

Strona czasopisma: <http://analit.agh.edu.pl/>

Zastosowanie węgla aktywnego i krzemionki jako adsorberów benzo(a)pirenu i antracenu

Use of active carbon and silica as adsorbers of benzo(a)pyrene and anthracene

Iwona Krogulska, Marcelina Łysoń, Karolina Maślanka, Natalia Mikołajczyk

Praca wykonana pod kierunkiem dr inż. Ewy Niewiary

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Polska

ABSTRAKT: Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) to często spotykane zanieczyszczenia organiczne środowiska. Biorąc pod uwagę ich niekorzystny wpływ na zdrowie człowieka konieczne jest ich wykrycie i eliminacja z wód powierzchniowych. Jako wskaźniki obecności tej grupy zastosowano antraceni i benzo(a)piren, ze względu na dobrze poznane właściwości. W celu usunięcia ich z wody wykorzystano dwa rodzaje materiałów filtracyjnych i porównano ich efektywność. Oznaczenie wykonano metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej, HPLC (ang. *High Performance Liquid Chromatography*).

ABSTRACT: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) are common environmental pollutants. Regarding their negative effects on human health, they must be detected and eliminated from surface water. Due to well-known properties, the anthracene and benzo(a)pyrene were used as indicators of the presence of this group. Two types of filters were used to remove them from the water and their efficiencies were compared. The assay was performed by high performance liquid chromatography (HPLC).

Słowa kluczowe: antraceni, benzo(a)piren, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, woda, filtry, wysokosprawna chromatografia cieczowa

1. Wstęp

1.1. Charakterystyka wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA)

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA, z j. ang. PAHs - polycyclic aromatic hydrocarbons) to obszerna grupa związków organicznych, posiadających od kilku do kilkunastu pierścieni aromatycznych w cząsteczce. Są one zanieczyszczeniami występującymi w środowisku w różnorodnych formach strukturalnych, a wraz z postępem technologicznym i cywilizacyjnym odnotowuje się wzrost ich zawartości w glebach, wodach czy powietrzu [1-2].


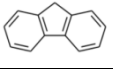
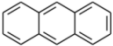
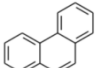
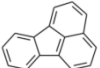
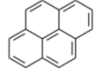
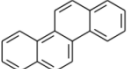
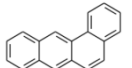
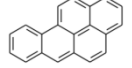
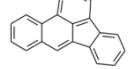
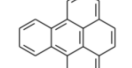
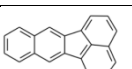
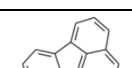
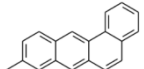

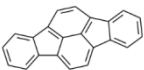
1.1.1. Właściwości WWA

WWA charakteryzują się strukturą, w której wyróżnić można przynajmniej dwa sprzężone pierścienie aromatyczne, utworzone jedynie przez atomy węgla i wodoru, a ich cząsteczki mają budowę płaską. Obecnie odkryto ponad 100 homocyklicznych WWA, a także wiele ich pochodnych alkilowych, nitrowych czy aminowych oraz związki heterocykliczne. W tabeli 1. zamieszczono homocykliczne związki WWA, które są najbardziej rozpowszechnione w środowisku, oraz ich masy cząsteczkowe.

W czystej postaci wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne są krystalicznymi ciałami stałymi. Charakteryzują się one wysokimi temperaturami topnienia i niską prężnością pary. WWA dobrze rozpuszczają się w rozpuszczalnikach organicznych, natomiast w wodzie bardzo słabo. Ich rozpuszczalność w wodzie może wzrosnąć, gdy towarzyszą im inne związki organiczne. Ze względu

na swoje właściwości fizykochemiczne, WWA są łatwo adsorbowane na powierzchni ciał stałych, szczególnie dotyczy to związków zawierających cztery lub więcej pierścieni [1-3].

Tabela 1. WWA najczęściej oznaczane w środowisku.

Nazwa WWA	Wzór sumaryczny	Wzór strukturalny	Masa cząsteczkowa [g/mol]
Acenaften	C ₁₂ H ₁₀		154,208
Acenaftylen	C ₁₂ H ₈		152,192
Fluoren	C ₁₃ H ₁₀		166,219
Antracen	C ₁₄ H ₁₀		178,229
Fenantren	C ₁₄ H ₁₀		178,229
Fluoranten	C ₁₆ H ₁₀		202,251
Piren	C ₁₆ H ₁₀		202,251
Chryzen	C ₁₈ H ₁₂		228,228
Benzo(a)antracen	C ₁₈ H ₁₂		228,228
Benzo(a)piren	C ₂₀ H ₁₂		252,309
Benzo(b)fluoranten	C ₂₀ H ₁₂		252,309
Benzo(e)piren	C ₂₀ H ₁₂		252,309
Benzo(k)fluoranten	C ₂₀ H ₁₂		252,309
Benzo(j)fluoranten	C ₂₀ H ₁₂		252,309
Dibenzo(a,h)antracen	C ₂₂ H ₁₄		278,347
Benzo(g,h,i)perylene	C ₂₂ H ₁₂		276,331
Indeno(1,2,3-cd)piren	C ₂₂ H ₁₂		276,331

1.1.2. Źródła WWA w środowisku

Źródła WWA można podzielić na naturalne i antropogenne. Za naturalne uważane są biosynteza oraz reakcje geochemiczne. WWA są produktem przemian, w wyniku których powstaje torf czy węgiel brunatny a także procesów zachodzących w roślinach ze względu na znajdujące się w nich węglowodory cykliczne. Jednak obecnie znacznie więcej związków WWA emitowanych jest do środowiska jako efekt uboczny działalności człowieka. Największe ilości WWA powstają w procesach zachodzących w przemyśle petrochemicznym i koksowniczym [2].

1.1.3. Szkodliwy wpływ WWA na zdrowie człowieka

WWA mogą dostać się do organizmu człowieka przez spożywanie pokarmu, wdychanie zanieczyszczonego powietrza czy też przez kontakt ze skórą. Ze względu na dużą liczebność tych związków i ich zróżnicowane właściwości kancerogenne, jako wskaźniki stosuje się antracen i benzo(a)piren, których własności zostały najdokładniej zbadane. Właściwości kancerogenne WWA zostały potwierdzone przez badania Międzynarodowej Agencji Badań nad Rakiem (z j. ang. *IARC - International Agency for Research of Cancer*) [4].

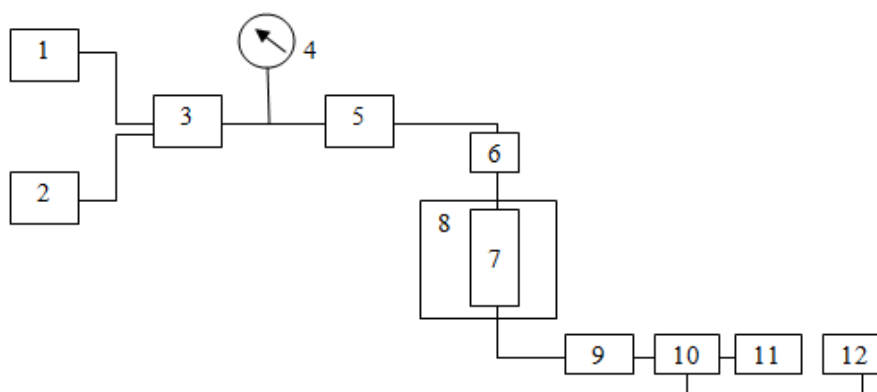
1.1.4. Usuwanie WWA z próbek wody

W przypadku zanieczyszczonych próbek wody, często stosowanym sposobem usuwania związków WWA jest zastosowanie sorpcji na węglu aktywnym. Jest to korzystne rozwiązanie, ponieważ węgiel usuwa równocześnie zanieczyszczenia pierwotne, czyli występujące w wodach naturalnych, jak i wtórne – powstałe w trakcie procesu oczyszczania wód. Proces sorpcji na węglu aktywnym musi być poprzedzony chemicznym utlenianiem próbek wody, co umożliwia usuwanie zanieczyszczeń wtórnych. Jednak ze względu na konieczność stosowania dużych dawek utleniaczy oraz długi czas kontaktu z oczyszczaną wodą, sposób ten nie zawsze może być wykorzystywany w zakładach uzdatniania wody. W przypadku związków trudno sorbowalnych przed sorpcją stosuje się utlenianie ozonem. Celem tego zabiegu jest przekształcenie związków refrakcyjnych do form biodegradowalnych, które można usunąć za pomocą złoża węglowego. Dodatkowo oprócz ozonu wykorzystuje się także promieniowanie UV, co pozwala na powstawanie małej ilości produktów ubocznych. Ponadto efektywność procesu można zwiększyć poprzez wydłużenie czasu sorpcji oraz zastosowaniu większej dawki sorbentu. Zanieczyszczenia organiczne mogą być także usuwane ze środowiska wodnego przy wykorzystaniu procesów membranowych. Do eliminacji WWA może być ponadto stosowana infiltracja (metoda bezreagentowa) [5].

1.2. Metoda użyta do oznaczenia WWA w badanych próbkach

Analizę WWA w wodzie przeprowadza się za pomocą chromatografii cieczowej (HPLC) w układzie faz odwróconych. Schemat budowy chromatografu cieczowego przedstawiony został na rys.1.

Urządzenie to działa na następującej zasadzie: pompa tłoczy eluent lub eluenty zgromadzone w zbiornikach do kolumny chromatograficznej wypełnionej fazą stacjonarną. Przy użyciu dozownika do fazy ruchomej wprowadza się badaną próbkę, której składniki po rozdzieleniu na kolumnie ulegają detekcji. Sygnał elektroniczny detektora jest wzmacniany i kierowany do komputera, gdzie rejestrowany jest w formie chromatogramu. Manometrem mierzy się ciśnienie odpowiadające ustalonemu przepływowi. Możliwe jest również zbieranie w kolektorach frakcji rozdzielonych składników w celu ich dalszej eksploatacji [6].



Rys.1 Schemat budowy chromatografu cieczowego (1,2- zbiorniki faz ruchomych; 3- pompa; 4- manometr; 5- dozownik; 6- przedkolumna; 7- kolumna chromatograficzna; 8- termostat; 9- przepływomierz; 10- detektor; 11- kolektor frakcji; 12- komputer [7].

Wśród związków oznaczanych w mieszaninach organicznych metodą HPLC są również wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne o dużej masie molowej oraz ich metabolity. Zazwyczaj jednak efektywność rozdziłu na kolumnie jest gorsza, a czas procesu dłuższy niż w przypadku chromatografii gazowej. Mimo tych wad, wysokosprawna chromatografia cieczowa wyróżnia się bardzo czułymi i selektywnymi detektorami, dzięki czemu wykrywa bardzo niskie stężenia ściśle określonych związków chemicznych [8].

2. Część badawcza

2.1. Cel

Celem pracy było porównanie efektywności sorpcyjnej kwarcowego piasku szklarskiego i węgla aktywnego typu Aqua Sorb BP-2 PAC-S oraz porównanie jej z efektywnością sorpcyjną złoża używanego do filtracji w Zakładzie Uzdatniania Wody Raba. Analizę wykonano metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej.

2.2. Opis miejsca poboru próbek

Zakład Uzdatniania Wody Raba, widoczny na rys.2., powstał w 1974 roku. Jest to największy i zarazem najmłodszy taki zakład w Wodociągach Krakowskich. Usytuowany jest w gminie Dobczyce, w województwie małopolskim. W 1987 roku w sąsiedztwie tego zakładu został utworzony zbiornik retencyjny. Powstał on w wyniku spiętrzenia wód Raby oraz wybudowania zapory (dł. 617 m, wys. 30 m). Obecnie Zakład Uzdatniania Wody Raba zaopatruje w wodę większość dzielnic miasta Kraków. Zdolność produkcyjna zakładu wynosi 186 000 m³/dobę. Woda w tym zakładzie oczyszczana jest przy wykorzystaniu ozonu, promieni UV oraz podchlorynu sodu wytwarzanego przez elektrolizery z soli kuchennej.



Rys.2 Zakład Uzdatniania Wody Raba [9].

2.3. Odczynniki i aparatura

Odczynniki:

- benzo(a)piren (wzorzec 10 ng/ μ l dr Ehrenstorfer),
- antracen (wzorzec 10 ng/ μ l dr Ehrenstorfer),
- woda o czystości do HPLC (firmy BAKER),
- acetonitryl (firmy BAKER),
- 2-propanol (firmy POCH),
- hyamina 1622 (firmy BDH),
- węgiel Aqua Sorb BP-2 PAC-S (Zakład Uzdatniania Wody Raba),
- żłoże (Zakład Uzdatniania Wody Raba),
- piasek o uziarnieniu 0,02mm (laboratorium Katedry Technologii Materiałów Budowlanych, WIMiC, AGH)
- cykloheksan (firmy POCH),
- dichlorometan (firmy POCH).

Aparatura:

- wysokosprawny chromatograf ciekowy HPLC firmy Dionex z kolumną RP C18 150 x 4,6 mm, uziarnienie 5 μ m,
- łaźnia ultradźwiękowa Emag, o mocy ultradźwięków 80 W,
- wirówka Centifuge MPW 260,
- kolumnienki ekstrakcyjne BAKERBOND spe PAH Aqua, 6ml.
-
- Drobnny sprzęt laboratoryjny:
- zlewki szklane o pojemności 25ml,
- kolby szklane o pojemności 50 ml,

- pipety automatyczne:
- o pojemności 5-50 μ l firmy HIRSCHMANN LABORGERATE,
- o pojemności 5ml firmy eppendorf Research plus,
- waga analityczna firmy RADWAG, o dokładności 0,0001g,
- strzykawki medyczne z tworzywa sztucznego o pojemności 5ml firmy Becton Dickinson.

2.4. Przygotowanie próbek

Ze złoża i węgla pozyskanych z Zakładu Uzdatniania Wody Raba przygotowano trzy rodzaje układów sorpcyjnych:

- mieszanina węgla aktywnego i piasku,
- węgiel aktywny,
- złoże z zakładu.

Początkowo odważono 30,000 g piasku (oczyszczonego za pomocą HCl 1:1) i 0,500 g węgla. Następnie mieszaninę zhomogenizowano poprzez ucieranie w moździerzu, z której odważono 0,850 g i przeniesiono na sącdek umieszczony w strzykawce. Do kolejnej strzykawki odważono 0,014g węgla aktywnego, co odpowiada jego zawartości w 0,850 g przygotowanej mieszaniny. W ostatniej strzykawce umieszczono złoże z zakładu, którego objętość była porównywalna z objętością zajmowaną przez mieszaninę.

Do każdej próbki umieszczonej w strzykawce dodano po 20 μ l roztworów wzorcowych benzo(a)pirenu i antracenu oraz poddano je sonifikacji (15min). Następnie przez przygotowane filtry przepuszczono próbki wody surowej i ozonowanej o objętości 10 ml. Kolejnym krokiem było wykonanie desorpcji poprzez przepuszczenie po 2,5ml acetonitrylu przez wcześniej użyte filtry (mieszanina węgla aktywnego i piasku, złoże). W przypadku gdy w roztworze przefiltrowanym znalazły się fragmenty filtra, próbki odwirowano w wirówce przez 10min.

Kolejnym etapem przygotowania próbek do analizy chromatograficznej było wykonanie ekstrakcji do fazy stałej (SPE). Do każdej zlewki dodano po 12 μ l hyaminy, w celu wypłukania związków WWA z używanych kolumniek do SPE. Następnie przeprowadzono etap kondycjonowania kolumniek, poprzez dodanie do nich kolejno po 4ml cykloheksanu i dichlorometanu. Po każdym przepuszczeniu rozpuszczalnika przez złoże suszono je przez 15s za pomocą suchego powietrza. W dalszej kolejności do wszystkich kolumniek dodano po 5ml 2-propanolu oraz wcześniej przygotowanego roztworu woda/2-propanol (w stosunku 92:8). Roztwór ten przygotowano poprzez pobranie 4ml 2-propanolu do kolbki o pojemności 50ml i uzupełnienie wodą destylowaną do kreski. Po etapie kondycjonowania przez kolumniki przepuszczono roztwory badanych próbek.

2.5. Pomiar

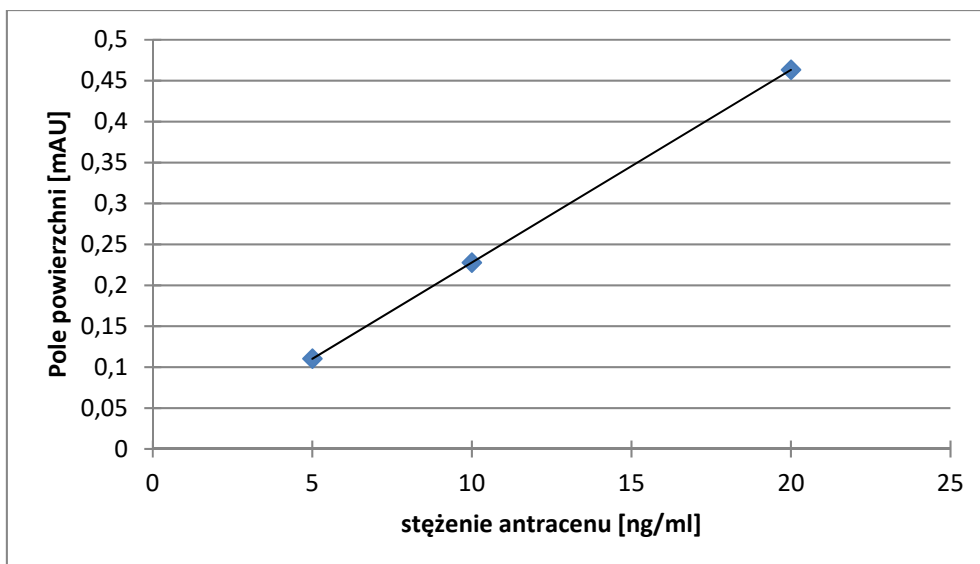
Oznaczenie analitów w próbkach przeprowadzono za pomocą wysokosprawnej chromatografii cieczowej kolumnowej. Pomiar dla każdej próbki przeprowadzono trzykrotnie, w odwróconym układzie faz. Jako fazę ruchomą wykorzystano acetonitryl. Przyjęte warunki rozdziału to H₂O : ACN (55:45). Zostały one dobrane na drodze optymalizacji metody oznaczania związków WWA. Natężenie przepływu wynosiło 1ml/min, a długości fali dla detektora UV/VIS ustalono na λ =252nm (antracen) oraz λ =265nm (benzo(a)piren). W celu wyznaczenia krzywej kalibracyjnej przeprowadzono pomiary roztworów wzorcowych badanych związków o stężeniach 5ng/mL, 10 ng/mL i 20 ng/mL. Dla każdej próbki pomiar wykonano trzykrotnie a otrzymane wyniki uśredniono.

2.5. Wyniki i obliczenia

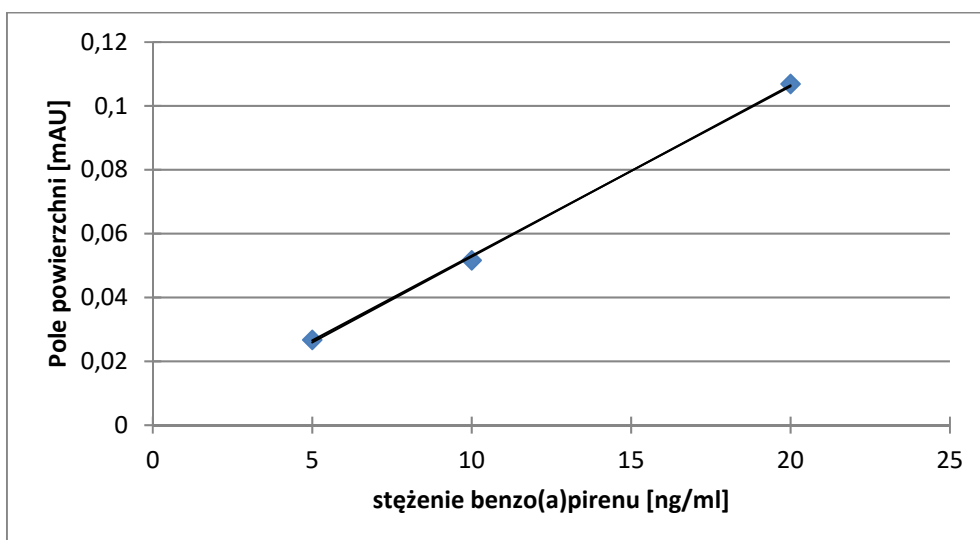
W tabeli 2 zebrano wyniki oznaczenia roztworów wzorcowych benzo(a)pirenu i antracenu przy wykorzystaniu metody HPLC. Na ich podstawie sporządzono wykresy krzywych kalibracyjnych dla antracenu (Rys.3.) i benzo(a)pirenu (Rys.4.).

Tabela 2. Wyniki oznaczenia roztworów wzorcowych benzo(a)pirenu i antracenu metodą HPLC.

Wzorce	Czas retencji [min]	Pole powierzchni pod pikiem [mAU]
5 ng/ml		
Antraceni	8,730	0,1200
		0,1000
		0,1110
Benzo(a)piren	9,942	0,0260
		0,0260
		0,0280
10 ng/ml		
Antraceni	8,790	0,2300
		0,2270
		0,2260
Benzo(a)piren	10,060	0,0519
		0,0512
		0,0517
20 ng/ml		
Antraceni	8,790	0,4600
		0,4600
		0,4700
Benzo(a)piren	10,060	0,1062
		0,1074
		0,1070



Rys.3 Krzywa kalibracyjna antracenu (równanie regresji: $y=0,0235x-0,0075$).



Rys.4 Krzywa kalibracyjna benzo(a)pirenu (równanie regresji: $y=0,0054x-0,001$).

Pomiar próbek rzeczywistych przeprowadzono w sposób analogiczny do pomiaru próbek wzorcowych.

W tabelach 3 i 4 umieszczono wyniki oznaczenia metodą HPLC antracenu i benzo(a)pirenu w badanych próbkach, gdzie:

- 1 – węgiel aktywny, woda surowa, benzo(a)piren, antracen,
- 2 – mieszanina piasku i węgla, woda surowa, benzo(a)piren, antracen,
- 3 – mieszanina piasku i węgla, woda ozonowana, benzo(a)piren, antracen,
- 4 – złożo, woda surowa, benzo(a)piren, antracen,
- 5 – woda surowa, benzo(a)piren, antracen, hyamina,
- DES 2 – mieszanina piasku i węgla, acetonitryl,
- DES 4 – złożo, acetonitryl.

Na podstawie uzyskanych wyników oraz krzywych kalibracyjnych wykonano obliczenia, pozwalające na wyznaczenie ilości analizowanych substancji w poszczególnych próbkach (Tab.3,4.).

Tabela 3. Wyniki oznaczenia antracenu metodą HPLC.

Próbka	Pole powierzchni pod pikiem [mAU]	Stężenie [ng/ml]	Średnie stężenie [ng/ml]	Odchylenie standardowe [ng/ml]
1	0,0590	2,83	2,72	0,11
	0,0540	2,62		
	0,0560	2,70		
2	0,4400	19,04	18,5	0,7
	0,4300	18,62		
	0,4100	17,77		
3	0,4100	17,77	17,3	0,4
	0,4000	17,34		
	0,3900	16,91		
4	0,1600	7,13	7,41	0,25
	0,1700	7,55		
	0,1700	7,55		
5 odzysk	0,4400	19,04	18,9	0,2
	0,4300	18,62		
	0,4400	19,04		
DES 2	0,1400	6,28	6,14	0,25
	0,1400	6,28		
	0,1300	5,85		
DES 4	0,1300	5,85	5,99	0,25
	0,1300	5,85		
	0,1400	6,29		

Tabela 4. Wyniki oznaczenia benzo(a)pirenu metodą HPLC.

Próbka	Pole powierzchni pod pikiem [mAU]	Stężenie [ng/ml]	Średnie stężenie [ng/ml]	Odchylenie standardowe [ng/ml]
1	Nie oznaczono			
2	0,1017	19,02	19,05	0,04
	0,1021	19,09		
3	0,1018	19,04	18,1	1,1
	0,1000	18,70		
	0,0900	16,85		
4	0,1000	18,70	1,17	0,11
	0,0050	1,11		
	0,0050	1,11		
5 odzysk	0,0060	1,30	19,3	1,1
	0,1000	18,70		
	0,1100	20,56		
DES 2	0,1000	18,70	19,3	0,2
	0,1041	19,46		
DES 4	0,1025	19,17	2,53	0,28
	0,0140	2,78		
	0,0130	2,59		
	0,0110	2,22		

Dla próbki 5 wyliczono współczynnik odzysku ze wzoru (1):

$$R_f = \frac{C_x}{C} \cdot 100\% \quad (1)$$

gdzie:

R_f - współczynnik odzysku [%],

C_x - oznaczona zawartość analitu [ng],

C - znana zawartość analitu [ng].

Uzyskane wartości współczynnika odzysku wynoszą odpowiednio:

- antracen: $R_{fa} = 94,5\%$
- benzo(a)piren : $R_{fb} = 96,6\%$

2.6. Dyskusja i wnioski

W próbce, którą przefiltrowano przez węgiel aktywny (1) nie udało się oznaczyć benzo(a)pirenu, ponieważ jego ilość w tym roztworze była poniżej granicy oznaczalności, która wynosi 2,27ppb. Natomiast zawartość antracenu po filtracji w tej próbce jest mniejsza od zawartości w pozostałych próbkach. Może to świadczyć o tym, że węgiel aktywny najlepiej z badanych filtrów adsorbuje antraceni z roztworów wodnych. Wynik ten może być jednak zaburzony przez to, że filtr ten ze względu na drobne uziarnienie w dużej ilości przedostał się przez sącdek podczas filtrowania. Konieczne było odwirowanie próbki, co spowodowało dłuższy czas kontaktu węgla z próbką (a tym samym adsorpcji), niż w przypadku innych filtrów.

W przypadku próbek 2 i 3 badania były prowadzone na przygotowanej samodzielnie mieszaninie piasku i węgla aktywnego. Przez filtry przepuszczone zostały woda surowa (2) i ozonowana (3). Zarówno w przypadku antracenu jak i benzo(a)pirenu, związki zostały słabo zaadsorbowane. Świadczy to o słabej efektywności przygotowanego filtra, co może wynikać ze zbyt dużej ilości piasku użytego do sporządzenia mieszaniny.

Właściwości adsorpcyjne złoża używanego w Zakładzie Uzdatniania Wody Raba były badane w próbce numer 4. Zawartości oznaczanych związków w tym roztworze są mniejsze niż w roztworach przepuszczonych przez przygotowaną mieszaninę. Złoże to jest więc bardziej efektywnym adsorbentem zanieczyszczeń organicznych znajdujących się w roztworach wodnych. Może być to spowodowane inną proporcją piasku i węgla w złożu w porównaniu do przygotowanej mieszaniny, różnicą w uziarnieniu lub sposobie przygotowania obu filtrów.

Próbka numer 5 została przygotowana jako próbka odniesienia, dlatego nie została przefiltrowana. Pozwoliło to na wyliczenie odzysku na etapie zagęszczania (SPE) dla antracenu i benzo(a)pirenu. Z wartości odzysku wynika, że proces ten miał dobrą efektywność, a tym samym błąd pomiaru dla pozostałych próbek był niski.

Dla próbek 2 i 4 została wykonana desorpcja w celu sprawdzenia ilości badanych związków, które uległy retencji na materiale filtracyjnym. Łączna zawartość antracenu, jak i benzo(a)pirenu w próbkach 2 i DES 2 (filtrowanych na mieszaninie zawierającej węgiel aktywny) była większa od wprowadzonej do roztworu. Może to świadczyć o tym, że węgiel aktywny zawierał oznaczane związki. W trakcie desorpcji zostały one z niego wymyte przez rozpuszczalnik organiczny, co wpłynęło na wynik oznaczenia. W przypadku próbek 4 i DES 4 łączna zawartość poszczególnych analitów nieznacznie różni się od ilości wprowadzonej do roztworu. Może wynikać z tego, że sposób przygotowania złoża ma wpływ na wiarygodność oznaczeń (ze złoża nie są wymywane dodatkowe zanieczyszczenia).

Z przeprowadzonych badań wynika, iż najlepszą efektywnością oczyszczania wody z antracenu charakteryzuje się filtr przygotowany z węgla aktywnego. W przypadku benzo(a)pirenu najlepsze wyniki uzyskano dla filtra wykonanego ze złoża stosowanego w Zakładzie Uzdatniania Wody Raba.

Literatura

- [1] Kubiak M., Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) - ich występowanie w środowisku i żywności, *Problemy Higieny i Epidemiologii*, nr 94(1)/2013, s. 31-36
- [2] M. Włodarczyk-Makuła, Zmiany ilościowe WWA podczas oczyszczania ścieków i przeróbki osadów, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2007
- [3] NIST Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Structure Index, <http://pah.nist.gov/>, (odwiedzana 6.11.2017)
- [4] Agence for Toxic Substances And Disease Registry (ATSDR), Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons, Public Health Statement, 1995
- [5] M. Świdorska-Bróż, Mikrozanieczyszczenia wód i możliwości ich usuwania, *Ochrona środowiska*, nr 3(50)/1993, s. 23-28
- [6] Witkiewicz Z., *Podstawy chromatografii*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2000
- [7] PubChem Open Chemistry Database, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/> (odwiedzana 6.11.2017)

- [8] Furton K.G., Pentzke G., Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, w: Shibamoto T., Chromatographic Analysis of Environmental and Food Toxicants, Marcel Dekker Inc., New York 1998
- [9] Wodociągi Krakowskie, <http://wodociagi.krakow.pl/historia.html> (odwiedzona 6.11.2017)