



Otrzymano: 13 lipca 2016  
Zaakceptowano: 9 września 2016  
Udostępniono online: 29 września 2016

## Wpływ metod ekstrahowania polichlorowanych bifenyli z próbek środowiskowych na miarodajność uzyskiwanych wyników analitycznych

### The influence of the extraction methods of polychlorinated biphenyls from environmental samples on the reliability of the analytical results

Alina POHL, Justyna CZUPIOŁ, Rajmund MICHALSKI\*

Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, 41-819 Zabrze, M. Skłodowskiej-Curie 34, Polska

**Streszczenie:** W pracy przedstawiono porównanie różnych metod ekstrakcji polichlorowanych bifenyli (PCB) z osadów dennych. Zestawiono metodę ekstrakcji na gorąco, ekstrakcję ultradźwiękową, ekstrakcję poprzez wytrząsanie oraz modyfikacje tych metod. Dodatkowo ekstrahowanie próbek porównano stosując jako rozpuszczalniki n-heksan i mieszaninę n-heksan/dichlorometan. W próbkach oznaczono stężenie sześciu kongenerów dioksyn: PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 138, PCB 153 i PCB 180. Analizę jakościową i ilościową wykonywano metodą chromatografii gazowej z detektorem wychwytu elektronów GC-ECD. Każda z badanych metod ekstrakcji okazała się skuteczna i selektywna dla poszczególnych PCB. Najlepsze rezultaty otrzymano ekstrahując próbkę ultradźwiękami, stosując mieszaninę rozpuszczalników n-heksan/dichlorometan.

**Słowa kluczowe:** polichlorowane bifenyly, ekstrakcja na gorąco, ekstrakcja ultradźwiękowa, wytrząsanie, chromatografia gazowa

**Abstract:** The paper presents a comparison of different methods of extraction of polychlorinated biphenyls (PCB) from the bottom sediments. High-temperature extraction, ultrasonic extraction, extraction by shaking, and modifications of these methods were tested. In addition, the extraction of the samples were compared using n-hexane and n-hexane/dichloromethane as solvents. In the samples, the concentration of the six congeners of dioxins: PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 138, PCB 153, and PCB 180. Qualitative and quantitative analysis was performed by GC-ECD. Each of these methods of extraction has proven to be effective and selective for each PCB. The best results were obtained by extracting the sample in an ultrasonic using a solvent mixture of n-hexane/dichloromethane.

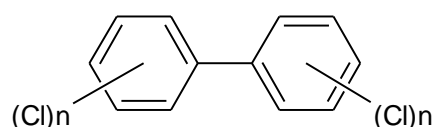
**Keywords:** polychlorinated biphenyls, high-temperature extraction, ultrasonic extraction, shaking, gas chromatography

#### 1. Wstęp

Właściwe przygotowanie próbki jest, obok jej pobierania, najważniejszym i najtrudniejszym etapem procesu analitycznego, który może decydować o miarodajności uzyskiwanych wyników. Celem przygotowania próbki do analizy chromatograficznej jest polepszenie wykrywalności i selektywnego rozdzielania analitów od innych składników próbki, a przy tym zmniejszenie obciążenia układu chromatograficznego przez matrycę i zanieczyszczenia próbki. Etap ten jest zwykle bardzo pracochłonny i czasochłonny, dlatego dąży się do jego optymalizacji [1,2]. Jest to szczególnie ważne w przypadku próbek o śladowych stężeniach analitów. Wśród związków występujących w niskich stężeniach wymienia się między innymi wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WVA), pestycydy chloroorganiczne oraz polichlorowane bifenyly (PCB). Stanowią one poważny problem ekologiczny ze względu na ich dużą odporność chemiczną, słabą podatność na rozkład, wysoką toksyczność oraz dużą zdolność do bioaku-

mulacji [3,4]. Wśród trwałych zanieczyszczeń organicznych istotną grupę stanowią polichlorowane bifenyly. PCB są organicznymi związkami chemicznymi będącymi pochodnymi bifenyly, w których część atomów wodoru zastąpiono atomami chloru. Stanowią grupę 209 kongenerów o wzorze cząsteczkowym  $C_{12}H_{10-n}Cl_n$ , gdzie  $1 \leq n \leq 10$  (Rysunek 1) [5].

Grupę tą dzieli się na dioksynopodobne chlorowane bifenyly (dl-PCB) o właściwościach toksycznych podobnych do dioksyn oraz ndl-PCB – polichlorowane bifenyly o właściwościach niepodobnych do dioksyn. Pomimo, że grupa ta wywołuje zupełnie inne reakcje toksyczne w organizmach żywych niż dioksyny, ich działanie jest również szkodliwe. Wśród grupy ndl-PCB zaleca się oznaczanie sześciu kongenerów wskaźnikowych, to jest PCB o numerach: 28, 52, 101, 138, 153 i 180



Rysunek 1. Struktura chemiczna PCB.

\* Autor korespondencyjny.  
Adres e-mail: [rajmund.michalski@ipis.zabrze.pl](mailto:rajmund.michalski@ipis.zabrze.pl)  
(R. Michalski).

**Tabela 1.** Nomenklatura PCB według Międzynarodowej Unii Chemii Czystej i Stosowanej IUPAC [8].

Nazwa	Wzór chemiczny	Numer według IUPAC
2,4,4'-Trichlorobiphenyl	C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>3</sub>	28
2,2',5,5'-Tetrachlorobiphenyl	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>4</sub>	52
2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl	C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>5</sub>	101
2,3',4,4',5-Pentachlorobifenyl	C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>5</sub>	118
2,2',3,4,4',5'-Hexachlorobiphenyl	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>6</sub>	138
2,2',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>6</sub>	153
2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorobiphenyl	C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>7</sub>	180

(Tabela 1) [6,7]. Amerykańska Agencja Środowiska poleca oznaczać w próbkach środowiskowych oprócz wskazanych sześciu kongenerów, jeszcze jeden z grupy dl-PCB o numerze 118.

PCB były powszechnie stosowane szczególnie w latach 1929–1970 między innymi w produkcji przemysłowej, głównie jako cieczy dielektryczne do kondensatorów i transformatorów wysokiego napięcia, płyny robocze w siłownikach hydraulicznych i wymiennikach ciepła, środki zmniejszające palność, środki uszczelniające, kleje, dodatki do pestycydów, dodatki do farb i lakierów, plastyfikatory do tworzyw sztucznych. Do środowiska polichlorowane bifenyle przedostawać się mogą wraz z opadami atmosferycznymi, z wodami spływającymi z terenów zanieczyszczonych, czy być odprowadzane ze ściekami przemysłowymi i komunalnymi. W 1997 roku, po wykryciu rakotwórczych i toksycznych właściwości zaprzestano ich produkcji [9–11]. Ocenia się, że około 0.5 z 1.5 mln ton PCB wyprodukowanych między 1929 i 1970 nadal pozostaje w środowisku (elementy abiotyczne – powietrze, woda, osady, gleby; elementy biotyczne – od planktonu do człowieka) [6,12,13].

Opisywane związki, trafiając do wód powierzchniowych, łatwo ulegają adsorpcji na zawiesinach i osadach dennych lub przemieszczają się transportem rzeczny [10,14]. Zanieczyszczone tymi substancjami osady dennie stwarzają duże zagrożenie dla biosfery, ponieważ część szkodliwych składników zawartych w osadach może ulegać desorpcji do wody i być dostępna dla organizmów żywych. Dodatkowo zagrożenie, jakie stanowią PCB występujące w wodzie i osadzie dennym, związane jest z możliwością ich kumulacji w tkance tłuszczowej organizmów żywych. Łatwo przenikają przez błony komórkowe organizmów wodnych i szybko podlegają kumulacji w kolejnych ogniwach łańcucha pokarmowego. Osady o dużej zawartości szkodliwych składników mogą być źródłem zanieczyszczenia nie tylko środowiska wodnego, ale również przyległych ekosystemów lądowych, np. podczas powodzi mogą się przedostać do gleby na terenach zalewowych. W Tabeli 2 przedstawiono średnie stężenia PCB w próbkach środowiskowych [9,11].

W pracy opisano wpływ przygotowania próbki na końcowe stężenie PCB. Skoncentrowano się na porównaniu różnych metod ekstrakcji, wyznaczeniu zależności między stosowanym rozpuszczalnikiem a wynikiem końcowym oraz wpływem czasu ekstrakcji na uzyskany wynik.

## 2. Część eksperymentalna

Analizie poddano próbki osadów dennych, do których wprowadzono wzorec PCB mix o sumarycznym stężeniu wy-

noszącym 150 µg/kg s.m. W ten sposób uzyskany materiał do badań wysuszono do stanu powietrznie suchego, zmielono i przesiano przez sito o średnicy oczek 1 mm. Do analizy każdorazowo pobierano po 5 gramów osadu. Próbki ekstrahowano trzema metodami: ekstrakcja „na gorąco”; ekstrakcja ultradźwiękowa oraz ekstrakcja przez wytrząsanie – stosując przy tym różne modyfikacje metod.

Ekstrakcję „na gorąco” prowadzono przy użyciu aparatu E-816 Hot Extraction firmy BUCHI. W kolejnych powtórzeniach osady ekstrahowano na dwa sposoby: z użyciem mieszaniny rozpuszczalników n-heksan:dichlorometan (1:1) o objętości 100 ml oraz z wykorzystaniem n-heksanu jako rozpuszczalnika w objętości 100 ml. Ekstrakcję ultradźwiękową przeprowadzano w myjce ultradźwiękowej firmy POLSONIC typ: Sonic 6D. Próbki ekstrahowano przy wykorzystaniu dwóch rodzajów rozpuszczalników: n-heksan:dichlorometan (1:1) – 100 ml oraz n-heksanu – 100 ml. Czas ekstrakcji był jednakowy w każdym z wariantów i wyniósł jedną godzinę. Ekstrakcję poprzez wytrząsanie wykonano w analogiczny sposób, wykorzystując w tym celu te same rozpuszczalniki. Osady dennie zalane odpowiednią objętością rozpuszczalnika (100 ml) wytrząsano na wytrząsarce firmy IKA-WERKE typ: KS 501 digital przez trzy godziny. Równolegle przeprowadzono modyfikację pierwszego kroku przygotowania próbek, polegającą na łączeniu wybranych metod ekstrakcji, tj. po traktowaniu osadów dennych ultradźwiękami, próbkę ekstrahowano dalej przy pomocy ekstrakcji „na gorąco”. Połączono również wytrząsanie z ekstrakcją „na gorąco”.

Kolejne etapy przygotowania próbek były analogiczne bez względu na metodę ekstrakcji. Uzyskany ekstrakt zatężano i oczyszczano na kolumnie florisil/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. W następnej kolejności przeprowadzano ekstrakcję do fazy stałej (SPE – ang. *solid phase extraction*). W tym celu do 75 ml wody destylowanej dodawano zatężony eluat, następnie metanol w objętości 50–100 ml, aż do uzyskania klarownego roztworu. Za-

**Tabela 2.** Spotykane stężenia polichlorowanych bifenyle w próbkach środowiskowych [15].

Matryca	Stężenie
Powietrze	0.1–20 ng/m <sup>3</sup>
Woda	0.001–908 ng/l
Osady	1.1–6000 µg/kg s.m.o.
Plankton	0.01–20 mg/kg
Bezkęgowce	0.01–10 mg/kg
Ryby	0.01–25 mg/kg
Jaja ptaków	0.1–500 mg/kg

stosowano kolumnienki firmy Bakerbond z wypełnieniem Octadecyl C<sub>18</sub>. Kolumnienki wstępnie kondycjonowano i przepuszczono przez nie ekstrakt niezawierający związków polarnych. Po zakończeniu filtracji, kolumnienki przemywano wodą destylowaną i suszono pod ciśnieniem. PCB zaadsorbowane na wypełnieniu kolumny wymywano n-heksanem przy przepływie 1 ml/min. Po zateżeniu eluat poddawano analizie chromatograficznej.

Analizy jakościowe i ilościowe próbek pod kątem zawartości wybranych kongenerów PCB (PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 153, PCB 138, PCB 180) wykonywano metodą chromatografii gazowej z detekcją wychwytu elektronów (GC-ECD). W badaniu wykorzystano kolumnę kapilarną Zebron ZB-Multi-Residue-1 (30 m x 0.32 mm x 0.50 μm). Warunki rozdzielania były następujące: objętości nstrzyku: 1 μl; temperatura kolumny: 100°C przez 0.5 minuty, wzrost temperatury od 200°C (25°C/min) do 320°C (6°C/min) przez 2 minuty; temperatura detektora: 340°C.

Zastosowanym gazem nośnym był hel, którego przepływ ustalono na poziomie 1.5 ml/min. Wszystkie próbki analizowano w trzech powtórzeniach, a wyniki przedstawiono jako średnią arytmetyczną.

### 3. Wyniki i dyskusja

Wyniki badań zestawiono w Tabeli 3. Niezależnie od sposobu przygotowania próbek wyekstrahowano każdy z badanych kongenerów. Stężenia wahały się od 8.23 μg/kg s.m. (PCB 52) do 34.49 μg/kg s.m. (PCB 153). Najwyższe sumaryczne stężenie siedmiu badanych kongenerów odnotowano w próbce, którą poddano ekstrakcji na gorąco – 160.47 μg/kg s.m. (n-heksan:dichlorometan). W tym przypadku stwierdzono jednak, że wyekstrahowaniu ulegają łatwiej cięższe kongenery zawierające więcej niż 4 atomy chloru (PCB 101, PCB 138, PCB 153, PCB 180). W pozostałych próbkach nie zauważono podobnej zależności. Najniższe sumaryczne stężenie PCB zanotowano w próbce ekstrahowanej przez wytrząsanie, a następnie „na gorąco”. Uzyskiwane stężenia były porównywalne dla obydwóch rozpuszczalników (ΣPCB: 101.87 μg/kg s.m. i 105.86 μg/kg s.m.). Należy podkreślić, że przygotowanie próbek jedynie poprzez wytrząsanie pozwoliło uzyskać wyższe stężenia niż połączenie tej metody z ekstrakcją na gorąco.

Stwierdzono, że połączenie różnych metod ekstrakcji i, co za tym idzie, znaczne wydłużenie pierwszego etapu przygotowania próbki nie wpływa korzystnie na ilość wyekstrahowanych analitów. Zastosowanie bardziej „agresywnej” metody prowadzi do wymywania zanieczyszczeń z matrycy, które zwiększają obciążenie układu chromatograficznego, co prowadzi do otrzymania zaniżonych wyników. Podobnie sytuacja przedstawia się w przypadku ekstrakcji ultradźwiękowej. Użytkano porównywalne wyniki w n-heksanie (ΣPCB 147.86 μg/kg s.m.) i w mieszaninie n-heksan/dichlorometan (ΣPCB 156.14 μg/kg s.m.). Z kolei wydłużenie procesu, o ekstrakcję na gorąco, spowodowało obniżenie stężenia do 118.89 μg/kg s.m. (ΣPCB) i 114.35 μg/kg s.m. (ΣPCB), odpowiednio dla n-heksanu i mieszaniny rozpuszczalników. Doszło również do ekstrakcji związków organicznych z matrycy, które doprowadziły do błędnych wyników. Ponadto należy nadmienić, że najlepsze selektywne rozdzielanie analitów od innych składników próbki uzyskano w próbce poddanej ekstrakcji ultradźwiękowej.

Oprócz porównania różnych metod ekstrakcji, zbadano także wpływ stosowanego rozpuszczalnika na wynik końcowy. W literaturze znaleźć można szereg publikacji przedstawiający różnorakie sposoby przygotowania próbek pod kątem analizy PCB [4]. Różnią się one między innymi sposobem wyekstrahowania analitu z matrycy czy metodą oczyszczania próbki. Ważnym aspektem jest również rozpuszczalnik użyty do ekstrakcji. Jego wybór zależy przede wszystkim od rodzaju analizowanej matrycy. I tak do osadów ściekowych, czy kompostów zaleca się używanie acetonu i/lub eteru naftowego [16], a dla osadów dennych często wymienia się n-heksan i dichlorometan [17].

W przeprowadzonych badaniach porównano efektywność ekstrakcji wykorzystując n-heksan oraz mieszaninę n-heksanu i dichlorometanu (1:1). Z danych zamieszczonych w Tabeli 3 wynika, że lepsze rezultaty uzyskuje się stosując mieszaninę rozpuszczalników. Największe różnice w sumarycznym stężeniu PCB odnotowano w przypadku ekstrakcji „na gorąco” 128.20 μg/kg s.m. i 160.47 μg/kg s.m. oraz 125.02 μg/kg s.m., i 147.63 μg/kg s.m., odpowiednio dla n-heksanu i mieszaniny rozpuszczalników. W pozostałych przypadkach różnice nie były już tak wyraźne. Ekstrakcja ultradźwiękowa z użyciem n-heksanu i dichlorometanu pozwoliła uzyskać o 8.28 μg/kg s.m. większe sumaryczne stężenie niż wymywanie za pomocą samego n-heksanu. Różnica stężeń dla połączenia wytrząsania i ekstrakcji „na gorąco” wyniosła 3.99 μg/kg s.m. Jedynie w przypadku ekstrakcji za pomocą ultradźwięków i „na gorąco” odnotowano nieznacznie wyższe stężenie dla n-heksanu (o 4.54 μg/kg s.m.).

Uzyskane wyniki wskazują, że zarówno metoda, czas, jak i rodzaj używanego rozpuszczalnika wpływają na ilość wyekstrahowanego analitu. Ekstrakcja przy użyciu mieszaniny n-heksanu i dichlorometanu znacznie poprawia skuteczność oznaczania PCB w osadach dennych. Użycie takich rozpuszczalników umożliwia rozkład próbki, w której zaadsorbowane są polichlorowane bifenyle i uzyskanie tym samym wyższego stężenia analitu.

### 4. Wnioski

Techniki ekstrakcyjne są najczęściej stosowanymi metodami izolacji i wzbogacania próbek środowiskowych o śladowym stężeniu analitu. Podczas procesu ekstrakcji następuje przeniesienie analitów z próbki (matrycy pierwotnej) do matrycy odbierającej (tzw. wtórnej), która ma zazwyczaj prosty, ściśle zdefiniowany skład chemiczny. Dlatego, jako etap przygotowania próbki, jest on tak ważny. Istotne jest, aby zoptymalizować proces pod kątem zarówno metody i czasu wymywania analitu, jak i rodzaju stosowanego rozpuszczalnika.

W przeprowadzonych badaniach porównano zastosowanie n-heksanu i mieszaniny n-heksan/dichlorometan do wymywania PCB z osadów dennych. Stwierdzono, że zastosowanie dwóch rozpuszczalników prowadzi do skuteczniejszego oznaczenia PCB w próbce. Jest to prawdopodobnie związane z rozkładem próbki, w której zaadsorbowane są polichlorowane bifenyle.

Porównano różne metody ekstrakcji oraz ich modyfikacje. Za najlepszą metodę uznano ekstrahowanie ultradźwiękami. Zaletą tej metody ekstrakcji jest większa skuteczność wymywania PCB z próbki, przy krótszym czasie ekstrakcji. W części z przedstawionych wyników doszło do straty pewnej części analitu i wprowadzeniu dodatkowych zanieczyszczeń (eks-

**Tabela 3.** Wyniki badań efektywności ekstrakcji PCB z osadów dennych.

Metoda ekstrakcji	Kongener PCB	Stężenie PCB µg/kg s.m.	
		Zastosowany rozpuszczalnik	
		n-heksan	n-heksan:dichlorometan (1:1)
Ekstrakcja „na gorąco”, 3h	PCB 28	9.86	15.80
	PCB 52	8.23	13.77
	PCB 101	22.69	33.61
	PCB 138	29.34	32.93
	PCB 153	28.63	34.49
	PCB 180	29.46	29.88
	Σ PCB	128.20	160.47
Ekstrakcja ultradźwiękowa, 1h	PCB 28	23.35	29.57
	PCB 52	24.30	29.84
	PCB 101	24.03	25.61
	PCB 138	26.55	24.73
	PCB 153	25.08	25.44
	PCB 180	24.56	20.95
	Σ PCB	147.86	156.14
Ekstrakcja ultradźwiękowa, 1h + Ekstrakcja „na gorąco”, 3h	PCB 28	14.35	23.71
	PCB 52	13.24	23.48
	PCB 101	21.98	19.02
	PCB 138	23.66	16.60
	PCB 153	24.16	18.33
	PCB 180	21.49	13.21
	Σ PCB	118.89	114.35
Ekstrakcja przez wytrząsanie, 1h	PCB 28	25.76	25.02
	PCB 52	25.76	25.53
	PCB 101	21.24	25.12
	PCB 138	18.25	24.41
	PCB 153	19.53	25.92
	PCB 180	14.47	21.63
	Σ PCB	125.02	147.63
Ekstrakcja przez wytrząsanie, 1h + Ekstrakcja „na gorąco”, 3h	PCB 28	17.56	17.78
	PCB 52	19.84	17.80
	PCB 101	17.55	18.43
	PCB 138	10.48	17.62
	PCB 153	19.10	18.59
	PCB 180	17.34	15.64
	Σ PCB	101.87	105.86

trakcja ultradźwiękowa połączona z ekstrakcją „na gorąco” i wytrząsanie, a następnie ekstrakcja „na gorąco”). Wskazuje to na to, że połączenie różnych metod ekstrakcji i, co za tym idzie, niepotrzebne wydłużenie ekstrakcji nie wpływa korzystnie na oznaczalność PCB. Im agresywniej poddaje się daną próbkę ekstrakcji, tym więcej związków organicznych, przeszkadzających w oznaczeniu PCB ekstrahuje się z matrycy.

Warto byłoby również zbadać zależność stężenia PCB w funkcji czasu ekstrakcji dla jednej metody (np. ekstrakcja ultradźwiękami: 20 min, 30 min, 40 min, 50 min, 60 min). Pozwoliłoby to wnioskować na temat wpływu wydłużania czasu danej metody ekstrakcyjnej na ilość analitu. Stanowi to temat do dalszych badań i dyskusji w tym obszarze.

## Literatura

- [1] Z. Witkiewicz, *Podstawy chromatografii*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, **2005**.
- [2] R. Smith, *J. Chromatogr. A*, **2003**, *1000*, 3–27. doi:10.1016/S0021-9673(03)00511-9
- [3] A. Rosińska, *Inż. Ochr. Środ.*, **2010**, *13*, 287–299.
- [4] W. Sułkowski, A. Rosińska, *J. Chromatogr. A*, **1999**, *845*, 349–355. doi:10.1016/S0021-9673(99)00006-0
- [5] F.L. Leaes, A.P. Daniel, G.B. Mello, V. Battisti, J.S. Bogusz, T. Emanuelli, L.L.M. Fries, I. Costabeber, *Food Chem. Toxicol.*, **2006**, *44*, 847–854. doi: 10.1016/j.fct.2005.11.008
- [6] M. Stec, E. Kurzeja, A. Kościółek, K. Pawłowska-Góral, *Probl. Hig. Epidemiol.*, **2012**, *93*, 639–646.
- [7] [http://www.pzh.gov.pl/page/fileadmin/user\\_upload/bezp\\_zywnosci/Dioksyny\\_info\\_na\\_stron%EA\\_www\\_2012.pdf](http://www.pzh.gov.pl/page/fileadmin/user_upload/bezp_zywnosci/Dioksyny_info_na_stron%EA_www_2012.pdf).
- [8] <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>
- [9] A. Rosińska, *Ochr. Środ.*, **2010**, *32*, 15–20.
- [10] A. Rosińska, L. Dąbrowska, *Arch. Environ. Prot.*, **2011**, *37*, 61–72.
- [11] M. Rodziewicz, A. Kaczmarczyk, E. Niemirycz, *Pol. J. Environ. Stud.*, **2004**, *13*, 203–208.
- [12] R.F. de Sena, J.L. Tambosi, S.L. Floriani, E. Virmond, H.F. Schröder, R.F. Mortira, H.J. José, *Waste Management*, **2009**, *29*, 2574–2581. doi: 10.1016/j.wasman.2009.05.002
- [13] A. Covaci, A. Gheorghe, S. Voorspoels, J. Maervoet, E.R. Steen, R. Biust, P. Schepens, *Environ. Int.*, **2005**, *31*, 367–375. doi:10.1016/j.envint.2004.08.009
- [14] U. Dmitruk, M. Piaścik, J. Dojlido, B. Taboryska, *Ochr. Środ.*, **2008**, *30*, 21–25.
- [15] I. Grabowska, *Pol. J. Environ. Stud.*, **2010**, *19*, 7–13.
- [16] PN-EN 16167:2012 – wersja angielska. Osady ściekowe, uzdatnione bioodpady oraz gleba – Oznaczanie polichlorowanych bifenyli (PCB) za pomocą chromatografii gazowej i selektywnego detektora mas (GC-MS) oraz chromatografii gazowej i detektora wychwyty elektronów (GC-ECD).
- [17] A. Mechlińska, L. Wolska, I. Czarzbon, J. Namieśnik, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **2012**, *42*, 184–191. doi: 10.1039/c5ay01752a