

Agnieszka Tabernacka

## Biologiczne oczyszczanie wód podziemnych z chlorowcopochodnych etenu

Trichloroeten (TCE) i tetrachloroeten (PCE) oraz ich metabolity należą do szkodliwych zanieczyszczeń wód gruntowych o charakterze antropogenicznym [1]. Wysoka toksyczność, a także bioakumulacja tych związków spowodowały wzrost zainteresowania metodami ich usuwania ze środowiska wodnego, w tym także metodami biologicznymi. TCE i PCE należą do grupy lotnych związków chloroorganicznych. Są one powszechnie stosowane w różnych gałęziach przemysłu jako środki czyszczące i chłodzące, zmiękczacze, rozpuszczalniki i odtłuszczacze w obróbce metali, produkcji papieru, drukarstwie, w przemyśle tekstylnym i elektronicznym. Wykorzystuje się je także jako półprodukty w produkcji farmaceutyków, insektycydów i klejów [2, 3]. Są niepalne i słabo rozpuszczalne w wodzie (rozpuszczalność TCE wynosi  $1280 \text{ g/m}^3$ , a PCE –  $150 \text{ g/m}^3$  w temp.  $25^\circ\text{C}$ ). W atmosferze związki te mogą ulegać przemianom fotochemicznym, w wyniku których powstają substancje o charakterze mutagennym i kancerogennym, takie jak fosgen, chlorek dichloroacetylu i chlorek formylu [4].

Trichloroeten i tetrachloroeten są łatwo wchłaniane przez płuca i układ pokarmowy, natomiast trichloroeten jest także absorbowany przez skórę. Oba związki kumulują się w tkance tłuszczowej i niekorzystnie oddziałują na układ nerwowy. Stwierdzono, że stężenie efektywne trichloroetenu w wodzie ( $\text{EC}_{50}/48\text{h}$ ) wynosiło dla dafni (*Daphnia magna*)  $18 \text{ g/m}^3$ , a stężenie hamujące ( $\text{IC}_{50}/96\text{h}$ ) dla *Selenastrum capricornutum* –  $175 \text{ g/m}^3$ . Obecność TCE w wodzie w ilości  $29 \text{ g/m}^3$  hamowała rozwój płatany szponiastej (*Xenopus laevis*). W odniesieniu do ryb wartości te były znacznie niższe – hamowanie wzrostu karasia złocistego (*Carassius auratus*) zaobserwowano już przy zawartości TCE w wodzie  $0,1 \text{ g/m}^3$ , a zmiany behawioralne u *Danio rerio* w ciągu 14 d ekspozycji stwierdzono już przy ilościach większych niż  $3,1 \text{ g/m}^3$ . W przypadku PCE wartość  $\text{EC}_{50}/48\text{h}$  wynosząca  $22 \text{ g/m}^3$  dla dafni jest zbliżona do TCE; podobnie zawartość PCE hamująca wzrost karasia złocistego wynosi  $0,1 \text{ g/m}^3$ . Stwierdzono jednak, że największa ilość PCE, przy której nie obserwuje się jeszcze niekorzystnych skutków (NOEC) w stosunku do *Danio rerio* wynosi zaledwie  $0,6 \text{ g/m}^3$ .

Trichloroeten i tetrachloroeten są substancjami kancerogennymi i mutagennymi [5, 6]. Zgodnie z klasyfikacją Międzynarodowej Agencji Badań nad Nowotworami (IARC), zostały one zaliczone do grupy 2A (prawdopodobnie

rakotwórcze). Związki te mogą być przyczyną nowotworów wątroby i nerek, natomiast ich opary powodują łzawienie oczu, kaszel, ból głowy, mdłości, a w większych ilościach także zaburzenia rytmu serca oraz zaburzenia i utratę świadomości. Ich spożycie powoduje nudności, wymioty, biegunkę i objawy ze strony układu nerwowego, jak przy zatruciu drogą inhalacyjną, a w przypadku zatrucia przewlekłego prowadzi do zmian w obwodowym układzie nerwowym i wątrobie. Dawka śmiertelna trichloroetenu wynosi  $7 \text{ g/kg}$  masy ciała, a stężenie toksyczne tetrachloroetenu w powietrzu (TCLo) wynosi  $660 \text{ mg/m}^3$  przy 7-godzinnej ekspozycji.

### Występowanie TCE i PCE w środowisku wodnym

Ze względu na dużą lotność oraz stosunkowo niewielką rozpuszczalność w wodzie, trichloroeten i tetrachloroeten stanowią przede wszystkim zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego, emitowane z różnych gałęzi przemysłu. Niewłaściwe metody przechowywania, użytkowania i unieszkodliwiania chlorowcopochodnych etenu spowodowały jednak, że związki te stanowią także zanieczyszczenie gleb, wód powierzchniowych i podziemnych oraz wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi w wielu regionach uprzemysłowionych na świecie [7, 8]. Badania przeprowadzone przez Agencję Ochrony Środowiska Stanów Zjednoczonych (U.S. EPA) wykazały, że TCE znajduje się w wodach gruntowych na terenach ponad 50% składowisk odpadów niebezpiecznych i w ponad 34% ujęć wody przeznaczonej do spożycia w Stanach Zjednoczonych. Zawartość TCE w wodach przeznaczonych do zaopatrzenia miast wynosi od poniżej  $5 \text{ mg/m}^3$  do  $267 \text{ mg/m}^3$  [5, 9].

Liczne ogniska zanieczyszczeń wód powierzchniowych i podziemnych trichloroetenem i tetrachloroetenem występują także w Polsce (Tarnów, Nowa Dęba, ok. Łodzi). Ich zawartość w wodach podziemnych waha się od  $<2 \text{ mg/m}^3$  do  $340 \text{ g/m}^3$  na terenach silnie zanieczyszczonych [8]. Obok tetrachloroetenu i trichloroetenu występują także najczęściej produkty ich chemicznego i biochemicznego rozkładu, takie jak cis- i trans-1,2-dichloroeten oraz chlorek winylu. Badania przeprowadzone w 2005 r. wykazały, że zawartość trichloroetenu w wodach podziemnych w rejonie Tarnowskich Gór wynosiła od  $3,2 \text{ mg/m}^3$  do  $730 \text{ mg/m}^3$ , a tetrachloroetenu od  $<0,010 \text{ mg/m}^3$  do  $300 \text{ mg/m}^3$  [10]. Migracja tych związków odbywa się przede wszystkim w formie rozpuszczonej w wodzie, ale mogą być one także przenoszone jako trudno miesząca się faza ciężka (DNAPL). Na ich rozprzestrzenianie się wpływa kierunek

przepływu wód podziemnych w regionie i gradient hydrauliczny oraz lokalne kierunki wytworzone przez ujęcia studzienne [11].

Ilości trichloroetenu i tetrachloroetenu w wodach powierzchniowych są znacznie mniejsze. Badania opisane w pracach [12, 13] wykazały, że średnia zawartość lotnych chlorowanych węglowodorów w wodzie Wisły wahała się od 0,002 mg/m<sup>3</sup> do 0,057 mg/m<sup>3</sup>, a w wodzie z Jeziora Zebrzyńskiego od 0,0004 mg/m<sup>3</sup> do 0,0109 mg/m<sup>3</sup>. Oczyszczanie i dezynfekcja wody (chlorowanie) powodowały jednak 3–110-krotny wzrost ilości tych związków. Mimo że trichloroeten i tetrachloroeten występują w niewielkich ilościach, są jednak trwałe w środowisku wodnym. Monitoring wód podziemnych przeprowadzony w latach 1986–2008 w okolicach Birmingham (Wielka Brytania) wykazał, że maksymalna skuteczność usuwania tych związków z wody w czasie ponad 20 lat wynosiła zaledwie 25% [14].

### Biodegradacja chlorowcopochodnych etenu

Chlorowane nienasycone węglowodory, z uwagi na ich refrakcyjną strukturę chemiczną, trudno poddają się biodegradacji. Przyjmuje się, że związki te nie mogą stanowić substratu wzrostowego dla mikroorganizmów, a ich rozkład jest możliwy tylko na drodze kometabolizmu lub dehalorespiracji. Bakterie *Dehalobacter restrictus*, *Dehalospirillum multivorans*, *Sulfurospirillum multivorans*, *Dehalococcoides ethenogenes*, *Desulfotobacterium hafniense*, *Clostridium* sp. DC-1, KYT-1, *Propionibacterium* sp. HK-1 i *Geobacter lovleyi* mogą wykorzystywać chlorowane węglowodory jako końcowe akceptory elektronów w procesie oddychania beztlenowego. Na skutek dehalorespiracji atomy chloru są uwalniane z cząsteczek i powstają toksyczne produkty pośrednie, jak cis-dichloroeten i chlorek winylu [15–18]. Jedynie bakterie z rodzaju *Dehalococcoides* są zdolne do dalszej degradacji tych związków do etenu. Dla tych mikroorganizmów dehalorespiracja jest też jedyną drogą pozyskiwania energii w procesie oddychania, a proces ten jest katalizowany przez obecność kwasów humusowych w środowisku wodnym [19]. Przemiany biochemiczne produktów pośrednich rozkładu TCE i PCE mogą zachodzić także przy udziale bakterii metanogenicznych, acetogennych, redukujących Fe(III) i Mn(IV) oraz redukujących siarczany [20].

Wielu autorów podaje, że w warunkach tlenowych nie zachodzi biologiczny rozkład tetrachloroetenu [20]. Badania opisane w pracy [21] wykazały jednak, że proces ten może być przeprowadzany przez bakterie z rodzaju *Pseudomonas* przy udziale systemu oksydazy cytochromowej P-450 w sposób zbliżony do procesów zachodzących u ssaków. W wyniku reakcji powstaje epoksyd PCE (tetrachlorooksyran), który samorzutnie przekształca się w chlorek trichlorooctowy, który jest następnie hydrolizowany do kwasu trichlorooctowego. Dalsze przemiany prowadzą do powstania kwasu szczawiowego.

W odróżnieniu od PCE, TCE w warunkach tlenowych ulega kometabolicznemu rozkładowi prowadzonemu przez metanotrofy *Methylomonas methanica* i *Methylosinus trichosporium* oraz bakterie wykorzystujące jako substraty wzrostowe butan (*Pseudomonas butanavora*, *Mycobacterium vaccae*, *Nocardioides* sp. CF8), propan (*Mycobacterium vaccae*), propylen (*Xanthobacter* sp.), fenol (*Ralstonia eutropha*), toluen (*Pseudomonas putida*, *Pseudomonas mendocina*) i bakterie nityfikacyjne (*Nitrosomonas europaea*).

Proces biodegradacji jest inicjowany przez specyficzne monoooksygenazy (toluenu, fenolu, metanu, amonu) lub dioksygenazy (toluenu, izopropylbenzenu) – enzymy indukowane w obecności odpowiednich substratów wzrostowych [17, 20, 22, 23].

Niektóre dane literaturowe [24, 25] wskazują jednak, że obecność specyficznych substratów nie jest konieczna do zajścia tego procesu. W ostatnich latach podjęto próby wykorzystania łatwo rozkładalnych odpadów, jak np. melasa, do tlenowego kometabolicznego rozkładu trichloroetenu. W pracy [26] wykazano, że *Rhodococcus corallinus* (*Nocardia corallina*) B-276 rosnąca na podłożu z dodatkiem glukozy i propenu była zdolna do biodegradacji TCE, a wykorzystywana do tego celu monoooksygenaza alkenowa była enzymem konstytucyjnym. Autorzy pracy [27] prowadzili badania molekularne mające na celu identyfikację szczepów bakterii aktywnych w rozkładzie trichloroetenu oraz ocenę ich aktywności metabolicznej. W pracy [28] badano proces biodegradacji TCE przy użyciu melasy, jako kosubstratu, w obecności środków powierzchniowo czynnych (Simple Green TM i lecytyny sojowej), które miały poprawić desorpcję i rozpuszczalność TCE w wodzie. Badania metodą PCR-DGGE wykazały obecność monoooksygenazy toluenu, dioksygenazy toluenu i monoooksygenazy fenolowej. Można zatem założyć, że obecność łatwo rozkładalnych substratów, jak na przykład melasy, stymuluje rozkład trichloroetenu w warunkach tlenowych.

Inną grupą mikroorganizmów, którą uznaje się obecnie za mającą duży potencjał w procesach usuwania trichloroetenu ze środowiska są grzyby białej zgnilizny drewna. Do tej grupy należą między innymi *Phanerochaete chrysosporium*, *Phlebia radiata*, *Phlebia ochraceofulva*, *Dichomitus squalens*, *Rigidoporus lignosus*, *Trametes versicolor* i *Jungghuhnia separabilima*. Grzyby te produkują pozakomórkowo enzymy oksydazy, w tym lakazy, peroksydazy ligninowe i Mn-peroksydazy, które biorą udział w degradacji ligniny zawartej w kompleksie ligninocelulozowym [18, 29]. Są one aktywne w rozkładzie szerokiego spektrum ksenobiotyków, w tym wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, chlorofenoli, nitrotoluenów, barwników, polichlorowanych bifenyli, insektycydów, butanolu, toluenu, etylobenzenu, ksylenów i chlorobenzenu [30]. Badania opisane w pracy [31] wykazały, że grzyby białej zgnilizny drewna *Trametes versicolor* prowadziły mineralizację trichloroetenu w warunkach tlenowych. Analiza pośrednich produktów reakcji wykazała, że szlak przemian trichloroetenu był całkowicie odmienny od rozkładu prowadzonego przez bakterie i był zbliżony do reakcji zachodzących u ssaków.

### Biologiczne usuwanie trichloroetenu i tetrachloroetenu z wód podziemnych

Biologiczne oczyszczanie wód podziemnych z chlorowcopochodnych etenu można prowadzić metodami *in situ* i *ex situ*. Metody *ex situ* obejmują odpompowanie zanieczyszczonych wód gruntowych i ich oczyszczanie w bioreaktorach, takich jak reaktory fluidalne, złoża biologiczne, złoża tarczowe, reaktory porcjowe i reaktory membranowe (tab. 1). Większość proponowanych rozwiązań obejmuje jedno- lub dwustopniowe układy do kometabolicznego rozkładu trichloroetenu w warunkach tlenowych z zastosowaniem wyspecjalizowanych szczepów mikroorganizmów (*Xanthobacter* sp., *Burkholderia cepacia* G4, *Methylosinus trichosporium*) [32–34]. Autorzy pracy [35]

Tabela 1. Skuteczność usuwania chlorowcopochodnych etenu z wód podziemnych w bioreaktorach  
Table 1. Efficacy of chlorinated ethene derivative removal from groundwater in bioreactors

Typ reaktora	Mikroorganizmy	Kosubstrat	Obciążenie reaktora lub zawartość zanieczyszczenia	Skuteczność oczyszczania
Reaktor o pełnym wymieszaniu	metanotrofy	metan	0,03gTCE/g·d	<0,005g/m <sup>3</sup>
Reaktor fluidalny	mieszane kultury bakterii	metan i propan	20gTCE/m <sup>3</sup>	95%
Reaktor z wypełnieniem stacjonarnym	metanotrofy	metan	0,3÷1gTCE/m <sup>3</sup>	20÷80%
Reaktor porcjowy	mieszane kultury bakterii	fenol	0,1gTCE/m <sup>3</sup>	70÷90%
Reaktor z dyskami obrotowymi	metanotrofy	metan	≤1gTCE/m <sup>3</sup>	–
Reaktor kontaktowy	mieszane kultury bakterii	mleczan sodu i sacharoza	3gPCE/m <sup>3</sup> d	51÷87%
Układ dwustopniowy: reaktor o stałym przepływie z mieszaniem oraz reaktor o przepływie tłokowym	metanotrofy	mrówczan sodu	4,7gTCE/m <sup>3</sup> 4,8gDCE/m <sup>3</sup>	<0,005g/m <sup>3</sup>
Układ dwustopniowy: reaktor z osadem czynnym oraz reaktor o przepływie tłokowym	<i>Methylosinus trichosporium</i> OB3b	metan	0,5÷4gTCE/m <sup>3</sup>	90%

zapropowali zastosowanie reaktora typu UASB, zawierającego beztlenowy osad granulowany, do oczyszczania wody zawierającej tetrachloroeten. Reaktor pracował przy obciążeniu około 3gPCE/m<sup>3</sup>d. Do reaktora doprowadzano mleczan sodu i sacharozę jako substraty wzrostowe dla bakterii w stosunku 2:1 (jako ChZT). Obciążenie reaktora ładunkiem tych związków wynosiło 3125gO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>d. Stwierdzono, że zwiększenie czasu przetrzymania z 1 d do 4 d spowodowało wzrost skuteczności usuwania tetrachloroetenu z 51±5% do 87±3%. Po uwzględnieniu parowania, stopień konwersji biologicznej PCE wynosił odpowiednio 38±7% i 76±4%, co odpowiadało jego szybkości biotransformacji 10,52±2,27 μmol/d i 21,26±3,73 μmol/d.

W większości układów jednostopniowych czynnikiem decydującym jest inhibicja kompetycyjna pomiędzy substratem wzrostowym a zanieczyszczeniem, co powoduje małą skuteczność procesu. Problemu tego można uniknąć stosując układ dwóch bioreaktorów, z których jeden stanowi bioreaktor hodowlany (do wzrostu biomasy), w drugim natomiast zachodzi proces biologicznego oczyszczania wody lub ścieków. Należy jednak zaznaczyć, że rozwiązania takie są dość skomplikowane i trudne w realizacji. Dodatkowo, aby uniknąć odparowania zanieczyszczeń, we wszystkich dotychczas proponowanych rozwiązaniach nie wprowadza się fazy gazowej do reaktora, w którym zachodzi proces biologicznego oczyszczania, co prowadzi do ograniczenia ilości tlenu w reaktorze [33,36].

Metody *in situ* obejmują głównie procesy bioremediacji zanieczyszczonego środowiska gruntowo-wodnego z wprowadzaniem do gleby powietrza, substratów wzrostowych do komatabolizmu rozkładu chlorowcopochodnych etenu, jak toluen, fenol lub metan oraz związków biogenych w celu przyspieszenia procesu biodegradacji (biostymulacja). Do zanieczyszczonego środowiska wodnego można także wprowadzić mikroorganizmy aktywne w rozkładzie zanieczyszczeń (bioaugmentacja) [17,37]. W tabeli 2 podano przykłady technik bioremediacji zastosowanych do usuwania TCE ze środowiska gruntowo-wodnego oraz ich skuteczność.

Autorzy pracy [37] prowadzili proces bioremediacji terenu przy budynku, w którym prowadzono konserwację i czyszczenie części do silników samolotów przy użyciu rozpuszczalników chloroorganicznych. Zawartości TCE,

1,2-dichloroetenu i kwasu trichlorooctowego w glebie wynosiły odpowiednio 15 mg/kg, 35 mg/kg i 200 mg/kg. Zastosowano napowietrzanie pulsacyjne zanieczyszczonego środowiska gruntowo-wodnego w czasie 3 miesięcy, a następnie napowietrzanie pulsacyjne z dodatkiem 0,03% propanu jako substratu wzrostowego dla mikroorganizmów glebowych. Badania wykazały, że po 20 d od wprowadzenia propanu zawartość TCE w fazie gazowej gleby zmniejszyła się z 0,54 g/m<sup>3</sup> do poniżej wykrywalności, ilość cis-dichloroetenu zmalała z 0,159 g/m<sup>3</sup> do <0,004 g/m<sup>3</sup>, a kwasu trichlorooctowego z 2,14 g/m<sup>3</sup> do <0,67 g/m<sup>3</sup>. Szybkość degradacji TCE zależała od sposobu wprowadzania propanu oraz dodatku związków biogenych.

Remediacja wód gruntowych zawierających TCE i PCE metodą *in situ* może być także prowadzona za pomocą przepuszczalnych barier aktywnych (PBR – permeable reactive barrier) zawierających materiał organiczny, w którym podczas przepływu wód gruntowych następuje przechwycenie zanieczyszczeń lub zmniejszenie ich ilości [17,38]. Badania opisane w pracy [39] wykazały, że zastosowanie bariery aktywnej zawierającej nadtlenuk wapnia i torf, zaszczerpionej osadem czynnym, pozwoliło na oczyszczanie wód gruntowych zawierających około 1 gTCE/m<sup>3</sup>, przy czym skuteczność procesu prowadzonego w czasie 4 miesięcy wynosiła 90%.

Inną metodą usuwania trichloroetenu i tetrachloroetenu ze środowiska gruntowo-wodnego jest fitoremediacja. Autorzy pracy [40] zaproponowali użycie do tego celu krzyżówki topoli amerykańskiej i włoskiej (*Populus deltoides x nigra*, DN34). Badali oni możliwość usuwania trichloroetenu ze środowiska wodnego podając wodne roztwory tego związku o stężeniu 0,6÷70 g/m<sup>3</sup> do strefy korzeniowej roślin w czasie 12÷26 d w warunkach tlenowych i przy ograniczonej ilości tlenu w strefie korzeniowej. Badania wykazały możliwość usunięcia >92% trichloroetenu, a maksymalna zawartość trichloroetenu w korzeniach i pędach topoli wynosiła odpowiednio 14÷3080 mg/kg i 3÷350 mg/kg, zależnie od zastosowanego stężenia trichloroetenu i czasu ekspozycji, niezależnie jednak od ilości tlenu w ryzosferze. Autorzy stwierdzili także, że w badanym przez nich zakresie stężeń TCE, masa tego zanieczyszczenia pobrana z wody przez topolę była wprost proporcjonalna do jego stężenia i rocznej transpiracji.

Tabela 2. Przykłady bioremediacji środowiska gruntowo-wodnego zawierającego TCE [17, zmienione]  
Table 2. Examples of bioremediation of soil-water environment containing TCE [17, amended]

Mikroorganizmy	Kosubstrat	Zawartość TCE g/m <sup>3</sup>	Czas remediacji d	Skuteczność usuwania TCE %
Mikroorganizmy glebowe (biostymulacja)	metan gazowy (0,6% v/v)	0,15	14	>95
Mikroorganizmy wód gruntowych (biostymulacja)	fenol	0,04	22	60+70
Mikroorganizmy wód powierzchniowych (biostymulacja)	fenol	1	5	60
Metanotrofy wód gruntowych (biostymulacja)	metan	0,4	20	40
Mikroorganizmy wód powierzchniowych (biostymulacja)	toluen	0,43	1,4	90
<i>Nitrosomonas europaea</i>	jon amonowy	1	1	94
<i>Pseudomonas cepacia</i> G4 PR1	fenol	10	0,3	89
<i>Methylosinus trichosporium</i> OB3b	metan	0,425	2,1	98
<i>Rhodococcus</i> sp. L4	składniki olejków eterycznych	10	0,3	20+53
<i>Rhodococcus gordoniae</i> P3	składniki olejków eterycznych	10	4-7	75+85

## Podsumowanie

Doświadczenia krajowe i zagraniczne wykazują, że do oczyszczania wód gruntowych z trichloroetenu i tetrachloroetenu można stosować metody biologiczne. Proces biodegradacji chlorowcopochodnych etenu może być prowadzony w warunkach beztlenowych lub tlenowych (*in situ* lub *ex situ*), a jego skuteczność jest zależna od obecności mikroorganizmów aktywnych w rozkładzie tych zanieczyszczeń. Zastosowanie biologicznych metod oczyszczania wód gruntowych i środowiska gruntowo-wodnego z chlorowcopochodnych etenu na skalę techniczną wymaga jednak prowadzenia dalszych badań w celu optymalizacji warunków procesu.

## LITERATURA

1. V. VOLČÍK, J. HOFFMANN, J. RŮŽIČKA, M. SERGEJEVOVÁ: Trichloroethylene (TCE) removal in a single pulse suspension bioreactor. *Journal of Environmental Management* 2005, Vol. 74, pp. 293–304.
2. P. PANT, S. PANT: A review: Advances in microbial remediation of trichloroethylene (TCE). *Journal of Environmental Sciences* 2010, Vol. 22, No. 1, pp. 116–126.
3. T. SCHETTLER, G. SOLOMON, M. VALENTI, A. HUDDE: Generations at Risk: Reproductive Health and the Environment. MIT Press, Cambridge 1999.
4. K. KIRCHNER, D. HELF, P. OTT: The reaction of OH radicals with 1,1-di-, tri-, and tetrachloroethylene. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 1990, Vol. 94, pp. 77–83.
5. Toxicological Review of Trichloroethylene (CASRN 79-01-6) in Support of Summary Information on the Integrated Risk Information System (IRIS). U.S. Environmental Protection Agency, Washington DC 2011.
6. Toxicological Profile for Tetrachloroethylene. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1997.
7. M. ŁEBKOWSKA, E. ZBOROWSKA, A. TABERNACKA: Trichloroethylene and tetrachloroethylene biological removal from waste air in a hybrid reactor with activated carbon. Proc. of International Conference Environmental (Bio)Technologies, Gdańsk 2011.
8. A. KIECAK, E. KRET, G. MALINA: Ocena opóźnienia migracji TCE w osrodku porowatym na podstawie testów statystycznych. *Przegląd Geologiczny* 2013, vol. 61, ss. 62–66.
9. S.D. BROWN, A.M. DIXON, J.V. BRUCKNER, M.G. BARTLETT: A validated GC-MS assay for the quantitation of trichloroethylene (TCE) from drinking water. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 2003, Vol. 83, pp. 427–432.
10. E. GUBIAK-WITWICKA, L. PASZEK: Wody podziemne. Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska, Katowice 2005 (praca niepublikowana).
11. S. SITEK, A. KOWALCZYK: Występowanie trichloroetenu i tetrachloroetenu w wodach podziemnych w rejonie Tarnowskich Gór. *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego* 2011, vol. 445, ss. 633–642.
12. J. DOJLIDO, E. ZBIEĆ: Mikrozanieczyszczenia organiczne w wodach warszawskich wodociągów (Organic micropollutants in the surface water received by the Waterworks of Warsaw). *Ochrona Środowiska* 1993, vol. 15, nr 3, ss. 29–31.
13. J. DOJLIDO, E. ZBIEĆ: Zanieczyszczenia organiczne warszawskiej wody wodociągowej (Organic pollutants in the drinking water of Warsaw). *Ochrona Środowiska* 1995, vol. 17, nr 3, ss. 55–58.
14. M.O. RIVETT, R.J. TURNER, P. GLIBBERY, M.O. CUTHBERT: The legacy of chlorinated solvents in the Birmingham aquifer, UK: Observations spanning three decades and the challenge of future urban groundwater development. *Journal of Contaminant Hydrology* 2012, Vol. 140–141, pp. 107–123.
15. T. FUTAGAMI, M. GOTO, K. FURUKAWA: Biochemical and genetic bases of dehalorespiration. *Chemical Record* 2008, Vol. 8, pp. 1–12.
16. A. GROSTERN, E. EDWARDS: Growth of *Dehalobacter* and *Dehalococcoides* spp. during degradation of chlorinated ethanes. *Applied and Environmental Microbiology* 2006, Vol. 72, pp. 428–436.
17. O. SUTTINUN, E. LUEPROMCHAI, R. MÜLLER: Cometabolism of trichloroethylene: Concepts, limitations and available strategies for sustained biodegradation. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology* 2013, Vol. 12, pp. 99–114.
18. A.K. SHUKLA, S.N. UPADHYAY, S.K. DUBEY: Current trends in trichloroethylene biodegradation: A review. *Critical Reviews in Biotechnology* 2012, DOI:10.3109/07388551.2012.727080.
19. M. HU, Y. ZHANG, Z. WANG, Z. JIANG, J. LI: Influence of humic acid on the trichloroethene degradation by *Dehalococcoides*-containing consortium. *Journal of Hazardous Materials* 2011, Vol. 190, pp. 1074–1078.

20. T. MATTES, A. ALEXANDER, N. COLEMAN: Aerobic biodegradation of the chloroethenes: Pathways, enzymes, ecology and evolution. *FEMS Microbiology Reviews* 2010, Vol. 34, pp. 445–474.
21. L.A. DECKARD, J.C. WILLIS, D.B. RIVERS: Evidence for the aerobic degradation of tetrachloroethylene by a bacterial isolate. *Biotechnology Letters* 1994, Vol. 16, No. 11, pp. 1221–1224.
22. D. ARP, C. YEAGER, M. HYMAN: Molecular and cellular fundamentals of aerobic cometabolism of trichloroethylene. *Biodegradation* 2001, Vol. 12, pp. 81–103.
23. Y.-M. CHEN, T.-F. LIN, C. HUANG, J.-C. LIN, F.-M. HSIEH: Degradation of phenol and TCE using suspended and chitosan-bead immobilized *Pseudomonas putida*. *Journal of Hazardous Materials* 2007, Vol. 144, pp. 660–670.
24. L. MEZA, T. CUTRIGHT, B. EL-ZAHAB, P. WANG: Aerobic biodegradation of trichloroethylene using a consortium of five bacterial strains. *Biotechnology Letters* 2003, Vol. 25, pp. 1925–1932.
25. A. TABERNACKA, E. ZBOROWSKA: TCE and PCE elimination from the air by means of a hybrid reactor with immobilized biomass. *Journal of Bioscience and Bioengineering* 2012, Vol. 114, No. 3, pp. 318–324.
26. H. SAEKI, M. AKIRA, K. FURUHASHI, B. AVERHOFF, G. GOTTSCHALK: Degradation of trichloroethene by a linear-plasmid-encoded alkene monooxygenase in *Rhodococcus corallinus* (*Nocardia corallina*) B-276. *Microbiology* 1999, Vol. 145, pp. 1721–1730.
27. K. HORI, J. MII, Y. MORONO, Y. TANJI, H. UNNO: Kinetic analyses of trichloroethylene cometabolism by toluene-degrading bacteria harboring a tod homologous gene. *Biochemical Engineering Journal* 2005, Vol. 26, pp. 59–64.
28. S.H. LIANG, J.K. LIU, K.H. LEE, Y.C. KUO, C.M. KAO: Use of specific gene analysis to assess the effectiveness of surfactant-enhanced trichloroethylene cometabolism. *Journal of Hazardous Materials* 2011, Vol. 198, pp. 323–330.
29. A. HATAKKA: Lignin-modifying enzymes from selected white-rot fungi: Production and role from in lignin degradation. *FEMS Microbiology Reviews* 1994, Vol. 13, pp. 125–135.
30. C.A. REDDY: The potential for white-rot fungi in the treatment of pollutants. *Current Opinion in Biotechnology* 1995, Vol. 6, pp. 320–328.
31. E. MARCO-URREA, T. PARELLA, X. GABARRELL, G. CAMINAL, T. VICENT, C.A. REDDY: Mechanistics of trichloroethylene mineralization by the white-rot fungus *Trametes versicolor*. *Chemosphere* 2008, Vol. 70, pp. 404–410.
32. E.M. SIPKEMA, W. de KONING, J.E.T. van HYLCKAMA VLIEG, K.J. GANZVELD, D.B. JANSSEN, A.A.C.M. BEENACKERS: Trichloroethene degradation in a two-step system by *Methylosinus trichosporium* OB3b. Optimization of system performance: Use of formate and methane. *Biotechnology and Bioengineering* 1999, Vol. 63, pp. 56–68.
33. L.H. SMITH, P.L. MCCARTY: Laboratory evaluation of a two-stage treatment system for TCE cometabolism by a methane-oxidizing mixed culture. *Biotechnology and Bioengineering* 1997, Vol. 55, No. 4, pp. 650–659.
34. J.E.T. van HYLCKAMA VLIEG, D.B. JANSSEN: Formation and detoxification of reactive intermediates in the metabolism of chlorinated ethenes. *Journal of Biotechnology* 2001, Vol. 85, pp. 81–102.
35. C.-S. HWU, C.-J. LU: Continuous dechlorination of tetrachloroethene in an upflow anaerobic sludge blanket reactor. *Biotechnology Letters* 2008, Vol. 30, pp. 1589–1593.
36. K.-D. WENDLANDT, U. STOTTMEISTER, J. HELM, B. SOLTSMANN, M. JECHOREK, M. BECK: The potential of methane-oxidizing bacteria for applications in environmental biotechnology. *Engineering in Life Science* 2010, Vol. 10, No. 2, pp. 87–102.
37. S.M. PFIFFNER, A.V. PALUMBO, G.O. SAYLES, D. GANNON: Microbial population and degradation activity changes monitored during a chlorinated solvent biovent demonstration. *Ground Water Monitoring and Remediation* 2004, Vol. 24, No. 3, pp. 102–110.
38. K. PAWLUK: Konstrukcje inżynierskie wspomagające procesy oczyszczania środowiska gruntowo-wodnego. *Przegląd Naukowy – Inżynieria i Kształtowanie Środowiska* 2011, vol. 20, nr 3(53), ss. 258–271.
39. C.M. KAO, S.C. CHEN, M.C. SU: Laboratory column studies for evaluating a barrier system for providing oxygen and substrate for TCE biodegradation. *Chemosphere* 2001, Vol. 44, pp. 925–934.
40. B.J. ORCHARD, W.J. DOUCETTE, J.K. CHARD, B. BUGBEE: Uptake of trichloroethylene by hybrid poplar trees grown hydroponically in flow-through plant growth chambers. *Environmental Toxicology and Chemistry* 2000, Vol. 19, No. 4, pp. 895–903.

**Tabernacka, A. Biological Treatment of Groundwaters Polluted with Chlorinated Ethene. *Ochrona Środowiska* 2014, Vol. 36, No. 1, pp. 9–13.**

**Abstract:** Trichloroethene (TCE) and tetrachloroethene (PCE) belong to the group of volatile chloroorganic compounds. High toxicity, carcinogenicity and mutagenicity as well as bioaccumulation of these compounds has led to the increased interest in methods of their removal from water environment, including biological methods. TCE and PCE are compounds resistant to biodegradation. In aerobic conditions their biodegradation is most often cometabolic in the presence of specific growth substrates. In anaerobic conditions,

trichloroethene and tetrachloroethene are used by bacteria as terminal electron acceptors in dehalorespiration or are degraded by methanogens, acetogenic bacteria and Fe(III)-, Mn(IV)- and sulfate-reducing bacteria. Attempts at bioremediation of TCE using white-rot fungi have also been made. The study results indicate that TCE degradation pathway is similar to that previously reported for mammals and essentially differs from bacterial degradation processes. Mechanism and efficacy of biological treatment of groundwaters polluted with chlorinated ethene have been reviewed.

**Keywords:** Bioremediation, trichloroethene, tetrachloroethene, soil-water environment.