden fenol türevini verimli bir şekilde kullanan ve aktif çamur sistemlerinin mikrobiyal kültüründe yaygın olarak bulunan *pseudomonas* türü bakterilerdir. *Pseudomonas* türü bakteriler klorofenol, resorcinol ve buna benzer bileşikleri parçalamada oldukça etkili mikroorganizmadır. Bu nedenle bu tür kirleticileri içeren atıksuların arıtımında *pseudomans* türünün yaygın olması beklenmektedir.

Lob and Tar [25] tarafından yapılan çalışmada *Pseudomonas putida* ATCC 49451 kültürünü kullanarak fenolün biyolojik olarak parçalanmasını yapmışlardır. Karbon kaynağı olarak 1000 mg/L fenol'ün bulunduğu ortamda gerçekleştirilen deneyler sonucunda ölçülebilir boyutta fenol parçalanması ve mikroorganizma gelişimi gözlenmemiştir. Bu noktadan sonra yüksek derişimdeki fenol'ün farklı karbon kaynakları ilavesiyle parçalanabilme özelliklerini araştırmak için ortama farklı derişimlerde glikoz ve maya kültürü ilave edilmiştir. Öncelikle 750 mg/L fenol içeren reaktörlere 0,2 g/L 'den 4 g/L'ye kadar artan derişimlerde maya kültürü ilave edilmiştir. Reaktörlere 2 g/L'den daha az derişimlerde maya kültürü eklendiğinde mikroorganizma gelişimine ve fenol'ün parçalanmasına yardımcı olduğu, yüksek derişimlerde ilave edilen maya kültürünün ise fenol'ün parçalanması için gerekli olan enzimlerin aktivitesini engellediği tespit edilmiştir. Reaktörlere, fenol'ün yanı sıra 1 g/L'den daha az glikoz ilave edildiğinde ise fenol'ün parçalanmasına yardımcı olduğu, bu derişimi aştığında mikroorganizma miktarındaki artışa rağmen fenol parçalanımının azaldığı belirlenmiştir. Yapılan benzer çalışmalarda da, ortamda glikoz varlığının parçalanması hedeflenen karbon kaynağının kullanımını engellediği belirlenmiştir. Parçalama süresinin 6 saate düştüğü gözlenmiştir. Fenol (50 mg/L) kullanan mikroorganizmalar için başlangıçta 90 saat olan adaptasyon süresi, kültürün ortama alışmasıyla beraber 18 saate düşmüştür. Deneyler sonucunda, mikroorganizmaların benzen ve toluene adaptasyonlarının daha kolay olduğu, bu aromatik bileşikler fenole göre daha kısa bir sürede parçalayabildikleri bildirilmiştir.

Monteiro ve ark. [26] hazırladıkları kesikli reaktörde *Pseudomonas putida* DSM 548 kültürünün fenol parçalaması çalışılmıştır. Yapılan çalışmada amaç kesikli kültürde büyüme hızı ölçümleri ve deneysel süreçte fenol derişimlerinin zamana bağlı değişimlerinin belirlenmesi ile biyolojik parçalanmanın kinetiği çıkarılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre çalışmanın Haldane eşitliğine uyduğu $\mu = \mu_m S / ((K_s + S) + S^2 / K_i)$, kinetik parametreler ise $\mu_m = 0,436 h^{-1}$, $K_s = 6,19 mg/L$, $K_i = 54,1 mg/L$ olarak belirlenmiştir.

Abuhamed ve ark. [27] aerobik reaktörler de benzen, toluen ve fenol'ün *Pseudomonas putida* F1 ATCC 700007 kültürü tarafından biyolojik parçalanması incelenmiştir. Kesikli reaktörlerde gerçekleştirilen deneylerde bu karbon kaynaklarına adapte olmuş kültürlerin adapte olmamış kültürlerle oranla daha kısa sürede karbon kaynaklarını parçaladıkları belirlenmiştir. Benzen ve toluen'i (90 mg/L) 24 saatte parçalayan kültürün bu ortamlara adapte olduktan sonra parçalama süresinin 6 saate düştüğü gözlenmiştir. Fenol (50 mg/L) kullanan mikroorganizmalar için başlangıçta 90 saat olan adaptasyon süresi, kültürün ortama alışmasıyla beraber 18 saate düşmüştür. Deneyler sonucunda, mikroorganizmaların benzen ve toluen'e adaptasyonlarının daha kolay olduğu, bu aromatik bileşikler fenol'e göre daha kısa bir sürede parçalayabildikleri bildirilmiştir.

Kumar ve ark. [28] hazırladıkları kesikli reaktörlere *P.Putida* (MTCC 1194) kültürü enjekte etmişlerdir. Karbon kaynağı olarak, fenol kullanılan bu çalışmada; 10 mg/L'den başlayarak, artan konsantrasyonlarda 1000 mg/L fenol'ü biyolojik olarak parçalayabilecek kültüre ulaşabilmeleri, üç

aylık bir periyot süresinde gerçekleştirmiştir. Mikroorganizmalar, fenol konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak uzun bir adaptasyon süresi göstermiştir. Yapılan ölçümler sonucunda; kültürün 162 saat sonunda fenolü tamamen parçaladığı tespit edilmiştir. Monod eşitliği yardımıyla, özgül üreme hızını $\mu = 0,037 \text{ h}^{-1}$ olarak hesaplamışlardır.

Jiang ve ark.[29] yaptıkları çalışmada *Alcaligenes faecalis* izole edilmiş, ve izole edilen kültürün tanımlaması yapılmıştır. Farklı ekim oranlarıyla fenolün parçalama potansiyeli belirlenmiştir. Biyolojik parçalamada maksimum fenol derişimi, eksponansiyel fazın en son evresinde 1600 mg/L ve tam parçalanma süresi 76 h olarak belirlenmiştir. Çalışmanın kinetiği incelendiğinde Haldane modeline uyduğu saptanmıştır.

Movahedian ve ark [30] hazırladıkları çalışmada petrokimya endüstrisinden kaynaklı fenolik bileşiklerin parçalanması çalışılmıştır. Çalışmada fenol parçalama yeteneğine sahip *Pseudomonas putida* aktif çamur sisteminden PCR metoduyla izole edilip tanımlandıktan sonra kullanılmıştır. Araştırmada 10 farklı fenol parçalayan bakteri türü kullanılmış ve bu bakterilerin hepsi evsel atıksu arıtım sistemlerindeki çamurdan izole edilmiştir. Elde edilen bakterilerle farklı derişimlerde (200 – 900 mg/L) fenol derişimlerinin arıtımı ve bakterilerin büyüme hızı ve kinetiğinin çıkarılması çalışılmıştır.

Şentürk and Büyükgüngör [31] *Aspergillus niger* ile sucul ortamdan fenol bileşiklerinin biyosorpsiyonu çalışmışlardır. Çalışmada fenol ve kloro fenollerin, endüstriyel atıksulardan ileri bir arıtım yöntemi olan biyosorpsiyon yöntemiyle giderimi üzerine farklı parametrelerin etkileri incelenmiştir. 2- kloro fenol (2-KF) ve 4- kloro fenol (4-KF)'ün biyosorpsiyonu üzerine biyokütle konsantrasyonu, başlangıç pH'ı, başlangıç fenol ve kloro fenol konsantrasyonu ve temas süresi gibi deneysel parametrelerin etkileri araştırılmıştır. Arıtım sonucunda fenol ve 2-KF 48 saat içinde dengeye ulaşırken 4-KF 96 saatlik biyosorpsiyon işleminden sonra dengeye ulaşmıştır. Denge sonunda her üç bileşik için de düşük kirletici derişimin % 90'nın üzerinde giderim verimi elde edilmiştir. Ayrıca yapılan izoterm çalışmaları sonucunda fenol, 2-KF ve 4-KF biyosorpsiyon mekanizmasını en iyi tanımlayan modelin Langmuir izoterm modeli olduğu bulunmuştur.

Reardon et al. [32] tarafından aromatik hidrokarbonların mikroorganizmalar ile biyolojik parçalanma kinetikleri araştırılmıştır. Çalışmada, karbon kaynağı olarak benzen, toluen ve fenol kullanılmış, tek ve karışık derişimde hazırlanan kesikli, havalandırılmalı reaktörler içerisinde *P. putida* F1 kültürü aşılansarak mikroorganizmaların gelişimleri izlenmiştir. Substratların katalizlenmesi benzer enzimatik yollarla gerçekleşmiştir. Tek karbon kaynağı içeren reaktörlerde, mikroorganizmaların ortama adaptasyon süreleri; toluen için 7 saat, benzen için 6,5 saat ve fenol için ise 18 saat olarak gözlenmiştir. Toluenin biyolojik parçalanmasının (13 saat), benzen (14 saat) ve fenole (85 saat) göre daha erken gerçekleştiği tespit edilmiştir. Toluen ve fenolün karışık karbon kaynağı olarak kullanıldığı reaktörlerde, öncelikle toluenin mikroorganizmalar tarafından kullanıldığı, ortamda

toluenin tüketilmesinden sonra fenolün parçalanmaya başladığı belirlenmiştir. Benzen fenol karışımında da benzer sonuçlara ulaşılmıştır. Toluen ve benzenin karbon kaynağı olarak kullanıldığı reaktörler de ise, iki aromatik bileşiğinde eş zamanlı olarak kullanıldığı belirlenmiştir. Bu veriler sonucunda aromatik hidrokarbonlardan fenolün

SONUÇLAR

Yüksek derişimlerde fenol ve türevi bileşikleri içeren atıksuların arıtılmadan deşarj edilmesi alıcı ortamdaki flora ve faunayı olumsuz etkilemektedir. Bu nedenle fenol içeriği 1000 mg/L'ye kadar olan atıksularda biyolojik sistemlerin 1000 mg/L'den yüksek fenol içeren atıksuların ileri oksidasyon ve biyolojik sitemlerin birlikte kullanıldığı hibrit sistemlerle arıtılması gerekmektedir. Ayrıca son yıllarda biyolojik membran teknolojisi de fenol giderimi için uygun teknolojilerdir. Enzim aktivitesi nedeniyle fenolik bileşikler kolaylıkla parçalama yeteneğine sahip beyaz çürükçül fungusların membran teknolojisiyle birleştiği fungal membran biyoreaktörlerde de yüksek derişimlerde fenol giderimi yapmak mümkündür. Son yıllarda bu konu ile ilgili araştırmalarda devam etmektedir.

REFERANSLAR

- [1]. Yılmaz G., "Zararlı atık ve endüstriyel atıksu arıtımında kullanılan bakteri popülasyonlarının yüzey özelliklerinin araştırılması", Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 2005
- [2]. Yener, J. and Aksu, Z., "Atıksulardaki fenol ve kloro fenollerin aktif karbon ve kurutulmuş aktif çamura adsorpsiyonu", Tr. J. of Engineering and Environmental Science, 23, 93-104., 1999
- [3]. Bülbül, G. and Aksu, Z., "Atıksulardaki fenol kirliliğinin serbest ve Ca-Aljinat'a tutuklanmış P. putida ile giderilmesinin kesikli karıştırmalı tepkime kabında karşılaştırmalı olarak incelenmesi", Turkish Journal of Engineering and Environmental Science, 21, 175-181,1997.
- [4]. Saha, N.C., Bhunia, F., Kaviraj, A., "Toxicity of phenol to fish and aquatic ecosystems" Bull. Environ. Contam. Toxicol., 63, 195-202, 1999.
- [5]. Sarkar, C.S., Niyoga, S., Basudam, J., "Separation of phenol-water mixture by membrane pervaporation using polyimide membranes", J. Appl Polym. Sci., 83, 882-829,2002
- [6]. Gupta, T., Pradhan, N.C.,Adhikari, B., "Separation of Phenol from Aqueous Solution by Pervaporation Using HTPB Based Polyurethaneurea Membrane", Journal of Membrane Science, 217, 43-53,2003
- [7]. Dluhy, M., Sefcik, J., Bales, V., " Degradation of aromatic compounds by Pseudomonas putida", Acta Biotechnol.,13(4), 333-340, 1993.
- [8]. Wiggins, B.A. and Alexander, M., "Role of chemical concentration and second carbon sources in acclimation of microbial communities for biodegradation", Appl. Environ. Microbiol., 54(11), 2803-2807, 1988.
- [9]. Tibbles, B.J. and Baecker, A.A.W., "Effects and fate of phenol in simulated landfill sites", Microb. Ecol., 17(2), 201-206, 1989
- [10]. Fedorak, P.M. and Hrudey, S.E., "Nutrient requirements for the methanogenic degradation of phenol and p-cresol in anaerobic draw and feed cultures", Water Res., 20(7), 929-934,1986
- [11]. Fedorak, P.M., Roberts, D.J., Hrudey, S.E., "The effects of cyanide on the methanogenic degradation of phenolic compounds", Water Res., 20(10), 1315-1320,1986

- [12]. Dobbins, D.C., Thornton-Manning, J.R., Jones, D.D., Federle, T.W., "Mineralization potential for phenol in subsurface soils", *J. Environ. Qual.*, 16(1), 54-58, 1987
- [13]. Aquino, M.D., Korol, S., Santini, P. Moretton, J., "Biodegradation of phenolic compounds: Improved degradation of phenol and benzoate by indigenous strains of *Acinobacter* and *Pseudomonas*", *Rev. Latinoam. Microbiol.*, 30(3), 283-288, 1988
- [14]. Knoll, G. and Winter, J., "Anaerobic degradation of phenol in sewage sludge: benzoate formation from phenol and carbon dioxide in the presence of hydrogen", *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 25(4), 384-391, 1987
- [15]. <http://www.wileyvch.de/books/biotech/pdf/v11b5aero.pdf>
- [16]. Karigar C1, Mahesh A, Nagenahalli M, Yun DJ, "Phenol degradation by immobilized cells of *Arthrobacter citreus*" *Biodegradation*. 17(1):47-55. 2006
- [17]. Reardon, K.F., Mosteller, D.C., Bull Rogers, J.D., "Biodegradation kinetics of benzene, toluene and phenol as single and mixed substrates for *Pseudomonas putida* F1", *Biotechnology and Bioengineering*, 69(4), 386- 400. 2000,
- [18]. Jiang Y., Wen J., Bai, J, Jia X., Hu Z., "Biodegradation of phenol at high initial concentration by *Alcaligenes faecalis*" *J.Hazard.Materials*, 147:1-2:672-676, 2007
- [19]. O'Reilly K.T., Crawford R.L., "Degradation of pentachlorophenol by polyurethane-immobilized *Flavobacterium* cells", *Appl Environ Microbiol*, 55(9): 2113–2118, 1989
- [20]. Alemzadeh', F. Vossoughi, M. Houshmandi, "Phenol biodegradation by rotating biological contactor", *Biochem. Eng. J.*, 11:1:19-23, 2002
- [21]. Hammel, K. E. and Tardone, P. J., "The oxidative 4-dechlorination of polychlorinated phenols is catalyzed by extracellular fungal lignin peroxidases", *Biochemistry*, 27, 6563-6568, 1988.
- [22]. Roy-Arcand, L. and Archibald, F. S., "Direct dechlorination of chlorophenolic compounds by laccases from *Trametes (Coriolus) versicolor*", *Enzyme Microb. Technol.*, 13, 194-202, 1991.
- [23]. Wu, J., Yu, H.-Q., "Biosorption of 2,4-dichlorophenol by immobilized white-rotfungus *Phanerochaete chrysosporium* from aqueous solutions". *Bioresource Technology* 98, 253–259. 2007.
- [24]. Garcí'a I. G., Jimé'nez Pen~a P.R., Venceslada J.L. B., A. M. Martí'n M.A.M. Santos, E. R. Go'mez, "Removal of phenol compounds from olive mill wastewater using *Phanerochaete chrysosporium*, *Aspergillus niger*, *Aspergillus terreus* and *Geotrichum candidum*", *Process Biochem.*35:751–758, 2000
- [25]. Lob, K.C. and Tar, P.P., Effect of additional carbon sources on biodegradation of phenol, *Bull. Environ. Contam.Toxicol.*, 64, 756-763, 2000
- [26]. Monteiro , A.A.M.G., Boaventura , R.A.R., Rodriguers , A.E., "Phenol biodegradation by *Pseudomonas putida* DSM 548 in a batch reactor" , *Biochemical Engineering Journal* 6 : 45–49, 2000
- [27]. Abuhamed, T., Bayraktar, E., Mehmetođlu, T. And Mehmetođlu, Ü., "Kinetics model for growth of *Pseudomonas putida* F1 during benzene, toluene and phenol biodegradation", *Process Biochemistry*, 39(8),983-988, 2004
- [28]. Kumar, A., Kumar, S., Kumar S., "Biodegradation kinetics of phenol and catechol using *Pseudomonas putida* MTCC 1194", *Biochemical Engineering Journal.*, 22, 151-159, 2005.
- [29]. Jiang, Y., Wen, J., Bai, J., Jia, X., Hu, Z., "Biodegradation of phenol at high initial concentration by *Alcaligenes faecalis*", *Journal of Hazardous Materials* 147 : 672–676, 2007
- [30]. Movahedian, H., Khorsandi, H., Salehi, R., Nikaeen, M., "Detection Of Phenol Degrading Bacteria And *Pseudomonas Putida* In Activated Sludge By Polymerase Chain Reaction" , *Iran. J. Environ. Health. Sci. Eng.*, Vol. 6, No. 2, pp. : 115-120, 2009
- [31]. Senturk İ.,Buyukgungor H. " Equilibrium and Kinetic Studies on the Biosorptionof 2-chlorophenol and 4-chlorophenol by Live *Aspergillus niger*" *Ekoloji* 22, 88, 1-12 2013.

- [32]. Reardon, K.F., Mosteller, D.C., Bull Rogers, J.D., "Biodegradation kinetics of benzene, toluene and phenol as single and mixed substrates for *Pseudomonas putida* F1", *Biotechnology and Bioengineering*, 69(4), 386- 400, 2000.