

Ocena opóźnienia migracji TCE w ośrodku porowatym na podstawie testów statystycznych

Aleksandra Kiecak¹, Ewa Kret¹, Grzegorz Malina¹



A. Kiecak



E. Kret



G. Malina

Estimation of retardation of tce migration in a porous medium using batch tests. Prz. Geol, 61: 62–66.

Abstract. Sorption is one of the most important processes responsible for contaminants migration in groundwater. The main aim of this study was to determine the retardation of TCE migration due to sorption in the Quaternary aquifer consisting mainly of medium to fine sands. Two types of the aquifer material, characterised by different grain-size distributions and similar organic matter contents were used for the batch tests. Soil samples came from a representative profile of the Nowa Dęba area – the site contaminated with chlorinated ethenes. The batch experiments allowed for determining the sorption isotherms, the partition coefficients K , between liquid and solid phases and, finally, the retardation coefficients R of TCE migration in groundwater in the porous aquifer.

Keywords: TCE, batch test, retardation coefficient, partition coefficient, sorption isotherm



Chlorowane rozpuszczalniki, w tym trichloroetylen (TCE) należą do głównych zanieczyszczeń wód podziemnych na świecie. Liczne ogniska zanieczyszczeń zostały stwierdzone także w

Polsce (Kiecak i in., 2011). W czwartorzędowym zbiorniku wód podziemnych w okolicy Nowej Dęby (południowo-wschodnia Polska) stwierdzono występowanie podwyższonych stężeń TCE oraz tetrachloroetyleny (PCE), przekraczających nawet ponad 100-krotnie dopuszczalne wartości dla wód przeznaczonych do spożycia przez ludzi (Dz.U.2007.61.417). Substancje te były używane jako rozpuszczalniki przemysłowe w miejscowych zakładach metalowych.

Obszar Nowej Dęby charakteryzuje się występowaniem jednego poziomu wodonośnego związanego z osadami czwartorzędowymi, których miąższość może przekraczać 30 m. Wody podziemne charakteryzują się słabym stanem chemicznym, co jest związane głównie z występowaniem podwyższonych stężeń chlorowanych etenów. Warunki hydrogeologiczne oraz ocena stanu chemicznego zostały szczegółowo przedstawione w publikacji Kret i in. (2011).

Do podstawowych mechanizmów transportu TCE w wodach podziemnych należy zaliczyć adwekcję i dyspersję. Główny wpływ na przemiany i szybkość migracji TCE ma sorpcja i biodegradacja (Małecki i in., 2006). Dlatego istotne jest określenie parametrów migracji TCE w środowisku wodno-gruntowym, do których należą m.in.: współczynnik retardacji (opóźnienia) R , definiowany jako wielokrotność opóźnienia migracji składnika ulegającego sorpcji w stosunku do składników o charakterze konserwatywnym oraz stała rozpadu (biodegradacji) k . Celem badań opisanych w pracy było określenie opóźnienia migracji TCE ze względu na sorpcję w wodach podziemnych

czwartorzędowego piętra wodonośnego, zbudowanego z piasków drobnych i średnich.

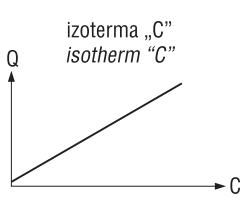
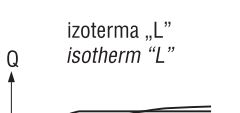

SORPCJA TCE W ŚRODOWISKU GRUNTOWO WODNYM

Utwory wodonośne mają zdolność sorbowania różnych substancji chemicznych, w tym TCE, rozpuszczonych w wodach podziemnych. Zjawisko sorpcji powoduje zmianę stężenia substancji chemicznych związanych z fazą stałą i ciekłą w wyniku międzyfazowego transferu masy. Zależność między stężeniem substancji w roztworze i masą zasorbowaną w odniesieniu do masy sorbenta wyrażana jest przez współczynnik (stałą) podziału K . Podział zanieczyszczenia między roztworem wodnym a fazą stałą w stanie równowagi określa izoterma sorpcji, mająca postać równania matematycznego (Małecki i in., 2006; Malina, 1997). Do opisu sorpcji TCE najczęściej stosuje się trzy modele: (1) Henry'ego, o charakterze liniowym, (2) Freunlich, o charakterze logarytmicznym oraz (3) Langmuira, który uwzględnia maksymalną pojemność sorpcyjną (Kiecak i in., 2011). Modele te, wraz z ich opisem matematycznym, zestawiono w tabeli 1. O wyborze izotermy sorpcji decyduje dopasowanie krzywej teoretycznej do danych doświadczalnych, natomiast miarą może być współczynnik dopasowania (korelacji) R^2 (Małecki i in., 2006).

Współczynnik podziału w modelach sorpcji, np. w przypadku izotermy Freunlich, określa rozkład zanieczyszczeń między rozpatrywanymi komponentami środowiska gruntowo-wodnego i obejmuje sorpcję zarówno na ziarnach mineralnych, jak i frakcji organicznej. Wykładnik we wzorze Freunlich charakteryzuje rozkład energii dla miejsc sorpcji. Dla wartości wykładnika $\neq 1$ izoterma sorpcji jest nieliniowa, a energia sorpcji maleje ze wzrostem stężenia sorbatu na powierzchni sorbenta. Gdy wartość wykładnika jest równa 1, to izoterma sorpcji ma charakter

¹Katedra Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, al. A. Mickiewicza 30, 35-059 Kraków; akiecak@geol.agh.edu.pl.

Tab. 1. Wybrane modele sorpcji (Kiecak i in., 2011, zmienione)
Table 1. Selected sorption models (Kiecak et al., 2011, modified)

Model sorpcji <i>Sorption's model</i>	Wzór <i>Formula</i>	Typ izotermi <i>Isotherm's type</i>
Liniowy (Henry'ego) <i>Henry model</i>	$S = K_d \cdot C$	izoterma „C” <i>isotherm "C"</i> 
Freunlicha <i>Freunlich model</i>	$S = K \cdot C^\eta$	izoterma „L” <i>isotherm "L"</i> 
Langmuira <i>Langmuir model</i>	$\frac{S}{S_{\max}} = \frac{K \cdot C}{1 + K \cdot C}$	

C – stężenie zanieczyszczenia pozostającego w roztworze [mg/dm^3]; S – masa zasorbowana zanieczyszczenia w odniesieniu do masy sorbenta (gruntu) [mg/kg]; S_{\max} – pojemność sorpcyjna fazy stałej [mg/kg]; K, K_d – współczynniki/stałe podziału, η – wykładnik charakteryzujący rozkład energii dla miejsc sorpcji.

C – *aqueous pollutant concentration* [mg/dm^3]; S – *mass of pollutant adsorbed to mass of adsorbent* [mg/kg]; S_{\max} – *maximum sorption capacity* [mg/kg]; K, K_d – *partition coefficients*, η – *degree of isotherm's nonlinearity characterizing adsorption energy*.

liniowy, co oznacza jednakowy rozkład energii sorpcji dla wszystkich miejsc, w których zachodzi. W takim przypadku sorpcja zanieczyszczenia np. TCE może być przedstawiona jako proces podziału, a współczynnik podziału jako stała podziału (Freeze & Cherry, 1979; Malina, 1996, 1999; Schwarzenbach i in., 1993; Witczak & Adamczyk, 1994).

Wielkość sorpcji, a co za tym idzie opóźnienie migracji TCE w wodach podziemnych, zależy m.in. od zawartości materii organicznej oraz średnicy ziaren gruntu budującego warstwę wodonośną (zawartości minerałów ilastych) (Kueper i in., 2003; Malina, 2007). Dane literaturowe wskazują na małą intensywność sorpcji w piaskach drobnych i średnich, przy czym współczynnik R waha się według różnych autorów w granicach 1,01–1,50 (np. Benker i in., 1998; Rivett i in., 2003). Należy jednak zwrócić uwagę, że modele sorpcji pomijają specjację, pH, współzawodnictwo jonów i potencjał redox (Małecki i in., 2006), dlatego też wyniki badań statycznych należy traktować orientacyjnie.

Tab. 2. Stężenia początkowe TCE w badanym materiale warstwy wodonośnej

Table 2. Initial concentrations of TCE in the aquifer material

Próbka <i>Sample</i>	Wartości stężeń [mg/dm^3] <i>Concentration</i>				
	Material nr 1 <i>Material No. 1</i>	1,17	1,74	2,30	2,86
Material nr 2 <i>Material No. 2</i>	–	1,04	1,80	3,10	4,07

MATERIAŁ I METODY

Materiał wykorzystany do badań statycznych (testów batch) został pobrany podczas wiercenia studni (S-2Tr) w 2009 r., zlokalizowanej w centralnej części obszaru badań. Profil tej studni jest reprezentatywny dla opisywanego obszaru. Próbkę materiału pochodzące z różnych głębokości warstwy wodonośnej zostały przebadane pod względem składu granulometrycznego (analiza sitowa) w Laboratorium Wydziałowym WGGiOŚ AGH zgodnie z normą PN-B-00481:1988. Określono także zawartość węgla organicznego (*total organic carbon* – TOC) metodą termiczną. Badanie to wykonano w Katedrze Analiz Środowiskowych, Kartografii i Geologii Gospodarczej WGGiOŚ, AGH.

Badania przeprowadzono równolegle na dwóch wybranych materiałach nr 1 i 2 różniących się składem granulometrycznym i zawartością TOC. Eksperyment przebiegał dwuetapowo. Celem pierwszego etapu było wyznaczenie czasu ustalenia warunków równowagowych, natomiast w drugim na podstawie izoterm sorpcji określono współczynnik/stałe podziału dla wyznaczenia wartości R.

Do butelek z ciemnego szkła o pojemności 50 ml dodano $m_s = 5 \text{ g} (\pm 0,1 \text{ g})$ niezanieczyszczonego, wysuszonego materiału warstwy wodonośnej z rejonu Nowej Dęby oraz modelową wodę podziemną: woda destylowana (klasa czystości: 4mS) sztucznie zanieczyszczona TCE. W celu uzyskania stężeń użytych do badań (tab. 2) określone ilości TCE były najpierw rozpuszczone w metanolu, a następnie taki roztwór dodawano do wody ze względu na lepszą rozpuszczalność TCE w metanolu niż w wodzie. Butelki zostały szczelnie zamknięte, w taki sposób, aby w układzie nie było powietrza. Stosunek objętości zanieczyszczonej wody i fazy stałej wynosił $L/S = 5:1$. Badania przeprowadzono w temperaturze pokojowej (ok. 22°C). Do badanych próbek dodano azydek sodu (NaN_3) w ilości ok. $0,15 \text{ g}/\text{dm}^3$ w celu wyeliminowania możliwej biodegradacji (biotransformacji) TCE. Butelki były wytrząsane przez 72 godziny z prędkością 450 obrotów na godzinę, a następnie pozostawione bez dostępu światła do ustalenia warunków równowagowych.

W pierwszym etapie zadane stężenia TCE ($5,04$ i $4,07 \text{ mg}/\text{dm}^3$) zostały dobrane na podstawie rzeczywistych maksymalnych wartości stwierdzonych w wodach podziemnych rejonu ujęcia podczas badań terenowych, przeprowadzonych w 2010 r. Próbkę wody były badane na obecność TCE po 5, 14, 20, 25, 33 oraz 40 (w przypadku materiału nr 2) dniach w celu określenia czasu, po którym ustalą się warunki równowagowe. Za poziom równowagi chemicznej przyjęto stan, w którym różnica dwóch kolejnych wartości stężenia TCE oznaczonych w wodzie nie przekraczała $\pm 15\%$. Wielkość ta jest wartością błęd pomiarowego przyjętego dla zastosowanej metodyki detekcji TCE.

Stężenia początkowe użyte w drugim etapie zestawiono w tabeli 2. Próbkę wody zostały zbadane na obecność TCE po czasie wyznaczonym wcześniej (tj. po osiągnięciu stanu równowagi), w celu: opracowania izoterm sorpcji, wyznaczenia wartości współczynników/stałych podziału oraz opóźnienia migracji.

Badanie zawartości TCE w wodzie było przeprowadzone przez akredytowane laboratorium WESSLING

Tab. 3. Charakterystyka materiału warstwy wodonośnej
Table 3. Characteristics of the aquifer materials

Próbka Sample	Typ Type	Głębokość [m p.p.t] Depth [m below the surface]	TOC [%]	ρ_d [g/cm ³]	n_e [-]
Material nr 1 Material No. 1	piasek średni medium sand	15,0–25,5	0,52	1,8	0,3
Material nr 2 Material No. 2	piasek drobny fine sand	11,5–15,0	0,32	1,8	0,3

TOC – zawartość materii organicznej; ρ_d – gęstość objętościowa szkieletu;
 n_e – porowatość efektywna.
 TOC – Total Organic Carbon; ρ_d – bulk density; n_e – effective porosity.

Polska sp. z o.o. w Krakowie. Analizy były wykonane zgodnie z normami PN-EN ISO 10301:2002 oraz EN 1484.

Zasorbowana przez materiał warstwy wodonośnej ilość TCE S została obliczona ze wzoru opartego na bilansie masy (Małecki i in., 2006):

$$S = (C_0 - C_{eq}) \cdot V / m \quad (1)$$

gdzie:

S – stężenie równowagowe zasorbowane [mg/kg],

C_0 – stężenie początkowe [mg/dm³],

C_{eq} – stężenie w roztworze po ustalonym stanie równowagi [mg/dm³],

V – objętość roztworu użytego do oznaczeń [dm³],

m – masa sorbenta (materiału warstwy wodonośnej) [g].

W celu dopasowania izoterm sorpcji zastosowano analizę regresji nieliniowej opartej na metodzie najmniejszych kwadratów, a obliczeń dokonano w programie STATISTICA® 10.

Na podstawie uzyskanych wartości stałych podziału K_d obliczono współczynnik opóźnienia R ze wzoru: (Freeze & Cherry, 1974):

$$R = 1 + \frac{\rho_d}{n_e} K_d \quad (2)$$

gdzie:

K_d – stała podziału dla liniowej izoterm sorpcji [dm³/kg],

n_e – porowatość efektywna [-],

ρ_d – gęstość objętościowa szkieletu [kg/dm³].

WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

Charakterystyka materiału warstwy wodonośnej

Badana warstwa wodonośna reprezentowana jest głównie przez piaski średnie i drobne, z zawartością TOC w przedziale 0,34–0,82%. Do badań wybrano reprezenta-

tywne próbki z dwóch poziomów zlokalizowanych przy spągu warstwy wodonośnej: materiał nr 1, o zawartości TOC = 0,52%, pochodzi z głębokości 15,0–25,5 m p.p.t., a materiał nr 2 (TOC = 0,32%) z głębokości 11,5–15,0 m p.p.t. Gęstość objętościowa szkieletu gruntowego ρ_d oraz porowatość efektywna n_e zostały dobrane na podstawie danych literaturowych (Pazdro & Kozerski, 1990). Parametry materiału warstwy wodonośnej zestawiono w tabeli 3.

Testy statyczne

Czas ustalenia warunków równowagowych zawartości TCE w roztworze i zaadsorbowanej przez fazę stałą (materiał warstwy wodonośnej) wynosił 30 dni dla materiału nr 1 i 40 dni w przypadku materiału nr 2.

Wartości stężeń TCE w wodzie oznaczone po ustaleniu warunków równowagowych (tab. 4) zostały zinterpretowane z wykorzystaniem trzech modeli sorpcji: liniowego, Freunlich'a oraz Langumira, a wyników izoterm sorpcji dla obu materiałów przedstawiono na rycinie 1.

Współczynniki dopasowania poszczególnych modeli (izoterm) sorpcji i odpowiadające im wartości współczynników/stałych podziału zestawiono w tabeli 5. W przypadku materiału nr 1 wystarczające dopasowanie uzyskano dla liniowej izoterm sorpcji ($R^2 = 0,88$), natomiast dla materiału nr 2 dopasowanie jest słabe ($R^2 = 0,21$). Dla izoterm Langmuira w obu przypadkach dopasowanie można również uznać za wystarczające, czego potwierdzeniem są wysokie współczynniki korelacji (odpowiednio 0,88 i 0,74). Dla materiału nr 2 udało się także dopasować izotermę Freunlich'a ($R^2 = 0,66$).

Ze względu na najwyższy współczynnik korelacji, za ostateczny wynik dopasowania przyjęto izotermę liniową (materiał nr 1) oraz izotermę Langmuira (materiał nr 2), dla których obliczony (wzór 2) współczynnik R wynosi odpowiednio: **1,01** i **1,34**, co pozwala zaklasyfikować oba badane materiały do klasy intensywności sorpcji: „mała sorpcja”, wg podziału Osmędy-Ernst & Witczaka (1991). Nieznacznie większa wartość opóźnienia w przypadku materiału nr 2 może być spowodowana większym udziałem ziaren o mniejszej średnicy w składzie granulometrycznym, w stosunku do materiału nr 1.

Uzyskane wielkości opóźnienia migracji TCE ze względu na sorpcję dla badanego materiału warstwy wodonośnej (piasek średni i drobny) i przy stosunkowo niewielkiej zawartości materii organicznej są wielkościami podobnymi do wartości 1,01–1,50 opisywanych wcześniej w literaturze (np. Benker i in., 1998; Rivett i in., 2003). Znikoma sorpcja daje niski współczynnik opóźnienia migracji TCE w stosunku do rzeczywistej prędkości przepływu wody w warstwie wodonośnej. W związku z tym zagrożenie związane z rozprzestrzenianiem się TCE w badanej warstwie wodonośnej można uznać za duże, uwzględniając jako receptor zarówno ujęcie wód podziemnych jak i Główny Zbiornik Wód Podziemnych (GZWP 425).

WNIOSKI

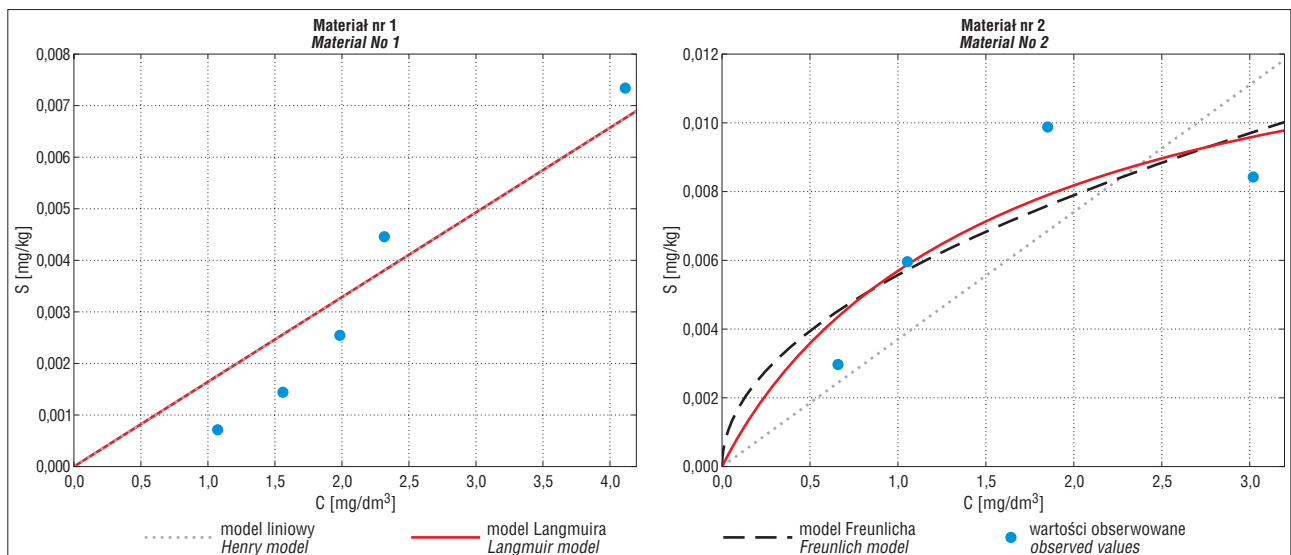
Testy statyczne zostały z powodzeniem wykorzystane do badania sorpcji dla dwóch rodzajów materiału

Tab. 4. Zestawienie wyników badań sorpcji
Table 4. Results of the sorption experiment

Próbka Sample	C_0 [mg/dm ³]	C [mg/dm ³]	m_s [g]	S [mg/kg]
Materiał nr 1 Material No. 1	1,170	1,077	5,09	0,0007
	1,736	1,557	5,01	0,0015
	2,295	1,972	5,10	0,0026
	2,860	2,310	4,97	0,0045
	5,035	4,110	5,07	0,0074
Materiał nr 2 Material No. 2	1,037	0,654	5,10	0,0030
	1,797	1,055	5,02	0,0060
	3,100	1,850	5,08	0,0099
	4,070	3,013	5,09	0,0084

C_0 – stężenie początkowe; C – równowagowe stężenie w roztworze; m_s – masa materiału; S – stężenie równowagowe sorbowanego składnika w fazie stałej.

C_0 – initial aqueous pollutant concentration; C – aqueous pollutant concentration; m_s – mass of material; S – mass of pollutant adsorbed to mass of adsorbent.



Ryc. 1. Izotermi sorpcji dla materiału warstwy wodonośnej. 1 – model liniowy, 2 – model Langmuira, 3 – model Freunlicha, 4 – wartości obserwowane

Fig. 1. Sorption isotherms for the aquifer materials. 1 – Henry model, 2 – Langmuir model, 3 – Freunlich model, 4 – observed values

Tab. 5. Współczynniki dopasowania modeli izoterm sorpcji dla badanych materiałów warstwy wodonośnej
Table 5. Fitted isotherms and correlation coefficients R^2 for the aquifer materials

Próbka Sample	Henry		Freunlich			Langmuir		
	R_2	K_d	R_2	K_f	η	R_2	CEC	K_1
Materiał nr 1 Material No. 1	0,88	0,0016	–	–	–	0,88	111,548	0,000015
Materiał nr 2 Material No. 2	0,21	0,0037	0,66	0,0056	0,5024	0,74	0,145	0,65

R_2 – współczynnik dopasowania; K_d , K_f , K_1 – stałe podziału; η – współczynnik doposowywany do empirycznych pomiarów sorpcji; CEC – pojemność sorpcyjna fazy stałej.

R_2 – correlation coefficient; K_d , K_f , K_1 – partition coefficients; η – degree of isotherm nonlinearity characterising adsorption energy; CEC – maximum sorption capacity.

pochodzącego z czwartorzędowego piętra wodonośnego. Sorpcja TCE może być dla materiału nr 1 (piaski średnie) najlepiej opisana przy pomocy izotermy liniowej, a w przypadku materiału nr 2 (piaski drobne) – izotermy Langmuira.

Wyznaczone wartości współczynników opóźnienia migracji TCE ze względu na sorpcję: $R = 1,01$ (piaski średnie) i $1,34$ (piaski drobne) mogą posłużyć do lepszego zrozumienia migracji TCE w badanej warstwie wodonośnej. Mogą zostać również wykorzystane w modelowaniu numerycznym transportu mas, a także do oceny ryzyka i likwidacji zagrożenia ujęcia wody w Nowej Dębie oraz wód podziemnych w tym rejonie.

Autorzy pragną złożyć podziękowania pracownikom firmy WESSLING Polska Sp. z o.o., szczególnie Pani Annie Raj, za cenne uwagi dotyczące metodyki badań oraz Paniom: Annie Kawęckiej i Sandrze Johanie Grajales Mesa za pomoc w przeprowadzeniu eksperymentu. Przedstawione w pracy badania zostały zrealizowane w ramach projektu badawczego finansowanego przez KBN nr N N525 349 238 oraz z zadań badawczych służących rozwojowi młodych naukowców oraz uczestników studiów doktoranckich (nr wewn. AGH 15.11.140.069).

SPIS LITERATURY

BENKER E., DAVIS G.B. & BARRY D.A., 1998 – Estimating the retardation coefficient of trichloroethene for a sand aquifer low in sediment organic carbon – a comparison of methods. *J. Contam. Hydrol.*: 30: 157–178.

FREEZE R.A. & CHERRY J.A. 1979 – *Groundwater*. Prentice Hall Inc., New Jersey, s. 604.

KIECAK A., KRET E. & MALINA G., 2011 – Zanieczyszczenie użytkowych poziomów wód podziemnych trichloroetylenem: Charakterystyka, zagrożenia, migracja i remediacja. [W:] Malina G. (red.) – *Rekultywacja i rewitalizacja terenów zdegradowanych*. Polskie Zrzeszenie Inżynierów i Techników Sanitarnych. Oddział Wielkopolski, Poznań: 53–70.

KRET E., KIECAK A., MALINA G. & SZKLARCZYK T. 2011 – Ocena stanu chemicznego czwartorzędowych wód podziemnych w strefie ochronnej ujęcia Nowa Dęba. *Biul. Państw. Inst. Geol.*: 445: 329–336.

KUEPER B., WEALTHALL G.P., SMITH J.W.N., LEAHARNE S.A. & LERNER D.N. 2003 – *An illustrated handbook of DNAPL transport and fate in the subsurface*. Environment Agency, Bristol, s. 63.

MALINA G. 1996 – Badania sorpcji węglowodorów ropopochodnych w gruncie piaszczystym strefy aeracji. Stałe podziału dla liniowych izoterm i kinetyka sorpcji. *Gosp. Sur. Miner.*: 12: 507–531.

MALINA G. 1999 – Biowentylacja (SBV) strefy aeracji zanieczyszczonej substancjami ropopochodnymi. Monografia. Wyd. Polit. Częstochowskiej, Częstochowa, s. 190.

MALINA G. 2007 – Likwidacja zagrożenia środowiska gruntowo-wodnego na terenach zanieczyszczonych. Monografia. Wyd. Polit. Częstochowskiej, Częstochowa, s. 242.

MAŁECKI J.J., NAWALANY M., WITCZAK S. & GRUSZCZYŃSKI T. 2006 – Wyznaczanie parametrów migracji zanieczyszczeń w ośrodku porowatym dla potrzeb badań hydrogeologicznych i ochrony środowiska. *Poradnik metodyczny*. UW Wydział Geologii, Warszawa, s. 250.

OSMĘDA-ERNST E. & WITCZAK S. 1991 – Parametry migracji wybranych zanieczyszczeń w wodach podziemnych. [W:] *Ochrona Wód podziemnych w Polsce*. Stan i kierunki badań. Publikacje CPBP 04.10., z. 56: 201–215. Wyd. SGGW, Warszawa.

PAZDRO Z. & KOZERSKI B. 1990 – *Hydrogeologia ogólna*. Wyd. Geol., Warszawa, s. 524.

RIVETT M.O. & ALLEN-KING R.M. 2003 – A controlled field experiment on groundwater contamination by a multicomponent DNAPL: dissolved-plume retardation. *J. Contam. Hydrol.*, 66: 117–146.

Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. *Dz.U.* z 2007 r. Nr 61, poz. 417.

SCHWARZENBACH R.P., GSCHWEND P.M. & MBODEN D. 1993 – *Environmental organic chemistry*. John Wiley & Sons, Inc., New York, s. 681.

WITCZAK S. & ADAMCZYK A. 1994 – *Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników wód podziemnych i metod ich oznaczania*. Biblioteka Monitoringu Środowiska T.1, PİOŚ, Warszawa, s. 111.

Praca wpłynęła do redakcji 9.07.2012 r.

Po recenzji akceptowano do druku 23.11.2012 r.