

WIELOPIERŚCIENIOWE WĘGLOWODORY AROMATYCZNE (WWA) W OSADZIE Z OCZYSZCZALNI PRZEMYSŁOWEJ

AGNIESZKA POPENDA, MARIA WŁODARCZYK-MAKUŁA,
MARTA JANOSZ-RAJCZYK

Politechnika Częstochowska, Instytut Inżynierii Środowiska, Zakład Technologii Wody, Ścieków i Chemii Środowiska,
ul. Dąbrowskiego 69, 42-200 Częstochowa

Keywords: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), extraction, industrial wastes, sludges, contamination, high performance liquid chromatography (HPLC).

POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS (PAHs) IN SLUDGE FROM A SEWAGE TREATMENT PLANT OF A STEELWORK

This paper presents the results of investigation on polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) concentration in sludge coming from industrial wastewater treatment. The sludge was characterised according to chemical composition and heavy metal contents. Leaching of PAHs from sludge in dynamic conditions was also done with lizymetric columns used to simulate the real conditions during the storage of wastes. The changes of PAHs concentration in sludge stored under various lights conditions were also compared (daylight and darkness). A periodic extraction method with cyclohexane was used to select PAHs from samples. High performance liquid chromatography (HPLC) with fluorescent detector was used to analyse PAHs. Six PAHs listed by WHO were analysed (fluoranthene Fl, benzo(b)fluoranthene BbF, benzo(k)fluoranthene BkF, benzo(a)pyrene BaP, benzo(ghi)perylene BghiP and indeno(1,2,3-cd)pyrene IP). The results showed the presence of six PAHs in the initial waste material and in aqueous extracts. The concentration of PAHs in leachates varied from 726–2196 ng/dm³ – benzo(a)pyrene 111–196 ng/dm³ (I series) and 78–233 ng/dm³ – benzo(a)pyrene 5–24 ng/dm³ (II series). Different PAHs concentrations were observed during storage of the waste in daylight and in darkness.

Streszczenie

Praca dotyczy badań zawartości WWA w osadzie ściekowym, wydzielonym podczas oczyszczania ścieków przemysłowych. Osad scharakteryzowano określając wybrane wskaźniki chemiczne i zawartość metali ciężkich. Badania obejmowały wymywanie WWA z osadów w warunkach dynamicznych. Przeprowadzono je w kolumnach lizymetrycznych, symulując w ten sposób rzeczywiste warunki składowania osadu. Określono również zmiany zawartości WWA w osadach ekspozowanych w świetle dziennym oraz w zaciemnieniu. Do wydzielenia WWA z prób zastosowano ekstrakcję przy użyciu cykloheksanu. Analizę WWA wykonano stosując wysokosprawną chromatografię cieczową (HPLC) z użyciem detektora fluorescencyjnego. Oznaczanie WWA ograniczono do sześciu WWA zalecanych przez WHO (fluoranten Fl, benzo(b)fluoranten BbF, benzo(k)fluoranten BkF, benzo(a)piren BaP, benzo(ghi)perylene BghiP oraz indeno(1,2,3-cd)piren IP).

Stwierdzono obecność sześć WWA w osadzie surowym oraz w wodnych ekstraktach. Stężenia sumy WWA w wyciekach z osadu wahały się w I serii badań od 726–2196 ng/dm³ (w tym benzo(a)piren

111–196 ng/dm³) i 78–233 ng/dm³ (w tym benzo(a)piren 5–24 ng/dm³) w II serii. Podczas ekspozycji osadu w świetle dziennym jak i bez jego dostępu stwierdzono zróżnicowane stężenia WWA.

WSTĘP

Od przeszło 100 lat, a szczególnie w ostatnim okresie dużą uwagę zwraca się na problem zanieczyszczenia środowiska wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi (WWA), gdyż obecność ich udokumentowano już we wszystkich elementach środowiska naturalnego człowieka. WWA do środowiska dostają się z różnych źródeł. Oprócz naturalnych, jakimi są przemiany substancji organicznych, naturalne procesy pirolizy oraz procesy biosyntezy, poważne zagrożenie stanowią WWA pochodzące z antropogenicznej działalności człowieka. Występowanie WWA w środowisku wodnym wiąże się głównie z przeróbką paliw, źródłami wytwarzania energii lub ciepła, koksownictwem, spalaniem odpadów oraz środkami transportu. Badania potwierdzają obecność WWA w odpadach przemysłowych a także w osadach ściekowych, zarówno pochodzenia przemysłowego jak, i komunalnego [1, 3–6, 11, 17, 18]. Obecność WWA w osadach jest związana z zawartością tych związków w ściekach przemysłowych, bytowo-gospodarczych i deszczowych. Ze względu na udokumentowane kancerogenne i mutagenne działanie niektórych z tych związków, a w szczególności benzo(a)pirenu, zawartość WWA w osadach ściekowych stała się ostatnio przedmiotem rutynowej kontroli w wielu krajach [6, 9, 13]. Związki te w procesach oczyszczania ścieków mogą gromadzić się w osadach ściekowych, a ze składowanych osadów, pomimo słabej ich rozpuszczalności w wodzie, wraz z najdrobniejszymi cząstkami zawiesiny, mogą ulegać wymywaniu przez infiltrujące wody opadowe, stanowiąc zagrożenie dla środowiska wodnego [17, 18].

CEL I ZAKRES PRACY

Celem pracy, było rozpoznanie obecności WWA w osadzie ściekowym oraz ekstraktach wodnych, uzyskanych w procesie wymywania tych związków z osadów. Zakres badań obejmował:

- oznaczenie ilościowe i jakościowe WWA w osadzie pobranym z poletka osadowego,
- badanie dynamiki procesu wymywania tych związków w laboratoryjnych warunkach składowania osadu,
- określenie wpływu zróżnicowanych warunków świetlnych na zawartość WWA podczas składowania osadu.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

PRZEDMIOT BADAŃ

W badaniach wykorzystywano osady powstające w oczyszczalni ścieków przemysłowych. Do oczyszczalni tej dopływają ścieki zarówno hutnicze jak i sanitarne i deszczowe z terenu zakładu. Oczyszczanie ścieków prowadzone jest w akceleratorach z użyciem soli żelaza, wapna hydratyzowanego oraz flokulanta Rokryzola WF-2. Próby

osadu powstającego w procesie koagulacji pobrano dwukrotnie bezpośrednio z poletka osadowego. Dla scharakteryzowania materiału badawczego określono wybrane wskaźniki chemiczne i zawartość metali ciężkich. Badania te przeprowadzono wg metodyki podanej przez Hermanowicza [2], a metale ciężkie oznaczono metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA) [3].

PRZEBIEG DOŚWIADCZEŃ

Badania prowadzono w dwóch seriach. W pierwszej serii badań z osadu pobranego bezpośrednio z poletka osadowego po jego uśrednieniu wydzielono 100 g osadu w celu przeprowadzenia badań wstępnych. Z pozostałej ilości osadu wydzielono trzy próby. Dla jednej próby o masie 2240 g przeprowadzono badania wymywania WWA, tj. uwalniania się WWA z materiału. Drugą próbę osadu o masie 500 g pozostawiono w laboratorium w miejscu eksponowanym na działanie światła dziennego. Trzecią próbę osadu o masie 500 g pozostawiono w laboratorium w zaciemnionym miejscu. W drugiej serii badań, w której pobrano osad po około 3 miesięcznym jego składowaniu, wykonano podobnie jak w pierwszej serii badania wstępne wydzielając 100 g osadu oraz badania wymywania WWA, do których przeznaczono 2240 g osadu.

Wpływ infiltrującej wody na uwalnianie się WWA z osadu, przeprowadzono przy użyciu metody kolumnowej (lizymetrycznej) zraszając powierzchnię osadów ustalonymi dawkami wody, symulując w ten sposób rzeczywiste warunki ich składowania. Symulowano sześciomiesięczny okres przemywania osadów przez wody deszczowe. Kolumnę lizymetryczną stanowiła rura PCV o średnicy $d = 100$ mm. Kolumnę wypełniono osadem do wysokości 0,25 m. W warunkach laboratoryjnych czas badań skrócono do 36 dni poprzez pięciokrotnie zwiększenie jednostkowej dawki ługującej wody. Dawkę obliczono dla średnich opadów atmosferycznych i pokrywy śnieżnej dla Częstochowy z wielolecia. Jednostkowa dzienna dawka wody wynosiła 181 cm^3 . Odcieki z kolumny zbierano do ciemnych naczyń utrwalając je chloroformem w ilości $3 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$. Co 3 dni prowadzono ekstrakcję WWA z odcieków, łącząc ze sobą 3 kolejne ekstrakty. Otrzymano w ten sposób 4 próby, w których dokonano pomiaru stężeń WWA. Oznaczanie jakościowo - ilościowe WWA przeprowadzono w odciekach czterokrotnie.

Eksponowanie osadu w różnych warunkach świetlnych polegało na tym, że próby osadu uśredniono przez mieszanie, po czym rozłożono na dwóch kuwetach porcelanowych. Dwie eksponowano w laboratorium w świetle dziennym, kolejne dwie natomiast przechowywano w zaciemnieniu. Próby te przechowywano w temperaturze pokojowej przez 36 dni. Zarówno przed jak i po procesie ekspozycji przeprowadzono oznaczenia dla 6 WWA.

METODYKA ANALITYCZNA

Do wydzielenia WWA z osadów i prób wodnych zastosowano ekstrakcję cykloheksanem. Dla prób stałych o masie 50 g po dodaniu 100 cm^3 cykloheksanu, ekstrakcję prowadzono przy zastosowaniu ultradźwięków stosując pole o amplitudzie drgań $8 \mu\text{m}$ i czas $t = 7$ minut. Ekstrakt po nadźwiękawianiu dekantowano, a próbę przemywano cykloheksa-

nem w ilości 50 cm³. Ekstrakt łączono z rozpuszczalnikiem a następnie zatężano w wyparce próżniowej i kierowano do oczyszczenia na żelu krzemionkowym techniką SPE.

W przypadku prób wodnych prowadzono ekstrakcję cykloheksanem stosując 100 cm³ rozpuszczalnika na 1 dm³ wody, przy czym próby mieszano przez 1 godzinę stosując mieszadło magnetyczne. Następnie ekstrakt oddzielano od wody i zatężano w wyparce próżniowej. Ekstrakty oczyszczano na żelu krzemionkowym techniką SPE. Do oznaczenia WWA zastosowano metodę wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC- Hewlett Packard 1050) z użyciem detektora fluorescencyjnego (1046). Rozdział frakcji WWA z ekstraktów prowadzono na kolumnie Bakerbond PAH 16 Plus o długości 250 mm, średnicy 3 mm. Elucję prowadzono w czasie od 0 do 6 minut mieszaniną metanol: woda (75% : 25%), po 6 minutach – metanolem 100%. Prędkość przepływu wynosiła 0,5 cm³, a długości fal wzbudzenia i emisji były w zakresie 260–500 nm. Granica wykrywalności wahała się od 2 do 6 µg/kg, natomiast granica oznaczalności: od 4 do 9 µg/kg w zależności od rodzaju oznaczanego związku [13, 15].

WYNIKI I DYSKUSJA

OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA SUBSTRATU:

Wybrane wskaźniki chemiczne materiału badawczego przedstawiono w tabeli 1. Stwierdzono, że przy uwodnieniu osadu wynoszącym 81–85%, zawartość związków organicznych stanowiła 41–53%. Zawartość metali ciężkich warunkuje przeznaczenie osadu na cele nieprzemysłowe głównie do rekultywacji gruntów na potrzeby nierolnicze lub do uprawy roślin przeznaczonych do produkcji kompostu oraz do roślinnego utrwalania powierzchni gruntów [5, 8, 16]. Osad hutniczy stanowił mieszaninę związków zarówno organicznych jak i nieorganicznych. Metale ciężkie należą do grupy związków pozwalających opisać środowisko z uwzględnieniem zanieczyszczeń w ilościach śladowych, zatem oznaczenie poziomu ich stężeń daje szerszy pogląd o stopniu skażenia badanego materiału. Wykazano bowiem, że metale ciężkie obecne w glebach powodują zwiększenie trwałości WWA, co tłumaczone jest toksycznym oddziaływaniem metali na mikroorganizmy [12]. Dlatego przy określeniu sposobu końcowego zagospodarowania osadów niezwykle ważna jest znajomość stężeń metali ciężkich.

WYMYWANIE WWA Z OSADU

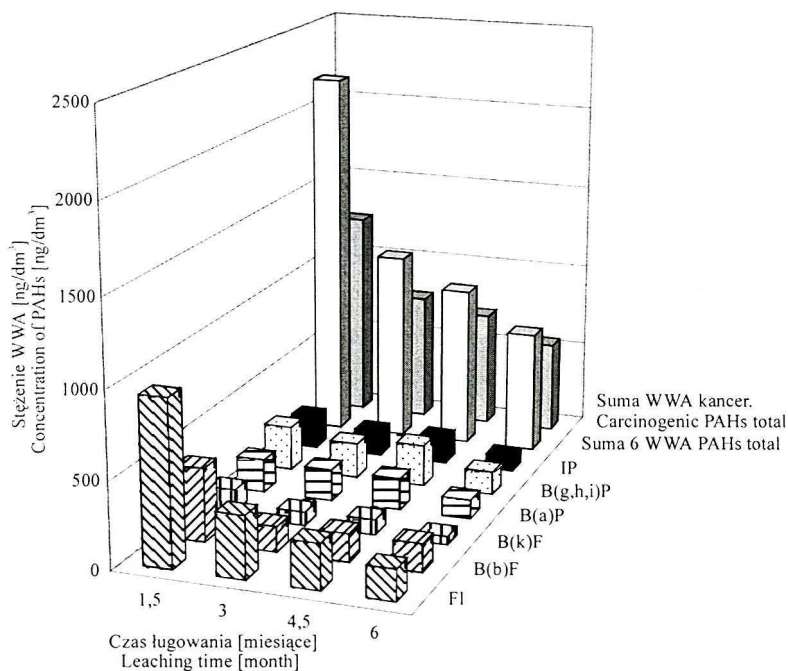
Podczas wymywania WWA z osadów oznaczone stężenia WWA w odciekach były zróżnicowane ilościowo (Rys. 1 i 2). WWA wymywały się z osadu przez cały symulowany sześciomiesięczny okres badań. Zakres stężeń oznaczanych związków wahał się od 47 do 957 ng/dm³ w pierwszej serii badań i od 3 do 114 ng/dm³ w drugiej serii badań. Zróżnicowanie stężeń WWA w wyciekach z osadów było wynikiem pobrania starszego osadu w drugiej serii badań, dla którego odnotowano ponad 5-krotnie niższe stężenie sumy WWA (Tab. 2).

Tabela 1. Wybrane wskaźniki chemiczne oraz zawartość metali ciężkich w osadzie
Selected chemical properties and concentration of heavy metals in sludge

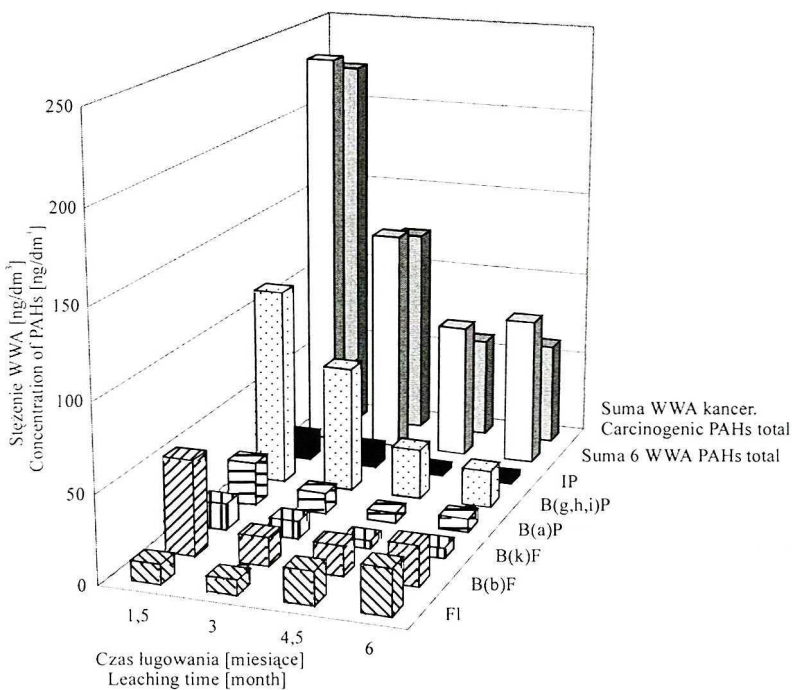
Wskaźnik Indicator	Symbol chemiczny Chemical symbol	Jednostka Unit	Wartość Value
Straty prażenia Volatile substances	-	%	41-53
Krzemionka Silicon dioxide	SiO ₂	%	0,17-0,22
Tlenek żelaza(III) Ferric oxide	Fe ₂ O ₃	%	7,2-8,1
Tlenek glinu Aluminium oxide	Al ₂ O ₃	%	0,1
Tlenek wapnia Calcium oxide	CaO	%	30-36
Tlenek magnezu Magnesium oxide	MgO	%	1,7-2,0
Siarka Sulphur	S	%	0,27-0,3
Tlenek sodu Sodium oxide	Na ₂ O	%	0,1
Tlenek potasu Potassium oxide	K ₂ O	%	0,1
Azot ogólny Nitrogen total	N _{og.}	%	0,1-0,34
Tlenek fosforu Phosphorus oxide	P ₂ O ₅	%	0,1
Ekstrakt eterowy Extract ether	-	%	1,2-1,3
Fenole Phenols	-	mg/100 g s.m.	0-1,024
Cyjanki Cyanide	-	mg/100 g s.m.	0-0,024
Cynk Zinc	Zn	mg/100 g s.m.	13,2-21,4
Chrom Chromium	Cr	mg/100 g s.m.	< 1,0
Kadm Cadmium	Cd	mg/100 g s.m.	0,51
Olów Lead	Pb	mg/100 g s.m.	12,5-14,9
Mangan Manganese	Mn	mg/100 g s.m.	92,8-100,4
Miedź Copper	Cu	mg/100 g s.m.	13,9-15,9

Tabela 2. Zawartości WWA w osadzie składowanym na poletku osadowym [ng/kg s.m.]
Concentration of PAHs in sludge stored on the sludge drying bed [ng/kg d.m.]

Nr próby Sample number	Fl	BbF	BkF	BaP	BghiP	IP	Suma 6 WWA PAHs total	Suma 5 WWA kancerog. Carcinog. PAHs total
Seria I Serie I	54880	20560	9080	8400	8080	6900	107900	53020
Seria II Serie II	2422	4494	2604	3262	5236	854	18872	16450



Rys. 1. Dynamika wymywania WWA z osadu – I seria badań
Dynamic of PAHs leaching from sludge – I serie



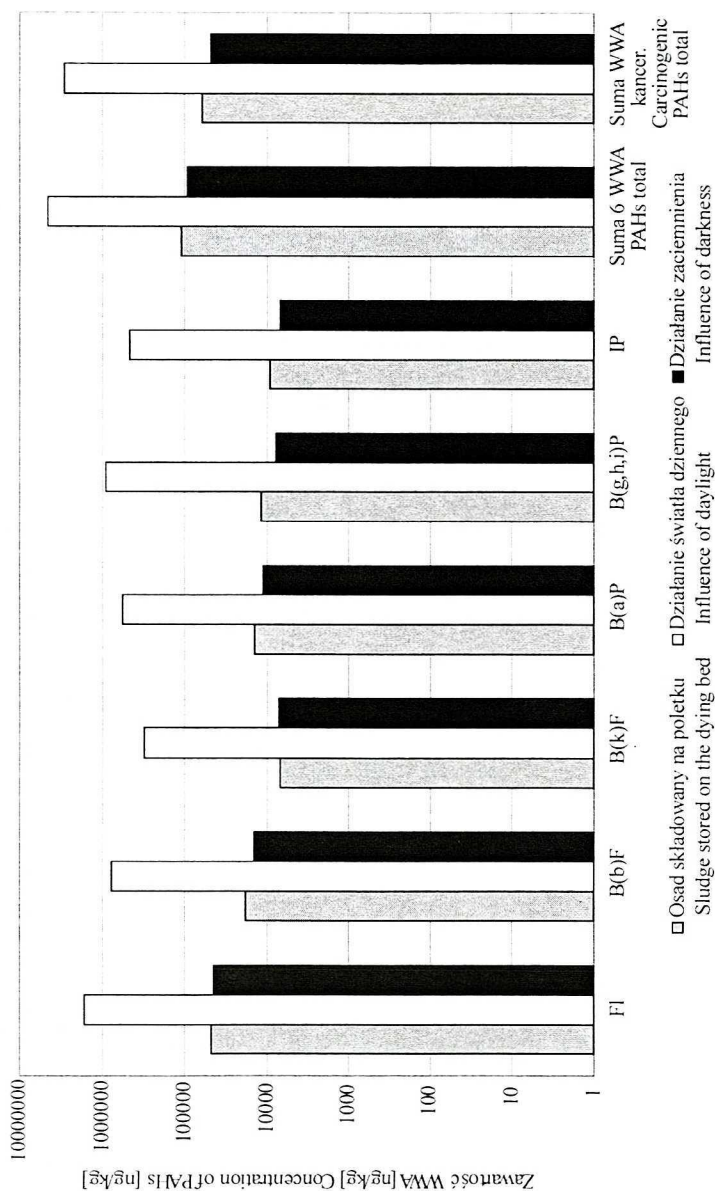
Rys. 2. Dynamika wymywania WWA z osadu – II seria badań
Dynamic of PAHs leaching from sludge – II serie

Koncentracja WWA w kolejnych wyciekach wykazywała tendencję spadkową dla większości analizowanych związków, tzn dla BbF, BkF, BaP, BghiP oraz IP. Wyjątek stanowił fluoranten, dla którego odnotowano podczas II serii badań spadek stężeń tego związku w wyciekach a następnie nieznaczny wzrost. Było to najprawdopodobniej związane z silniejszą adsorpcją tego związku na cząstkach osadu niż pozostałych WWA. Przemycanie osadu spowodowało uwalnianie się fluorantenu i największą kumulację w odciekach dopiero po sześciu miesiącach trwania badań.

ZMIANY WWA POD WPLYWEM RÓŻNYCH WARUNKÓW ŚWIETLNYCH

Badania zmian zawartości WWA w osadzie przechowywanym w różnych warunkach świetlnych prowadzono dla osadu pobranego w I serii badań. Na rysunku 3 przedstawiono wyniki oznaczeń zawartości WWA w osadzie pobranym do badań oraz w osadach poddawanych lub nie działaniu światła. Stężenie 6 WWA w osadzie pobranym do badań wynosiło 107 900 ng/kg. Ponad 50% tej ilości stanowił fluoranten. Najniższe stężenie WWA stwierdzono w materiale pozostawionym w zaciemnionym miejscu bez działania światła dziennego. Zawartość sumy WWA była o 15,36 % niższa niż przed eksperymentem. Może to być spowodowane ulatnianiem się WWA o stosunkowo wysokim ciśnieniu par oraz ich utlenianiem. Najwyższe stężenia WWA odnotowano w próbce osadu poddanej działaniu światła dziennego. Zawartość oznaczanych sześciu WWA była tu wyższa niż w pozostałych próbach. Należy podkreślić, że osady ściekowe stanowią materiał heterogenny nie pozbawiony mikroorganizmów, nie można zatem wykluczyć przemian biotycznych. Literatura podaje, że podczas badań degradacji WWA w silnie zanieczyszczonych wodach możliwe jest wyekstrahowanie wyższych ilości WWA, co wskazuje na możliwość występowania interakcji pomiędzy zanieczyszczeniami [3]. Prawdopodobny jest także rozkład związków o wyższej liczbie pierścieni [10], a w konsekwencji pojawienie się innych WWA nieanalizowanych podczas tych badań.

Podczas badań opisanych w niniejszej pracy wybrano do analizy tylko sześć WWA. Rzeczywiste stężenie początkowe WWA w osadzie jest trudne do określenia ze względu na to, że WWA stanowią grupę kilkudziesięciu związków chemicznych zawierających w cząsteczce od dwóch do kilkunastu pierścieni benzenowych, z różną liczbą podstawników alkilowych; tworzą różne struktury, mogą również ulegać przemianom chemicznym prowadzącym do powstawania związków pochodnych. Przyjmuje się więc, że stężenie początkowe WWA oznacza ilość tych związków, jaką można wyekstrahować z próby, stosując określoną metodykę ich oznaczania. Naświetlanie może inicjować przemiany prowadzące do naruszenia struktury pierścieni związków o skomplikowanej budowie, a w efekcie ujawnienie innych, nowych struktur. Literatura podaje, że badania degradacji WWA pod wpływem światła prowadzi się zwykle w materiałach pozbawionych mikroorganizmów, czyli w warunkach pozbawionych udziału czynników biologicznych [4]. W przypadku badanego osadu matryca organiczna jest bardzo złożona, nie można zatem wykluczyć wyżej opisanych zjawisk. Podobny przypadek oznaczenia wyższych stężeń WWA w materiałach poddanych różnym czynnikom świetlnym, zaobserwowano także w innych badaniach osadów ściekowych z oczyszczalni komunalnych [19] oraz niektórych odpadach przemysłowych [20].



Rys. 3. Wyniki badań WWA w osadach
Results of PAHs experiments in sludges

WNIOSKI

1. Badania wykazały, że w osadzie z przemysłowej oczyszczalni ścieków, pobranym z zakładu w dwóch seriach suma sześciu WWA wynosiła odpowiednio: 107 900 ng/kg i 18 872 ng/kg w zależności od czasu przebywania osadu na poletku.
2. W procesie wymywania w kolumnach lizymetrycznych, WWA przechodzą do fazy wodnej (są wypłukiwane z materiałów stałych). Stężenia sumy sześciu WWA w wyciekach z osadu wahały się w granicach 726–2196 ng/dm³ (w tym BaP:

111–196 ng/dm³) w I serii badań i 78–233 ng/dm³ (w tym BaP: 5–24 ng/dm³) w II serii badań, składowanie zatem osadów może stanowić zagrożenie zanieczyszczenia środowiska wodnego WWA.

3. W badaniach porównujących zachowanie się WWA podczas przechowywania osadów w różnych warunkach świetlnych, stwierdzono zmiany zawartości WWA w osadach, lecz zmiany te były niejednorodne, w zależności od rodzaju węglowodoru i warunków świetlnych.

LITERATURA

- [1] Bodzek D.: *Występowanie i oznaczanie w osadach ściekowych wybranych toksycznych mikrozanieczyszczeń organicznych*, [w:] Materiały Konferencji: Wykorzystanie osadów ściekowych – techniczne i prawne uwarunkowania, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 1996, 49–57.
- [2] Hermanowicz W., J. Dojlido, W. Dożańska, B. Koziorowski, J. Zerbe: *Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków*, Arkady, Warszawa 1999.
- [3] Dittrich K.: *Absorpcyjna Spektrometria Atomowa*, PWN, Warszawa 1988.
- [4] Dutkiewicz T., G. Łebek, J. Masłowski, D. Mielżyńska, S. Ryborz.: *WWA w środowisku przyrodniczym*, PWN, Warszawa 1988.
- [5] *Gospodarka osadami ściekowymi*, Seminarium krajowe PIOŚ, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Rzeszów 1997, 70–71.
- [6] Janoszka B., W. Bąkowski, D. Bodzek.: *Występowanie i oznaczanie wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w osadach ściekowych*, *Ochrona Środowiska*, **1-2**, 39–44 (1993).
- [7] Janoszka B., D. Bodzek, M. Bodzek.: *Występowanie i oznaczanie wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych i ich pochodnych w wybranych osadach ściekowych*, *Archiwum Ochrony Środowiska*, **1-2**, 55–67 (1997).
- [8] Komotowski J., A. Szpindor: *Nowoczesne systemy oczyszczania ścieków*, Arkady, Warszawa 1999.
- [9] Korte N.: *A guide for the Technical Evaluation of Environmental Data*, Technomic Publishing Comp., Inc Lancaster USA, 1999.
- [10] Malicka M.: *Biotechnologiczne metody oczyszczania gleb skażonych związkami ropopochodnymi i innymi toksycznymi związkami organicznymi*, *Gaz, Woda i Techn. Sanit.*, **2**, 40–45 (1994).
- [11] Łaskawiec A., P. Łłowacki, M. Włodarczyk-Makuła, W. Sułkowski.: *Investigation of changes in the polycyclic aromatic hydrocarbon content of industrial wastes*, *Acta Chromatographica*, **7**, 218–226 (1997).
- [12] Maliszewska-Kordybach B.: *Trwałość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w glebie*, Wydawnictwo Instytutu Upraw Nawożenia i Gleboznawstwa, Puławy, 10 (1993).
- [13] Means J. C., S. Wood, J. Hasset: *Sorption of PAHs by sediments and soils*, *Environmental Science and Technology*, **14**, 1524–1528 (1990).
- [14] Manoli E., C. Samara: *PAHs in waste waters and sewage sludge: Extraction and Clean Up for HPLC Analysis with Fluorescence Detection*, *Chromatographia*, **43**, 135–141 (1996).
- [15] Polska Norma PN-87 C-04544/01: *Badania zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w wodzie*.
- [16] Rozporządzenie Ministra Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa z 11.08.1999 r. w sprawie warunków, jakie muszą być spełnione przy wykorzystywaniu osadów ściekowych na cele nieprzemysłowe.
- [17] Twardowska I.: *WWA w stałych odpadach przemysłowych*, [w:] Materiały Konferencji: Podstawy Inżynierii Ochrony Środowiska, Warszawa, 1990, 109–110.
- [18] Włodarczyk-Makuła M.: *Zmiany zawartości WWA w odpadach hutniczych i elektrownianych oraz dynamika ich ługowania*, Praca doktorska, Politechnika Śląska, Gliwice 1992.
- [19] Włodarczyk-Makuła M., M. Janosz-Rajczyk, E. Wiśniowska, K. Koćwin: *Przemiany WWA w osadach ściekowych poddanych sztuczemu działaniu promieniowania UV*, *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, **2**, 3-4, 391–401 (1999).

- [20] Włodarczyk-Makuła M., A. Popenda, M. Janosz-Rajczyk, W. Sułkowski: *WWA w odpadach elektrownianych przechowywanych w różnych warunkach świetlnych*, [w:] Materiały Konferencji: Mikrozanieczyszczenia w środowisku w świetle przepisów Unii Europejskiej, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2000, 177–179.

Wpłynęło: 4 sierpnia 2000, zaakceptowano do druku: 12 lutego 2002.