

POLITECHNIKA GDAŃSKA
WYDZIAŁ CHEMICZNY
KATEDRA CHEMII ANALITYCZNEJ

Rozprawa doktorska

**OPTIMALIZACJA PARAMETRÓW PROCESU IZOLACJI
ORGANICZNYCH ZANIECZYSZCZEŃ Z OSADÓW
DENNYCH Z UWZGLĘDNIENIEM FORMY ICH
WYSTĘPOWANIA W ŚRODOWISKU WODNYM**

mgr inż. Agata Mechlińska

Promotorzy:

dr hab. Lidia Wolska
prof. dr hab. inż. Jacek Namieśnik

GDAŃSK 2011

Składam serdeczne podziękowania

Pani dr hab. Lidii Wolskiej oraz
Panu prof. dr hab. inż. Jackowi Namieśnikowi
za poświęcony mi czas,
przekazaną wiedzę,
wszechstronną i życzliwą pomoc,
wsparcie,
cierpliwość,
wrozumiałość .

Pani dr hab. inż. Bożenie Zabiegale,
Panu dr hab. inż. Piotrowi Konieczce oraz
Panu inż. Wacławowi Janickiemu
za przekazaną wiedzę,
życzliwą pomoc oraz
cenne wskazówki podczas wykonywania badań.

Łukaszowi za wrozumiałość, cierpliwość, wsparcie i uśmiech.

Mamie za wsparcie i wiarę we mnie.

Pani mgr inż. Justynie Rogowskiej oraz
Panu dr inż. Błażejowi Kudłakowi
za pomoc i owocne dyskusje.

Pracownikom i Doktorantom
za miłą i serdeczną atmosferę pracy.

SPIS SKRÓTÓW I AKRONIMÓW	6
WSTĘP	8
I. CZĘŚĆ TEORETYCZNA	9
1.1. POLICHROWANE BIFENYLE – TYPOWE ZANIECZYSZCZENIA OSADÓW DENNYCH.....	9
1.1.2. POLICHLOROWANE BIFENYLE - BUDOWA	11
1.1.3. AKTY PRAWNE DOTYCZĄCE TRWAŁYCH ZANIECZYSZCZEŃ ORGANICZNYCH W ŚRODOWISKU	11
1.1.4. POLICHLOROWANE BIFENYLE – ŹRÓDŁA EMISJI.....	13
1.2. PROCES SORPCJI – PODSTAWY TEORETYCZNE ZJAWISKA.....	15
1.2.1. MODELE SORPCJI KSENOBIOTYKÓW W ŚRODOWISKU WODNYM.....	18
1.2.2. WPŁYW BUDOWY GEOCHEMICZNEJ OSADÓW NA PRZEBIEG PROCESU SORPCJI ZWIĄZKÓW Z GRUPY TZO.....	23
1.3. KRYTYCZNY PRZEGLĄD METODYK OZNACZANIA ANALITÓW Z GRUPY PCB W PRÓBKACH OSADÓW	27
1.3.1. ETAP POBIERANIA, TRANSPORTU I PRZECHOWYWANIA PRÓBEK	29
1.3.2. ETAP IZOLACJI / WZBOGACANIA ANALITÓW	31
II. CEL PRACY	43
III. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	45
3.1. ODCZYNNIKI	45
3.2. STOSOWANA APARATURA LABORATORYJNA.....	46
3.3. PRZYGOTOWYWANIE NACZYŃ SZKLANYCH UŻYWANYCH PODCZAS BADAŃ.....	47
3.4. DOBÓR WARUNKÓW PROWADZENIA ANALIZY CHROMATOGRAFICZNEJ...47	
3.4.1. JONY CHARAKTERYSTYCZNE DLA OZNACZANYCH ZWIĄZKÓW Z GRUPY PCB	48
3.4.2. SPOSÓB OBLICZENIA ILOŚCI ANALITÓW W PRÓBCE EKSTRAKTU ROZPUSZCZALNIKOWEGO WPROWADZANEGO DO KOLUNY CHROMATOGRAFICZNEJ.....	48
3.5. PROCEDURA PRZYGOTOWANIA KOLUMIENIEK EKSTRAKCYJNYCH (SPE) DO OCZYSZCZANIA EKSTRAKTÓW	50
3.5.1. KOLUMIENKI DO SPE (DOSTĘPNE HANDLOWO).....	50
3.5.2. KOLUMIENKI EKSTRAKCYJNE PRZYGOTOWYWANE WE WŁASNYM ZAKRESIE	50
3.5.3. PRZYGOTOWANIE PIASKU (jako wypełniacza celki ekstrakcyjnej).....	51
3.6. KALIBRACJA UKŁADU GC-MS.....	51
3.6.1. WYZNACZENIE KRZYWYCH KALIBRACYJNYCH.....	51
3.6.2. WYZNACZANIE LINIOWOŚCI	52
3.6.2.1. ZAKRES LINIOWOŚCI PROCEDURY ANALITYCZNEJ	52
3.6.3. OBLICZANIE WARTOŚCI LICZBOWEJ GRANICY WYKRYWALNOŚCI I OZNACZONOŚCI	53
3.6.3.1. OBLICZANIE WARTOŚCI LICZBOWEJ GRANICY WYKRYWALNOŚCI I OZNACZONOŚCI DLA UKŁADU GC – MS.....	53
3.6.3.2. OBLICZANIE WARTOŚCI LICZBOWEJ GRANICY WYKRYWALNOŚCI I OZNACZALNOŚCI PROCEDURY ANALITYCZNEJ.....	53
3.6.4. OBLICZANIE WARTOŚCI LICZBOWEJ BŁĘDU SYSTEMATYCZNEGO ..	54
3.7. OCENA EFEKTYWNOŚCI PROCESU EKSTRAKCJI WYBRANYCH ZWIĄZKÓW Z GRUPY PCB Z PRÓBEK OSADÓW DENNYCH.....	55

3.7.1. BADANIE WYDAJNOŚCI EKSTRAKCJI ANALITÓW Z GRUPY PCB Z PRÓBEK OSADÓW Z WYKORZYSTANIEM EKSTRAKCJI ZA POMOCĄ ROZPUSZCZALNIKA WSPOMAGANĄ PRZEZ WYTRZĄSANIE.....	57
3.7.2. BADANIE WYDAJNOŚCI PROCESU EKSTRAKCJI ANALITÓW Z GRUPY PCB Z PRÓBEK OSADÓW Z WYKORZYSTANIEM EKSTRAKCJI ZA POMOCĄ ROZPUSZCZALNIKA WSPOMAGANĄ ULTRADŹWIĘKAMI.....	58
3.7.3. BADANIE WYDAJNOŚCI PROCESU EKSTRAKCJI ANALITÓW Z GRUPY PCB Z PRÓBEK OSADÓW Z WYKORZYSTANIEM EKSTRAKCJI ZA POMOCĄ ROZPUSZCZALNIKA W APARACIE SOXHLETA	59
3.7.4. BADANIE WYDAJNOŚCI PROCESU EKSTRAKCJI ANALITÓW Z GRUPY PCB Z PRÓBEK OSADÓW Z WYKORZYSTANIEM EKSTRAKCJI ZA POMOCĄ ROZPUSZCZALNIKA PRZY PODWYŻSZONEJ TEMPERATURZE I CIŚNIENIU....	61
3.8. OKREŚLENIE CZASU UMOŻLIWIAJĄCEGO ODTWORZENIE NATURALNEGO CHARAKTERU WIĄZANIA SUBSTANCJI WZORCOWYCH Z MATRYCĄ OSADU.	61
PRÓBA OKREŚLENIA WPŁYWU ZJAWISKA „STARZENIA” OSADÓW NA PRECYZJĘ I DOKŁADNOŚĆ OZNACZEŃ	61
3.9. SIARKA W OSADACH DENNYCH.....	62
3.10. ANALIZA PRÓBEK RZECZYWISTYCH.....	62
3.10.1. STUDIUM PRZYPADKU: OSADY W RZECIE ODRA.....	63
3.10.2. STUDIUM PRZYPADKU ZANIECZYSZCZONYCH OSADÓW W ZATOCE GDAŃSKIEJ	63
IV. WYNIKI I ICH OMÓWIENIE	66
4.1. WALIDACJA METODYKI ANALITYCZNEJ.....	66
4.1.1. WYZNACZENIE KRZYWYCH KALIBRACYJNYCH.....	66
4.1.2. WYZNACZANIE LINIOWOŚCI.....	67
4.1.2.1. ZAKRES LINIOWOŚCI PROCEDURY ANALITYCZNEJ	67
4.1.3. OBLICZANIE WARTOŚCI LICZBOWEJ GRANICY WYKRYWALNOŚCI I OZNACZONOŚCI	68
4.1.3.1. OBLICZANIE WARTOŚCI LICZBOWEJ GRANICY WYKRYWALNOŚCI I OZNACZONOŚCI DLA UKŁADU GC – MS.....	68
4.1.3.2. OBLICZANIE WARTOŚCI LICZBOWEJ GRANICY WYKRYWALNOŚCI I OZNACZONOŚCI PROCEDURY ANALITYCZNEJ	68
4.2. OCENA EFEKTYWNOŚCI PROCESU EKSTRAKCJI WYBRANYCH ZWIĄZKÓW Z GRUPY PCB Z PRÓBEK OSADÓW DENNYCH.....	70
4.2.1. WYNIKI BADANIA WYDAJNOŚCI EKSTRAKCJI ANALITÓW Z GRUPY PCB Z PRÓBEK OSADÓW Z WYKORZYSTANIEM EKSTRAKCJI ZA POMOCĄ ROZPUSZCZALNIKA WSPOMAGANEJ PRZEZ WYTRZĄSANIE.....	71
4.2.2. BADANIE WYDAJNOŚCI PROCESU EKSTRAKCJI ANALITÓW Z GRUPY PCB Z PRÓBEK OSADÓW Z WYKORZYSTANIEM EKSTRAKCJI ZA POMOCĄ ROZPUSZCZALNIKA WSPOMAGANEJ ULTRADŹWIĘKAMI.....	77
4.2.3. BADANIE WYDAJNOŚCI PROCESU EKSTRAKCJI ANALITÓW Z GRUPY PCB Z PRÓBEK OSADÓW Z WYKORZYSTANIEM EKSTRAKCJI ZA POMOCĄ ROZPUSZCZALNIKA W APARACIE SOXHLETA	83
4.2.4. BADANIE WYDAJNOŚCI PROCESU EKSTRAKCJI ANALITÓW Z GRUPY PCB Z PRÓBEK OSADÓW Z WYKORZYSTANIEM EKSTRAKCJI ZA POMOCĄ ROZPUSZCZALNIKA PRZY PODWYŻSZONEJ TEMPERATURZE I CIŚNIENIU....	87
4.2.5. PODSUMOWANIE.....	88
4.3. OKREŚLENIE CZASU KONTAKTU SUBSTANCJI WZORCOWYCH Z MATRYCĄ OSADU, UMOŻLIWIAJĄCEGO ODTWORZENIE NATURALNEGO	

CHARAKTERU WIĄZANIA. PRÓBA OKREŚLENIA WPŁYWU ZJAWISKA STARZENIA OSADÓW NA PRECYZJĘ I DOKŁADNOŚĆ OZNACZEŃ.....	93
4.4. SIARKA W OSADACH DENNYCH.....	96
4.5. ROZWÓJ METOD ANALITYCZNYCH – DOSTĘPNOŚĆ WZORCÓW ZNACZONYCH IZOTOPOWO.....	100
4.6. ANALIZA PRÓBEK RZECZYWISTYCH.....	106
4.6.1. STUDIUM PRZYPADKU: OSADY W RZECE ODRA.....	106
4.6.2. STUDIUM PRZYPADKU ZANIECZYSZCZONYCH OSADÓW W ZATOCE GDAŃSKIEJ	110
LITERATURA	120
STRESZCZENIE	126
ABSTRACT	127
DOROBEK NAUKOWY	128

SPIS SKRÓTÓW I AKRONIMÓW

Skrót/Akronim	Termin w języku angielskim	Termin w języku polskim
Ace	Acenaphtene	Acenaften
Acy	Acenaphtylene	Acenaftylen
AICS	<i>Inventory of Chemical Substances</i>	Spis substancji chemicznych
Ant	<i>Anthracene</i>	Antracen
ASE	<i>Accelerated Solvent Extraction</i>	Przyspieszona ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika
B[a]Ant	<i>Benzo(a)anthracene</i>	Benzo [a] antarcen
B[a]Pie	<i>Benzo(a)pyrene</i>	Benzo [a] piren
B[b]Fl	<i>Benzo(b)fluoranthene</i>	Benzo [b] fluoranten
B[ghi]Pir	<i>Benzo(g,h,i)perylene</i>	Benzo [g,h,i] perylen
B[k]Fl	<i>Benzo(k)fluorathene</i>	Benzo [k] fluoraten
Chy	<i>Chrysene</i>	Chryzen
CRM	<i>Certified Reference Material</i>	Certyfikowany materiał odniesienia
CSA	<i>The Controlled Substances Act</i>	Akt o kontroli istniejących substancji chemicznych
DB[ah]Ant	<i>Dibenzi(a,h)anthracene</i>	Dibenzi [a,h] antracen
DDT	<i>Dichlorodifenylotrichloroetan</i>	Dichlorodifenylotrichloroetanu
DF – FPDM	<i>Dispersed Flow, Film and Particle Diffusion Model</i>	Model rozproszonego przepływu i dyfuzji jednowarstwowej i cząsteczkowej
DF – FPDM	<i>Dispersed Flow, Film and Particle Diffusion Model</i>	Model rozproszonego przepływu i dyfuzji jednowarstwowej i cząsteczkowej
dMF	-	dimetylofenantren
DMM	<i>Dual Mode Model</i>	Dwucząsteczkowy model sorpcyjny
DRDM	<i>Dual Reactive Domain Model</i>	Model dwóch domen reaktywnych
DRM	<i>Distributed Reactivity Model</i>	Model reaktywnego podziału
DSL	<i>Domestic Substances List</i>	Lokalna lista substancji chemicznych
DCM	<i>Dichloromethane</i>	Dichlorometan
DMDO	<i>Dimethyldioxirane</i>	Dimetylodioksiran
ECD	<i>Electron Capture Detector</i>	Detektor wychwytu elektronów
EINCES	<i>European Inventory of Existing Commercial Chemical Substances</i>	Europejski wykaz substancji chemicznych dostępnych w handlu
ELINCS	<i>European List of Notified Chemical Substances</i>	Europejski wykaz notyfikowanych substancji chemicznych
ELISA	<i>Enzyme Linked Immunenzym</i>	Test immunoanalityczny
FBE	<i>Fluidized – Bed Extraction</i>	Ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika ze złoża fluidalnego
Fen	<i>Phenantrene</i>	Fenantren
Fl	<i>Fluorene</i>	Fluoren
Fluo	<i>Fluoranthene</i>	Fluoranten
GC - MS	<i>Gas chromatography - mass spectrometry</i>	Chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrią mas
GPC	<i>Gel Permeation Chromatography</i>	Chromatografia żelowa (wykluczania)
HCB	<i>Hexachlorobenzene</i>	Heksachlorobenzen
HMW	<i>High mass weight</i>	Suma stężeń związków z grupy WWA większej masy cząsteczkowej
HOC	<i>Hydrophobic Organic Compounds</i>	Hydrofobowe zanieczyszczenia organiczne
HRMS	<i>High Resolution Mass Spectrometry</i>	Wysokorozdzielcza spektrometria mas
HSDM	<i>Homogeneous Solid Diffusion Model</i>	Jednorodny, stały model dyfuzji

IDMS	<i>Isotopic Dilution Mass Spectrometry</i>	Technika spektrometrii mas rozcieńczenia izotopowego
IDP	<i>Indeno(1,2,3 -cd)pyrene</i>	Indeno(1,2,3 -cd)piren
LMW	<i>Low mass weight</i>	Suma stężeń związków z grupy WWA o mniejszej masie cząsteczkowej
LOD	<i>Limit of detection</i>	Granica wykrywalności
LOQ	<i>Limit of quantification</i>	Granica oznaczalności
LRM	<i>Laboratory Reference Material</i>	Laboratoryjny materiał odniesienia
MAE	<i>Microwave assisted extraction</i>	Ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika wspomagana promieniowaniem mikrofalowym
MDL	<i>Method Detection Limit</i>	Granica wykrywalności procedury analitycznej
mMF	-	monometylofenantren
MQL	<i>Method Quantification Limit</i>	Granica oznaczalności procedury analitycznej
MSDPE	<i>Matrix solid-phase dispersion extraction</i>	Ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika z próbki zmieszanej z wypełniaczem
NLP	<i>European No-longer Polymer List</i>	Lista substancji typu „No Longer Polimer” („już nie polimer”)
PAH	<i>Polyaromatic Hydrocarbons</i>	Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA)
PCB	<i>Polichlorinated Biphenyls</i>	Polichlorowane bifenyle
PDR	<i>Phase - Distribution Relationship</i>	Model podziału międzyfazowego
Pir	Pyrene	Piren
POP	<i>Persistent Organic Pollutants</i>	Trwałe zanieczyszczenia organiczne (TZO)
R	<i>Coefficient of determination</i>	Współczynnik determinacji
REACH	<i>Registration, Evaluation and Authorization of Chemicals</i>	Rejestracja, ocena, udzielanie zezwoleń i ograniczeń handlu i stosowania niektórych chemikaliów
RM	<i>Reference Material</i>	Materiał odniesienia
SE	<i>Shaking extraction</i>	Ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika wspomagana wytrząsaniem
SFE	<i>Supercritical-Fluid Extraction</i>	Ekstrakcja za pomocą płynu w stanie nadkrytycznym
SIM	<i>Selected Ion Monitoring</i>	Tryb pracy spektrometru mas: monitorowanie wybranych jonów
SOM	<i>Soil Organic Matter</i>	Stała materia organiczna
SRM	<i>Standard Reference Material</i>	Standardowy materiał odniesienia
SWE	<i>Subcritical Water Extraction</i>	Ekstrakcja z zastosowaniem wody w stanie podkrytycznym
TBA	<i>Tetrabutyl Ammonium Sulfate</i>	Siarczan tetrabutylamoniowy
TSCA	<i>Toxic Substances Control Act</i>	Akt o kontroli substancji toksycznych
UAE	<i>Ultrasound-assisted extraction</i>	Ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika wspomagana promieniowaniem ultradźwiękowym
US EPA	Environmental Protection Agency United States	Agencja ochrony środowiska Stanów Zjednoczonych
USA	United States of America	Stany Zjednoczone Ameryki
QCM	<i>Quality Control Material</i>	Materiał do kontroli jakości
ZSRR	-	Związek Socjalistycznych Republik Radzieckich

WSTĘP

Od wielu już lat obserwuje się wzrost intensywności antropopresji w różnych regionach geograficznych świata. Zanieczyszczenia emitowane ze źródeł związanych z poszczególnymi przejawami działalności człowieka sprawiają, że konieczne są działania na rzecz ochrony poszczególnych elementów środowiska, w tym także odpowiednie zabiegi remediacyjne. Jednakże, aby takie działania można było podjąć, konieczne jest rozpoznanie poziomu zanieczyszczenia poszczególnych elementów środowiska nieożywionego, jak i bioty. Zanieczyszczeniami, które niewątpliwie przyczyniły się do pogorszenia stanu środowiska są związki zaliczane do grupy trwałych organicznych zanieczyszczeń (TZO) [1]. Do grupy tej należą między innymi: polichlorowane bifenyle, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, dioksyne, furany, chlorofenole, heksachlorobenzen (*HCB*) oraz niektóre pestycydy (aldryna, chlordan, dieldryna, dichlorodifenzlotrichloroetan (*DDT*), endryna, heptachlor, mirex i toksafen) [2, 3]. Są to substancje chemiczne, które zanieczyszczają środowisko w sposób trwały. Poprzez środowisko dostają się do żywności, i dalej do organizmów zwierząt i ludzi. Nie są one wydalane z organizmu i bardzo powoli ulegają rozkładowi, kumulują się natomiast w organizmach, co w efekcie powoduje choroby zarówno u zwierząt, jak i ludzi [4].

Efektorem wielu badań ekotoksykologicznych, wystąpienia szeregu katastrof ekologicznych oraz w wyniku licznych doniesień naukowych systematycznie wzrasta świadomość pro-środowiskowa u coraz szerszych kręgów społecznych. Z tego też powodu zagrożenie stwarzane dla człowieka poprzez związki z grupy PCB uznano za jedno z najbardziej znaczących. W rezultacie stało się to przyczyną zaniechania ich stosowania i produkcji oraz podjęcia działań mających na celu unieszkodliwienie uprzednio wyprodukowanych i wprowadzonych do środowiska związków z grupy PCB.

Opracowanie odpowiednich metodyk umożliwiających rutynowe monitorowanie stanu środowiska stało się więc wyzwaniem dla chemików analityków. Przy wyborze odpowiedniej procedury analitycznej istotna jest nie tylko precyzja, dokładność, selektywność, wykrywalność, odtwarzalność, ale także ograniczenie pracy – i czasochłonności postępowania analitycznego, jak również jego kosztów. Istotne jest również ograniczenie zużycia rozpuszczalników w postępowaniu analitycznym i redukcja ilości wytwarzanych odpadów mogących stanowić poważne obciążenie dla środowiska.

Coraz więcej uwagi zwraca się również na możliwość określenia źródeł pochodzenia związków z grupy TZO w środowisku, szczególnie w obszarach

o różnorodnych źródłach zanieczyszczeń. Uzyskana wiedza pozwala bowiem na uzyskanie informacji o naturze różnych materiałów, które są źródłem tych związków (np. ropa), czy procesów w których one powstają (np. spalanie). Określenie źródeł pochodzenia zanieczyszczeń pozwala także „śledzić” losy tych toksycznych związków w środowisku, co z kolei pozwala stawiać hipotezy, co do przebiegu zjawisk zachodzących w środowisku oraz daje narzędzie do podjęcia działań o charakterze administracyjnym. Pozwala także rozsądzać w kwestiach spornych dotyczących zanieczyszczenia środowiska.

Istnieje, zatem konieczność poszukiwania nowych rozwiązań metodycznych oraz sposobów określania źródeł zanieczyszczeń, które wprowadzone do praktyki analitycznej umożliwiłyby wypełnienie tej luki informacyjnej.

I. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

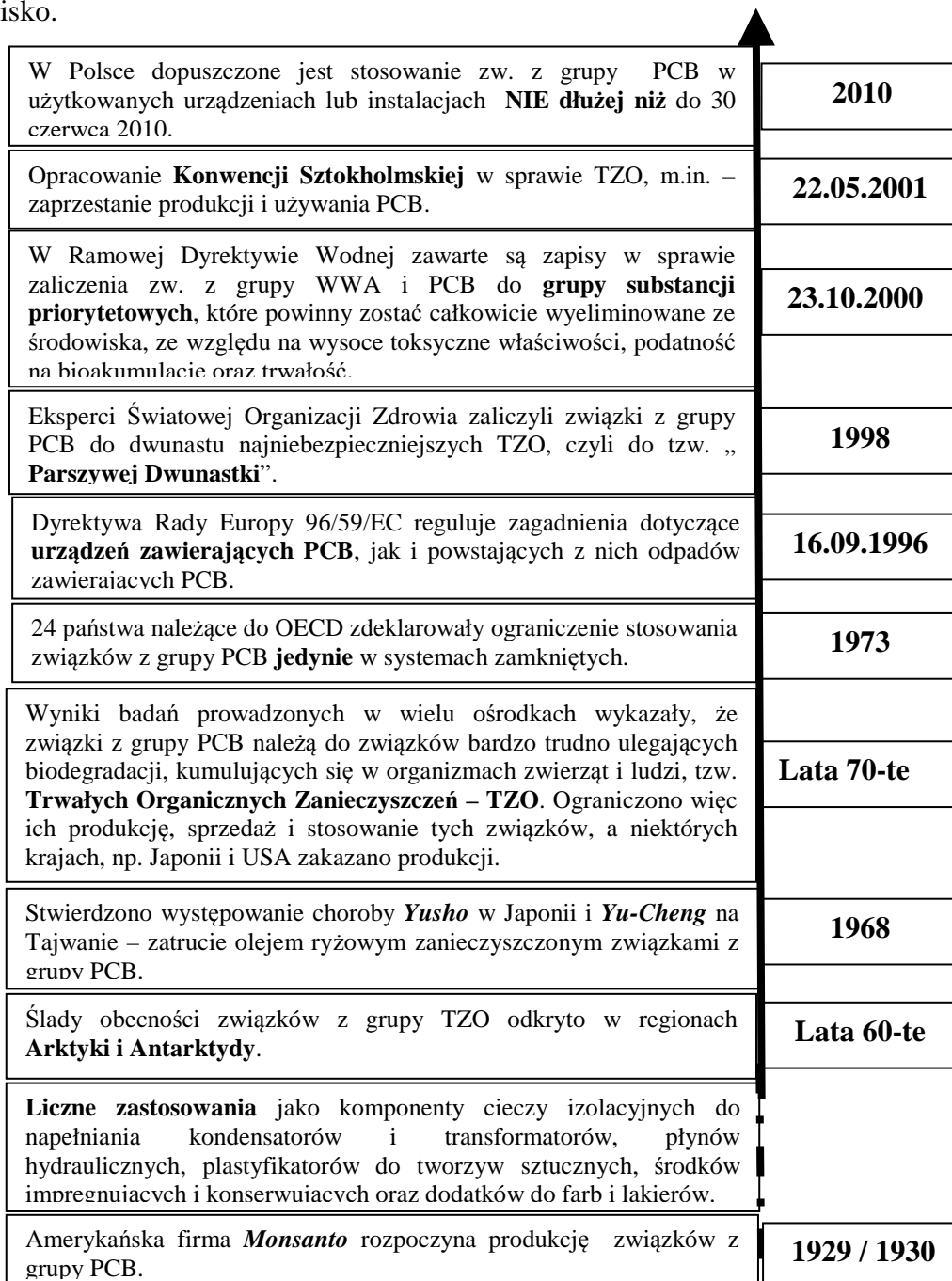
1.1. POLICHROWANE BIFENYLE – TYPOWE ZANIECZYSZCZENIA OSADÓW DENNYCH

Produkcję związków z grupy PCB na skalę przemysłową rozpoczęła na przełomie 1929 i 1930 roku amerykańska firma *Monsanto*. W ciągu następných dekad związki te były szeroko stosowane głównie jako ciekłe izolatory w dużych transformatorach kondensatorach, jako komponenty płynów hydraulicznych, plastyfikatorów do tworzyw sztucznych, środków impregnujących i konserwujących oraz dodatki do farb i lakierów [5, 6]. Naukowcy i specjaliści z *Monsanto* zapewniali o absolutnej nieszkodliwości tych związków, jednak jak przekonano się kilka lat później były to doniesienia nieprawdziwe. Wkrótce bowiem wykryto je w pobliżu biegunów, czyli w miejscach, w których nigdy nie były używane. Okazało się wówczas, że związki te charakteryzują się [6 – 8]:

- dużą zdolnością do przemieszczania się (wraz z wiatrem, deszczem i prądami oceanicznymi) na duże odległości,
- wysoką stabilnością, czyli odpornością na degradację fizyczną, chemiczną i biologiczną;
- zdolnością do bioakumulacji, czyli gromadzenia się w tkankach i narządach organizmów żywych;
- zróżnicowanym okresem półtrwania w glebie, osadach dennych, powietrzu i biocie;
- właściwościami toksycznymi, w tym także zdolnością do wywoływania odległych skutków toksycznych (mutagenność, kancerogenność) czy wpływaniem na płód w różnych stadiach rozwoju;

- właściwościami endokrynnymi.

Również w Polsce przez pewien czas produkowano produkty zawierające związki z grupy PCB - *Clophen* w Ząbkowicach Śląskich oraz *Tarnol* - w Zakładach Azotowych w Tarnowie (łącznie poniżej 1 tys. Ton). Przede wszystkim jednak importowano te preparaty m.in. z Czechosłowacji (*Delor*), ZSRR (*Sovol*) i Francji (*Pyralene*, *Phenochlor*) [9]. Na rysunku 1 przedstawiono kilka istotnych zdarzeń, które spowodowały zwiększenie świadomości ludzi w sprawie negatywnych skutków działania związków z grupy PCB na środowisko.



Rysunek 1. Najważniejsze wydarzenia, które spowodowały zwiększenie świadomości ludzi w sprawie negatywnych skutków działania związków z grupy PCB na środowisko.

1.1.2. POLICHLOROWANE BIFENYLE - BUDOWA

Związki z grupy PCB zbudowane są z dwóch pierścieni benzenowych, połączonych mostkiem bifenylowym. Są one syntetycznymi związkami chemicznymi, które otrzymywano w bezpośredniej reakcji bifenyłu z chlorem, uzyskując mieszaniny kongenerów o składzie zależnym od proporcji chloru i bifenyłu oraz warunków przeprowadzanej syntezy. Teoretycznie więc związki te mogą występować w formie 209 kongenerów, różniących się liczbą i usytuowaniem atomów chloru w cząsteczce bifenyłu [10].

Parametry te decydują o tempie i kierunkach przemian metabolicznych, toksyczności oraz o sile wiązania się z matrycą osadu. Wraz ze zmianą liczby atomów chloru w cząsteczce zmieniają się właściwości fizykochemiczne związku, a mianowicie wraz ze wzrostem liczby atomów chloru w cząsteczce staje się ona bardziej hydrofobowa, mniej lotna i zwykle mniej podatna na biodegradację [11]. Pod względem usytuowania atomów chloru w cząsteczce bifenyłu, a więc pod względem budowy, związki z grupy PCB można podzielić na dwie grupy [12], co przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Budowa związków z grupy PCB.

<i>Budowa płaska (planarna)</i>		<i>Budowa nieplanarna</i>
<ul style="list-style-type: none"> • brak lub obecność jednego atomu chloru w pozycji orto, • dioksynopodobne związki z grupy PCB 		<ul style="list-style-type: none"> • conajmniej dwie pozycje orto zajęte przez atomy chloru, • bardziej podatne na akumulację ze względu na brak przeszkody sterycznej
związki z grupy PCB „non – orto”	związki z grupy PCB „mono – orto”	związki z grupy PCB „di – orto”
PCB 77, PCB 126, PCB 169.	PCB 105, PCB 156.	PCB 138, PCB 153, PCB 180.

1.1.3. AKTY PRAWNE DOTYCZĄCE TRWAŁYCH ZANIECZYSZCZEŃ ORGANICZNYCH W ŚRODOWISKU

Przełomowym momentem w badaniach związków z grupy TZO w środowisku stało się opublikowanie w 1962 przez Rachel Carson monografii pt. ” Silent Spring ” [1, 13], która spotkała się z dużym zainteresowaniem społeczeństwa. Autorka zwracała w niej szczególną uwagę na zagrożenia związane z obecnością w środowisku związków zawierających w cząsteczce atomy chloru. Autorka udokumentowała niekorzystny wpływ stosowania środka owadobójczego - DDT na środowisko oraz zdrowie ludzi.

Wraz z pojawieniem się detektora wychwyty elektronów (*ECD*) możliwe stało się oznaczanie niektórych związków należących do grupy TZO, np. pestycydów chloroorganicznych, czy polichlorowanych bifenyli w próbkach środowiskowych na bardzo niskich poziomach stężeń. Począwszy od 1970 roku w Ameryce Północnej, Europie Zachodniej i Japonii stosowanie wielu pestycydów chloroorganicznych zostało zakazane, a stosowanie polichlorowanych bifenyli zostało ograniczone.

Dowodem wzrostu świadomości i zrozumienia problemów jakie stwarza obecność związków chloroorganicznych w środowisku są akty prawne ustanawiane przez kolejne państwa począwszy od 1970 roku (tabela 2).

Tabela 2. Akty prawne i ich charakterystyka.

Nazwa aktu prawnego	KRAJ wprowadzenia	ROK wprowadzenia	Dodatkowe wyjaśnienia
Akt o kontroli istniejących substancji chemicznych (<i>CSA</i>)	USA	1970	Nakłada na przemysł farmaceutyczny obowiązek ścisłej kontroli sprzedaży: narkotyków, stymulantów, leków antydepresyjnych, halucynogennych, sterydów anabolicznych oraz substancji chemicznych używanych do nielegalnej produkcji substancji kontrolowanych.
Akt o kontroli istniejących substancji chemicznych	Japonia	1973	Kontrola produkcji i importu substancji chemicznych, które mogą mieć wpływ na środowisko i ludzi.
Akt o kontroli istniejących toksycznych substancji (<i>TSCA</i>)	USA	1976	Kontrola wprowadzania nowych lub już istniejących chemikaliów.
Spis substancji chemicznych (<i>AICS</i>)	Australia	1979	Wykaz wszystkich chemikaliów przemysłowych stosowanych w Australii od 1 stycznia 1977 do 28 lutego 1990. Oprócz tego zawiera nowe oceny chemikaliów i korekty.
Akt o kontroli istniejących substancji chemicznych	Europa	1981	Kontrola wprowadzania nowych lub już istniejących chemikaliów.
Europejski wykaz substancji chemicznych dostępnych w handlu (<i>EINCES</i>)	Europa	-	Wykaz obejmujący substancje znajdujące się na rynku europejskim pomiędzy 1 stycznia 1971 r. a 18 września 1981 r. (zawiera ponad 100 106 substancji).
Europejski wykaz notyfikowanych substancji chemicznych (<i>ELINCS</i>)	Europa	-	Europejski Wykaz Notyfikowanych Substancji Chemicznych, zgłoszonych i wprowadzonych do Unii Europejskiej po 18 września 1981 roku (zawiera ponad 3267 substancji).
Lista substancji typu No Longer Polymer („już nie polimer”) (<i>NLP</i>)	Europa	-	Lista substancji typu No Longer Polymer („już nie polimer”), które znajdowały się w obrocie na rynku UE pomiędzy 18 września 1981 roku a 31 października 1993, nie figurujące w wykazie <i>EINECS</i> .
Lokalna lista substancji chemicznych (<i>DSL</i>)	Canada	1986	Kontrola wprowadzania nowych lub już istniejących chemikaliów.
Rejestracja, ocena, udzielanie zezwoleń i ograniczeń handlu i stosowania niektórych chemikaliów (<i>REACH</i>)	Unia Europejska	2006	Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady dotyczące bezpiecznego stosowania chemikaliów, poprzez ich rejestrację i ocenę oraz w niektórych przypadkach udzielanie zezwoleń i ograniczenia handlu oraz stosowania niektórych chemikaliów.

Międzynarodowe działania mające na celu przeciwdziałanie negatywnym skutkom obecności związków z grupy TZO w środowisku uwieńczone zostały podpisaniem 22 maja 2001 roku Konwencji Sztokholmskiej [1, 14]. W umowie tej, zakazano produkcji i użytkowania substancji z grupy TZO. Niestety, zakaz produkcji i obrotu handlowego związkami z grupy TZO nie zlikwidował istniejącego niebezpieczeństwa. Miliony ton związków chloroorganicznych w tym związków z grupy PCB, nadal bowiem krąży w środowisku, kumulując się w osadach dennych, odkładając w tkance tłuszczowej organizmów żywych i przenosząc się wzdłuż łańcucha pokarmowego.

1.1.4. POLICHLOROWANE BIFENYLE – ŹRÓDŁA EMISJI

Wszechobecność związków z grupy PCB w środowisku można próbować wyjaśnić występowaniem różnorodnych źródeł ich emisji. Do środowiska związki te mogą być uwalniane podczas [15]:

- spalania węgla w elektrowniach,
- utylizacji termicznej,
- spalania węgla kamiennego i drewna w sektorze mieszkaniowym i komunalnym.

Ponadto obecność tych ksenobiotyków w środowisku może być spowodowana [16]:

- wyciekami z pojazdów i maszyn,
- wyciekami z uszkodzonych wymienników ciepła i transformatorów,
- migracją ze składowisk odpadów,
- emisją zanieczyszczeń z niektórych procesów technologicznych (np. bielenie papieru),
- nielegalnym spalaniem w paleniskach domowych różnych materiałów sztucznych.

Z przedstawionych źródeł emisji związków z grupy PCB wynika, zatem że przedostają się one praktycznie do wszystkich ekosystemów, w których pozostają przez lata, bardzo trudno ulegając przemianom w procesach biodegradacji, fotolizy, utleniania, czy redukcji [17]. Po wprowadzeniu do środowiska wodnego (faza wodna, zawiesina, osad) mogą natomiast ulec [18]:

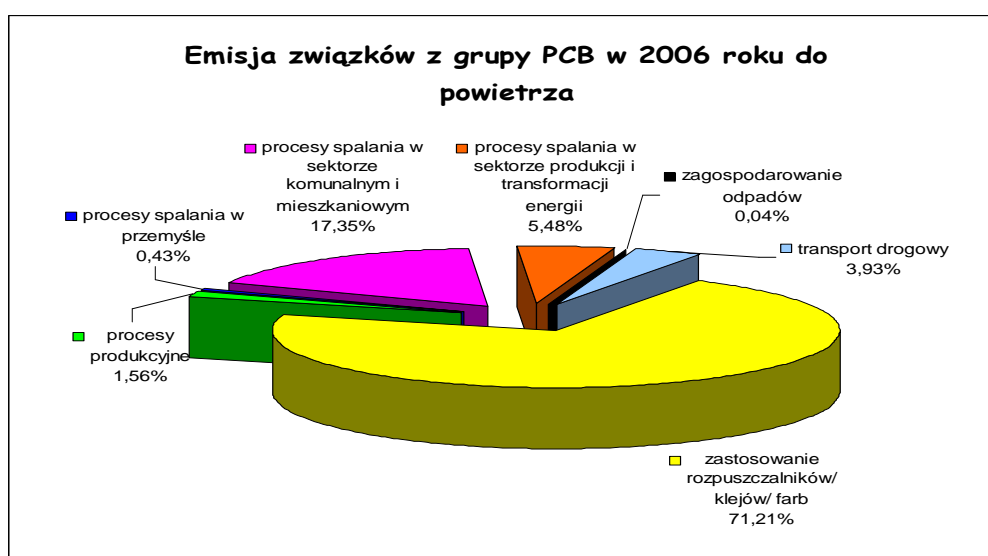
- adsorpcji na powierzchni cząstek zawieszonych w wodzie,
- adsorpcji na powierzchni osadu,
- procesom sorpcji i/lub bioakumulacji w organizmach wodnych,
- biowzmacnianiu w poszczególnych elementach łańcucha pokarmowego
- depozycji w osadach dennych.

Stężenia związków z grupy polichlorowanych bifenyli w poszczególnych typach próbek środowiskowych przedstawiono w tabeli 3 [19].

Tabela 3. Stężenia związków z grupy PCB w różnych typach próbek środowiskowych.

Typ próbki środowiskowej	stężenie
Powietrze	0,1 – 20 ng / m ³
Woda	0,001 – 908 ng / l
Osad	1,1 – 6000 μg / kg (suchej masy)
Plankton	0,01 – 20 mg / kg
Bezkręgowce	0,01 -10 mg / kg
Ryby	0,01 – 25 mg / kg
Ptasie jaja	0,1 – 500 mg / kg
Ludzka tkanka tłuszczowa	0,1 – 10 mg / kg

W 2006 roku dominującym źródłem emisji związków z grupy PCB, były urządzenia elektroenergetyczne (kondensatory wypełnione dielektrykiem z dodatkiem polichlorowanych bifenyli) z których pochodziło ponad 71 % całkowitej emisji krajowej tych związków. Do innych istotnych źródeł emisji związków z grupy PCB należały procesy spalania w sektorze komunalnym i mieszkaniowym (17,4 % emisji krajowej), procesy spalania w sektorze wytwarzania i transformacji energii (5,5 % emisji krajowej), transport drogowy (3,9 %) oraz procesy produkcyjne (1,6 %). Informacje dotyczące udziału poszczególnych sektorów w krajowej emisji związków z grupy PCB przedstawiono na rysunku 2 [20].



Rysunek 2. Źródła emisji związków z grupy PCB w Polsce w 2006 roku.

Ostatecznym miejscem depozycji związków z grupy PCB w środowisku jest gleba/osady denne. W wyniku przemieszczania się w poszczególnych etapach łańcucha pokarmowego ulegają one bioakumulacji w tkankach i narządach organizmów żywych.

1.2. PROCES SORPCJI – PODSTAWY TEORETYCZNE ZJAWISKA

Wiedza o tym, w jaki sposób należy prowadzić monitoring, organizować procesy remediacyjne, dokonywać oceny potencjalnych niebezpiecznych oddziaływań, podejmować decyzje odnośnie dopuszczania do użytku nowych związków chemicznych oraz ustalanie priorytetów dla procesów remediacyjnych zależy przede wszystkim od znajomości losu środowiskowego możliwie szerokiej gamy ksenobiotyków wprowadzonych do środowiska. Dlatego poznanie zjawisk zachodzących na granicy faz (woda - osad) lub w ich wnętrzu jest niezbędne do opisanie losu tych toksycznych substancji w środowisku. O losie substancji chemicznych w środowisku wodnym decydują następujące procesy [21]:

- transport rozpuszczonych w wodzie substancji (w wyniku przepływu strumienia wody w rzekach, morzach, oceanach i innych zbiornikach wodnych),
- transport zanieczyszczeń zaabsorbowanych na cząstkach materii zawieszonych,
- transport zanieczyszczeń w osadach dennych,
- transformacja zanieczyszczeń obejmująca takie procesy jak sorpcja, parowanie, utlenianie się, jonizacja, rozpuszczanie, hydroliza, fotoliza, utlenianie i redukcja,
- biologiczne takie jak biodegradacja, biokoncentracja i bioakumulacja.

Termin „sorpcja” [22] należy traktować jako ogólną nazwę dla procesów polegających na pochłanianiu powierzchniowym (adsorpcja) i objętościowym (absorpcja) przez fazę stałą (sorbent) - bez rozróżniania mechanizmów tych procesów. Adsorpcja jest jednym z podstawowych zjawisk powierzchniowych. Jest to proces zmiany stężenia (substancji w stanie ciekłym lub roztworze) lub ciśnienia (w fazie gazowej) pojawiające się na granicy pomiędzy dwiema fazami – gazową i ciekłą, ciekłą i stałą, gazową i stałą oraz pomiędzy nie mieszającymi się cieczami.

Najczęściej, za pomocą terminu adsorpcja określa się proces wiązania substancji gazowej na powierzchni substancji ciekłej lub stałej, lub też proces wiązania substancji ciekłej na powierzchni substancji stałej. Adsorpcja jest samorzutnym procesem egzotermicznym.

Może mieć ona charakter:

- fizyczny (adsorpcja fizyczna);
- chemiczny (chemisorpcja)

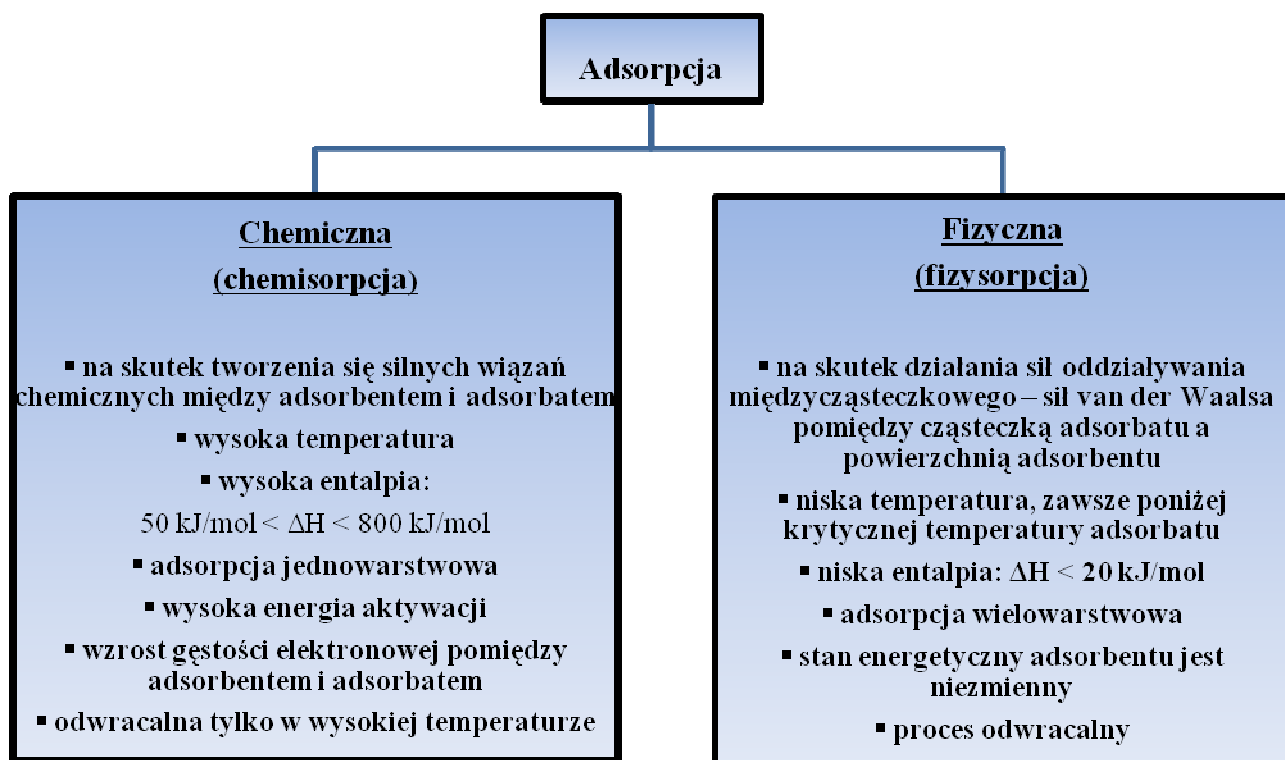
Podstawowe informacje o wyżej wymienionych zjawiskach sorpcyjnych przedstawiono schematycznie na rysunku 3.

Ilość zaadsorbowanej substancji zależy zarówno od właściwości adsorbentu, jak i adsorbentu, od stężenia adsorbentu w otaczającej fazie, od ciśnienia i temperatury [18].

Zazwyczaj czynna jest jedynie część powierzchni adsorbentu, czyli tzw. centra aktywne, które mogą stanowić:

- ściany mikrokrystalitów,
- defekty sieciowe,
- granice faz (w przypadku adsorbentów złożonych).

Niektóre sorbenty charakteryzują się kilkoma rodzajami centrów, z których jedne są zdolne do adsorpcji jednych, inne – do adsorpcji innych związków [22, 23].



Rysunek 3. Podstawowe informacje o dwóch typach zjawisk sorpcyjnych zachodzących na powierzchni ciała stałego.

Ilościowe ujęcie procesu adsorpcji jest zagadnieniem trudnym, toteż nie ma jednej, ogólnej teorii, która opisuje przebieg tego zjawiska. Dla scharakteryzowania przebiegu procesu sorpcji danej substancji korzysta się z izoterm adsorpcji. Są to krzywe

przedstawiające zależność ilości zaadsorbowanej substancji (w przeliczeniu na jednostkę masy adsorbenta) od ciśnienia adsorbatu, gdy jest on gazem, lub od jego stężenia molowego, gdy jest składnikiem cieczy [25].

Eksperymentalnie dowiedziono, że izotermy sorpcji mogą przyjmować bardzo różny kształt, w zależności od oddziaływań między sorbatem, a sorbentem [26].

W najprostszym przypadku zależność stężenia sorbatu od sorbentu jest stała w całym zakresie stężeń. Można wówczas mówić o izotermie liniowej. Odnosi się do sytuacji, kiedy dominującym typem oddziaływań jest zjawisko podziału ksenobiotyku pomiędzy homogeniczną fazę stałą i/ lub kiedy centra adsorpcji nie są całkowicie zajęte [23, 24].

Drugi typ izotermy występuje, gdy przy coraz wyższych stężeniach sorbatu, jest coraz mniej dostępnych miejsc oddziaływań. Dzieje się tak albo na skutek całkowitego wypełnienia centrów aktywnych, albo, gdy pozostałe centra nie są wystarczająco uprzywilejowane [23, 24].

W granicznych przypadkach wszystkie miejsca aktywne zostają zajęte i nie jest już możliwa dalsza sorpcja [23, 24]. Oczywiście, w przypadku gleb lub osadów występuje więcej niż jeden rodzaj aktywnej powierzchni. Dlatego też, ogólna izoterma sorpcji odzwierciedla “nałożenie się” poszczególnych mechanizmów procesów sorpcji.

Podsumowując, można stwierdzić, że w zależności od ilości i składu sorbentu oraz od chemicznej natury sorbatu może występować jednocześnie kilka mechanizmów procesu sorpcji. Dlatego też izotermy opisujące zjawisko sorpcji mogą przybierać zróżnicowane kształty [26].

Na etapie opracowywania i weryfikacji modeli należy wziąć pod uwagę fakt, że te same związki mogą zachowywać się w zróżnicowany sposób, gdy [26]:

- (a) otoczone są cząsteczkami wody i innymi jonami;
- (b) są zaadsorbowane na powierzchni osadu;
- (c) są włączone do struktury osadu.

Zjawisko sorpcji może w znaczący sposób wpływać na los środowiskowy zanieczyszczeń. Transport substancji chemicznych w środowisku wodnym różni się znacząco od rozprzestrzeniania się tych samych związków w stałych materiałach porowatych (gleba, osady). Co więcej, transport danego związku w tych mediach, jest silnie uzależniony od możliwości wiązania się z różnymi komponentami fazy stałej. Silne wiązanie zanieczyszczeń z osadem może w dużym stopniu ograniczyć dostępność danej substancji dla organizmów żywych (biodostępność) oraz w znaczącym stopniu wpłynąć na

zmniejszenie podatności na biodegradację. Zanieczyszczenia mogą być również związane z matrycą porowatą i wówczas chronione są przed wpływem światła. Skutkiem, czego nie ulegają procesom fotodegradacji czy degradacji termicznej. Również biodostępność danego związku, a tym samym możliwość jego biotransformacji i jego możliwego wpływu toksykologicznego, są silnie zależne od intensywności sorpcji. Rozważać należy również takie sytuacje, gdzie związki chemiczne znajdujące się w strukturze medium stałego nigdy nie wejdą w reakcję z czynnikami utleniającymi, takimi jak np. rodniki ($\cdot\text{OH}$), które znajdują się w roztworze. Ze względu na występujące różnice (np. pH, warunki redoks) pomiędzy poszczególnymi fazami danego układu (faza stała i faza wodna), pojawiające się reakcje chemiczne (np. hydroliza) mogą mieć inny zasięg i nasilenie [18]. W związku z czym tak istotne jest zrozumienie procesów wymiany zachodzących na granicy faz ciec – ciało stałe, zanim będzie można przystąpić do badania wpływu innych czynników na los i rozprzestrzenianie się związków chemicznych w środowisku.

Częściej występuje sytuacja [27], w której w danym systemie, pewne kombinacje oddziaływań prowadzą do przyłączenia cząsteczki danego ksenobiotyku do powierzchni fazy stałej. W przypadku cząsteczek, które nie uległy procesowi jonizacji istnieje możliwość opuszczania roztworu wodnego, poprzez penetrację (podział) w głąb naturalnej materii organicznej, obecnej w układzie. Ponadto, taka nie zjonizowana forma może w pewnym stopniu zastępować cząsteczki wody tuż przy powierzchni mineralnej. Dominują przy tym oddziaływania dyspersyjne i polarne. Oczywiście, inne typy oddziaływań (np. między grupą karbonylową sorbentu a grupą aminową w sorbacie) także mogą występować w trakcie wiązania cząsteczek ksenobiotyków. Powoduje to, że procesy sorpcji składają się z szeregu mechanizmów, które działają w tym samym czasie i z różną intensywnością. Intensywność ta zależy od właściwości związku chemicznego i rodzaju sorbentu.

1.2.1. MODELE SORPCJI KSENOBIOTYKÓW W ŚRODOWISKU WODNYM

Zjawisko podziału danej substancji chemicznej pomiędzy osad i fazę wodną jest zagadnieniem bardzo złożonym i dalekim od ostatecznego wyjaśnienia. Liczne zjawiska i mechanizmy występujące naturalnie w środowisku, wpływające na proces adsorpcji substancji chemicznej w osadzie nie mogą być idealnie odtworzone w warunkach laboratoryjnych [21]. Dlatego, aby zrozumieć procesy zachodzące w środowisku oraz aby określić pod względem jakościowym i ilościowym rozprzestrzenianie się i zachowanie

związków chemicznych w środowisku opracowywane są i weryfikowane różne modele opisowe bądź modele prognostyczne [28, 29].

W pierwszym podejściu głównym celem jest jak najlepsze dopasowanie wyników uzyskanych w trakcie badań eksperymentalnych do wyników otrzymanych na wyjściu z modelu. Natomiast, zastosowanie modelu prognostycznego ma na celu uzyskanie informacji o sposobie funkcjonowania układu rzeczywistego. Model opisowy charakteryzuje mechanizmy na poziomie molekularnym. Obecnie, większym zainteresowaniem badaczy cieszą się modele prognostyczne [28, 29].

W tabeli 4 zestawiono informacje o różnych typach modeli opisujących proces transportu trwałych zanieczyszczeń organicznych w osadach dennych [30 – 85].

Tabela 4. Ogólna charakterystyka modeli opisujących proces transportu trwałych zanieczyszczeń organicznych w osadach dennych.

Modele równowagowe			
MODELE LINIOWE PROCESU SORPCJI	<p>Procesy transportu zanieczyszczeń w osadach dennych można podzielić na dwie grupy:</p> <p>Procesy dyfuzji:</p> <p>a) sorpcja związku chemicznego z wody na powierzchnię cząstek osadu dennego i desorpcja zachodząca w przeciwnym kierunku;</p> <p>b) sorpcja z wody do materii zawieszanej w kolumnie wody,</p> <p>c) absorpcja ksenobiotyków przez organizmy żywe (np. poprzez skrzelą ryb) i podążanie danego związku tym samym szlakiem co tlen pobierany z wody.</p>		<p>Procesy związane z przepływem medium, z którym związany jest związek chemiczny:</p> <p>a) osadzanie się związku chemicznego związanego z materią zawieszoną, która opada w kolumnie wody na dno,</p> <p>b) odbicie od dna osadu i powtórne tworzenie się zawiesiny związku chemicznego w wodzie.</p>
	Nazwa modelu	Opis modelu	Równanie opisujące model
	Henry'ego	<p>Model oparty o zjawisko podziału zanieczyszczeń pomiędzy osad i wodę. Opisywany jest pojedynczym parametrem – współczynnikiem podziału substancji związanej z zawiesiną i substancji w postaci rozpuszczonej (K_d)</p>	$q = K_d \cdot C_e$ <p>q – ilość związku zaadsorbowanego przez glebę/osad [mg/kg] K_d – wartość liczbowa współczynnika podziału [dm³/kg osadu] C_e – stężenie związku pozostającego w roztworze w stanie równowagi z osadem [mg/dm³]</p>
	Langmuira	<p>Model zakłada, że powierzchnia adsorbentu zawiera ustaloną liczbę miejsc aktywnych dla adsorbowanych cząsteczek i że każde takie miejsce może być obsadzone tylko przez jedną cząsteczkę sorbatu. Wiązanie z adsorbentem może mieć charakter chemiczny bądź fizyczny, musi natomiast być dostatecznie silne, aby zaadsorbowane cząsteczki nie przemieszczały się po powierzchni sorbentu. Stan nasycenia odpowiada obsadzeniu wszystkich centrów aktywnych. Na powierzchni adsorbentu powstaje wówczas jedna warstwa, a cząsteczki adsorbentu nie oddziałują już wzajemnie na sobie wewnątrz warstwy. Monomolekularna warstwa adsorpcyjna jest tym elementem, który kontroluje działanie sił adsorpcyjnych i w efekcie końcowym uniemożliwia powstanie następnej warstwy zaadsorbowanego sorbatu.</p>	$q = (\Theta \cdot b \cdot C_e) / (1 + b \cdot C_e)$ <p>Θ - maksymalna pojemność sorpcji (ułamek zajętych miejsc aktywnych) b- parametr zależny od energii określający oddziaływanie substancja rozpuszczona – powierzchnia C_e – stężenie związku pozostającego w roztworze w stanie równowagi [mg/dm³]</p>
Freundlicha	<p>Model opisuje proces adsorpcji na powierzchniach heterogenicznych (energetycznie niejednorodnych) oraz na powierzchniach adsorbentów mikroporowatych. Zakłada, że równocześnie oddziałują różne typy miejsc aktywnych i są one zróżnicowane zarówno pod względem ich ilości, jak i entalpii swobodnej. Dodatkowo w przypadku tego modelu zakłada się, że w wyniku procesu sorpcji mogą występować warstwy wielomolekularne</p>	$q_e = K_f \cdot C_e^n$ <p>q_e- zawartość analitu w fazie stałej w stanie równowagi [μg/g] C_e- zawartość analitu w fazie ciekłej w stanie równowagi [μg/l] K_f – wartość liczbowa współczynnika podziału, odpowiada konkretnej kombinacji adsorbent - adsorbat; określa zdolność sorpcyjną adsorbenta n- stała Freundlicha</p>	

Tabela 4. Cd.

Modele kompozytowe	
Nazwa modelu	Opis modelu
MODELE LINIOWE PROCESU SORPCJI	<p>Model reaktywnego podziału (DRM)</p> <p>Model rozszerzony o założenia dotyczące budowy osadów. W tym przypadku, przyjmuje się, że cząstki adsorbentu mają zróżnicowany dostęp do różnych obszarów osadu, a proces wiązania się z powierzchnią może zachodzić w oparciu o różne mechanizmy. Podstawą modelu jest założenie, że gleby i osady są traktowane jako heterogeniczne mieszaniny aktywnych organicznych i nieorganicznych składników o różnych właściwościach. Każdy składnik osadu czy gleby wnosi swój własny udział w osiągnięciu równowagi sorpcyjnej. Ostateczna izoterma sorpcji jest sumą izoterm dla poszczególnych składników i opisywana jest za pomocą równania Freundlicha. W modelu założono również, że materię organiczną tworzą dwie fazy:</p> <ul style="list-style-type: none"> - amorficzna, rozległa, miękka i plastyczna frakcja węglowa, tzw. frakcja węgla miękkiego, zawierająca materię humusową, - skondensowana, twarda, szklista frakcja węglowa, tzw. frakcja węgla twardego, zawierająca kerogen i cząstki węglowe (cząstki koksu, sadzy i węgla kamiennego).
	<p>Dwucząsteczkowy model sorpcyjny (DMM)</p> <p>Model zakłada, że związki z grupy SOM stanowią mieszaninę frakcji gumowej i szklistej. Każda frakcja ma obszar, w którym zanieczyszczenia ulegają rozkładowi, a ponadto frakcja szklista posiada „dziury”, w których pojawiają się dodatkowe oddziaływania. „Dziury” określane są jako mikroprzepaść lub otwór o średnicy rzędu jednego nanometra, który otoczony jest przez makrocząstki, których konfiguracje są twarde i sztywne przez odpowiednio długi czas. W przypadku braku zanieczyszczeń, „dziury” najprawdopodobniej wypełnione są wodą albo małymi cząstkami organicznymi. Na specyficzność sorpcji wpływa:</p> <ul style="list-style-type: none"> - ilość „dziur”, - rozmiar, - własności steryczne i elektronowe „dziur”. <p>W przypadku tego modelu proces sorpcji zachodzi w oparciu o dwa mechanizmy:</p> <ul style="list-style-type: none"> - zjawisko podziału pomiędzy dwie fazy, - proces wypełniania „dziur” zanieczyszczeniami. $q_e = S(D) + S(H) = \sum \frac{Q_{\max} b C_e}{1 + b C_e} + K_p C_e$ <p>q_e – zawartość analitu w stanie równowagi w fazie stałej [mg/g] C_e – zawartość analitu w stanie równowagi w fazie ciekłej [mg/ml] Q_{\max} – stała pojemności dla każdej „dziury” [ml/g] b – współczynnik nachylenia izoterm sorpcji K_p – wartość liczbową współczynnika sorpcji, reprezentująca wszystkie dostępne dla zanieczyszczeń obszary</p>
	<p>Model podziału międzyfazowego (PDR)</p> <p>Model ten oparty jest na założeniu istnienia trzech odrębnych części składowych (domen) osadu:</p> <ol style="list-style-type: none"> „odsłoniętej” powierzchni nieorganicznej, amorficznej materii organicznej, skondensowanej materii organicznej, <p>Jednakże wkład „nieosłoniętej” powierzchni nieorganicznej w proces całkowitej sorpcji jest tak niewielki, że może zostać pominięty.</p>

Tabela 4. Cd.

	<p>Model dwóch domen reaktywnych (DRDM)</p>	<p>Model ten wyróżnia w materii organicznej dwa obszary, które wyraźnie różnią się przebiegiem procesu sorpcji:</p> <p>a) obszar amorficzny i miękki</p> <ul style="list-style-type: none"> - proces sorpcji przebiega szybko według izotermi liniowej, - nie występuje rywalizacja o centra aktywne na powierzchni sorbentu między analitami, <p>w trakcie licznych badań stwierdzono, że:</p> <ul style="list-style-type: none"> ❖ równocześnie zachodzące procesy sorpcji i desorpcji prowadzą do nieodwracalnego uwięzienia analitów wewnątrz porów skondensowanego obszaru SOM, czego konsekwencją jest powolny przebieg procesu desorpcji, ❖ gromadzenie hydrofobowych zanieczyszczeń organicznych następuje przede wszystkim na powierzchni geosorbentów węglowych, ❖ proces gromadzenia (magazynowania) związków z grupy TZO zachodzi w wyniku procesu adsorpcji na powierzchni mikroprzestrzeni i w mikroporach minerałów węglowych, ❖ związki chemiczne, które są zmagazynowane na / w powierzchni matrycy są niedostępne dla mikroorganizmów, roślin i zwierząt. <p>b) obszar skondensowany i twardy.</p> <ul style="list-style-type: none"> - proces sorpcji przebiega powoli według izotermi nieliniowej, - występuje rywalizacja o miejsca aktywne między analitami,
<p>MODELE NIELINIOWE PROCESU SORPCJI</p>	<p>W przypadku modeli opartych na założeniu, że przebieg procesu sorpcji, zgodny jest z nieliniowym przebiegiem izotermi adsorpcji, mechanizm transportu zanieczyszczeń między ruchomym (ruchome nośniki, m.in.. rozpuszczalna materia organiczna, cząstki koloidalne, mikroorganizmy) i nieruchomym (osad) obszarem do opisu zjawisk można wykorzystać prawo dyfuzji Ficka. Wyróżnia się dwa podstawowe rodzaje dyfuzji:</p> <p>a) dyfuzja śledzona (tracer diffusion) to proces mikroskopowy polegający na chaotycznym ruchu pojedynczej ("śledzonej") cząsteczki.</p> <p>b) dyfuzja chemiczna to proces makroskopowy obejmujący makroskopowe ilości materii (lub energii), zwykle opisywany równaniem dyfuzji i prowadzący do wyrównywania stężenia (lub temperatury) każdej z dyfundujących substancji w całym układzie.</p>	
<p>Nazwa modelu</p>		<p>Opis modelu</p>
<p>Pierwszorzędowy, dwu obszarowy model przenoszenia masy</p>		<p>Zakłada, że proces sorpcji przebiegającej powoli (stan równowagi zostaje osiągnięty w ciągu kilkunastu miesięcy lub lat) to proces obejmujący procesy dyfuzji między ruchomymi (ruchome nośniki, m.in.. rozpuszczalna materia organiczna, cząstki koloidalne, mikroorganizmy) i nieruchomymi regionami (cząstki osadu). W trakcie licznych badań stwierdzono brak zależności między wartością liczbową współczynnika przenikania masy i wartością liczbową odpowiedniego współczynnika dyfuzji przez / na powierzchni (lub porach) osadu (wody). Współczynnik przenikania masy zależy od szybkości przepływu strumienia wody, podczas gdy współczynnik dyfuzji nie zależy.</p>
<p>Model przenoszenia masy uzupełniony o moduł odpowiedzialny za dyfuzję wewnątrzcząsteczkową</p>		<p>Model ten, oparto na dwóch równaniach dyfuzji:</p> <ul style="list-style-type: none"> - zewnętrznej (dyfuzja jednowarstwowa), - wewnętrznej (dyfuzja przez pory, i / lub dyfuzja powierzchniowa). <p>Z powodu uwzględniania wielu różnych procesów – dyfuzję jednowarstwową, dyfuzję przez pory, powierzchniową dyfuzję oraz dyspersję, model ten jest bardzo skomplikowany i bardzo rzadko wykorzystywany.</p>
<p>Model rozproszonego przepływu, jednowarstwowej i cząsteczkowej dyfuzji (DF – FPDm)</p>		<p>Model składa się z dwóch różnych elementów (podmodeli). Pierwszą część stanowi lokalny model równowagi, który może być wykorzystany do opisu transportu i rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń trudno rozpuszczalnych w wodzie w efekcie dyspersyjnego przepływu (DF – LEM) nazywany także równaniem adwekcji - dyspersji lub równaniem konwekcji - dyspersji. Natomiast drugi element to nierównowagowy model adwekcji-dyspersji, który umożliwia wyróżnienie dwóch obszarów:</p> <ul style="list-style-type: none"> - ruchomego (ruchome nośniki, m.in.. rozpuszczalna materia organiczna, cząstki koloidalne, mikroorganizmy) - nieruchomego (cząstki osadu), gdzie rozprzestrzenianie zanieczyszczeń jest opisywane za pomocą procesów dyfuzji (HSdM) – jednorodny, stały model dyfuzji.

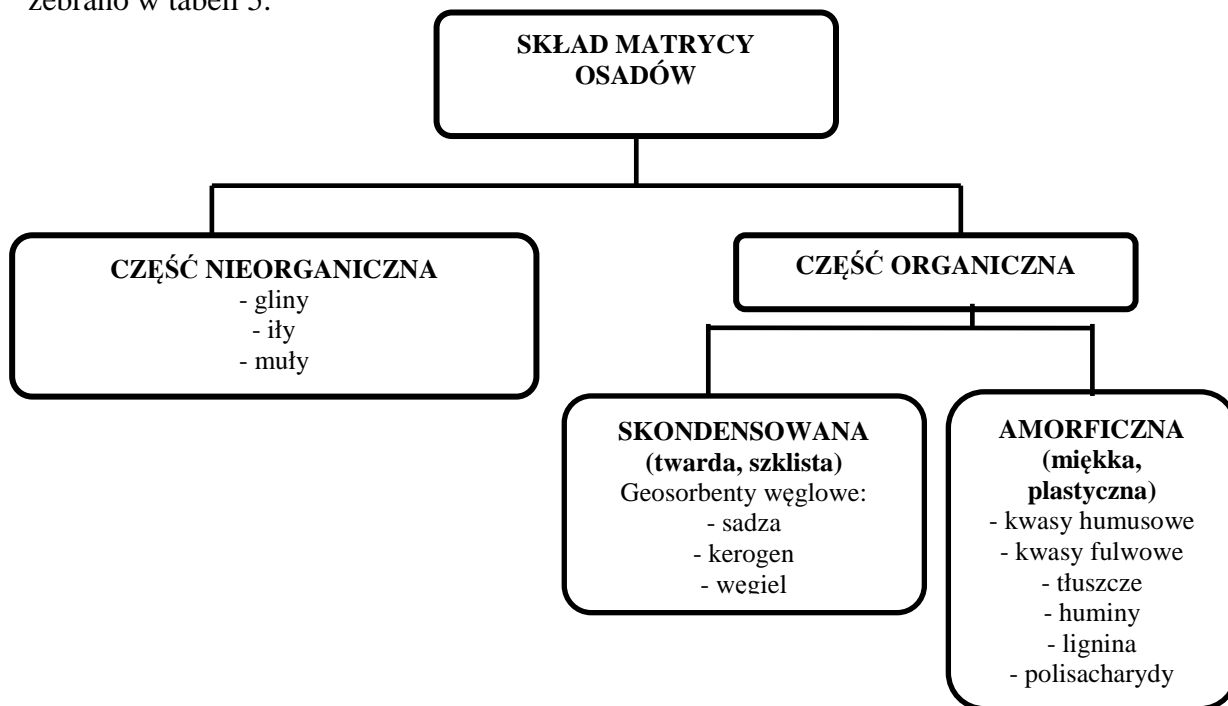
1.2.2. WPŁYW BUDOWY GEOCHEMICZNEJ OSADÓW NA PRZEBIEG PROCESU SORPCJI ZWIĄZKÓW Z GRUPY TZO

Osady denne to niezastąpione „naturalne archiwa”, które pozwalają śledzić przemiany zachodzące w środowisku zarówno w skali lokalnej, jak i regionalnej, a także dostarczać wielu cennych informacji o przyczynach tych zmian [86]. Ze względu na wielokrotnie wyższe stężenia substancji szkodliwych w osadach, w porównaniu do ich zawartości w wodzie, analiza chemiczna osadów umożliwia wykrywanie i obserwację zmian w ich zawartości nawet przy stosunkowo niewielkim stopniu zanieczyszczenia środowiska [87]. Z tego względu badania osadów w pobliżu różnych punktowych możliwych ognisk zanieczyszczenia np. poniżej miejsc zrzutu ścieków, czy składowisk odpadów są niezastąpione w kontroli wpływu tych ognisk zanieczyszczenia na stan środowiska.

Niewątpliwie na przebieg procesu sorpcji związków z grupy TZO w osadach wpływa budowa osadu. Matryca osadów dennych złożona jest z dwóch podstawowych części:

- nieorganicznej, której składnikami są gliny, iły, muły;
- części organicznej.

Część organiczną można z kolei podzielić na dwie fazy: amorficzną (miękką, plastyczną) i skondensowaną (twardą, szklistą) [88 - 92]. Szczegółową klasyfikację składników matrycy osadów przedstawiono na rysunku 4, natomiast informacje służące do charakterystyki faz pochodzenia organicznego, które występują w osadach dennych zebrano w tabeli 5.

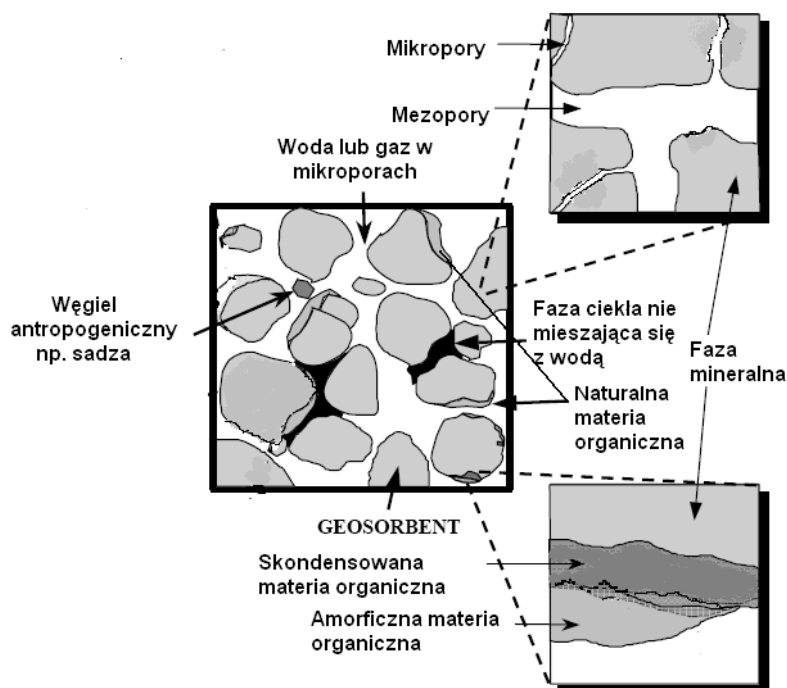


Rysunek 4. Klasyfikacja składników stanowiących matrycę osadów dennych

Tabela 5. Charakterystyka faz pochodzenia organicznego występujących w osadach dennych.

	RODZAJ FAZY	
	AMORFICZNA (miękka, plastyczna)	SKONDENSOWANA (twarda, szklista)
SKŁAD FAZY	Naturalna materia organiczna: kwasy humusowe i fulwowe, białka, tłuszcze, huminy, lignina, polisacharydy.	Geosorbenty węglowe: sadza, węgiel, kerogen.
MIEJSCA AKTYWNE UCZESTNICZĄCE W PROCESIE SORPCJI	Aktywne grupy funkcyjne m.in.: -OH, -COOH, -NH ₂ , -OCH ₃ , =NH.	Rozbudowana powierzchnia, stabilne pory, liczne struktury aromatyczne.
SILA ODDZIAŁYWAŃ Z HYDROFOBOWYMI ZANIECZYSZCZENIAMI	Słaba	Duża
CHARAKTERYSTYKA	- produkt degradacji martwych organizmów (alg, roślin, zwierząt), zawiera również odchody zwierząt, które osiadły na cząstkach osadu, - trójwymiarowa struktura polimerowa składająca się ze złożonej mieszaniny makromolekuł pochodzenia biologicznego (polisacharydy, lipidy, proteiny, celuloza itp.) oraz produktów ich degradacji chemicznej i biologicznej (kwasy humusowe i fulwowe, huminy).	- powstaje w wyniku niecałkowitego spalania biomasy i paliw (różne rodzaje węgla) lub jest produktem biochemicznego i geochemicznego przeobrażenia substancji pochodzenia roślinnego i zwierzęcego podczas tworzenia się skał osadowych (kerogen) - mniej polarna i bardziej aromatyczna - tworzy się w wyniku przemian pewnej części frakcji amorficznej
TYP ODDZIAŁYWAŃ ZE ZW. Z GRUPY TZO	Absorpcja – oddziaływania słabsze.	Adsorpcja – oddziaływania silniejsze.

Gleba i osad denny, nazywane niekiedy geosorbentami, to złożone układy, w których oddziaływania z zanieczyszczeniami organicznymi zależą od właściwości oraz budowy geosorbentów [89]. Pojęcie „geosorbenty” [70] stosowane jest do określenia materiałów o wysokiej zawartości węgla pierwiastkowego, rozwiniętej strukturze porowatej i dużej powierzchni właściwej. Dzięki tym właściwościom zdolne są do adsorbowania cząstek na/w swojej powierzchni [90, 92]. Na rysunku 5 przedstawiono przykładową budowę geosorbentu oraz możliwe oddziaływania cząsteczki hydrofobowego zanieczyszczenia organicznego z geosorbentem.



Rysunek 5. Schematyczne przedstawienie budowy geosorbentu oraz możliwych oddziaływań cząsteczki hydrofobowego zanieczyszczenia organicznego z geosorbentem [18].

W zależności od rodzaju i siły oddziaływań z sorbentem zanieczyszczenie wykazuje różny zakres dostępności dla (mikro-)organizmów. Geosorbenty składają się z naturalnej materii organicznej oraz materii organicznej pochodzenia antropogenicznego, co w sposób schematyczny przedstawiono na rysunku 6.

Główną frakcję materii organicznej osadów dennych oraz istotny składnik kompleksu rozpuszczonych substancji organicznych wód stanowią substancje humusowe [93]. Substancje humusowe to grupa heterogenicznych (polimolekularnych i polidispersyjnych) substancji organicznych pochodzenia naturalnego (biogenicznego), charakteryzująca się zabarwieniem od żółtego do czarnego, względnie odpornych na biodegradację [98]. Opisywane są one jako skupiska aromatycznych i alifatycznych jednostek kowalencyjnie połączonych ze sobą tzw. mostkami atomów (np. tlenowym -O-, azotowym -N=), posiadających liczne grupy funkcyjne: karboksylowe, fenylowe, metoksyłowe, alkoholowe, aminowe i inne typy ugrupowań przyłączone do części alifatycznej i aromatycznej, które warunkują takie właściwości jak [94 - 96]:

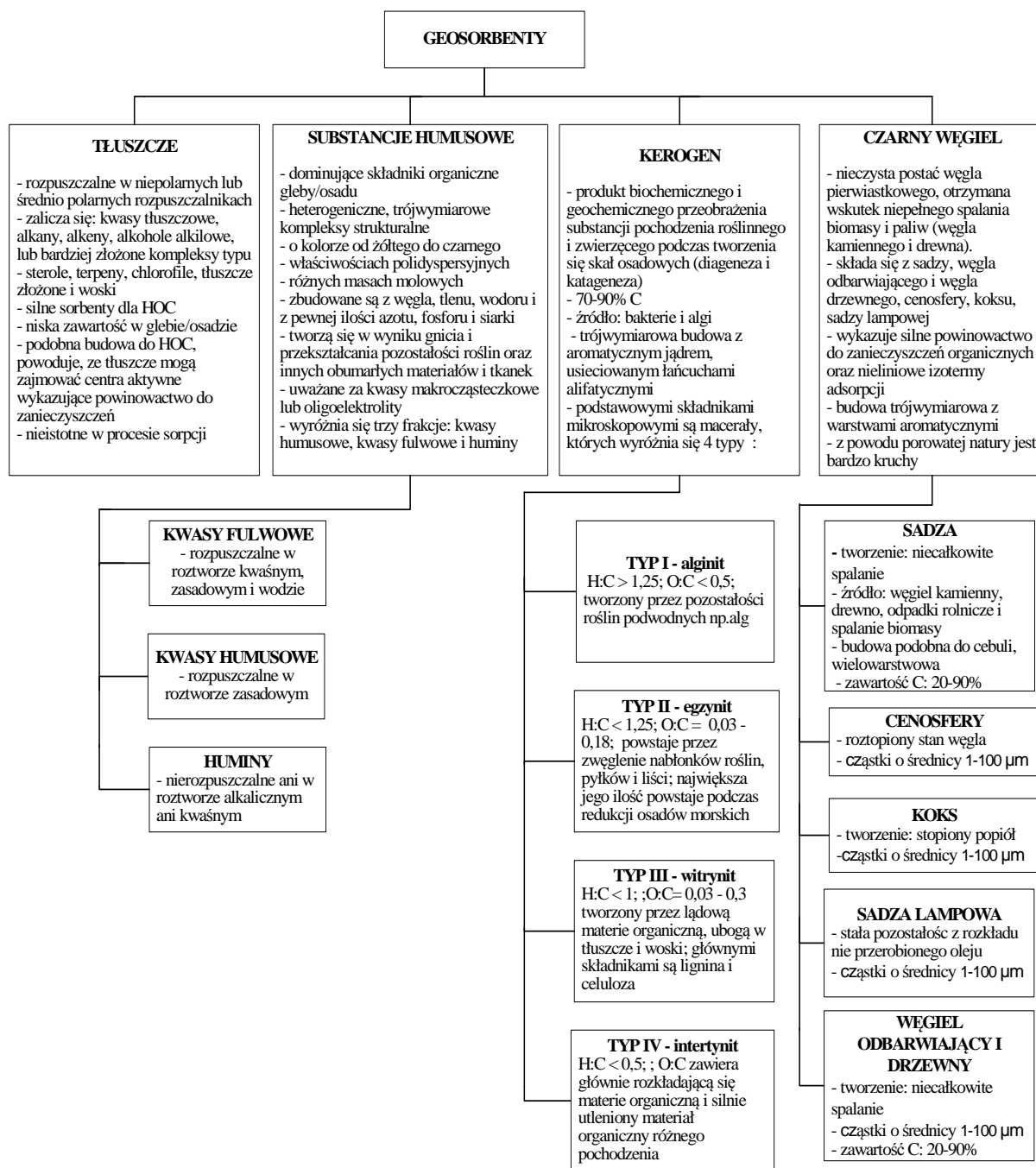
- elektroujemny charakter powierzchni,
- zdolność do wymiany jonowej,
- hydrofilowość,
- dużą pojemność sorpcyjną.

Duża pojemność sorpcyjna substancji humusowych i związana z tym zdolność do zatrzymywania zanieczyszczeń jest bardzo korzystna, dlatego też substancje humusowe obecne w osadach są nośnikami wielu substancji organicznych i nieorganicznych, w tym zanieczyszczeń.

Słabo polarne substancje humusowe charakteryzują się małą wartością liczbową stosunku zawartości tlenu do zawartości węgla oraz przewagą frakcji aromatycznej, wykazują znaczne powinowactwo do hydrofobowych zanieczyszczeń środowiska. Wyniki badań prowadzonych w ostatnich latach [34] wskazują jednak, że nie zawsze polarność substancji humusowych jest czynnikiem determinującym intensywność procesu sorpcji. Zależy ona również od innych właściwości gleby/osadu dennego oraz od rodzaju zanieczyszczeń. W przypadku pirenu zaobserwowano [96] wzrost szybkości procesu sorpcji, wraz ze zmniejszaniem się polarności materii organicznej, podczas gdy dla fenantrenu nie stwierdzono podobnej zależności. Odnotowano również [97], że wzrost intensywności procesu sorpcji pirenu związany jest ze zwiększeniem ilości grup alkilowych na powierzchni materii organicznej. Wcześniej wskazywano raczej na istotniejszą rolę struktur aromatycznych aniżeli struktur alifatycznych w wiązaniu trwałych zanieczyszczeń organicznych z powierzchnią materii organicznej. Częściej jednak obserwuje się sytuację, gdy spadkowi polarności materii organicznej towarzyszy zwiększenie intensywności sorpcji opisywanych związków. Pomimo niejednorodności chemicznej, strukturalnej i molekularnej substancje humusowe wykazują pewne właściwości fizykochemiczne podobne do organicznych polimerów, a mianowicie:

- pęcznienie przy rozpuszczaniu pojedynczych cząsteczek mniej polarnych i nie polarnych,
- zjawisko przejścia do stanu „szklistego”.

Potraktowanie skupisk kwasów humusowych jako polimerów organicznych doprowadziło do wniosków, że substancje humusowe mogą być silnymi sorbentami dla związków z grupy TZO i odgrywać istotną rolę w procesie sorpcji [98].



Rysunek 6. Chemiczny skład geosorbentów węglowych występujących w osadach dennych [18, 70, 89 – 92].

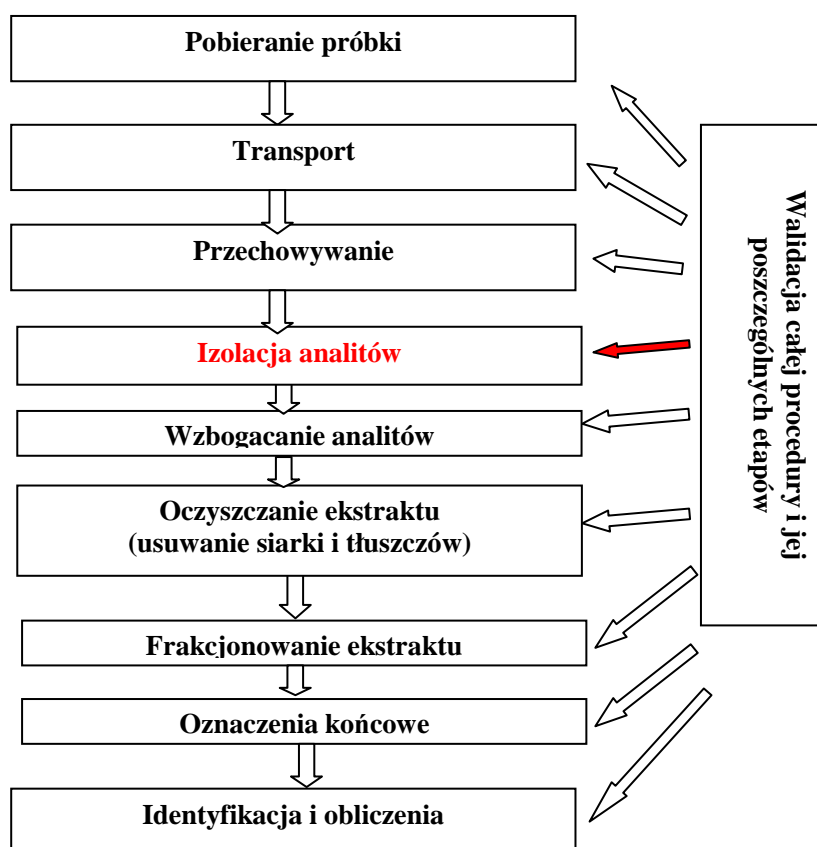
1.3. KRYTYCZNY PRZEGLĄD METODYK OZNACZANIA ANALITÓW Z GRUPY PCB W PRÓBKACH OSADÓW

Badania analityczne ukierunkowane na oznaczanie związków z grupy PCB w próbkach środowiskowych mimo iż prowadzone są od wielu lat przez liczne ośrodki naukowe nie są sprawą łatwą. Wybór odpowiedniej metodyki oznaczania analitów z grupy PCB zależy od wielu czynników, najważniejsze z nich to:

- wybór odpowiedniego rozpuszczalnika (zgodnie z zasadami Zielonej Chemii),

- wybór odpowiedniej substancji wzorcowej,
- zmniejszenie ekspozycji pracowników laboratoriów analitycznych na pary lotnych związków organicznych,
- czas analizy,
- zużycie energii.

Procedury analityczne wykorzystywane do oznaczania zawartości ksenobiotyków z grupy TZO w próbkach środowiskowych zwykle składają się z kilku / kilkunastu etapów [99, 100], co schematycznie przedstawiono na rysunku 7.



Rysunek 7. Ogólny schemat procedur analitycznych oznaczania zawartości ksenobiotyków z grupy TZO w próbkach środowiskowych.

W przypadku analityki specyjnej szczególnego znaczenia nabiera zastosowanie właściwych technik przygotowania próbek. Niewłaściwe postępowanie z próbką na etapie jej wstępnego przygotowania może prowadzić do obciążenia wyniku końcowego analizy błędem, co w efekcie będzie przyczyną utraty części ważnych informacji analitycznych.

Poniżej zostaną przedstawione poszczególne etapy oznaczania związków z grupy PCB w próbkach osadów dennych.

1.3.1. ETAP POBIERANIA, TRANSPORTU I PRZECHOWYWANIA PRÓBEK

Od właściwego przygotowania próbki w sposób znaczący zależy, czy uzyskane wyniki analizy będą miarodajne. W związku z tym, należy stosować się do specjalnych zaleceń na każdym etapie procedury analitycznej, poczynając od etapu pobierania próbki aż po etap oznaczeń końcowych [101].

Dokonując przeglądu rutynowo stosowanych procedur analitycznych pobierania próbek osadów do analizy w celu oszacowania poziomu ich zanieczyszczenia przez związki organiczne należące do grupy PCB, można przedstawić następujące wnioski i zalecenia, co do toku postępowania analitycznego:

- próbki osadów należy pobierać do szklanych naczyń (szkło bromokrzemowe);
- próbki osadów powinny być transportowane w temperaturze 2 ± 4 °C i dostarczone do laboratorium w jak najkrótszym czasie;
- stosowanie naczyń, łączników, przewodów z polietylenu lub polipropylenu (co jest dość powszechne), może być źródłem błędów związanych z:
 - ❖ wymywaniem plastyfikatorów,
 - ❖ gromadzeniem się analitów w porach materiału,
 - ❖ tworzeniem się kolonii bakteryjnej na powierzchni tych materiałów (co może prowadzić do intensyfikacji procesów biodegradacji niektórych związków chemicznych).
- w przypadku konieczności pobierania do analizy próbek osadów o dużej objętości, powinny być wykorzystywane specjalne próbniki typu czerpakowego albo skrzyniowego;
- próbki wody powinny być pobierane z wykorzystaniem urządzeń i naczyń wykonanych z takich materiałów jak: teflon, stal nierdzewna i szkło borokrzemianowe (bez dodatków smarów i olejów w celu uniknięcia wprowadzenia jakichkolwiek zanieczyszczeń) [102];

Wybrane urządzenia do pobierania próbek osadów powierzchniowych oraz rdzeni przedstawiono w tabeli 6.

Ogólną zasadą obowiązującą w przypadku przechowywania próbek osadów jest konieczność jej jak najszybszego jej schłodzenia do temperatury -20°C do $+2^{\circ}\text{C}$, po uprzednim podzieleniu na mniejsze części. Próbki osadów powinno przechowywać się w naczyniach szklanych lub metalowych o odpowiedniej czystości. Wstępna obróbka próbek osadu obejmuje ręczne usuwanie kamieni, resztek roślinnych i innych odpadów, następnie usuwanie wody w procesie suszenia oraz homogenizację próbki poprzez przesiewanie, ucieranie lub mielenie [103].

Tabela 6. Powszechnie stosowane urządzenia do pobierania próbek osadów powierzchniowych oraz rdzeni.

Urządzenie do pobierania próbek	Rodzaj pobieranych próbek	Opis	Literatura
Próbniki czerpakowe	<i>Osady powierzchniowe</i>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Jedne z najczęściej stosowanych urządzeń do pobierania próbek morskich osadów dennych. ▪ Pobieranie próbki z powierzchni dna polega na jej wycięciu z użyciem dwóch łupin stalowych umieszczonych na pojedynczej osi. Łupiny zaciskane są na ogół za pomocą sprężyny lub w sposób hydrauliczny. ▪ Np. Czerpak Van Veen'a, czerpacz Petersena, czerpacz Ponar, czerpacz Ekmana. 	105, 106
Rdzeniówki grawitacyjne	<i>Rdzenie osadów dennych</i>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Pozwala na pobieranie rdzenia osadu przy dowolnej głębokości wody ▪ Ma bardzo szerokie zastosowanie, począwszy od niewielkich rdzeni osadów dennych do badań biologicznych i chemicznych, do odpowiednio większych rdzeni dla badań poprzedzających prace czerpalne – w ramach rozpoznania dna dla projektu budowy przybrzeżnych i pełnomorskich – bądź układanie rurociągów i kabli na dnie morskim. 	105, 106
Rdzeniówki tłokowe	<i>Rdzenie osadów dennych</i>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Pobieranie rdzenia ułatwione jest przez podciśnienie wywołane przez tłok przemieszczający się wewnątrz linera w czasie zagłębiania się rdzeniówki. ▪ Podciśnienie utrzymywane nad pobraną próbką przeciwdziała również jej gubieniu podczas wyciągania próbnika. Zastosowanie tłoka pozwala na zwiększenie jakości próbek pobieranych do badań wytrzymałościowych oraz przy analizie stateczności dna. ▪ Umożliwia również zwiększenie długości pobieranych rdzeni. ▪ Np. Próbnik Beeker'a. 	105, 106
Wibrosondy	<i>Rdzenie osadów dennych</i>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Stosuje się w przypadku, gdy warunki gruntowe są nieodpowiednie dla rdzeniówek grawitacyjnych lub gdy długość uzyskiwanego rdzenia pod wpływem swobodnego spadku jest zbyt mała. ▪ Rdzenie gruntu pobrane za pomocą wibrosondy dostarczą cennych informacji na temat uwarstwienia osadów dennych oraz próbek do badań laboratoryjnych – przede wszystkim klasyfikacyjnych. 	105, 106
Próbniki skrzyniowe	<i>Osady powierzchniowe</i>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Próbka pobierana jest do skrzynki o podstawie okrągłej lub kwadratowej, zagłębiającej się w gruncie pod ciężarem własnym, która jest następnie odcinana i zamykana szczelnie od dołu, co zabezpiecza ją przed uszkodzeniem podczas wyciągania próbnika. ▪ Standardowy próbnik skrzyniowy ma stalową ramę, wewnątrz której znajduje się skrzynka obciążona balastem od 200 do 300 kg, umożliwiającym jej wciśnięcie w dno. ▪ System odcinania i zamykania próbki działa na zasadzie samozwalniacza, gdy cała skrzynka zagłębi się w gruncie. 	105, 106

1.3.2. ETAP IZOLACJI / WZBOGACANIA ANALITÓW

Ekstrakcja analitów z próbek z wykorzystaniem odpowiedniego rozpuszczalnika lub mieszaniny rozpuszczalników jest kluczowym krokiem w przenoszeniu zanieczyszczeń z matrycy pierwotnej do matrycy wtórnej. Zarówno wybór odpowiedniego rozpuszczalnika, jak i wybór techniki ekstrakcji są krytycznymi punktami procedury, od których zależy uzyskanie wiarygodnej informacji analitycznej [106].

Jednak odpowiedź, który rozpuszczalnik, czy też technika ekstrakcji są najbardziej odpowiednie do ekstrakcji związków z grupy PCB jest trudna.

W literaturze można znaleźć informacje na temat wykorzystania wielu różnych rozpuszczalników do ekstrakcji związków z grupy PCB z osadów. Powszechność stosowania dichlorometanu wynika z faktu, że charakteryzuje się on niską temperaturę wrzenia, co sprawia, że skróceniu ulega etap wzbogacania ekstraktu w trakcie procesu odparowywania nadmiaru rozpuszczalnika w strumieniu azotu [105 - 110]. Także stosowanie mieszaniny rozpuszczalników: heksan-aceton (1 +1, v/v) do ekstrakcji związków z grupy PCB jest popularne [111 - 115]. Ponadto w literaturze można znaleźć informacje o stosowaniu w procesie ekstrakcji takich rozpuszczalników bądź mieszanin rozpuszczalników jak:

- dichlorometan - metanol (1+1, v/v) [116],
- dichlorometan – heksan (1+1, v/v) [117],
- toluen [109 ,111,118],
- heksan [109, 119],
- uwodniony eter dimetylowy [120].

Analizując dostępne doniesienia naukowe można stwierdzić, że izolacja związków z grupy PCB z próbek środowiskowych może być przeprowadzona z wykorzystaniem:

- ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika wspomaganą przez:
 - wytrząsanie (SE) [121, 122],
 - promieniowanie ultradźwiękowe (UAE) [123, 124],
 - promieniowanie mikrofalowe (MAE) [125];
- ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika w aparacie Soxhleta [123 - 131],
- ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika ze złoża fluidalnego (FBE) [132];
- ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika przy podwyższonej temperaturze i ciśnieniu (ASE) [133 - 135];
- ekstrakcji za pomocą płynu w stanie nadkrytycznym (SFE) [132];
- ekstrakcji z zastosowaniem wody w stanie podkrytycznym (SWE) [136];
- ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika z próbki zmieszanej z wypełniaczem (MSDPE) [100].

Informacje na temat wybranych metodyk oznaczania związków z grupy PCB w próbkach osadów dennych przedstawiono w tabeli 7.

Tabela 7. Porównanie technik ekstrakcyjnych stosowanych do izolacji analitów z grupy PCB z próbek osadów dennych.

Technika ekstrakcyjna	Krótką charakterystyka	Zalety	Wady	Literatura
EKSTRAKCJA ZA POMOCĄ ROZPUSZCZALNIKA WSPOMAGANA PRZEZ WYTRZĄSIANIE	Najwcześniej stosowana technika ekstrakcji. Wykorzystuje zjawisko podziału analitów pomiędzy ciecz (dobry rozpuszczalnik) a ciało stałe (matryca bądź adsorbent). Mechaniczne wytrząsanie powoduje, że cząsteczki rozpuszczalnika mogą łatwiej (w porównaniu z innymi technikami ekstrakcyjnymi) wnikać w głąb porowatych struktur badanego osadu i uwolnić zaadsorbowane w jego wnętrzu anality.	<ul style="list-style-type: none"> - Łatwość wykonania procesu ekstrakcji; - Brak konieczności stosowania drogiej i skomplikowanej aparatury. 	<ul style="list-style-type: none"> - Brak możliwości automatyzacji; - Długi czas trwania procesu ekstrakcji; - Możliwość powstawania trudnych do rozdzielania emulsji; - Konieczność odparowania rozpuszczalnika, co może spowodować straty części analitów. 	121, 122
EKSTRAKCJA ZA POMOCĄ ROZPUSZCZALNIKA WSPOMAGANA ULTRADŹWIĘKAMI	Umożliwia intensywny kontakt pomiędzy cząsteczkami osadu, a cząsteczkami rozpuszczalnika. Pęcherzyki powstające w procesie kawitacji osiągają wysoką temperaturę wewnętrzną i wysokie ciśnienie, co powoduje rozpad cząsteczek rozpuszczalnika stosowanego do ekstrakcji na mniejsze cząsteczki oraz bardzo szybkie namnażanie się nowych pęcherzyków. Powstałe pęcherzyki rozpuszczalnika zderzają się z cząstkami matrycy osadu ze znaczną prędkością, co z kolei pozwala na łatwe wnikanie rozpuszczalnika w głąb porowatych struktur badanego materiału i zapewnia szybkie uwalnianie zaadsorbowanych w jego wnętrzu analitów. Zjawisko kawitacji zwiększa penetrację rozpuszczalnika w głąb struktury osadu i sprzyja uwalnianiu zalegających tam substancji. Im dłużej osad poddawany jest działaniu kawitacji, tym więcej substancji chloroorganicznych uwalnianych jest do roztworu.	<ul style="list-style-type: none"> - Brak konieczności stosowania drogiej i skomplikowanej aparatury; - Możliwość jednoczesnego ekstrahowania wielu próbek. 	<ul style="list-style-type: none"> - Konieczność stosowania stosunkowo dużych objętości rozpuszczalników; - Po zakończeniu procesu ekstrakcji konieczność manualnego oddzielenia ekstraktu od matrycy próbki (poprzez filtrację lub dekantację), odparowanie nadmiaru rozpuszczalnika i oczyszczenie ekstraktu 	123, 124
EKSTRAKCJA ZA POMOCĄ ROZPUSZCZALNIKA WSPOMAGANA PROMIENIOWANIEM MIKROFALOWYM	Technika ta została zaaprobowana przez Agencję Ochrony Środowiska Stanów Zjednoczonych (US EPA) i jest polecana do ekstrakcji związków organicznych z próbek gleb, osadów i odpadów stałych (metoda 3546). Wykorzystuje zjawisko absorpcji energii mikrofalowej przez cząsteczki związków chemicznych. Proces ten może być prowadzony dwojako: 1) Polega na zastosowaniu rozpuszczalnika absorbującego mikrofałę (o dużej przenikalności elektrycznej). 2) Używamy rozpuszczalnika, który nie absorbuje mikrofałę (o małej przenikalności elektrycznej), a więc nie ulega ogrzaniu. Mikrofałę są absorbowane natomiast przez zawarte w próbce związki o dużej przenikalności elektrycznej, np. woda, która uwalnia ciepło do chłodnego rozpuszczalnika. Rozpuszczalnik dobrany jest w ten sposób, aby umożliwić rozpuszczenie próbki.	<ul style="list-style-type: none"> - Możliwość jednoczesnego ekstrahowania wielu próbek 	<ul style="list-style-type: none"> - Konieczność stosowania drogiej aparatury; - Możliwość zaistnienia tzw. „efektu pamięci ścianki”; - Po zakończeniu procesu ekstrakcji, konieczność oddzielenia ekstraktu od matrycy próbki 	125, 137

Tabela 7. Cd.

<p>EKSTRAKCJA ZA POMOCĄ ROZPUSZCZALNIKA W APARACIE SOXHLETA</p>	<p>Jedna z najstarszych technik ekstrakcji. Zalecana jest przez Agencję Ochrony Środowiska Stanów Zjednoczonych (<i>US EPA</i>) do izolacji związków z grupy PCB z próbek osadów (metoda 3540 C, 3541). Próbka umieszczana jest w aparacie, w którym gorący kondensat ekstrahuje substancje organiczne z próbki. Dzięki zamkniętemu obiegowi i destylacji rozpuszczalnika próbkę można ekstrahować wielokrotnie za pomocą świeżych porcji rozpuszczalnika.</p>	<p>- Prosta i nieskomplikowana aparatura</p>	<p>- Długi czas analizy; - Konieczność stosowania dużych ilości rozpuszczalnika.</p>	<p>123 -131</p>
<p>KSTRAKCJA ZA POMOCĄ ROZPUSZCZALNIKA PRZY UŻYCIU APARATU SOXTEC</p>	<p>Istnieje również zautomatyzowana odmiana powyższej techniki opatentowana przez firmę <i>Soxtec</i>, w której ekstrakcja materiału odbywa się w gilzie zanurzonej we wrzącym rozpuszczalniku przez czas kilku minut, natomiast później gilza ta jest unoszona, tak by opary rozpuszczalnika mogły wyekstrahować pozostałą część substancji.</p>	<p>- Skrócenie czasu ekstrakcji (1 - 2 godz.), przy jednoczesnej redukcji zużywanego rozpuszczalnika (40 – 50 ml).</p>	<p>- Wysoki koszt aparatury.</p>	<p>137</p>
<p>EKSTRAKCJA ZA POMOCĄ ROZPUSZCZALNIKA ZE ZŁOŻA FLUIDALNEGO</p>	<p>Próbka gleby/osadu jest umieszczona w gilzie ekstrakcyjnej zabezpieczonej filtrem, zaś rozpuszczalnik znajduje się poniżej próbki w naczyniu ekstrakcyjnym. Blok ogrzewający urządzenie jest włączany w celu odparowania rozpuszczalnika przez filtr, po czym zachodzi kondensacja na elemencie chłodzącym powyżej gilzy z próbką. Pary rozpuszczalnika opadają z powrotem do próbki, a następnie na dno naczynia. Stałe natężenie przepływu par rozpuszczalnika ogrzewa i miesza mieszaninę powodując jej fluidyzację. Zgromadzony rozpuszczalnik jest poddawany następnie wzbogaceniu i poddawany dalszym etapom analizy.</p>	<p>- Prosta i nieskomplikowana aparatura</p>	<p>- Długi czas analizy; - Konieczność stosowania dużych ilości rozpuszczalnika.</p>	<p>132</p>
<p>EKSTRAKCJA ZA POMOCĄ ROZPUSZCZALNIKA PRZY PODWYŻSZONEJ TEMPERATURZE I CIŚNIENIU</p>	<p>Wykorzystywane są właściwości ekstrakcyjne rozpuszczalnika w warunkach podwyższonego ciśnienia (10 – 20 MPa) i podwyższonej temperatury (50 – 200 °C). Podwyższona temperatura może powodować: - rozerwanie silnych oddziaływań pomiędzy analitem i matrycą próbki (sił <i>Van der Waalsa</i> oraz wiązań wodorowych), - zmniejszenie lepkości rozpuszczalników organicznych, co pozwala na lepsze wnikiwanie cząsteczek rozpuszczalnika między cząsteczki matrycy.</p>	<p>- Łatwość obsługi aparatu; - Możliwość automatyzacji procesu ekstrakcji pozwalająca realizować wszystkie etapy procesu w identyczny sposób.</p>	<p>- Wysoki koszt aparatury; - Konieczność oczyszczania ekstraktu przed etapem oznaczeń końcowych.</p>	<p>133 - 135</p>

Tabela 7. Cd.

<p>EKSTRAKCJA ZA POMOCĄ PŁYNU W STANIE NADKRYTYCZNYM</p>	<p>Płyn w stanie nadkrytycznym ma cechy zarówno cieczy, jak i gazu. Posiada zdolność rozpuszczania podobną do cieczy, jednocześnie penetrując matrycę jak gaz, co powoduje szybsze i łatwiejsze uwalnianie analitów. Jako ekstrahent najczęściej wykorzystywany jest czysty ditlenek węgla (warunki krytyczne: Temp. = 30,9 °C, P = 73,8 bar) lub z dodatkiem tzw. modyfikatorów (np. metanolu, acetonu, etanolu czy dichlorometanu). Technika ta od 2007 roku jest zalecana przez Agencję Ochrony Środowiska Stanów Zjednoczonych (<i>US EPA</i>) do izolacji związków z grupy PCB z próbek gleb (metoda 3562).</p>	<p>- Znaczna redukcja ilości zużywanych rozpuszczalników; - Możliwość automatyzacji procesu ekstrakcji pozwalająca realizować wszystkie etapy procesu w identyczny sposób.</p>	<p>- Wysoki koszt aparatury.</p>	<p>132</p>
<p>EKSTRAKCJA Z ZASTOSOWANIEM WODY W STANIE PODKRYTYCZNYM</p>	<p>Ciśnienia wymagane do utrzymania skondensowanego stanu wody wynoszą 15 barów przy 200°C i 85 barów przy 300°C. W temperaturze pokojowej i ciśnieniu otoczenia woda jest polarnym rozpuszczalnikiem z wysoką stałą dielektryczną $\epsilon = 78$, ale wraz ze wzrostem temperatury wartość stałej dielektrycznej zmienia się na bardzo podobną do wartości typowych rozpuszczalników organicznych w temperaturze pokojowej (np. woda przy 220°C $\epsilon = 30$, metanol $\epsilon = 33$; woda $\epsilon = 21$ przy 300°C, etanol $\epsilon = 24$, aceton $\epsilon = 20,7$).</p>	<p>- Zastąpienie toksycznych rozpuszczalników, rozpuszczalnikiem przyjaznym dla środowiska.</p>	<p>- Wysoki koszt aparatury; - Wrażliwość na zmiany ciśnienia i temperatury.</p>	<p>136</p>
<p>EKSTRAKCJA ZA POMOCĄ ROZPUSZCZALNIKA Z PRÓBKĄ ZMIESZANEJ Z WYPEŁNIACZEM</p>	<p>Technika ta pozwala na jednoczesną ekstrakcję i oczyszczenie próbki. Technika ta polega na wykorzystaniu zjawiska podziału związków między dwie fazy: stałą i ciekłą, przy czym w przypadku MSPDE próbkę po homogenizacji miesza się ze stałym sorbentem, a następnie umieszcza się ją w kolumnie i wymywa anality odpowiednio dobranym rozpuszczalnikiem lub mieszaniną rozpuszczalników. Technika ta stosowana jest przede wszystkim do izolacji analitów z grupy PCB z tkanek ryb, pozostałości farmaceutyków z tkanki tłuszczowej i wątroby oraz izolacji pestycydów z warzyw, owoców i tkanek ryb.</p>	<p>- Możliwość przeprowadzenia procesu ekstrakcji w warunkach <i>in situ</i> oraz ograniczenie zużycia dużych objętości rozpuszczalników.</p>	<p>- Duża pracochłonność podczas etapu przygotowywania próbki do izolacji analitów.</p>	<p>100</p>

1.3.3. ETAP OCZYSZCZANIA / FRAKCJONOWANIA EKSTRAKTU

Oczyszczanie uzyskanego ekstraktu rozpuszczalnikowego ma na celu usunięcie składników niepożądanych, które przeszkadzają w identyfikacji i oznaczaniu ilościowym wybranych analitów. Etap ten można pominąć w przypadku oznaczania zanieczyszczeń w próbkach charakteryzujących się stosunkowo prostym składem matrycy i małym ładunkiem materii organicznej [138]. Jednakże próbki osadów dennych, czy zawiesiny, ze względu na bardzo skomplikowaną strukturę fizykochemiczną matrycy, wymagają zastosowania etapu oczyszczania ekstraktu w trakcie których powinny zostać usunięte składniki niepożądane podczas analizy, takie jak [139]:

- ✓ związki wielkocząsteczkowe (np. tłuszcze, woski) o masach molowych rzędu 600 – 1500 g / mol, charakteryzujące się obecnością polarnych grup funkcyjnych, które mogą tworzyć wiązania wodorowe oraz charakteryzujące się małą lotnością; związki o masie cząsteczkowej zbliżonej do masy cząsteczkowej oznaczanych zanieczyszczeń, wymywające się przede wszystkim z uszczelek i przewodów oraz elementów urządzeń wykonanych z tworzyw sztucznych – ftalany, siloksany, a także inne związki koeluujące z analitami: alkilowe pochodne bifenyli, czy pochodne aromatyczne dibenzofuranu;
- ✓ siarka elementarna (S₈), której masa cząsteczkowa wynosi 256 Da, a czas retencji jest zbliżony do czasu retencji związków z grupy WWA i PCB.

Najczęściej stosowaną techniką oczyszczania ekstraktów ze związków wielkocząsteczkowych jest chromatografia cieczowa adsorpcyjna. Ta klasyczna technika jest stosowana zazwyczaj w trybie *off-line*. Polega ona na przesączeniu ekstraktu przez kilka warstw sorbentów, znajdujących się w odpowiednich kolumnkach, zazwyczaj specjalnie przygotowanych do tego celu w danym laboratorium [140]. Najczęściej stosowane sorbenty to: Florisil, tlenek glinu i żel krzemionkowy (sorbenty o charakterze silnie polarnym, które zatrzymują związki wielocząsteczkowe). Po przesączeniu, eluat poddaje się dalszym etapom procedury analitycznej [141 - 144]. W przypadku, gdy w skład matrycy próbki wchodzi tłuszcze, zazwyczaj do ich usuwania stosuje się reakcję utleniania za pomocą stężonego kwasu siarkowego. Metoda ta jest skuteczna w przypadku gdy oznacza się stabilne chemicznie związki, takie jak związki z grupy PCB. Jednakże nie może być ona stosowana w przypadku związków, które charakteryzują się mniejszą trwałością chemiczną, dlatego, że w wyniku traktowania kwasem ulegają przemianom chemicznym [145]. W przypadku związków termostabilnych jednym ze sposobów oczyszczania ekstraktów z

tłuszczów jest saponifikacja, czyli proces rozkładu tłuszczów pod wpływem środków hydrolitycznych. Zwykle jako środki zmydlające stosuje się roztwory KOH lub NaOH w metanolu lub etanolu [146]. Alternatywnym sposobem usuwania tłuszczów może być chromatografia żelowa (*GPC*), wówczas najczęściej stosowanym wypełnieniem kolumnienek jest polistyren - diwinylobenzen (np. bio - kulki SX - 3). Stosowanie tej techniki nie zapewnia jednak możliwości usunięcia wszystkich substancji lipidowych (np. steroli) i dlatego, wymagany jest dodatkowy etap oczyszczania z wykorzystaniem kilku kolumnienek ekstrakcyjnych z różnymi wypełnieniami [99].

Usuwanie z ekstraktów związków o masie cząsteczkowej zbliżonej do masy cząsteczkowej analitów, ale różniących się polarnością realizowane jest poprzez proces frakcjonowania [147]. Ekstrakty dozuje się do kolumnienki w postaci roztworu w rozpuszczalniku niepolarnym, następnie prowadzi się elucję za pomocą rozpuszczalników o wzrastającej polarności. Substancje są eluowane z kolumnienki w kolejności od związków niepolarnych poprzez związki obojętne, aż do związków polarnych [139].

Siarka elementarna stanowi kolejny interferent, który należy usunąć z ekstraktów przed etapem oznaczeń chromatograficznych [148]. Wszechobecność siarki w środowisku sprawia, że może ona wpływać na wyniki oznaczeń zawartości różnorodnych zanieczyszczeń w próbkach środowiskowych (np. polichlorowanych bifenyli, czy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych). Dzieje się tak dlatego, że w przypadku stosowania najbardziej popularnej techniki ekstrakcji wyżej wspomnianych ksenobiotyków jaką jest ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika, również siarka podlega ekstrakcji z matrycy badanej próbki.

Obecność siarki w ekstrakcie rozpuszczalnikowym, którego próbki będą poddawane oznaczeniom chromatograficznym utrudnia, a czasem wręcz uniemożliwia właściwą interpretację chromatogramu (chromatograficzny pik siarki maskuje piki innych związków obecnych w próbce), co sprawia, że pojawiają się rozbieżności w otrzymanywnych wynikach, co też może prowadzić do błędnej interpretacji i fałszywej oceny ryzyka środowiskowego [139].

W osadach dennych deponowane są przede wszystkim nieorganiczne formy siarki, czyli siarczany, siarka elementarna oraz siarczki metali. Siarka w postaci elementarnej, jako substancja słabo rozpuszczalna w wodzie, jest najważniejszą formą występującą w osadach. Stanowi ona poważne zagrożenie dla organizmów żywych [149].

W literaturze opisano kilka metod usuwania siarki z ekstraktów i wykorzystano je w procedurach oznaczania trwałych zanieczyszczeń organicznych (*TZO*) [150].

Zastosowanie aktywowanej miedzi [151], siarczynu tetrabutylamoniowego (*TBA*) [152, 153] lub rtęci [154] zapewnia możliwość usunięcia siarki elementarnej, natomiast nie jest możliwe usunięcie w ten sposób siarczków alkilowych, które pozostają w ekstrakcie. Ponadto zastosowanie rtęci nie jest wskazane ze względu na jej toksyczność. Z kolei zastosowanie nasyconego żelu krzemionkowego $AgNO_3$ (*AgNO₃ - impregnated silica gel*) prowadzi do skutecznego usunięcia siarczków alkilowych oraz związków fenylocyny [155]. Utlenienie związków siarki z zastosowaniem dimetylodioksyranu (*DMDO*), a następnie usunięcie produktów tej reakcji metodą adsorpcji z zastosowaniem kolumny wypełnionej złożem Al_2O_3 , wydaje się w chwili obecnej być najbardziej uniwersalnym rozwiązaniem w tym zakresie [156]. Wadą tego rozwiązania jest fakt, że *DMDO* jest niedostępny handlowo na rynku i musi być otrzymany na drodze syntezy w laboratorium [157], co niestety powoduje, że technika ta mimo iż skuteczna jest bardzo rzadko stosowana.

Wśród innych stosowanych popularnych sposobów usuwania siarki można wymienić [139]:

- reakcję z metalami ciężkimi (w tym z jonami Ag^+),
- reakcję z siarczynem sodu (siarczanem sodu IV);
- reakcję z siarczynem tetrabutylamoniowym (*TBA*).

Powszechnie stosowanym sposobem usuwania siarki z ekstraktu jest reakcja z miedzią [139, 151]. Usuwanie siarki z zastosowaniem miedzi można prowadzić trzema sposobami. Pierwszy polega na wykorzystaniu kolumny wypełnionej miedzią (w postaci proszku bądź granulek) przez którą przesącza się ekstrakt. Regenerację złoża miedzi prowadzi się przemywając je kwasem azotowym i płuczając wodą oraz metanolem. W przypadku drugiego rozwiązania dodaje się miedzi w postaci proszku do ekstraktu, a następnie mieszaninę poddaje się działaniu promieniowania ultradźwiękowego. Następnie proszek usuwa się na drodze dekantacji. Trzeci sposób polega na umieszczeniu warstwy aktywowanej miedzi (za pomocą mieszaniny kwasu solnego i wody) na powierzchni sorbentu w kolumnie do ekstrakcji (SPE).

Optymalna ilość miedzi, którą należy użyć, aby efektywnie usunąć siarkę z ekstraktu jest zależna od zawartości siarki w ekstrakcie z badanej próbki, a ta najczęściej jest nieznana. W literaturze brak jest jednak podstawowych informacji na temat optymalnej ilości miedzi koniecznej do oczyszczenia ekstraktu. Optymalizacja procesu usuwania siarki z ekstraktu wymaga ustalenia zależności pomiędzy zawartością siarki i niezbędną ilością czynnika służącego do usuwania siarki z ekstraktu rozpuszczalnikowego.

1.3.4. WALIDACJA POSZCZEGÓLNYCH ETAPÓW LUB CAŁEJ PROCEDURY ANALITYCZNEJ

Każdą nowo opracowaną metodykę analityczną należy poddać walidacji, czyli przeprowadzić proces oceny tej metodyki w celu zapewnienia zgodności ze stawianymi jej wymogami. Walidacja definiuje daną metodykę oraz pozwala określić jej przydatność [158]. Konieczne jest zatem przeprowadzanie walidacji zarówno poszczególnych etapów procedury, jak i całej procedury. Stosuje się do tego celu:

- roztwory wzorcowe zawierające znane stężenia analitów;
- materiały odniesienia różnego typu (*RM, CRM, SRM, LRM, QCM*);
- roztwory wzorcowe zawierające anality znaczone izotopowo.

Te trzy typy narzędzi stosowane są przede wszystkim do:

- walidacji całej procedury;
- sprawdzenia odzysku analitów;
- sprawdzenia stabilności próbki w trakcie transportu i przechowywania;
- sprawdzenie wielkości strat analitów w wyniku procesów adsorpcyjnych (efekt pamięci ścianki).

W tabeli 7 przedstawiono zalety i wady narzędzi wykorzystywanych do walidacji zarówno poszczególnych etapów procedury, jak i całej procedury.

Tabela 7. Podstawowe zalety i wady narzędzi wykorzystywanych do walidacji [4].

	<i>Roztwory wzorcowe zawierające znane stężenia analitów</i>	<i>Materiały odniesienia</i>	<i>Roztwory wzorcowe zawierające anality znakowane izotopowo</i>
zalety	<ul style="list-style-type: none"> - dokładna znajomość stężenia wzorca wewnętrznego; - niski koszt substancji wzorcowych. 	<ul style="list-style-type: none"> - znana, niska wartość niepewności; - dokładna znajomość stężeń składników. 	<ul style="list-style-type: none"> - wzorec charakteryzuje się takimi samymi właściwościami fizykochemicznymi, co anality, podlega więc analogicznym procesom na wszystkich etapach procedury; - dokładna znajomość stężeń składników; - brak problemów z identyfikacją pików na chromatografii; - do próbki i do roztworów wzorcowych dodaje się taką samą ilość substancji wzorcowej.
wady	<ul style="list-style-type: none"> - do próbki dodaje się substancję inną od substancji oznaczanych, w związku z czym ulega ona innym procesom na różnych etapach procedury w porównaniu do analitów, więc nie można obliczyć odzysku analitów. 	<ul style="list-style-type: none"> - ograniczona dostępność materiałów odniesienia; - stężenia wszystkich składników, w tym składników matrycy, powinny być możliwie zbliżone do stężeń odpowiednich składników w badanej próbce. 	<ul style="list-style-type: none"> - problem z ustaleniem odpowiedniego sposobu wprowadzania substancji wzorcowych do próbki; - niezbędne osiągnięcie stanu równowagi wzorec – analit; - wysoki koszt wzorców znaczonych izotopowo; - ograniczona dostępność wzorców znaczonych izotopowo.

1.3.4.1. TECHNIKA WZORCA WEWNĘTRZNEGO

Jak już wspomniano procedury analityczne wykorzystywane do oznaczania związków z grupy PCB składają się z kilkunastu etapów. Każdy z etapów stanowi więc potencjalne źródło strat analitów. Źródła strat analitów powinny być więc dobrze poznane i oszacowane [159, 160]. Dlatego w celu „śledzenia” oraz odpowiedniej kontroli strat analitów na każdym etapie procedury należy stosować odpowiednie substancje wzorcowe.

Substancja wzorcowa dodawana do badanej próbki [161, 162] powinna charakteryzować się następującymi właściwościami:

- właściwości fizykochemiczne, chromatograficzne i widma zbliżone do analitu,
- znana struktura chemiczna,
- stabilność chemiczna,
- dostępność w wysokiej czystości,
- nieobecność w próbkach rzeczywistych,
- dostarczać sygnału analitycznego, bez interferencji pochodzących od analitów,
- podobny odzysk podczas etapu przygotowania próbki, jak odzysk analitów.

Sposób wprowadzenia wzorców do próbki, np. gleby/osadu powinien pozwolić na odpowiednią ich dyspersję oraz umożliwić odtworzenie naturalnego charakteru wiązań między analitem a matrycą próbki, ma to bowiem istotne znaczenie dla dokładności oznaczeń [163]. Odtworzenie sposobu wiązania wzorców z matrycą osadu jest kluczowym elementem poprawności dalszych etapów procedury analitycznej i wykorzystania w trakcie obliczeń wartości odniesienia towarzyszącej substancji wzorcowej.

Znanych jest kilka sposobów wprowadzania substancji wzorcowych do próbek stałych [163]. W tabeli 8 zestawiono stosowane sposoby wprowadzania próbki roztworu wzorcowego zawierającego anality lub anality znakowane izotopowo do próbek osadów dennych wraz z komentarzem odnośnie możliwości i ograniczeń, jakie może pociągać za sobą stosowana procedura.

Zatem wzorce powinny być wprowadzane do osadu, który wcześniej zwilżono rozpuszczalnikiem, a następnie powinny być intensywnie wymieszane z próbką. Rozpuszczalnik powinien zapewniać dobre zwilżenie próbki. Następnie rozpuszczalnik powinien być łagodnie odparowywany i w odpowiednim odstępie czasowym (odtworzenie procesu starzenia się osadu) można przystąpić do etapu ekstrakcji [139].

Tabela 8. Zestawienie informacji na temat różnych technik wprowadzania określonej ilości roztworu zawierającego substancje wzorcowe do próbek osadów dennych [4].

Sposób wprowadzenia wzorca wewnętrznego	Uwagi
do ekstraktu przed analizą chromatograficzną	nie uwzględnia się odzysku analitów z osadu i strat w trakcie kolejnych etapów procedury oznaczania analitów z grupy PCB
do ekstraktu przed etapem oczyszczania i frakcjonowania ekstraktu	nie uwzględnia odzysku analitów z osadu
bezpośrednio do suchego osadu	najczęstszy sposób wprowadzania wzorca do próbki osadu, odzysk wzorców wysoki, zależny od użytej techniki izolacji analitów, punktowe wprowadzenie wzorców, które nie pozwala na odtworzenie charakteru wiązania analitów w osadzie
bezpośrednio do mokrego osadu	odzysk wzorców wysoki, zależny od użytej techniki izolacji analitów, punktowe wprowadzenie wzorców, które nie pozwala na odtworzenie charakteru wiązania analitów w osadzie
do osadu zwilżonego za pomocą rozpuszczalnika	jednorodne rozprowadzenie wzorca, wzorce wiążą się z osadem w sposób analogiczny do procesów zachodzących w naturze, odzysk wzorców odpowiada odzyskowi analitów

Najważniejszym kryterium wyboru substancji wzorcowej jest to, aby jak najbardziej „naśladowała” właściwości fizykochemiczne analitów i w związku z tym podlegała analogicznym procesom jak anality podczas wszystkich etapów przygotowania próbki do analizy [163]. Rozwiązaniem okazać się mogą coraz powszechniej wprowadzane do badanych próbek anality znakowane izotopowo w celu kontroli strat analitów w oparciu o tzw. metodę „rozcieńczenia izotopowego”. Substancje wzorcowe znaczone izotopowo przede wszystkim - ^{13}C , ^2H i ^{37}Cl umożliwiają oznaczanie analitów z grupy TZO z dużą precyzją na poziomie śladów (w zakresie od ng/g do fg/g) [164].

1.3.4.2. TECHNIKA SPEKTROMETRII MAS ROZCIĘCZENIA IZOTOPOWEGO

Pierwsze użycie izotopów w chemii analitycznej jest datowane na okres przedwojenny [165], kiedy to wykorzystano wzbogacony ołów do oznaczania siarczku ołowiu (II) - PbS i do określenia rozpuszczalności chromianu (VI) ołowiu (II) - PbCrO₄. Doświadczenie to stało się później podstawą do przyznania w 1943 roku Hevesy’emu Nagrody Nobla w dziedzinie chemii za jego pracę na temat wykorzystania substancji znaczonej izotopowo w procesach chemicznych.

W 1942 roku po raz pierwszy wykorzystano spektrometr mas do analizy próbek z wykorzystaniem omawianej techniki [166]. Oznaczano skład pierwiastkowy próbek geologicznych. Obszar zastosowania tej techniki w latach 70-tych XX wieku został rozszerzony o możliwości oznaczania związków organicznych w próbkach środowiskowych.

Izotopy, (grec. *Isos* - równy, *topos* - miejsce) to występujące naturalnie w środowisku odmiany tego samego pierwiastka różniące się liczbą neutronów w jądrze [167]. Izotopy posiadają te same właściwości chemiczne, natomiast różnią się nieznacznie właściwościami fizycznymi (np. gęstością, temperaturą wrzenia i topnienia, oporem elektrycznym).

Anality znakowane izotopowo wprowadza się zazwyczaj w pierwszym etapie przygotowywania próbki do analizy. Przechodzą one dokładnie te same etapy, co analit naturalnie występujący w próbce. Można wówczas kontrolować straty powstałe na każdym etapie analizy. Jeśli nastąpi utrata analitu, to straty wzorca (analitu znakowanego izotopowo) będą tego samego rzędu (proporcjonalnie do zawartości), gdyż ulega on takim samym przemianom, co analit. Ze względu na to, iż znana jest masa wzorca wewnętrznego wprowadzanego przed analizą do próbki i po oznaczeniu ekstraktu końcowego, znany jest stopień odzysku analitu, który będzie taki sam dla analitu i substancji wzorcowej.

Stosując technikę spektrometrii mas można oznaczać analit obok wzorca wewnętrznego bez wzajemnego zakłócania sygnału analitycznego, gdyż w przypadku metody spektrometrii mas oznacza się masę jonu analitycznego (fragmentacyjnego i/bądź cząsteczkowego). Masa jonu analitu jest mniejsza niż masa jonu wzorca, gdyż ten ostatni zawiera cięższe atomy węgla/wodoru/chloru. Na rysunku 8 przedstawiono schematycznie zasadę techniki IDMS.

Technikę IDMS można traktować, jako specyficzną odmianę techniki wzorca wewnętrznego. Specyficzność tej techniki polega na tym, że do próbki przed analizą wprowadzana jest znana masa wzorcowego związku chemicznego (lub mieszaniny związków wzorcowych), które charakteryzują się takimi samymi właściwościami fizykochemicznymi, co anality, a jeśli chodzi o masę cząsteczkową to różnią się one od analitu jedynie składem izotopowym [168]. Wprowadzenie techniki *IDMS* do praktyki analitycznej przyczyniło się do poprawy precyzji pomiarów, a tym samym do poprawy wiarygodności uzyskiwanej informacji analitycznej [169]. To z kolei przekłada się na właściwą interpretację i rzeczywistą ocenę ryzyka środowiskowego.

W przypadku oznaczania zawartości substancji nieorganicznych jako substancje wzorcowe stosowane są analogi analitu wzbogacone izotopowo (*isotopically enriched analogues*) [170]. Natomiast w przypadku oznaczania zawartości związków organicznych stosowane są odpowiednio analogi znaczone izotopowo (*isotopically labelled analogues*) [170].

W przypadku stosowania techniki IDMS niezwykle istotne jest zwrócenie uwagi na to, aby [168]:

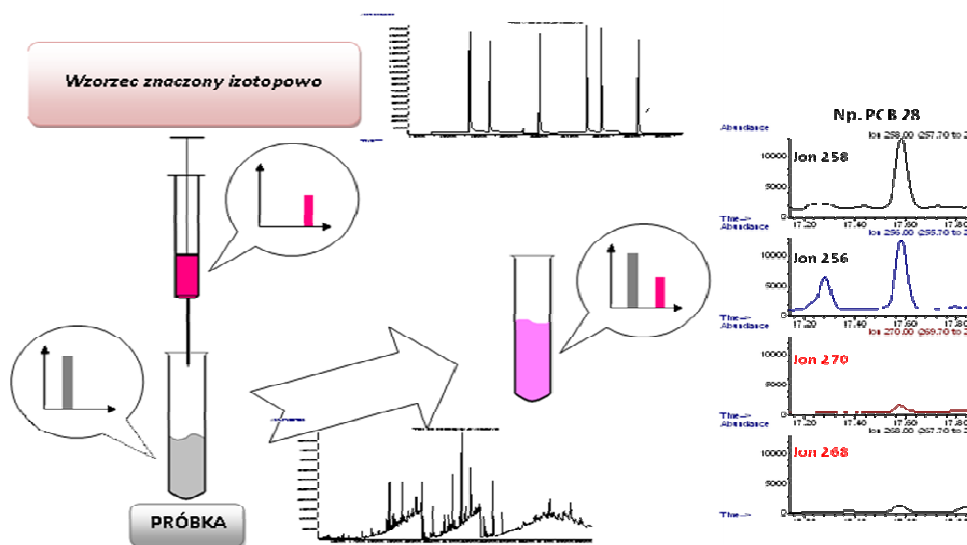
- a) ilość wzorca znaczonego izotopowo dodawanego do próbki była optymalna,
- b) oddziaływanie ze strony otoczenia w trakcie przechowywania i przygotowania próbki do analizy zarówno na analit, jak i na jego izotopowo znaczony odpowiedniki było takie same.

Dokładność tej techniki zależy od [164]:

- ❖ dokładności określenia (odmierzenia) ilości dodawanego wzorca; najczęściej ilość ta jest określana na podstawie pomiaru masy;
- ❖ dokładności (a właściwie precyzji) pomiaru intensywności sygnałów dla badanych jonów masowych.

Związany z dokładnością tzw. odzysk metody nie ma wpływu na wynik pomiaru, gdyż podstawą obliczania wyniku jest wyznaczenie stosunku sygnałów pochodzących od analitów obecnych w próbce i we wzorcu, a ten przy założeniu osiągnięcia stanu równowagi pomiędzy „naturalnie” występującym analitem, a izotopowo znaczonej odpowiednikiem obecnym w dodawanym wzorcu jest stały (i to mimo ewentualnych strat analitów).

Metoda spektrometrii mas rozcieńczenia izotopowego to metoda umożliwiająca uzyskanie wyników z niekwestionowaną precyzją i dokładnością [164]. Metoda ta mimo iż stosunkowo niedawno wprowadzona została do laboratorium uważana jest obecnie jako jednoznaczna metoda do analizy śladowych ilości zanieczyszczeń i została sklasyfikowana przez Międzynarodowe Biuro Miar i Wag jako pierwszorzędowa metoda o najwyższej metrologicznej jakości [168]



Rysunek 8. Graficzne przedstawienie zasady techniki IDMS w przypadku oznaczania zawartości związków organicznych w próbkach osadów dennych.

II. CEL PRACY

Na podstawie informacji zawartych w dostępnych źródłach literaturowych można z całym przekonaniem stwierdzić, że związki z grupy polichlorowanych bifenyli, mimo iż zostały wycofane z użycia, nadal stanowią znaczący element zanieczyszczenia środowiska, stąd są obiektem zainteresowania chemików analityków. Poza problemami związanymi z wyborem odpowiedniego rozpuszczalnika oraz techniki ekstrakcji tych analitów z próbek osadów, drugą istotną grupę stanowią problemy związane ze skutecznym usuwaniem interferentów z ekstraktów rozpuszczalnikowych przed ich analizą chromatograficzną, przede wszystkim siarki elementarnej. Obecność interferentów nie tylko może przyczynić się do zniekształcenia chromatogramu, ale także stwarza problemy techniczne, w związku z czym przed analizą chromatograficzną należy usuwać siarkę elementarną z ekstraktów rozpuszczalnikowych. Uzyskanie miarodajnych wyników uzależnione jest także od:

- doboru odpowiedniej substancji wzorcowej,
- momentu (etapu procedury) wprowadzenia substancji wzorcowych,
- sposobu wprowadzenia substancji wzorcowych,
- czasu kontaktu substancji wzorcowej z matrycą osadu, pozwalającego na odtworzenie naturalnego charakteru wiązania się analitów z matrycą próbki.

Niestety zastosowanie efektywnej techniki izolacji zanieczyszczeń z grupy WWA i PCB, oczyszczanie ekstraktów, a nawet wprowadzenie odpowiednich substancji wzorcowych do badanej próbki to operacje czaso- i pracochłonne. Skutkiem tego jest nie tylko wydłużenie czasu wykonania oznaczenia i podniesienia jego kosztów, ale także możliwość zanieczyszczenia ekstraktu i wystąpienie większych strat analitów.

Badania te, jak wcześniej stwierdzono, stanowią poważne wyzwanie dla analityków i wymagają nowych narzędzi analitycznych. Utrudnienia o charakterze nie tylko technicznym, sprawiają, że problemy metodyczne dalekie są od rozwiązania mimo iż w wielu ośrodkach naukowo - badawczych trwają prace nad opracowaniem nowych bądź modyfikacją już istniejących metodyk analitycznych. W ramach programu badawczego rozprawy doktorskiej podjęto próbę dobrania optymalnych warunków prowadzenia procesu ekstrakcji związków z grupy PCB z próbek osadów dennych. Metodykę oznaczania związków z grupy PCB w próbkach osadów zoptymalizowano biorąc pod uwagę następujące parametry:

- wybór odpowiedniego rozpuszczalnika (zgodnie z zasadami Zielonej Chemii),
- wybór odpowiedniej substancji wzorcowej,
- czas kontaktu substancji wzorcowej z matrycą próbki,
- czas analizy,
- zużycie energii.

W ramach procesu optymalizacji metodyki oznaczania związków z grupy polichlorowanych bifenyli w próbkach osadów dennych zastosowano:

- ✓ rozpuszczalniki różniące się siłą elucji, polarnością, temperaturą wrzenia oraz toksycznością: dichlorometan, toluen, heksan.
- ✓ cztery techniki ekstrakcji związków z grupy PCB z próbek osadów, różniące się m.in czasem ekstrakcji oraz „czynnikiem” wspomagającym ekstrakcję:
 - ekstrakcję za pomocą rozpuszczalnika wspomaganą wytrząsaniem,
 - ekstrakcję za pomocą rozpuszczalnika wspomaganą ultradźwiękami,
 - ekstrakcję za pomocą rozpuszczalnika w aparacie Soxhleta,
 - ekstrakcję za pomocą rozpuszczalnika przy podwyższonej temperaturze i ciśnieniu (aparat do prowadzenia przyspieszonej ekstrakcji firmy Dionex).

W wyniku dobrania optymalnych warunków procesu ekstrakcji związków z grupy PCB z próbek osadów dennych opracowano tok postępowania zapewniający możliwość przeprowadzenia badań porównawczych zawartości związków z grupy PCB w próbkach

rzeczywistych osadów pobranych w latach 1997 - 2000 w trakcie realizacji międzynarodowego programu badania dorzecza rzeki Odry (IOP), podczas których jako substancję wzorcową wykorzystywano PCB 209 z wynikami uzyskanymi przy zastosowaniu techniki spektrometrii mas rozcieńczenia izotopowego, stosując jako substancję wzorcową mieszaninę 6 związków z grupy PCB znaczonych za pomocą izotopu $^{13}\text{C}_{12}$.

Niewątpliwie równie użytecznym „narzędziem” dla analityka, co opracowana procedura analityczna, jest znajomość źródeł pochodzenia i transportu zanieczyszczeń w środowisku, co również stanowiło jeden z etapów zadania badawczego realizowanego w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej. W związku z czym do określenia źródeł pochodzenia zanieczyszczeń z grupy PCB w osadach dennych wykorzystano próbki rzeczywistych osadów powierzchniowych pobranych z rzeki Odry, okolic wraku s/s „Stuttgart” oraz okolic Krynicy Morskiej.

III. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

3.1. ODCZYNNIKI

W trakcie realizowania części doświadczalnej stosowano następujące odczynniki:

- ✓ Materiał odniesienia: osad rzeczny METRANALTM2 (*Analityka – Czechy*),
- ✓ Azot do odparowania nadmiaru rozpuszczalnika z ekstraktów (czystość 99,8% *Oxygen S. C. - Gdańsk - Polska*)
- ✓ Aceton (czystość 99,9 %; *Sigma Aldrich - Niemcy*)
- ✓ Dichlorometan (czystość 99,9 %; *Sigma Aldrich - Niemcy*)
- ✓ Metanol (czystość 99,8 %; *Sigma Aldrich - Niemcy*)
- ✓ Heksan (czystość 97,6 %; *Sigma Aldrich – Niemcy*)
- ✓ Toluen (czystość 99,9 %; *Sigma Aldrich - Niemcy*)
- ✓ n - Pentan (czystość 98 %; *Sigma Aldrich - Niemcy*)
- ✓ Izooktan (czystość 99 %; *Sigma Aldrich – Niemcy*)
- ✓ Miedź sproszkowana (*J.T. Baker - Holandia*)
- ✓ Siarka krystaliczna (*cz.d.a.; P.P.H. Polskie Odczynniki Chemiczne – Gliwice*)

- ✓ Żel krzemionkowy (40 μm , *J.T. Baker - Holandia*)
- ✓ Silanizowana wata szklana (*Alltech Associates – Anglia*)
- ✓ Handlowe kolumnienki do SPE wypełnione żelem krzemionkowym o objętości 3 ml (*J.T. Baker - USA*)
- ✓ Mieszanina wzorcowa 7 związków z grupy PCB w izooktanie (stężenie każdego ze związków 5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ - *Resteck Corporation – USA*)

PCB 28 – 2,4,4' trichlorobifenyl	PCB 138 – 2,2',3,4,4',5' heksachlorobifenyl
PCB 52 - 2,2',5,5' tetrachlorobifenyl	PCB 153 – 2,2',4,4',5,5' heksachlorobifenyl
PCB 101 – 2,2',4,5,5' pentachlorobifenyl	PCB 118 – 2,3',4,4',5' pentachlorobifenyl
PCB 180 - 2,2',3,4,4',5,5' heptachlorobifenyl	
- ✓ Mieszanina wzorcowa 6 związków z grupy PCB znakowanych izotopowo: $^{13}\text{C}_{12}$ w nonanie (stężenie każdego ze związków 10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ w nonanie - *Resteck Corporation – USA*)

PCB 28 – 2,4,4' trichlorobifenyl	PCB 138 – 2,2',3,4,4',5' heksachlorobifenyl
PCB 52 - 2,2',5,5' tetrachlorobifenyl	PCB 153 – 2,2',4,4',5,5' heksachlorobifenyl
PCB 101 – 2,2',4,5,5' pentachlorobifenyl	PCB 180 - 2,2',3,4,4',5,5' heptachlorobifenyl

3.2. STOSOWANA APARATURA LABORATORYJNA

Podczas przeprowadzania badań wykorzystywane były następujące urządzenia oraz elementy wyposażenia analitycznego:

- ✓ Zestaw do odparowania rozpuszczalnika w strumieniu gazu obojętnego (*J.T. Baker-USA*);
- ✓ Strzykawki szklane o objętości 10, 50, 100, 500 μl (*Hamilton - Szwajcaria*);
- ✓ Fiolki do automatycznego podajnika firmy Agilent 1,5 ml, z membranami uszczelniającymi wykonanymi z PTFE oraz nakrętkami z tworzywa sztucznego;
- ✓ Zestaw do prowadzenia ekstrakcji do fazy stałej SPE- 12 G (*J.T. Baker - USA*);
- ✓ Waga elektroniczna WAX 110 (*Radwag - Polska*);
- ✓ Łażnia ultradźwiękowa (*Bandelin Electronic sonore - Niemcy*);
- ✓ Pipety automatyczne o objętości 1 ml, 5 ml (*Labmate - Polska*);
- ✓ Wyrząsarka laboratoryjna (*Elan - Polska*);
- ✓ Chromatograf gazowy Agilent Technologies 7890A sprzężony ze spektrometrem mas (Agilent Technologies 5975C) z jonizacją elektronową, pracujący w trybie monitorowania wybranych jonów (GC – MS – SIM);
- ✓ Kolumna chromatograficzna ZB – 5MS, 30 m x 0,25 mm x 0,25 μm (*Phenomenex – USA*).

3.3. PRZYGOTOWYWANIE NACZYŃ SZKLANYCH UŻYWANYCH PODCZAS BADAŃ

Procedura mycia używanego podczas badań szkła oraz drobnego sprzętu laboratoryjnego obejmowała następujące etapy:

- ✓ płukanie w gorącej wodzie z dodatkiem detergentu (płyn do mycia naczyń);
- ✓ płukanie za pomocą wody destylowanej;
- ✓ płukanie za pomocą dichlorometanu;
- ✓ płukanie za pomocą acetonu;
- ✓ suszenie w suszarce w temp. ok. 150 °C przez 4 godziny.

Strzykawkki wykorzystywane do dozowania próbek roztworów wzorcowych i ekstraktów rozpuszczalnikowych były przed każdym użyciem płukane porcjami dichlorometanu i acetonu.

3.4. DOBÓR WARUNKÓW PROWADZENIA ANALIZY CHROMATOGRAFICZNEJ

Typ kolumny chromatograficznej oraz warunki pracy chromatografu gazowego zostały dobrane w oparciu o dane literaturowe oraz wcześniejsze własne doświadczenia. Podstawowe parametry pracy układu chromatograf gazowy - spektrometr mas wykorzystywanego w badaniach zestawiono w tabeli 9.

Tabela 9. Warunki pracy układu GC-MS firmy Agilent w trakcie prowadzonych badań

System dozowania	Dozownik z podziałem / bez podziału strumienia z automatycznym podajnikiem próbek Agilent Technologies 7683B
Objętość dozowanej próbki	2 µl
Gaz nośny	Hel – 70 kPa
Temperatura złącza	300 °C
Kolumna	ZB – 5MS (30 m; 0,25 mm; 0,25 µm)
Detektor	Agilent Technologies 5975C z jonizacją elektronową pracujący w trybie SIM
System integrujący	MSD ChemStation
Program temperaturowy	40°C do 120°C (40°C/min); do 280°C (5°C/min); 280°C przez 12 min

3.4.1. JONY CHARAKTERYSTYCZNE DLA OZNACZANYCH ZWIĄZKÓW Z GRUPY PCB

Spektrometr mas pracował w trybie monitorowania wybranych jonów (SIM). Do oznaczeń wybrano po dwa charakterystyczne jony fragmentacyjne, co powinno zapewnić możliwość wykrycia analitów z grupy PCB w próbkach ekstraktów rozpuszczalnikowych, kierując się podczas wyboru intensywnością piku jonu fragmentacyjnego (analitycznego), które przedstawiono w tabeli 10. Wybór właśnie dwóch jonów analitycznych spowodowany był wzrostem selektywności oznaczenia (zmniejszeniem błędów wynikających z koelucji).

Tabela 10. Masy i czasy retencji monitorowanych jonów fragmentacyjnych analitów z grupy PCB

	Analit	Masy monitorowanych jonów	Czasy retencji [min]
METODA A	PCB 28 - 2,4,4` trichlorobifenyl	256; 258	20,1
	PCB 52 - 2,2`,5,5` tetrachlorobifenyl	290; 292	21,5
	PCB 101 - 2,2`,4,5,5` pentachlorobifenyl	326; 328	25,0
	PCB 118 - 2,3`,4,4`,5,5` pentachlorobifenyl	326; 328	27,9
	PCB 153 - 2,2,4,4`5,5` heksachlorobifenyl	360; 362	28,3
	PCB 138 - 2,2`,3,4,4`5,5` heksachlorobifenyl	360; 362	29,4
	PCB 180 - 2,2`,3,4,4`,5,5` heptachlorobifenyl	396; 394	31,9
	¹³ C ₁₂ - PCB 28 - 2,4,4` trichlorobifenyl	268; 270	20,1
	¹³ C ₁₂ - PCB 180 - 2,2`,3,4,4`,5,5` heptachlorobifenyl	408; 406	31,9
METODA B	PCB 28 - 2,4,4` trichlorobifenyl	256; 258	17,6
	PCB 52 - 2,2`,5,5` tetrachlorobifenyl	290; 292	18,9
	PCB 101 - 2,2`,4,5,5` pentachlorobifenyl	326; 328	22,1
	PCB 118 - 2,3`,4,4`,5,5` pentachlorobifenyl	326; 328	24,4
	PCB 153 - 2,2,4,4`5,5` heksachlorobifenyl	360; 362	25,2
	PCB 138 - 2,2`,3,4,4`5,5` heksachlorobifenyl	360; 362	26,1
	PCB 180 - 2,2`,3,4,4`,5,5` heptachlorobifenyl	396; 394	28,5
	¹³ C ₁₂ - PCB 28 - 2,4,4` trichlorobifenyl	268; 270	17,6
	¹³ C ₁₂ - PCB 52 - 2,2`,5,5` tetrachlorobifenyl	302; 304	18,9
	¹³ C ₁₂ - PCB 101 - 2,2`,4,5,5` pentachlorobifenyl	338; 340	22,1
	¹³ C ₁₂ - PCB 153 - 2,2,4,4`5,5` heksachlorobifenyl	372; 374	25,2
	¹³ C ₁₂ - PCB 138 - 2,2`,3,4,4`5,5` heksachlorobifenyl	372; 374	26,1
	¹³ C ₁₂ - PCB 180 - 2,2`,3,4,4`,5,5` heptachlorobifenyl	408; 406	28,5

3.4.2. SPOSÓB OBLICZENIA ILOŚCI ANALITÓW W PRÓBCE EKSTRAKTU ROZPUSZCZALNIKOWEGO WPROWADZANEGO DO KOLUNY CHROMATOGRAFICZNEJ

W celu oznaczenia ilościowego poszczególnych związków w badanych próbkach osadów zastosowana została metoda wzorca wewnętrznego. Metoda ta polega na dodaniu do próbki określonej ilości wzorca, który nie jest jednym z oznaczanych związków.

W przypadku badań realizowanych w ramach rozprawy doktorskiej wzorcami wewnętrznymi była mieszanina 6 związków z grupy PCB znaczonej izotopowo, tj. znaczonej za pomocą izotopu $^{13}\text{C}_{12}$:

PCB 28 – 2,4,4` trichlorobifenyl

PCB 52 - 2,2`,5,5` tetrachlorobifenyl

PCB 101 – 2,2`, 4,5,5` pentachlorobifenyl

PCB 138 – 2,2`,3,4,4`,5` heksachlorobifenyl

PCB 153 – 2,2`,4,4`,5,5` heksachlorobifenyl

PCB 180 - 2,2`,3,4,4`,5,5` heptachlorobifenyl

W celu obliczenia ilości analitów w próbkach ekstraktu rozpuszczalnikowego wprowadzanych do kolumny chromatograficznej posłużono się porównaniem wyników pomiarów otrzymanych z dwóch równoległych analiz chromatograficznych:

- analizy próbki badanego ekstraktu rozpuszczalnikowego zawierającego wzorce wewnętrzne w znanej ilości ($C_{^{13}\text{C}_{12}\text{PCB}} = 0,167 \text{ ng} / 2 \mu\text{l}$).
- analizy próbki roztworu wzorcowego zawierającego wzorce wewnętrzne oraz anality w znanej ilości ($C_{^{13}\text{C}_{12}\text{PCB}} = 0,163 \text{ ng} / 2 \mu\text{l}$; $C_{\text{PCBmix}} = 0,163 \text{ ng} / 2 \mu\text{l}$).

W charakterze wzorców wewnętrznych użyto:

- mieszaniny dwóch związków z grupy PCB znaczonej izotopem węgla $^{13}\text{C}_{12}$ PCB: 28, 180 – **technika A**;

- mieszaniny sześciu związków z grupy PCB znaczonej izotopem węgla $^{13}\text{C}_{12}$ PCB: 28, 52, 101, 153, 138, 180 – **technika B**.

Ilość analitów w próbce wprowadzanej do kolumny chromatograficznej obliczono korzystając z zależności /1/:

$$mA^p = mW^p \cdot \frac{pA^p}{pW^p} \cdot \frac{pW^w}{pA^w} \cdot \frac{mA^w}{mW^w}$$

gdzie:

mA^p - masa analitu w próbce ekstraktu,

mA^w - masa analitu w próbce roztworu wzorcowego,

pA^p - powierzchnia analitu w próbce ekstraktu,

pA^w - powierzchnia analitu w próbce roztworu wzorcowego,

mW^p - masa wzorca wewnętrznego w próbce ekstraktu,

mW^w - masa wzorca wewnętrznego w próbce roztworu wzorcowego,

pW^p - powierzchnia wzorca wewnętrznego w próbce ekstraktu,

pW^w - powierzchnia wzorca wewnętrznego w próbce roztworu wzorcowego.

3.5. PROCEDURA PRZYGOTOWANIA KOLUMIENIEK EKSTRAKCYJNYCH (SPE) DO OCZYSZCZANIA EKSTRAKTÓW

Do oczyszczania ekstraktów rozpuszczalnikowych wykorzystano dwa typy kolumniek ekstrakcyjnych:

- kolumnieki ekstrakcyjne do SPE (dostępne handlowo);
- kolumnieki przygotowywane we własnym zakresie.

3.5.1. KOLUMIENKI DO SPE (DOSTĘPNE HANDLOWO)

Kolumnieki ekstrakcyjne handlowe służą do oczyszczenia ekstraktów rozpuszczalnikowych z siarki na złożu miedzi.

W tym celu wykonywano następujące czynności:

- ✓ aktywowanie miedzi:
 - a) przemycie miedzi (HCl : H₂O (1:1), 3 ml);
 - b) przemycie miedzi (woda destylowana, 10 ml – do pH ≈ 7);
 - c) przemycie miedzi (aceton, do sucha).
- ✓ wprowadzenie zaktywowanej miedzi na górną warstwę żelu krzemionkowego
- ✓ przemycie kolumnieki za pomocą dichlorometanu (3ml).

Po etapie przemywania, do kolumnieki wprowadzano próbkę (małymi porcjami) z dodatkiem substancji wzorcowych. Po wprowadzeniu próbki dodawano kolejne porcje rozpuszczalnika tak, aby otrzymać ekstrakt o objętości rzędu 8 ml.

3.5.2. KOLUMIENKI EKSTRAKCYJNE PRZYGOTOWYWANE WE WŁASNYM ZAKRESIE

Kolumnieki przygotowywane we własnym zakresie wykorzystano do frakcjonowania i wstępnego rozdzielania analitów obecnych w próbce ekstraktu.

W tym celu wykonano następujące czynności:

- ✓ umieszczenie na wylocie kolumnieki wykonanej ze szkła silanizowanej waty szklanej
- ✓ przemycie waty szklanej (metanol, 1ml)
- ✓ wypełnienie kolumnieki aktywowanym żelem krzemionkowym (wygrzanym u w suszarce w 140°C przez 8 h w naczyniu szklanym, przykrytym folią aluminiową, ostudzonym w ekzykatorze)
- ✓ przemycie kolumnieki za pomocą strumienia suchego pentanu (3 ml)

Po etapie przemywania wprowadzano małymi porcjami strumień ekstraktu z dodatkiem substancji wzorcowych. Po wprowadzeniu całej objętości ekstraktu dodawano kolejne porcje suchego (bezwodnego) pentanu tak, aby otrzymać ekstrakt o objętości rzędu 8 ml.

3.5.3. PRZYGOTOWANIE PIASKU (jako wypełniacza celki ekstrakcyjnej)

W badaniach przeprowadzonych w trakcie realizacji pracy doktorskiej jako wypełnienie celki ekstrakcyjnej zastosowano specjalnie do tego celu przygotowany piasek z plaży. Piasek został zebrany z plaży w Brzeźnie. Po przywiezieniu do laboratorium został on zalewany mieszaniną stężonego kwasu siarkowego (VI) i wody (1:1) i podgrzewany był przez okres 2 godzin. Następnie piasek wielokrotnie przepłukiwano wodą destylowaną aż do uzyskania odczynu wody płuczającej rzędu $\text{pH} \approx 7,0$. Po kolejnej godzinie gotowania w wodzie destylowanej piasek przesypywano do metalowej rynienki i wstawiano do suszarki, w której suszył się 3 dni w temperaturze $110\text{ }^{\circ}\text{C}$. Wysuszony piasek przesiewano przez sito o wielkości oczek $0,75\text{ mm}$, a zebraną frakcję przemywano dodatkowo metanolem (cz.d.a.) w aparacie Soxhleta przez 3 godziny. Tak przygotowany materiał, po wysuszeniu w suszarce w temperaturze $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ przez 24 godziny, był wykorzystywany jako „wypełniacz” w trakcie badań dotyczących wydajności procesu ekstrakcji analitów z grupy PCB z próbek osadów z wykorzystaniem ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika przy podwyższonej temperaturze i ciśnieniu (aparat do prowadzenia przyspieszonej ekstrakcji firmy *Dionex*).

3.6. KALIBRACJA UKŁADU GC-MS

3.6.1. WYZNACZENIE KRZYWYCH KALIBRACYJNYCH

Sporządzono krzywe wzorcowe dla poszczególnych analitów poprzez wyznaczenie zależności pomiędzy powierzchnią piku chromatograficznego dla danej substancji a jej stężeniem w próbce wprowadzanej do urządzenia kontrolno – pomiarowego.

Kalibrację układu GC-MS przeprowadzono dla 7 analitów z grupy PCB: 28, 52, 101, 118, 153, 138. Podstawowe roztwory kalibracyjne sporządzono z dwóch roztworów wzorcowych:

- mieszaniny wzorcowej 6 związków z grupy polichlorowanych bifenyli (PCB 28, 52, 101, 118, 153, 138, 180) o stałej zawartości analitów znaczonego izotopem $^{13}\text{C}_{12}$, równej 0,2 ng w dozowanej próbce – **Ciz**,

- mieszaniny wzorcowej 7 związków z grupy polichlorowanych bifenyli (PCB 28, 52, 101, 118, 153, 138, 180), zawierającej anality w zakresie 0,024 - 0,8 ng każdego z analitów w dozowanej próbce - **Cmix**.

W celu przygotowania roztworu składającego się z mieszaniny wzorcowej 7 związków z grupy PCB (Cmix) użyto wyjściowego roztworu o stężeniu 2 $\mu\text{g/ml}$, z którego następnie sporządzono 5 roboczych roztworów wzorcowych (metodą kolejnych rozcieńczeń), które charakteryzowały się następującymi zawartościami analitu: 0,4 $\text{ng}/\mu\text{l}$; 0,2 $\text{ng}/\mu\text{l}$; 0,1 $\text{ng}/\mu\text{l}$; 0,05 $\text{ng}/\mu\text{l}$; 0,024 $\text{ng}/\mu\text{l}$.

3.6.2. WYZNACZANIE LINIOWOŚCI

Przedział zawartości analitu, dla którego sygnał wyjściowy urządzenia pomiarowego jest proporcjonalny do tej zawartości nazywany jest liniowością. Zakres liniowy wyznaczany jest najczęściej w sposób oparty na wykorzystaniu wykresu kalibracyjnego urządzenia pomiarowego, bądź na podstawie obliczenia wartości współczynnika regresji.

3.6.2.1. ZAKRES LINIOWOŚCI PROCEDURY ANALITYCZNEJ

Kalibrację układu chromatograficznego przeprowadzono w oparciu o krzywą wzorcową. Wyznaczono także liniowość dla metodyki oznaczania zawartości związków z grupy PCB w próbkach osadów dennych z zastosowaniem jednokrotnej ekstrakcji za pomocą dichlorometanu wspomaganą przez wytrząsanie i z wykorzystaniem układu GC - MS na etapie analizy ilościowej i identyfikacji analitów. W tym celu sporządzono serię roztworów wzorcowych wszystkich analitów w próbkach w zakresie stężeń od 0,012 $\text{ng}/\mu\text{l}$ do 0,4 $\text{ng}/\mu\text{l}$. Dla każdego z roztworów przeprowadzono po trzy niezależne równoległe oznaczenia, a uzyskane wyniki (pola powierzchni pików chromatograficznych) uśredniono i na ich podstawie wykreślono odpowiednie krzywe.

3.6.3. OBLICZANIE WARTOŚCI LICZBOWEJ GRANICY WYKRYWALNOŚCI I OZNACZONOŚCI

3.6.3.1. OBLICZANIE WARTOŚCI LICZBOWEJ GRANICY WYKRYWALNOŚCI I OZNACZONOŚCI DLA UKŁADU GC – MS

Granica oznaczalności (*LOQ*) jest definiowana jako najmniejsza ilość lub stężenie substancji możliwe do ilościowego oznaczenia za pomocą danego układu pomiarowego z założoną dokładnością i precyzją. Z kolei granica wykrywalności (*LOD*) jest to najmniejsza zawartość analitu, jaka może zostać wykryta (bez ilościowego jej oznaczenia) za pomocą danego układu pomiarowego.

Istnieje kilka sposobów obliczania (szacowania) wartości granicy wykrywalności i oznaczalności. W niniejszej pracy zastosowano metodę obliczania *LOD* na podstawie odchylenia standardowego zbioru sygnałów i kąta nachylenia krzywej kalibracyjnej. Wartość liczbową tego parametru, charakteryzującego stosowaną technikę analityczną (GC - MS) obliczono z wykorzystaniem zależności opisanej za pomocą równania /1/.

$$LOD = \frac{3,3 \cdot s}{b} \cdot C_{izot} \quad /1/$$

gdzie:

s – odchylenie standardowe współczynnika odpowiedzi spektrometru mas przy najmniejszym stężeniu mieszaniny 7 związków z grupy PCB ($C_{PCB \text{ mix min}} = 0,012 \text{ ng/}\mu\text{l}$),

b – współczynnik kierunkowy krzywej kalibracyjnej,

C_{izot} - stężenie mieszaniny 6 związków z grupy polichlorowanych bifenyli znakowanych izotopowo [ng / ul].

Przy obliczaniu wartości liczbowej granicy oznaczalności (*LOQ*) wykorzystano zależność opisywaną za pomocą równania /2/:

$$LOQ = 3 \cdot LOD \quad /2/$$

3.6.3.2. OBLICZANIE WARTOŚCI LICZBOWEJ GRANICY WYKRYWALNOŚCI I OZNACZALNOŚCI PROCEDURY ANALITYCZNEJ

Granica wykrywalności procedury analitycznej (*MDL*) jest definiowana jako najmniejsza ilość lub stężenie substancji możliwe do wykrycia za pomocą danej metodyki analitycznej z określonym prawdopodobieństwem. Innymi słowy, jest to najmniejsze stężenie analitu, przy którym istnieje pewność jego obecności w próbce. Z kolei wartość liczbowa granicy oznaczalności (*MQL*) to najmniejsza ilość lub stężenie substancji

możliwe do ilościowego oznaczenia daną metodyką analityczną z założoną dokładnością, precyzją i niepewnością.

3.6.4. OBLICZANIE WARTOŚCI LICZBOWEJ BŁĘDU SYSTEMATYCZNEGO

Obliczanie wartości liczbowej błędu systematycznego jest jednym ze sposobów określania poprawności metody analitycznej. Konsekwencją błędu systematycznego jest występowanie dla danej serii pomiarów (metody analitycznej) wyników różniących się od wartości oczekiwanej o daną wartość (dodatnią bądź ujemną), a więc są one albo zaniżone, albo zawyżone. Wyróżnia się dwa rodzaje błędu systematycznego :

- stały,
- zmienny.

Do obliczenia wartości liczbowej błędów systematycznych zastosowano metodę regresji liniowej. W tym celu na podstawie uzyskanych wyników sporządzono wykres liniowy zależności Y (wynik uzyskany z zastosowaniem metody odniesienia) w funkcji X (odpowiadający wynik uzyskany w przypadku zastosowania badanej metody). Weryfikację hipotezy o występowaniu bądź niewystępowaniu błędu systematycznego stałego bądź zmiennego dokonano w oparciu o wyznaczenie parametru t – Studenta, korzystając z zależności /3/ oraz /4/.

- błąd systematyczny stały
$$t_{obl} = \frac{|a|}{s_a} \quad /3/$$

- błąd systematyczny zmienny
$$t_{obl} = \frac{|b-1|}{s_b} \quad /4/$$

gdzie:

a – wyraz wolny,

b – współczynnik kierunkowy prostej,

s_a – odchylenie standardowe wyrazu wolnego,

s_b – odchylenie standardowe współczynnika kierunkowego.

W przypadku, gdy obliczona wartość liczbową parametru t nie przewyższa wartości krytycznej (dla $\alpha = 0,05$ i $f = n - 1$) ($t_{obliczone} < t_{krytyczne}$) stwierdza się, że błędu systematycznego stałego bądź zmiennego nie ma. Jeżeli natomiast obliczona wartość parametru t jest większa niż wartość liczbową odczytana z tablic ($t_{obliczone} > t_{krytyczne}$), wówczas stwierdza się występowanie błędu systematycznego. Wyniki różniące się statystycznie istotnie zaznaczono w tabelach 18, 21, 23, i 25 na kolorowo.

3.7. OCENA EFEKTYWNOŚCI PROCESU EKSTRAKЦИИ WYBRANYCH ZWIĄZKÓW Z GRUPY PCB Z PRÓBEK OSADÓW DENNYCH

W celu zbadania wpływu stosowanych rozpuszczalników na odzysk analitów z grupy PCB w próbkach osadów dennych przygotowano od 4 do 6 próbek certyfikowanego materiału odniesienia, jakim był osad rzeczny METRANAL 2 (ok. 1 g) dla każdej serii.

Schemat procedury oznaczania zawartości związków z grupy PCB z wykorzystaniem ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika wspomaganego przez wytrząsanie (ekstrakcja jednokrotna i dziesięciokrotna), schemat procedury z wykorzystaniem ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika wspomaganego ultradźwiękami (ekstrakcja przez 20 i 40 minut) schemat procedury z wykorzystaniem ekstrakcji w aparacie Soxhleta oraz schemat procedury z wykorzystaniem ekstrakcji w aparacie do przyspieszonej ekstrakcji firmy *Dionex* przedstawiono na rysunku 9.

Ponadto obliczono poprawność metody, porównano uzyskane wyniki z wartością odniesienia oraz porównano precyzję stosowanych metod ekstrakcji.

- poprawność metody

W celu określenia stopnia zgodności między obliczoną wartością średnią uzyskanych wyników oznaczeń a wartością odniesienia wyznaczono poprawność metody, korzystając z równania /5/.

$$P = \frac{x_{ozn}}{x_{odn}} \cdot 100 \% \quad /5/$$

gdzie:

P – poprawność [%]

x_{ozn} – wartość średnia obliczona w trakcie analizy próbek ekstraktów [ng/g],

x_{odn} – wartość certyfikowana [ng/g].

- porównanie wyniku z wartością odniesienia

W celu sprawdzenia czy uzyskana wskutek pomiaru wartość stężenia nie różni się w sposób statystycznie istotny od wartości certyfikowanej (oczekiwanej) zastosowano sposób oparty na porównaniu wartości obliczonych z zależności /7/ i /8/.

$$|x_{ozn} - x_{odn}| \quad /7/$$

$$2\sqrt{u_{(x_{ozn})}^2 + u_{(x_{odn})}^2} \quad /8/$$

gdzie:

x_{ozn} – wartość średnia obliczona w trakcie analizy próbek ekstraktów [ng/g],

x_{odn} – wartość certyfikowana [ng/g],

$u_{(x_{ozn})}$ - względna standardowa niepewność wyznaczenia wartości średniej,

$u_{(x_{odn})}$ - względna standardowa niepewność wartości certyfikowanej.

Przy czym jeżeli zachodzi nierówność /9/:

$$|x_{ozn} - x_{odn}| < 2\sqrt{u_{(x_{ozn})}^2 + u_{(x_{odn})}^2} \quad /9/$$

wówczas wynik uznawany jest za zgodny z wartością odniesienia. W przypadku odwrotnej sytuacji, wynik uznawany jest za niezgodny z wartością odniesienia.

Uzyskane wyniki przedstawiono w tabelach 17, 18, 20, 21, 25 i 27.

- porównanie dokładności dwóch technik ekstrakcji analitów

Do porównania precyzji dwóch metod ekstrakcji zastosowano test t – Studenta. Jednak zanim wykorzystano test t - Studenta sprawdzono, czy obliczone wartości średnie dla serii wyników uzyskanych w przypadku stosowania dwóch porównywanych metod nie różnią się między sobą w sposób statystycznie istotny stosując test F – Snedecora. Na podstawie otrzymanych wartości liczbowych odchylenia standardowego dla dwóch serii wyników obliczono wartość parametru F – Snedecora zgodnie z równaniem /10/, gdy zbiory wyników były równoliczne, natomiast zgodnie z równaniem /11/, gdy zbiory różniły się liczebnością. Przy czym musi być spełniony warunek $F > 1$.

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2} \quad /10/$$

$$F = \frac{\frac{n_1}{n_1-1} s_1^2}{\frac{n_2}{n_2-1} s_2^2} \quad /11/$$

gdzie:

s_1, s_2 – obliczone wartości odchylenia standardowego dla dwóch zbiorów wyników pomiarowych,

n_1, n_2 – liczba wyników dla dwóch zbiorów

Uzyskane wyniki zestawiono w tabelach 16, 17, 19, 20, 24 i 26. W przypadku stwierdzenia, że wartości liczbowe odchyłeń standardowych otrzymanych wyników nie różnią się w sposób statystycznie istotny zastosowano test t – Studenta w celu porównania wartości średnich. Wartość parametru t – Studenta obliczono zgodnie z równaniem /12/, gdy liczności serii były jednakowe, natomiast, gdy porównywane zbiory wyników różniły się liczebnością, zastosowano równanie /13/.

$$t = \frac{|x_{1sr} - x_{2sr}|}{\sqrt{s_1^2 + s_2^2}} \sqrt{n} \quad /12/$$

$$t = \frac{|x_{1sr} - x_{2sr}|}{\sqrt{(n_1-1)s_1^2 + (n_2-1)s_2^2}} \sqrt{\frac{n_1 n_2 (n_1 + n_2 - 2)}{n_1 + n_2}} \quad /13/$$

gdzie:

x_{1sr}, x_{2sr} – wartości średnie obliczone dla dwóch porównywanych metod [ng/g],

s_1, s_2 – obliczone wartości odchylenia standardowego zbioru wyników, na podstawie których obliczono wartości średnie dla dwóch porównywanych metod,

n – liczba powtórzeń

W przypadku zastosowania testu t – Studenta do porównania precyzji dwóch technik ekstrakcji stwierdzono, że gdy obliczona wartość liczbową parametru t nie przewyższa wartości krytycznej (dla $\alpha = 0,05$ i $f = n_1 + n_2 - 2$) ($t_{\text{obliczone}} < t_{\text{krytyczne}}$) to uzyskane wyniki nie różnią się między sobą w sposób statystycznie istotny. Jeżeli natomiast obliczona wartość parametru t jest większa niż wartość liczbową odczytana z tablic ($t_{\text{obliczone}} > t_{\text{krytyczne}}$), wówczas porównywane wartości różnią się między sobą w sposób statystycznie istotny. Wyniki różniące się statystycznie istotnie zaznaczono w tabelach 16, 17, 19, 20, 24 i 26 kolorem żółtym.

3.7.1. BADANIE WYDAJNOŚCI EKSTRAKЦИИ ANALITÓW Z GRUPY PCB Z PRÓBEK OSADÓW Z WYKORZYSTANIEM EKSTRAKЦИИ ZA POMOCĄ ROZPUSZCZALNIKA WSPOMAGANĄ PRZEZ WYTRZĄSIENIE

Celem tego doświadczenia było określenie optymalnego czasu ekstrakcji analitów z grupy PCB z próbek osadów dennych. Próbki osadów ekstrahowano jednokrotnie przez 24 godziny oraz dziesięciokrotnie przez 24 godziny (10 x 24 godz.). Po 24 godzinach

rozpuszczalnik zbierano z nad osadu, po czym osad zalewano kolejną porcją rozpuszczalnika i ekstrahowano przez kolejne 24 godz. W charakterze wzorców wewnętrznych wykorzystano:

- mieszaninę dwóch związków z grupy PCB znaczonej izotopem węgla $^{13}\text{C}_{12}$ PCB: 28, 180 – **technika A**;
- mieszaninę sześciu związków z grupy PCB znaczonej izotopem węgla $^{13}\text{C}_{12}$ PCB: 28, 52, 101, 153, 138, 180 – **technika B**.

3.7.2. BADANIE WYDAJNOŚCI PROCESU EKSTRAKЦИИ ANALITÓW Z GRUPY PCB Z PRÓBEK OSADÓW Z WYKORZYSTANIEM EKSTRAKЦИИ ZA POMOCĄ ROZPUSZCZALNIKA WSPOMAGANĄ ULTRADŹWIĘKAMI

Celem doświadczenia było zbadanie wydajności procesu ekstrakcji analitów z grupy PCB z próbek osadów z wykorzystaniem ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika wspomaganego ultradźwiękami przy 20 i 40 minutowym okresie prowadzenia procesu ekstrakcji oraz przy wykorzystaniu różnych rozpuszczalników: dichlorometanu, toluenu i heksanu. W charakterze wzorców wewnętrznych wykorzystano:

- mieszaninę dwóch związków z grupy PCB znaczonej izotopem węgla $^{13}\text{C}_{12}$ PCB: 28, 180 – **technika A**;
- mieszaninę sześciu związków z grupy PCB znaczonej izotopem węgla $^{13}\text{C}_{12}$ PCB: 28, 52, 101, 153, 138, 180 – **technika B**.

W tabeli 11 przedstawiono informacje o warunkach prowadzenia procesu ekstrakcji.

Tabela 11. Warunki prowadzenia ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika wspomaganego ultradźwiękami

Ekstrahent	DICHLOROMETAN		TOLUEN		HEKSAN	
	20 min	40 min	20 min	40 min	20 min	40 min
Czas przebywania próbki w łaźni ultradźwiękowej	20 min	40 min	20 min	40 min	20 min	40 min

3.7.3. BADANIE WYDAJNOŚCI PROCESU EKSTRAKЦИИ ANALITÓW Z GRUPY PCB Z PRÓBEK OSADÓW Z WYKORZYSTANIEM EKSTRAKЦИИ ZA POMOCĄ ROZPUSZCZALNIKA W APARACIE SOXHLETA

Celem doświadczenia było zbadanie wydajności procesu ekstrakcji analitów z grupy PCB z próbek osadów z wykorzystaniem ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika w aparacie Soxhleta podczas 24 godzinowego procesu ekstrakcji oraz przy wykorzystaniu różnych rozpuszczalników: dichlorometanu, toluenu i heksanu. W charakterze wzorców wewnętrznych wykorzystano mieszaninę sześciu związków z grupy PCB znaczonych izotopem węgla $^{13}\text{C}_{12}$ PCB: 28, 52, 101, 153, 138, 180 – **technika B**.

ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika wspomagana przez wytrząsanie		ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika wspomagana ultradźwiękami		ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika w aparacie Soxhleta		ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika przy podwyższonej temperaturze i ciśnieniu		przygotowanie próbki przed ekstrakcją – etap wprowadzania substancji wzorcowych
1 g osadu + dodatek wzorców $^{13}\text{C}_{12}$: 28, 180 do osadu zwilżonego acetonem; suszenie osadu w temp. pokojowej przez 24 h						TECHNIKA A		
1 g osadu + dodatek wzorców $^{13}\text{C}_{12}$: 28, 52, 101, 138, 153, 180 do osadu zwilżonego acetonem; suszenie osadu w temp. pokojowej przez 24 h								TECHNIKA B
DICHLOROMETAN / TOLUEN / HEKSAN								rodzaj rozpuszczalnika
5 ml		5 ml		75 ml		20 ml		objętość rozpuszczalnika
temperatura otoczenia		temperatura otoczenia		podwyższona temperatura		125 °C 1500 psi		temperatura ekstrakcji / ciśnienie
- 24 godziny - 10 x godziny		- 20 minut - 40 minut		24 godziny		- 2 cykle - 5 cykli		czas ekstrakcji
Odparowanie ekstraktu do 1 ml (w strumieniu azotu)								odparowywanie rozpuszczalnika
Oczyszczanie ekstraktu z wykorzystaniem kolumnenek SPE i warstwą aktywowanej miedzi; elucja 8ml dichlorometanu								oczyszczanie ekstraktu
Odparowanie ekstraktu do 1 ml (w strumieniu azotu)								odparowywanie rozpuszczalnika
Ekstrakcja suchej pozostałości za pomocą osuszonego pentanu (3x 100 µl) w łaźni ultradźwiękowej – 10 min; frakcjonowanie połączonych ekstraktów (SPE – SiO ₂)								frakcjonowanie ekstraktu
Odparowanie ekstraktu do 1 ml (w strumieniu azotu)								odparowywanie rozpuszczalnika
Rozpuszczenie suchej pozostałości (heksan, 30 µl)								
Oznaczenie analitów z grupy PCB (GC- MS)								oznaczenie chromatograficzne

Rysunek 9. Etapy przygotowania próbek osadów dennych przed etapem oznaczania zawartości związków z grupy PCB w uzyskanych ekstraktach

3.7.4. BADANIE WYDAJNOŚCI PROCESU EKSTRAKЦИИ ANALITÓW Z GRUPY PCB Z PRÓBEK OSADÓW Z WYKORZYSTANIEM EKSTRAKЦИИ ZA POMOCĄ ROZPUSZCZALNIKA PRZY PODWYŻSZONEJ TEMPERATURZE I CIŚNIENIU

Celem doświadczenia było zbadanie wydajności procesu ekstrakcji analitów z grupy PCB z próbek osadów z wykorzystaniem ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika w urządzeniu do przyspieszonej ekstrakcji firmy Dionex. W charakterze wzorców wewnętrznych wykorzystano mieszaninę sześciu związków z grupy PCB znaczących izotopem węgla $^{13}\text{C}_{12}$ PCB: 28, 52, 101, 153, 138, 180 – **technika B**. W tabeli 12 przedstawiono informacje o warunkach prowadzenia procesu ekstrakcji.

Tabela 12. Warunki prowadzenia procesu ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika przy podwyższonej temperaturze i ciśnieniu

Ekstrahent	DICHLOROMETAN		TOLUEN		HEKSAN	
T [°C]	100		150		125	
P [psi]	1500					
wstępne ogrzewanie [min]	1					
ogrzewanie celki ekstrakcyjnej [min]	6					
ekstrakcja statyczna [min]	3					
Płukanie za pomocą porcji świeżego rozpuszczalnika	do 60% objętości odbieralnika					
Ilość cykli ekstrakcyjnych	2	5	2	5	2	5
Czas ekstrakcji [min]	15,5	26,5	17,5	28,5	16,5	27,5

3.8. OKREŚLENIE CZASU UMOŻLIWIAJĄCEGO ODTWORZENIE NATURALNEGO CHARAKTERU WIĄZANIA SUBSTANCJI WZORCOWYCH Z MATRYCĄ OSADU. PRÓBA OKREŚLENIA WPŁYWU ZJAWISKA „STARZENIA” OSADÓW NA PRECYZJĘ I DOKŁADNOŚĆ OZNACZEŃ

W celu określenia czasu umożliwiającego odtworzenie charakteru wiązania substancji wzorcowych z matrycą osadu oraz określenia wpływu zjawiska starzenia osadów na precyzję i dokładność oznaczeń przeprowadzono badania dla modelowych próbek osadów dennych.

Przygotowano po 4 próbki certyfikowanego materiału odniesienia, którym był osad rzeczny METRANAL 2 (próbka rzędu 1 g) dla każdej z trzech serii. Na podstawie informacji podanych przez producenta materiału odniesienia wiadomo, że związki z grupy PCB dostały się do osadu w sposób naturalny.

Do próbek osadów zwilżonych acetonem wprowadzono substancje wzorcowe $^{13}\text{C}_{12}$: 28, 52, 101, 138, 153, 180; a następnie suszono osady w temperaturze pokojowej przez 24

godziny. Próbkę osadów modelowych poddawano procesowi ekstrakcji za pomocą dichlorometanu wspomaganą wytrząsaniem przez 24 godziny (zgodnie z procedurą przedstawioną na rysunku 13), po okresie:

- I seria: 1 dnia
- II seria: 1 miesiąca
- III seria: 6 miesięcy

Do czasu wykonania oznaczenia próbki osadów przechowywano w szklanych fiolkach zamkniętych szczelnie za pomocą korków wykonanych z teflonu umieszczonych w lodówce w temperaturze 4 °C.

3.9. SIARKA W OSADACH DENNYCH

W celu sprawdzenia, czy obecność siarki w ekstrakcie rozpuszczalnikowym, zawierającym związki z grupy WWA i PCB, utrudnia właściwą interpretację chromatogramów oraz prowadzi do rozbieżności w uzyskanych wynikach przygotowano po 3 próbki certyfikowanego materiału odniesienia, którym był osad rzeczny METRANAL 2 (ok. 1 g) dla każdej z czterech serii. Do osadu zwilżonego acetonem wprowadzono jako substancje wzorcowe:

- mieszaninę 6 związków z grupy PCB znaczonych izotopowo: $^{13}\text{C}_{12}$ PCB: 28, 52, 101, 138, 153, 180 w ilości 0,167 ng/g;
- mieszaninę 2 związków z grupy WWA znaczonych izotopowo: naftalen – d8, benzo(a)antracen – d12 w ilości 0,170 ng/g

oraz do sześciu próbek (serii I i II) dodano siarkę krystaliczną (0,003 mg), a następnie wysuszono osady w temperaturze pokojowej przez 24 godziny. Na rysunku 10 przedstawiono schematycznie procedurę oznaczania związków z grupy WWA i PCB w próbkach ekstraktów rozpuszczalnikowych uzyskanych z próbek osadu.

3.10. ANALIZA PRÓBEK RZECZYWISTYCH

Kolejnym celem badawczym realizowanym podczas rozprawy doktorskiej była analiza próbek rzeczywistych. Próbkę rzeczywiste wykorzystano w badaniach dotyczących:

- określenia źródeł pochodzenia i transportu związków z grupy PCB w osadach dennych analizując następujące przypadki:

- a) studium osadów z rzeki Odry,
- b) studium zanieczyszczonych osadów z Zatoki Gdańskiej,

- porównania zawartości związków z grupy WWA i PCB w próbkach osadów pobranych w rejonie Krynicy Morskiej na głębokości 5 i 10 metrów.

3.10.1. STUDIUM PRZYPADKU: OSADY W RZECE ODRA

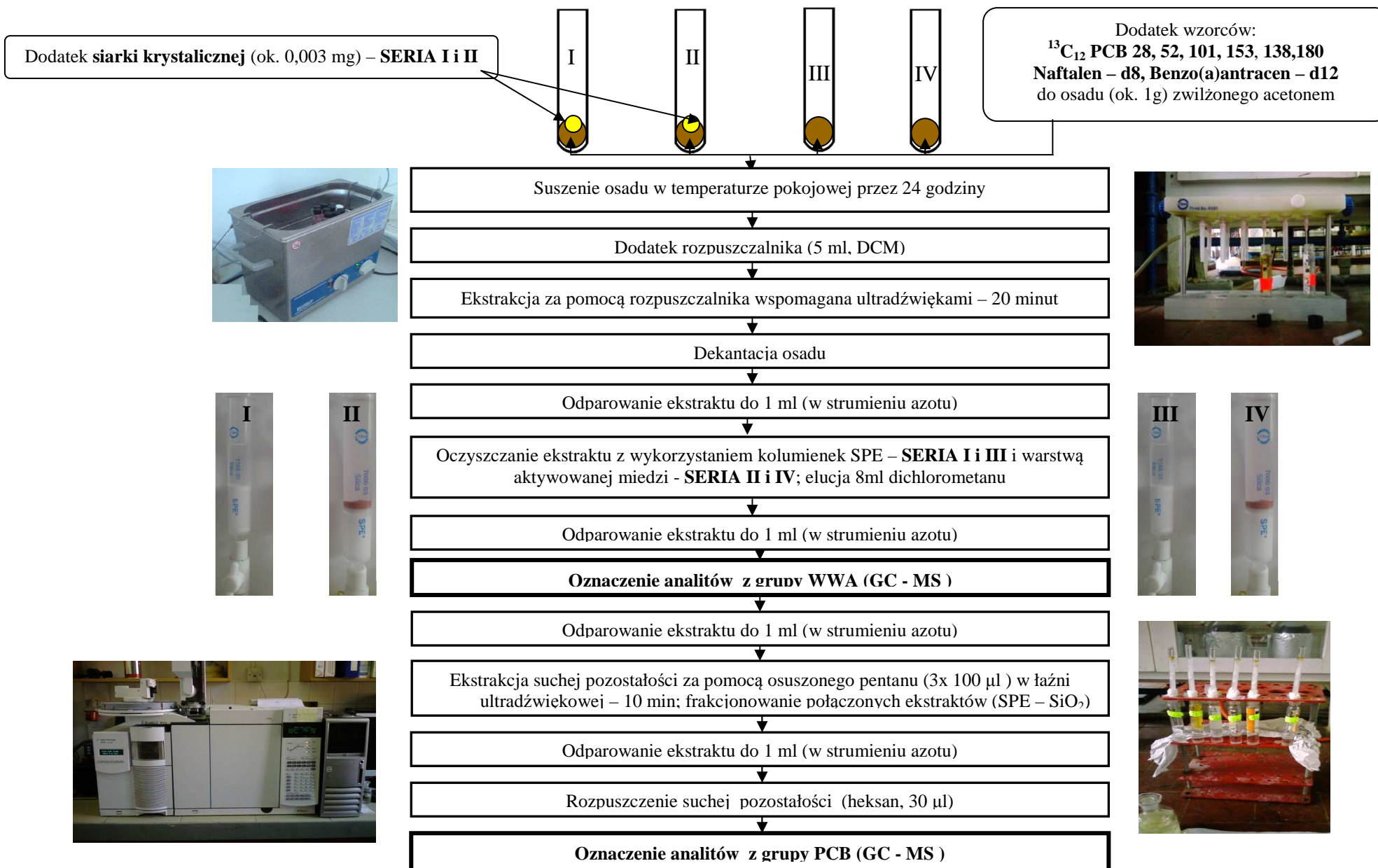
Schemat procedury oznaczania zawartości związków z grupy PCB z wykorzystaniem ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika wspomaganą przez wytrząsanie (ekstrakcja jednokrotna) przedstawiono na rysunku 11. Przeprowadzono dwie równoległe analizy próbek ekstraktu rozpuszczalnikowego uzyskanego z każdego osadu. Próbkę osadów powierzchniowych pobierano za pomocą chwytaka van Veen'a. Przygotowano po 5 próbek w ilości ok. 1 g dla każdej z serii. Do osadu zwilżonego acetonem wprowadzano następujące substancje wzorcowe:

- $^{13}\text{C}_{12}$: 28, 52, 101, 138, 153, 180 w ilości 0,167 ng/g,
- naftalen – d8, benzo(a)antracen – d12 w ilości 0,170 ng/g; a następnie suszono osady w temperaturze pokojowej (przez 24 godziny). Próbkę osadów poddawano procesowi jednokrotnej ekstrakcji za pomocą dichlorometanu wspomaganą wytrząsaniem (przez 24 godziny).

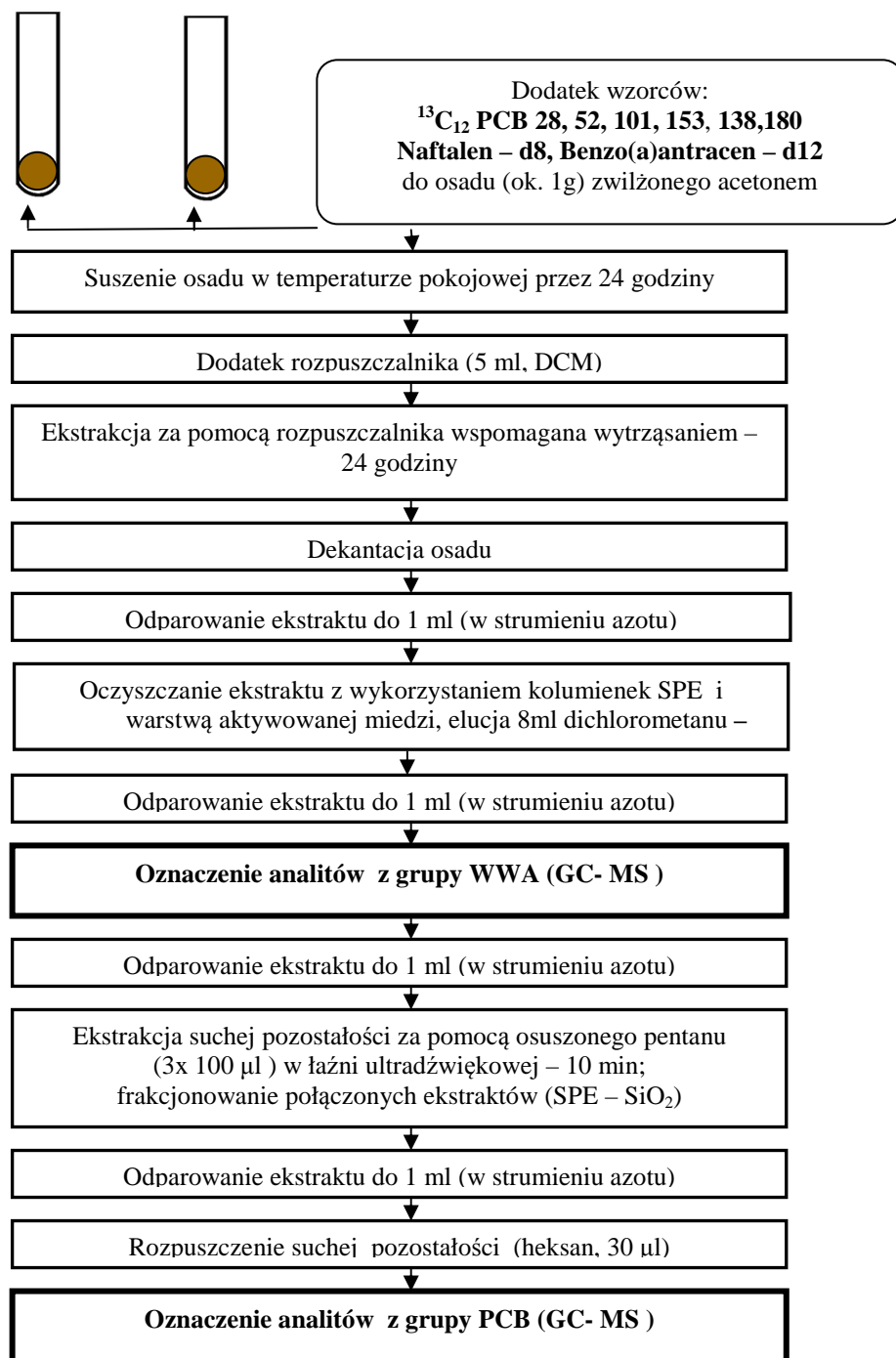
3.10.2. STUDIUM PRZYPADKU ZANIECZYSZCZONYCH OSADÓW Z ZATOKI GDAŃSKIEJ

W ramach programu badawczego związanego z pracą doktorską mgr inż. Justyny Rogowskiej próbki osadów dennych zostały pobrane w pobliżu wraku s/s „Stuttgart” ze statku r/v „IMOR”, należącego do Instytutu Morskiego w Gdańsku, podczas dwóch rejsów, które odbyły się w 2009 i 2010 roku. Pobranych zostało 24 próbek osadów powierzchniowych (C1 - C20, W1 - W4) za pomocą chwytaka van Veen'a. Próbkę osadów dennych pobrane z okolic Krynicy Morskiej zostały pobrane zgodnie z opisem przedstawionym w punkcie 3.10.3. rozprawy doktorskiej. W badaniach wykorzystano procedurę przedstawioną schematycznie na rysunku 11.

Ponadto opracowaną procedurę izolacji związków z grupy WWA i PCB przedstawioną na rysunku 11 wykorzystano do badania zawartości analitów z grupy TZO w próbkach osadów dennych pobranych z okolic Krynicy Morskiej podczas rejsu statku naukowo - badawczego *Oceanograf 2* odbywającego się w ramach współpracy Instytutu Oceanografii Uniwersytetu Gdańskiego z Katedrą Chemii Analitycznej Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej. W badaniach wykorzystano procedurę przedstawioną schematycznie na rysunku 11.



Rysunek 10. Etapy procedury wykorzystywanej w trakcie badania wpływu obecności siarki w ekstraktach rozpuszczalnikowych na wyniki oznaczania związków z grupy WWA i PCB



Rysunek 11. Etapy procedury oznaczania związków z grupy WWA i PCB w osadach dennych pobranych w rejonie Zatoki Gdańskiej i z okolic Krynicy Morskiej

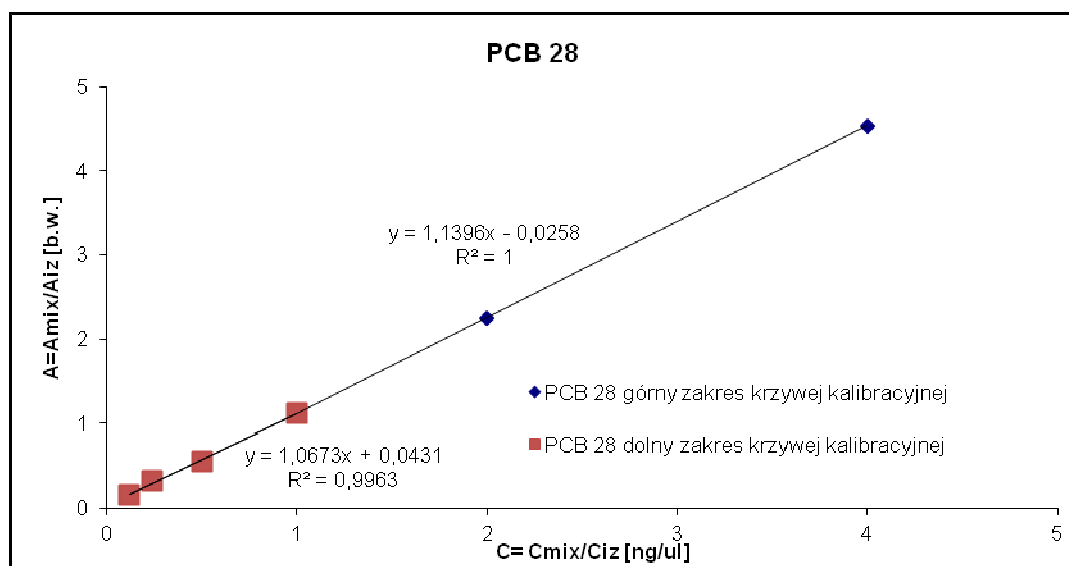
IV. WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

4.1. WALIDACJA METODYKI ANALITYCZNEJ

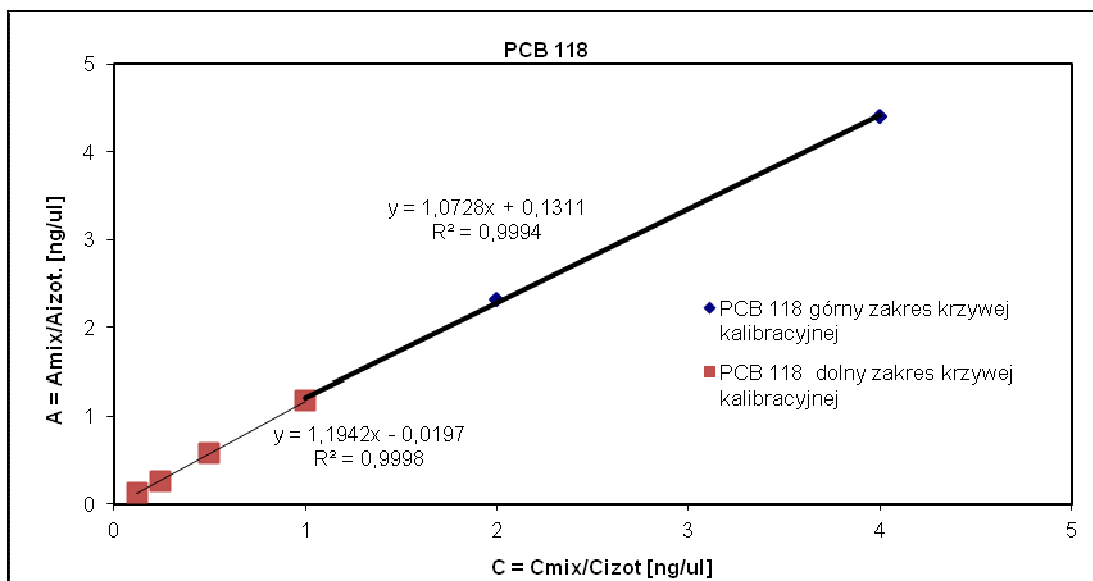
Techniki chromatograficzne są przykładem technik opartych na pomiarze względnym, czyli na porównaniu sygnału detektora uzyskanego dla analitu obecnego w próbce wzorcowej o znanym stężeniu analitu oraz w próbce badanej. Dlatego też, do przeprowadzenia analizy ilościowej badanych związków, konieczne jest sporządzenie krzywej kalibracyjnej. W badaniach wykorzystano metodę wzorca wewnętrznego, gdzie poprzez wyznaczenie zależności pomiędzy stosunkiem powierzchni piku analitu do piku wzorca, a stosunkiem stężenia analitu do stężenia wzorca w roztworach wzorcowych.

4.1.1. WYZNACZENIE KRZYWYCH KALIBRACYJNYCH

Na rysunkach 12 i 13 przedstawiono przykładowe krzywe kalibracyjne dla układu GC – MS uzyskane w trakcie analizy próbek wzorcowych zawierających anality z grupy PCB.



Rysunek 12. Krzywa kalibracyjna układu GC – MS uzyskana w trakcie analizy próbek roztworów wzorcowych zawierających PCB 28.



Rysunek 13. Krzywa kalibracyjna układu GC – MS uzyskana w trakcie analizy próbek roztworów wzorcowych zawierających PCB 118.

Ze względu na fakt, że otrzymane krzywe kalibracyjne nie były liniami prostymi w całym zakresie stężeń analitów w punktach roztworów wzorcowych, konieczny okazał się podział na dwa zakresy pomiarowe, które można było opisać przy pomocy liniowych równań regresji.

Dla analitów z grupy PCB zakresy pomiarowe obejmowały następujące stężenia zawartości analitu w dozowanej próbce:

- 0,012 – 0,1 ng/μl,
- 0,1 – 0,4 ng/μl.

Do kolumny chromatograficznej dozowano próbki roztworów wzorcowych o objętości 2 μl. Na podstawie otrzymanych punktów pomiarowych (z których każdy był średnią z trzech równoległych oznaczeń), sporządzono krzywe kalibracyjne. W tabeli 13 przedstawiono parametry krzywych wzorcowych.

4.1.2. WYZNACZANIE LINIOWOŚCI

4.1.2.1. ZAKRES LINIOWOŚCI PROCEDURY ANALITYCZNEJ

Wartości liczbowe współczynników determinacji (R^2) znajdują się w przedziale 0,998 – 0,999 dla dolnego (I) zakresu pomiarowego krzywej kalibracyjnej, natomiast dla górnego (II) zakresu pomiarowego krzywej kalibracyjnej znajdują się w przedziale 0,999 –

1,000, co świadczy o wysokim skorelowaniu wielkości, a także o liniowości wskazań detektora w badanym zakresie stężeń analitów (tabela 13).

Natomiast wartość liczbowa współczynnika regresji wynosi 0,997 – 0,999 i świadczy o liniowości metody w zakresie stężeń, dla których sporządzono roztwory wzorcowe w celu wyznaczenia wykresu kalibracyjnego.

4.1.3. OBLICZANIE WARTOŚCI LICZBOWEJ GRANICY WYKRYWALNOŚCI I OZNACZONOŚCI

4.1.3.1. OBLICZANIE WARTOŚCI LICZBOWEJ GRANICY WYKRYWALNOŚCI I OZNACZONOŚCI DLA UKŁADU GC – MS

Wartość liczbowa granicy oznaczalności układu GC – MS została wyznaczona na podstawie oznaczania zawartości analitów w roztworach wzorcowych i wynosiła od 0,0017 ng do 0,0052 ng/ μ l (tabela 13). Wartość liczbowa granicy wykrywalności układu GC – MS wynosiła natomiast od 0,0052 ng do 0,016 ng/ μ l. W celu sprawdzenia poprawności wyznaczonej granicy oznaczalności przeanalizowano czy spełnione są dwa warunki:

$$10 \text{ LOD} > c_{\text{mixmin}} \text{ i } \text{LOD} < c_{\text{mixmin}},$$

gdzie:

c_{mixmin} – najmniejsze stężenie mieszaniny 7 związków z grupy polichlorowanych bifenyli w roztworze wzorcowym.

Warunki te zostały spełnione w przypadku każdego z badanych analitów, czyli można stwierdzić, że granice oznaczalności zostały wyznaczone prawidłowo.

4.1.3.2. OBLICZANIE WARTOŚCI LICZBOWEJ GRANICY WYKRYWALNOŚCI I OZNACZONOŚCI PROCEDURY ANALITYCZNEJ

W tabeli 13 zestawiono wartości liczbowe podstawowych parametrów metrologicznych procedury oznaczania zawartości związków z grupy PCB w próbkach osadów dennych. Wartość granicy wykrywalności procedury analitycznej wynosiła od 0,08 do 0,20 ng/g. Natomiast wartość granicy oznaczalności procedury analitycznej wynosiła od 0,026 do 0,3077 ng/g.

Tabela 13. Wartości liczbowe podstawowych parametrów walidacyjnych procedury oznaczania zawartości związków z grupy PCB w próbkach osadów dennych

Analit	Kalibracja						Liniowość		Granica wykrywalności LOD [ng/µl]	Granica oznaczalności LOQ [ng]	Granica wykrywalności metody analitycznej MDL [ng/g]	Granica oznaczalności metody analitycznej MDL [ng/g]	Odtwarzalność	
	Zakres stężeń krzywej kalibracyjnej [ng/µl]		Równanie regresji liniowej ($y = ax + b$)				Współczynnik regresji r						Współczynnik zmienności dla roztworów wzorcowych Cv [%]	
	I	II	I		II									
			a	b	a	b	I	II						
PCB 28	0,012 – 0,1	0,1 – 0,4	1,067	0,043	1,139	-0,025	0,998	1,000	0,0027	0,0080	0,040	0,12	0,67 – 4,0	1,1 – 2,8
PCB 52			1,010	-0,001	1,043	-0,015	0,999	0,999	0,0017	0,0052	0,026	0,08	0,81 – 4,6	1,5 – 2,6
PCB 101			1,008	-0,008	0,967	0,031	0,999	1,000	0,0030	0,0091	0,045	0,14	3,4 – 6,8	0,47 – 1,3
PCB 118			1,194	-0,019	1,072	0,131	0,999	0,999	0,0052	0,016	0,077	0,23	8,3 – 13	2,3 – 9,2
PCB 153			1,089	-0,260	1,073	-0,027	0,998	0,999	0,0046	0,014	0,068	0,20	2,2 – 5,3	3,4 – 4,8
PCB 138			0,885	0,002	0,997	-0,094	0,999	0,999	0,0030	0,0089	0,044	0,13	3,8 – 6,2	4,0 – 12
PCB 180			0,987	-0,009	0,986	-0,004	0,999	1,000	0,0024	0,0071	0,036	0,11	2,8 – 6,5	1,1 – 7,8

4.2. OCENA EFEKTYWNOŚCI PROCESU EKSTRAKCJI WYBRANYCH ZWIĄZKÓW Z GRUPY PCB Z PRÓBEK OSADÓW DENNYCH

Zbadano wpływ stosowanych rozpuszczalników na odzysk analitów z grupy PCB w próbkach osadów dennych, wykorzystując techniki ekstrakcji wymienione w tabeli 14 oraz dodając do próbek osadów różne substancje wzorcowe (technika A oraz technika B).

Tabela 14. Techniki ekstrakcji stosowane podczas badania wpływu różnych rozpuszczalników oraz czasu ekstrakcji na odzysk analitów z grupy PCB z próbek osadów dennych

Technika ekstrakcji	Czas ekstrakcji	Substancje wzorcowe
ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika wspomaganą przez wytrząsanie	- ekstrakcja jednokrotna (24 godziny) - ekstrakcja dziesięciokrotna (10 x 24 godziny)	technika A technika B
ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika wspomaganą ultradźwiękami	- ekstrakcja przez okres 20 minut - ekstrakcja przez okres 40 minut	technika A technika B
ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika w aparacie Soxhleta	- ekstrakcja przez okres 24 godziny	technika B
ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika przy podwyższonej temperaturze i ciśnieniu	- 2 cykle ekstrakcyjne (15,5 – 17,5 minut) - 5 cykli ekstrakcyjnych (26,5 – 28,5 minut)	technika B

Czas to parametr, który może w istotny sposób wpływać na uzyskiwane wyniki. Zbyt krótki czas ekstrakcji uniemożliwia dostateczny kontakt czynnika ekstrahującego z badaną próbką, zaś zbyt długi czas ekstrakcji sprzyja degradacji analitów obecnych w ekstrahowanej próbce, prowadzi do wydłużenia czasu analizy i podnoszenia jej kosztów.

Ekstrakcję przeprowadzono wykorzystując rozpuszczalniki różniące się m.in. temp. wrzenia, polarnością i siłą elucji: dichlorometan, toluen i heksan. W tabeli 15 zestawiono charakterystyczne informacje o stosowanych podczas badań rozpuszczalnikach.

Tabela 15. Charakterystyka rozpuszczalników wykorzystywanych na etapie ekstrakcji analitów

	Dichlorometan	Toluen	Heksan
Temperatura wrzenia [°C]	40	111	69
Polarność	Polarny	Średnio – polarny	Nie – polarny
Hybrydyzacja	sp	sp ²	sp ³
Siła elucji	Niska	Średnia	Wysoka

Ze względu na fakt, że związki pełniące rolę wzorców wewnętrznych powinny posiadać właściwości fizyczne i chemiczne identyczne lub jak najbardziej zbliżone do badanych analitów wybrano trwałe izotopy jako wzorce wewnętrzne do oznaczania

związków z grupy PCB oraz WWA. Związki znaczone izotopowo różnią się od badanych analitów jedynie masą cząsteczkową co powoduje, że na etapie przygotowania próbek do analizy (m.in. oczyszczania) oraz oznaczenia końcowego, zachowują się one identycznie, jak anality. W związku z tym, w przypadku utraty analitu, następuje również strata związku stanowiącego wzorzec wewnętrzny i to dokładnie na tym samym poziomie. Jednocześnie, ze względu na różnice w masach cząsteczkowych, możliwe jest rozdzielenie analitu i jego odpowiednika znaczonego izotopowo przy wykorzystaniu techniki spektrometrii mas.

Wiadomo także, że sposób wprowadzania substancji wzorcowej do próbki istotnie wpływa na uzyskiwane wyniki końcowe oznaczeń analitów, dlatego w trakcie realizacji programu badawczego niniejszej rozprawy doktorskiej wybrano technikę wprowadzania substancji wzorcowej do próbki osadu zwilżonej za pomocą acetonu. Sposób ten zapewnia możliwość jednorodnego rozprowadzenia wzorca na powierzchni osadu. Wprowadzana niewielka ilość substancji wzorcowej (podobna do ilości analitów) wiąże się z osadem (w miarę odparowywania acetonu) w sposób bardzo zbliżony do procesów zachodzących w naturze, co umożliwi odtworzenia charakteru wiązania analitów, a więc odzysk wzorców odpowiada odzyskowi analitów.

4.2.1. WYNIKI BADANIA WYDAJNOŚCI EKSTRAKЦИИ ANALITÓW Z GRUPY PCB Z PRÓBEK OSADÓW Z WYKORZYSTANIEM EKSTRAKЦИИ ZA POMOCĄ ROZPUSZCZALNIKA WSPOMAGANEJ PRZEZ WYTRZĄSIANIE

Wyniki oznaczania związków z grupy PCB w próbkach osadów dla ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika (**dichlorometan, toluen, heksan**) wspomaganej wytrząsaniem: **jednokrotnej i dziesięciokrotnej**, wykorzystując jako substancje wzorcowe mieszaninę 2 związków z grupy PCB znaczonych izotopowo – **technika A** zestawiono w tabeli 16, natomiast gdy jako substancje wzorcowe stosowano mieszaninę 6 związków znaczonych izotopowo – **technika B** zestawiono w tabeli 17. Wyniki różniące się statystycznie istotnie zaznaczono w tabelach 17 - 18 kolorem żółtym. Przeprowadzono 6 równoległych analiz dla każdego uzyskanego ekstraktu rozpuszczalnikowego. W tabeli 19 zestawiono wyniki analizy statystycznej uzyskane podczas obliczania błędu systematycznego procesu ekstrakcji analitów z grupy PCB z próbek osadów przy wykorzystaniu różnych rozpuszczalników w trakcie 1- i 10- krotnej ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika wspomaganej przez wytrząsanie.

Tabela 16. Wyniki porównawczych badań efektywności procesu ekstrakcji analitów z grupy PCB z próbek przy wykorzystaniu różnych rozpuszczalników DICHLOROMETAN/ TOLUEN/ HEKSAN w trakcie jedno i 10-krotnej ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika wspomaganego przez wytrząsanie - **technika A** ($t_{krytyczne}$ – wartość krytyczna testu t - Studenta, $t_{obliczone}$ – wartość obliczona testu t - Studenta, $F_{krytyczne}$ - wartość krytyczna testu F - Snedecora, $F_{obliczone}$ – wartość obliczona testu F – Snedecora, „+” wynik zgodny z wartością odniesienia; „-”, wynik niezgodny z wartością odniesienia)

rozpuszczalnik		DICHLOROMETAN															
		ekstrakcja jednokrotna					ekstrakcja dziesięciokrotna					ekstrakcja jednokrotna i dziesięciokrotna					
		n = 4			$ x_{korn} - x_{odbl} $	$2\sqrt{\frac{u^2}{k_{odbl}} + u^2}$	$\frac{ x_{korn} - x_{odbl} }{2\sqrt{\frac{u^2}{k_{odbl}} + u^2}} <$	n = 4			$ x_{korn} - x_{odbl} $	$2\sqrt{\frac{u^2}{k_{odbl}} + u^2}$	$\frac{ x_{korn} - x_{odbl} }{2\sqrt{\frac{u^2}{k_{odbl}} + u^2}} <$	Test F - Snedecora		Test t - Studenta	
analit	wartość certyfikowana ± standardowa niepewność [ng/g]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]				poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	$ x_{korn} - x_{odbl} $	$2\sqrt{\frac{u^2}{k_{odbl}} + u^2}$				$\frac{ x_{korn} - x_{odbl} }{2\sqrt{\frac{u^2}{k_{odbl}} + u^2}} <$	$f_1=3, f_2=3; \alpha=0,05$ $F_{obliczone}$	$F_{krytyczne}$	$f=6, \alpha=0,05$ $t_{obliczone}$
PCB 28	23,3 ± 3,4	20,1 ± 8,4	86 ± 22	3,2	18	+	20,9 ± 8,2	90 ± 22	2,4	18	+	1,10	9,28	0,138	2,447		
PCB 52	29,2 ± 4,5	23,7 ± 8,3	81 ± 26	5,5	19	+	25,6 ± 8,5	88 ± 22	3,6	19	+	1,05				0,320	
PCB 101	28,1 ± 3,8	19,7 ± 9,8	70 ± 28	8,4	21	+	23,4 ± 4,5	83 ± 24	4,7	12	+	4,74				0,686	
PCB 118	12,2 ± 1,6	9,3 ± 6,5	76 ± 14	2,9	13	+	8,2 ± 6,8	67 ± 12	4,0	14	+	1,10				0,234	
PCB 153	70 ± 10	56 ± 5,4	80 ± 48	14	23	+	57 ± 17	81 ± 48	13	38	+	1,47				0,062	
PCB 138	61 ± 7,5	47 ± 14	77 ± 42	14	32	+	48 ± 14	78 ± 38	13	32	+	1,09				0,020	
PCB 180	63 ± 7,5	47 ± 15	73 ± 40	16	34	+	53 ± 12	83 ± 42	10	28	+	1,54				0,644	
rozpuszczalnik		TOLUEN															
		ekstrakcja jednokrotna					ekstrakcja dziesięciokrotna					ekstrakcja jednokrotna i dziesięciokrotna					
		n = 4			$ x_{korn} - x_{odbl} $	$2\sqrt{\frac{u^2}{k_{odbl}} + u^2}$	$\frac{ x_{korn} - x_{odbl} }{2\sqrt{\frac{u^2}{k_{odbl}} + u^2}} <$	n = 4			$ x_{korn} - x_{odbl} $	$2\sqrt{\frac{u^2}{k_{odbl}} + u^2}$	$\frac{ x_{korn} - x_{odbl} }{2\sqrt{\frac{u^2}{k_{odbl}} + u^2}} <$	Test F - Snedecora		Test t - Studenta	
analit	wartość certyfikowana ± rozszerzona standardowa niepewność [ng/g]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]				poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	$ x_{korn} - x_{odbl} $	$2\sqrt{\frac{u^2}{k_{odbl}} + u^2}$				$\frac{ x_{korn} - x_{odbl} }{2\sqrt{\frac{u^2}{k_{odbl}} + u^2}} <$	$f_1=3, f_2=3; \alpha=0,05$ $F_{obliczone}$	$F_{krytyczne}$	$f=6, \alpha=0,05$ $t_{obliczone}$
PCB 28	23,3 ± 3,4	17,3 ± 9,7	74 ± 24	6,0	21	+	19,4 ± 7,5	83 ± 20	3,9	17	+	1,67	9,28	0,343	2,447		
PCB 52	29,2 ± 4,5	22,5 ± 8,7	77 ± 26	6,7	20	+	24,9 ± 6,3	85 ± 22	4,3	16	+	1,91				0,447	
PCB 101	28,1 ± 3,8	21,5 ± 6,6	77 ± 20	6,6	15	+	22,9 ± 7,5	81 ± 22	5,2	17	+	1,30				0,280	
PCB 118	12,2 ± 1,6	7,3 ± 6,4	60 ± 14	4,9	13	+	6,8 ± 5,2	56 ± 13	5,4	11	+	1,51				0,121	
PCB 153	70 ± 10	38 ± 14	55 ± 50	32	34	+	46 ± 13	66 ± 48	24	33	+	1,29				0,844	
PCB 138	61 ± 7,5	35 ± 16	58 ± 44	26	35	+	45 ± 13	73 ± 40	16	30	+	1,50				0,918	
PCB 180	63 ± 7,5	50 ± 13	78 ± 40	13	30	+	52 ± 15	82 ± 42	11	34	+	1,41				0,237	
rozpuszczalnik		HEKSAN															
		ekstrakcja jednokrotna					ekstrakcja dziesięciokrotna					ekstrakcja jednokrotna i dziesięciokrotna					
		n = 4			$ x_{korn} - x_{odbl} $	$2\sqrt{\frac{u^2}{k_{odbl}} + u^2}$	$\frac{ x_{korn} - x_{odbl} }{2\sqrt{\frac{u^2}{k_{odbl}} + u^2}} <$	n = 4			$ x_{korn} - x_{odbl} $	$2\sqrt{\frac{u^2}{k_{odbl}} + u^2}$	$\frac{ x_{korn} - x_{odbl} }{2\sqrt{\frac{u^2}{k_{odbl}} + u^2}} <$	Test F - Snedecora		Test t - Studenta	
analit	wartość certyfikowana ± standardowa niepewność [ng/g]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]				poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	$ x_{korn} - x_{odbl} $	$2\sqrt{\frac{u^2}{k_{odbl}} + u^2}$				$\frac{ x_{korn} - x_{odbl} }{2\sqrt{\frac{u^2}{k_{odbl}} + u^2}} <$	$f_1=3, f_2=3; \alpha=0,05$ $F_{obliczone}$	$F_{krytyczne}$	$f=6, \alpha=0,05$ $t_{obliczone}$
PCB 28	23,3 ± 3,4	21,9 ± 8,9	94 ± 22	1,4	19	+	26,2 ± 8,6	112 ± 20	2,9	19	+	1,07	9,28	0,695	2,447		
PCB 52	29,2 ± 4,5	24,7 ± 8,8	85 ± 24	4,5	20	+	28,6 ± 6,6	98 ± 24	0,6	16	+	1,78				0,709	
PCB 101	28,1 ± 3,8	12,2 ± 10	43 ± 22	16	21	+	16,0 ± 9,8	57 ± 18	12,1	21	+	1,55				0,486	
PCB 118	12,2 ± 1,6	13,2 ± 5,1	108 ± 15	1,0	11	+	13,5 ± 4,7	111 ± 18	1,3	10	+	1,18				0,087	
PCB 153	70 ± 10	35 ± 13	50 ± 50	35	33	+	38 ± 13	54 ± 54	32	33	+	1,08				0,299	
PCB 138	61 ± 7,5	37 ± 15	61 ± 42	24	34	+	39 ± 12	64 ± 40	22	28	+	1,46				0,185	
PCB 180	63 ± 7,5	42 ± 13	68 ± 42	21	30	+	45 ± 15	71 ± 38	18	34	+	1,37				0,720	

Wyniki przeprowadzonej analizy statystycznej uzyskanych zbiorów danych pomiarowych, przedstawionych w tabeli 17, dotyczących porównania efektywności procesu ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika wspomaganego przez wytrząsanie związków z grupy PCB przy zastosowaniu różnych rozpuszczalników i różnej krotności ekstrakcji, gdy jako substancje wzorcowe stosowano mieszaninę 2 związków z grupy PCB znaczących izotopowo (**technika A**) mogą być podstawą do stwierdzenia, że:

- w przypadku pojedynczej ekstrakcji (24 h) oraz ekstrakcji dziesięciokrotnej (24 x 10 h) wspomaganego przez wytrząsanie, kiedy stosowano różne rozpuszczalniki, wartości bliższe wartościom odniesienia uzyskano stosując dichlorometan, ponadto uzyskane wartości nie różnią się statystycznie istotnie od wartości odniesienia;
- zwiększenie liczby cykli ekstrakcyjnych do 10 nie wpływa znacząco na oznaczane wartości stężeń analitów;

Dokonując porównania dokładności dwóch technik ekstrakcji, na podstawie danych przedstawionych w tabeli 16 stwierdzono, że wartości odchyłeń standardowych nie różnią się w sposób statystycznie istotny. Dlatego też w celu porównania wartości średnich zastosowano test t – Studenta. Dla każdego rozpuszczalnika i każdej techniki ekstrakcji stwierdzono, że $t_{\text{obliczone}} < t_{\text{krytyczne}}$, zatem uzyskane wartości nie różnią się między sobą w sposób statystycznie istotny, a więc porównywane techniki ekstrakcji nie różnią się pod względem dokładności.

Tabela 17. Wyniki porównawczych badań efektywności procesu ekstrakcji analitów z grupy PCB z próbek przy wykorzystaniu różnych rozpuszczalników DICHLOROMETAN/ TOLUEN/ HEKSAN w trakcie jedno i 10-krotnej ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika wspomaganego przez wytrząsanie - **technika B** ($t_{krytyczne}$ – wartość krytyczna testu t - Studenta, $t_{obliczone}$ – wartość obliczona testu t - Studenta, $F_{krytyczne}$ - wartość krytyczna testu F - Snedecora, $F_{obliczone}$ – wartość obliczona testu F – Snedecora, „+” wynik zgodny z wartością odniesienia; „-”, „-”, „-” wynik niezgodny z wartością odniesienia)

rozpuszczalnik		DICHLOROMETAN															
		ekstrakcja jednokrotna					ekstrakcja dziesięciokrotna					ekstrakcja jednokrotna i dziesięciokrotna					
		n = 5			$X_{kzn} - X_{odn}$	$2\sqrt{u^2_{kzn} + u^2_{odn}}$	$\frac{ X_{kzn} - X_{odn} }{2\sqrt{u^2_{kzn} + u^2_{odn}}} <$	n = 6			$X_{kzn} - X_{odn}$	$2\sqrt{u^2_{kzn} + u^2_{odn}}$	$\frac{ X_{kzn} - X_{odn} }{2\sqrt{u^2_{kzn} + u^2_{odn}}} <$	Test F - Snedecora		Test t - Studenta	
analit	wartość certyfikowana ± standardowa niepewność [ng/g]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]				poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]				$F_{obliczone}$	$F_{krytyczne}$	$f = 9$, $\alpha = 0,05$	$t_{obliczone}$
PCB 28	23,3 ± 3,4	20,8 ± 3,1	89 ± 15	2,5	9,2	+	21,8 ± 1,7	93 ± 7,1	1,5	7,6	+	3,4	1	0,650	2,226		
PCB 52	29,2 ± 4,5	25,4 ± 7,4	87 ± 24	3,8	13	+	25,9 ± 4,9	89 ± 10	3,3	13	+	2,38		0,147			
PCB 101	28,1 ± 3,8	25,6 ± 5,4	80 ± 18	2,5	13	+	23,3 ± 5,2	83 ± 9,4	4,8	13	+	1,11		0,288			
PCB 118	12,2 ± 1,6	9,4 ± 3,3	77 ± 10	2,8	7,3	+	10,8 ± 1,5	88 ± 4,3	1,4	4,4	+	5,01		0,869			
PCB 153	70 ± 10	61 ± 11	87 ± 46	9,2	30	+	61,2 ± 8,7	87 ± 22	9,0	27	+	1,66		0,037			
PCB 138	61 ± 7,5	56 ± 14	91 ± 42	5,3	32	+	58 ± 12	91 ± 19	3,3	28	+	1,48		0,028			
PCB 180	63 ± 7,5	55 ± 14	86 ± 42	8,6	32	+	60 ± 12	95 ± 19	3,6	30	+	1,42		0,731			
rozpuszczalnik		TOLUEN															
		ekstrakcja jednokrotna					ekstrakcja dziesięciokrotna					ekstrakcja jednokrotna i dziesięciokrotna					
		n = 5			$X_{kzn} - X_{odn}$	$2\sqrt{u^2_{kzn} + u^2_{odn}}$	$\frac{ X_{kzn} - X_{odn} }{2\sqrt{u^2_{kzn} + u^2_{odn}}} <$	n = 6			$X_{kzn} - X_{odn}$	$2\sqrt{u^2_{kzn} + u^2_{odn}}$	$\frac{ X_{kzn} - X_{odn} }{2\sqrt{u^2_{kzn} + u^2_{odn}}} <$	Test F - Snedecora		Test t - Studenta	
analit	wartość certyfikowana ± standardowa niepewność [ng/g]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]				poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]				$F_{obliczone}$	$F_{krytyczne}$	$f = 9$, $\alpha = 0,05$	$t_{obliczone}$
PCB 28	23,3 ± 3,4	20,3 ± 8,1	87 ± 22	3,0	6,8	+	20,1 ± 5,9	86 ± 18	3,2	14	+	1,96		0,044	2,226		
PCB 52	29,2 ± 4,5	25,8 ± 3,4	88 ± 20	3,4	9,0	+	25,7 ± 6,1	88 ± 22	3,5	15	+	3,03		0,027			
PCB 101	28,1 ± 3,8	24,4 ± 3,6	87 ± 16	3,7	7,6	+	23,1 ± 6,7	82 ± 20	5,0	15	+	3,03		0,365			
PCB 118	12,2 ± 1,6	10,9 ± 1,1	89 ± 6,6	1,3	3,2	+	11,5 ± 1,7	94 ± 8,8	0,7	4,7	+	2,58		1,179			
PCB 153	70 ± 10	60,0 ± 9,2	87 ± 44	10	20	+	62 ± 11	88 ± 46	8,2	30	+	1,33		0,165			
PCB 138	61 ± 7,5	55 ± 10	90 ± 36	6,3	15	+	56 ± 12	92 ± 38	5,3	28	+	1,32		0,134			
PCB 180	63 ± 7,5	53 ± 14	84 ± 42	11	15	+	60 ± 16	95 ± 44	3,6	35	+	1,20		0,780			
rozpuszczalnik		HEKSAN															
		ekstrakcja jednokrotna					ekstrakcja dziesięciokrotna					ekstrakcja jednokrotna i dziesięciokrotna					
		n = 5			$X_{kzn} - X_{odn}$	$2\sqrt{u^2_{kzn} + u^2_{odn}}$	$\frac{ X_{kzn} - X_{odn} }{2\sqrt{u^2_{kzn} + u^2_{odn}}} <$	n = 6			$X_{kzn} - X_{odn}$	$2\sqrt{u^2_{kzn} + u^2_{odn}}$	$\frac{ X_{kzn} - X_{odn} }{2\sqrt{u^2_{kzn} + u^2_{odn}}} <$	Test F - Snedecora		Test t - Studenta	
analit	wartość certyfikowana ± standardowa niepewność [ng/g]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]				poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]				$F_{obliczone}$	$F_{krytyczne}$	$f = 9$, $\alpha = 0,05$	$t_{obliczone}$
PCB 28	23,3 ± 3,4	20,3 ± 7,6	87 ± 20	3,0	16,7	+	20,2 ± 4,9	87 ± 16	3,1	12	+	4,65		1,546	2,226		
PCB 52	29,2 ± 4,5	23,0 ± 8,5	82 ± 24	6,2	19,2	+	23,4 ± 6,4	80 ± 22	5,8	16	+	4,20		2,228			
PCB 101	28,1 ± 3,8	17,8 ± 7,4	63 ± 22	10,3	16,6	+	17,6 ± 4,8	60 ± 18	11	12	+	4,34		5,664			
PCB 118	12,2 ± 1,6	9,5 ± 3,9	78 ± 10	2,7	8,4	+	9,9 ± 2,2	81 ± 8,6	2,3	5,4	+	4,76		2,499			
PCB 153	70 ± 10	57 ± 14	82 ± 48	13,2	34,4	+	57 ± 11	81 ± 46	13,	30	+	4,85		3,040			
PCB 138	61 ± 7,5	53 ± 13	86 ± 40	8,3	30,0	+	53,4 ± 7,9	87 ± 34	7,9	22	+	4,79		2,443			
PCB 180	63 ± 7,5	53 ± 13	84 ± 40	10,6	30,0	+	56,9 ± 6,1	90 ± 32	6,7	19	+	1,61		2,543			

Wyniki przeprowadzonej analizy statystycznej uzyskanych zbiorów danych pomiarowych, przedstawionych w tabeli 17, dotyczących porównania efektywności procesu ekstrakcji związków z grupy PCB za pomocą rozpuszczalnika wspomaganego przez wytrząsanie przy zastosowaniu różnych rozpuszczalników i różnej krotności ekstrakcji, gdy jako substancję wzorcową stosowano mieszaninę 6 związków z grupy PCB znaczonej izotopowo (**technika B**) mogą być podstawą do stwierdzenia, że:

- w przypadku pojedynczej ekstrakcji (24 h) oraz ekstrakcji dziesięciokrotnej (24 x 10 h) wspomaganego przez wytrząsanie, kiedy stosowano różne rozpuszczalniki, wartości bliższe wartościom odniesienia uzyskano stosując zarówno dichlorometan, jak i toluen podczas ekstrakcji, przy czym dla wszystkich zastosowanych rozpuszczalników otrzymano wyniki zgodne z wartością odniesienia,
- tylko w przypadku stosowania heksanu jako rozpuszczalnika podczas ekstrakcji uzyskano wyniki różniące się statystycznie istotnie od wartości odniesienia (PCB 101, 180);
- zwiększenie liczby cykli ekstrakcyjnych do 10 nie wpływa znacząco na oszacowanie poziomu zawartości analitów w badanej próbce,
- w przypadku, gdy podczas ekstrakcji jako rozpuszczalnik stosowano zarówno dichlorometan, jak i toluen, stwierdzono, że $t_{\text{obliczone}} < t_{\text{krytyczne}}$, zatem uzyskane wartości nie różnią się między sobą w sposób statystycznie istotny, a więc porównywane metody nie różnią się pod względem dokładności.

W przypadku porównania dokładności dwóch technik ekstrakcji, na podstawie danych zestawionych w tabeli 17 stwierdzono, że jeżeli podczas ekstrakcji jako rozpuszczalnik stosowano heksan, to wówczas $t_{\text{obliczone}} > t_{\text{krytyczne}}$ aż dla sześciu z siedmiu analitów, a zatem uzyskane wartości różnią się między sobą w sposób statystycznie istotny, dlatego też porównywane techniki ekstrakcji różnią się między sobą pod względem dokładności.

Tabela 18. Wyniki analizy statystycznej zbiorów wyników pomiarowych uzyskanych na etapie obliczania błędu systematycznego procesu ekstrakcji analitów z grupy PCB z próbek osadów przy wykorzystaniu różnych rozpuszczalników DICHLOROMETAN/TOLEN/HEKSAN w trakcie 1- i 10- krotnej ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika wspomaganego przez wytrząsanie („-” – brak błędu systematycznego, „+” - błąd systematyczny)

Technika ekstrakcji		Rozpuszczalnik	Równanie regresji liniowej (y = bx + a)		Błąd systematyczny stały			Błąd systematyczny zmienny					
			a	b	S _a	t obciążone	t krytyczne (α = 0,05; f = 3)	t _{obł} < t _{kr}	S _b	t obciążone	t krytyczne (α = 0,05; f = 3)	t _{obł} < t _{kr}	
Ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika wspomaganego przez wytrząsanie	technika A	jedenkrotna	dichlorometan	0,027	1,292	2,072	0,013	3,182	-	0,058	5,034	3,182	+
			toluen	0,602	1,241	1,841	0,327		-	0,049	4,918		+
			heksan	6,211	1,774	10,575	0,587		-	0,167	4,635		+
		dziesięciokrotna	dichlorometan	0,733	1,349	4,543	0,161		-	0,131	2,664		-
			toluen	2,222	1,382	11,423	0,195		-	0,367	1,041		-
			heksan	10,371	1,745	11,870	0,874		-	0,377	1,976		-
				a	b	S _a	t obciążone	t krytyczne (α = 0,05; f = 5)	t _{obł} < t _{kr}	S _b	t obciążone	t krytyczne (α = 0,05; f = 5)	t _{obł} < t _{kr}
	technika B	jedenkrotna	dichlorometan	1,547	1,109	1,260	1,246	2,571	-	0,061	1,787	2,571	-
			toluen	0,209	1,153	1,176	0,177		-	0,079	1,937		-
			heksan	2,605	1,146	2,263	1,151		-	0,059	2,475		-
		dziesięciokrotna	dichlorometan	0,953	1,085	1,731	0,551		-	0,041	2,073		-
			toluen	1,519	1,070	1,524	0,997		-	0,036	1,944		-
			heksan	3,524	1,102	2,742	1,285		-	0,069	1,478		-

Na podstawie danych zestawionych w tabeli 18 można stwierdzić, że:

- wyniki **nie obciążone błędem systematycznym stałym** uzyskano w przypadku **jedenkrotnej i dziesięciokrotnej ekstrakcji** za pomocą rozpuszczalnika wspomaganego przez wytrząsanie stosując jako rozpuszczalnik podczas ekstrakcji zarówno dichlorometan, toluen, jak i heksan i to w obydwu przypadkach, gdy stosowano jako substancje wzorcowe mieszaninę 2 oraz 6 związków z grupy PCB znaczonej izotopowo;
- wyniki **nie obciążone błędem systematycznym zmiennym** uzyskano w przypadku **jedenkrotnej i dziesięciokrotnej ekstrakcji** za pomocą rozpuszczalnika wspomaganego przez wytrząsanie stosując jako rozpuszczalnik podczas ekstrakcji zarówno dichlorometan, toluen, jak i heksan, w przypadku, gdy jako substancje wzorcowe stosowano mieszaninę 6 związków z grupy PCB znaczonej izotopowo (technika B);
- wyniki **obciążone błędem systematycznym zmiennym** w przypadku **jedenkrotnej ekstrakcji** za pomocą rozpuszczalnika wspomaganego przez wytrząsanie stosując jako rozpuszczalnik podczas ekstrakcji dichlorometan i toluen są **zanizone (b > 1)** w przypadku, gdy stosowano jako substancje wzorcowe mieszaninę 2 (technika A) związków z grupy

PCB znaczonych izotopowo; oznaczone stężenie analitów w badanych próbkach osadów należałoby zatem pomnożyć o wyznaczoną wartość mnożnika poprawkowego ($t_{obliczone}$);

- wyniki uzyskane podczas jednokrotnej ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika wspomaganej przez wytrząsanie, stosując jako rozpuszczalnik podczas ekstrakcji dichlorometan lub toluen, zarówno w przypadku, gdy stosowano jako substancje wzorcowe mieszaninę 2 (technika A) związków z grupy PCB znaczonych izotopowo różnią się w sposób statystycznie istotny od wartości odniesienia, zatem biorąc powyższe pod uwagę można stwierdzić, że **jednokrotna ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika jest niewystarczająca** do ekstrakcji analitów z grupy PCB z próbek osadów w przypadku stosowania tej mieszaniny wzorcowej, bardziej odpowiednią techniką do ekstrakcji tych związków jest dziesięciokrotna ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika wspomagana przez wytrząsanie, stosując podczas procesu ekstrakcji zarówno dichlorometan, toluen, jak i heksan.

W dalszej części rozprawy doktorskiej zostanie przedyskutowany problem wiązania się analitów z osadem.

4.2.2. BADANIE WYDAJNOŚCI PROCESU EKSTRAKЦИИ ANALITÓW Z GRUPY PCB Z PRÓBEK OSADÓW Z WYKORZYSTANIEM EKSTRAKЦИИ ZA POMOCĄ ROZPUSZCZALNIKA WSPOMAGANEJ ULTRADŹWIĘKAMI

W tabeli 19 zestawiono wyniki pomiarów uzyskane w trakcie badań łącznie z wynikami analizy statystycznej analitów z grupy PCB w próbkach osadów dla ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika (**dichlorometan, toluen, heksan**) wspomaganej ultradźwiękami: **20 i 40 minut**, wykorzystując jako substancję wzorcową mieszaninę 2 związków znaczonych izotopowo (**technika A**), natomiast w tabeli 20 zestawiono wyniki uzyskane w przypadku stosowania mieszaniny 6 związków znaczonych izotopowo jako substancji wzorcowej (**technika B**). Wyniki różniące się statystycznie istotnie zaznaczono w tabelach 19 - 20 kolorem żółtym. Przeprowadzono od 4 do 6 równoległych analiz dla każdego uzyskanego ekstraktu rozpuszczalnikowego. Natomiast w tabeli 21 zestawiono wyniki analizy statystycznej uzyskane podczas obliczania błędu systematycznego procesu ekstrakcji analitów z grupy PCB z próbek osadów przy wykorzystaniu różnych rozpuszczalników w trakcie 20 i 40 minutowej ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika wspomaganej ultradźwiękami.

Tabela 19. Wyniki porównawczych badań efektywności procesu ekstrakcji analitów z grupy PCB z próbek przy wykorzystaniu różnych rozpuszczalników DICHLOROMETAN/ TOLUEN/ HEKSAN w trakcie 20 i 40 minutowej ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika wspomaganego ultradźwiękami – **technika A** ($t_{krytyczne}$ – wartość krytyczna testu t - Studenta, $t_{obliczone}$ – wartość obliczona testu t - Studenta, $F_{krytyczne}$ - wartość krytyczna testu F - Snedecora, $F_{obliczone}$ – wartość obliczona testu F – Snedecora, „+” wynik zgodny z wartością odniesienia; „-”, wynik niezgodny z wartością odniesienia)

rozpuszczalnik		DICHLOROMETAN														
		ekstrakcja UAE 20 minut					ekstrakcja UAE 40 minut					ekstrakcja 20 i 40 minut				
analit	wartość certyfikowana ± standardowa niepewność [ng/g]	n = 4			$ X_{ozn} - X_{adil} $	$2\sqrt{U^2_{(ozn)} + U^2_{(adil)}}$	$\frac{ X_{ozn} - X_{adil} }{2\sqrt{U^2_{(ozn)} + U^2_{(adil)}}} <$	n = 4		$ X_{ozn} - X_{adil} $	$2\sqrt{U^2_{(ozn)} + U^2_{(adil)}}$	$\frac{ X_{ozn} - X_{adil} }{2\sqrt{U^2_{(ozn)} + U^2_{(adil)}}} <$	Test F - Snedecora		Test t - Studenta	
		wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]				poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	$f_1=3, f_2=3; \alpha=0,05$ $F_{obliczone}$				F krytyczne	$f=6, \alpha=0,05$ $t_{obliczone}$	$t_{krytyczne}$	
PCB 28	23,3 ± 3,4	15,7 ± 8,2	67 ± 20	7,6	18	+	16,6 ± 6,4	71 ± 20	6,7	19	+	1,64	9,28	0,211	2,447	
PCB 52	29,2 ± 4,5	20,2 ± 7,8	69 ± 22	9,0	18	+	20,4 ± 7,3	70 ± 22	8,8	23	+	1,14				0,037
PCB 101	28,1 ± 3,8	19 ± 5,5	68 ± 22	9,1	13	+	17,5 ± 6,6	62 ± 18	11	20	+	1,45				0,349
PCB 118	12,2 ± 1,6	7,4 ± 6,6	61 ± 12	4,8	14	+	6,5 ± 7,1	53 ± 15	5,7	16	+	1,16				0,186
PCB 153	70 ± 10	46 ± 19	65 ± 54	24	43	+	47 ± 15	67 ± 54	23	50	+	1,46				0,933
PCB 138	61 ± 7,5	41 ± 12	67 ± 42	20	28	+	44 ± 15	72 ± 38	17	43	+	1,54				0,340
PCB 180	63 ± 7,5	48 ± 16	76 ± 38	15	35	+	49 ± 15	77 ± 44	14	43	+	1,23				0,917
rozpuszczalnik		TOLUEN														
		ekstrakcja UAE 20 minut					ekstrakcja UAE 40 minut					ekstrakcja 20 i 40 minut				
analit	wartość certyfikowana ± standardowa niepewność [ng/g]	n = 4			$ X_{ozn} - X_{adil} $	$2\sqrt{U^2_{(ozn)} + U^2_{(adil)}}$	$\frac{ X_{ozn} - X_{adil} }{2\sqrt{U^2_{(ozn)} + U^2_{(adil)}}} <$	n = 4		$ X_{ozn} - X_{adil} $	$2\sqrt{U^2_{(ozn)} + U^2_{(adil)}}$	$\frac{ X_{ozn} - X_{adil} }{2\sqrt{U^2_{(ozn)} + U^2_{(adil)}}} <$	Test F - Snedecora		Test t - Studenta	
		wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]				poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	$f_1=3, f_2=3; \alpha=0,05$ $F_{obliczone}$				F krytyczne	$f=6, \alpha=0,05$ $t_{obliczone}$	$t_{krytyczne}$	
PCB 28	23,3 ± 3,4	15,5 ± 7,2	67 ± 20	7,8	16	+	16,4 ± 7,0	70 ± 20	6,9	20	+	1,06	9,28	0,319	2,447	
PCB 52	29,2 ± 4,5	20,9 ± 8,1	72 ± 22	8,3	19	+	20,4 ± 7,8	70 ± 24	8,8	24	+	1,05				0,644
PCB 101	28,1 ± 3,8	22,3 ± 8,0	79 ± 22	5,8	18	+	14,1 ± 5,7	50 ± 20	14	19	+	1,97				1,608
PCB 118	12,2 ± 1,6	8,0 ± 4,3	66 ± 10	4,2	9,2	+	4,5 ± 8,0	37 ± 18	7,7	17	+	3,45				0,771
PCB 153	70 ± 10	45 ± 17	64 ± 52	25	39	+	44 ± 13	63 ± 48	26	47	+	1,76				0,244
PCB 138	61 ± 7,5	46 ± 14	75 ± 42	15	37	+	46 ± 12	75 ± 38	15	39	+	1,27				0,631
PCB 180	63 ± 7,5	43 ± 16	68 ± 44	20	35	+	45 ± 15	71 ± 42	18	43	+	1,14				0,584
rozpuszczalnik		HEKSAN														
		ekstrakcja UAE 20 minut					ekstrakcja UAE 40 minut					ekstrakcja 20 i 40 minut				
analit	wartość certyfikowana ± standardowa niepewność [ng/g]	n = 4			$ X_{ozn} - X_{adil} $	$2\sqrt{U^2_{(ozn)} + U^2_{(adil)}}$	$\frac{ X_{ozn} - X_{adil} }{2\sqrt{U^2_{(ozn)} + U^2_{(adil)}}} <$	n = 4		$ X_{ozn} - X_{adil} $	$2\sqrt{U^2_{(ozn)} + U^2_{(adil)}}$	$\frac{ X_{ozn} - X_{adil} }{2\sqrt{U^2_{(ozn)} + U^2_{(adil)}}} <$	Test F - Snedecora		Test t - Studenta	
		wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]				poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	$f_1=3, f_2=3; \alpha=0,05$ $F_{obliczone}$				F krytyczne	$f=6, \alpha=0,05$ $t_{obliczone}$	$t_{krytyczne}$	
PCB 28	23,3 ± 3,4	14,2 ± 7,5	61 ± 22	9,1	16,5	+	15,1 ± 6,2	65 ± 18	8,2	14	+	1,46	9,28	0,226	2,447	
PCB 52	29,2 ± 4,5	19,1 ± 6,1	65 ± 24	10,1	15,2	+	20,6 ± 5,8	71 ± 24	8,6	15	+	1,11				0,024
PCB 101	28,1 ± 3,8	16,1 ± 8,3	57 ± 18	12,0	18,3	+	18,3 ± 5,5	65 ± 20	9,8	13	+	2,28				0,462
PCB 118	12,2 ± 1,6	6,9 ± 4,7	57 ± 14	5,3	9,9	+	6,7 ± 6,5	55 ± 17	5,5	13	+	1,96				0,049
PCB 153	70 ± 10	31 ± 18	44 ± 54	39,2	41,2	+	33 ± 19	47 ± 50	37	43	+	1,01				0,406
PCB 138	61 ± 7,5	35 ± 14	58 ± 38	26,3	31,8	+	35 ± 12	57 ± 42	26	28	+	1,34				0,064
PCB 180	63 ± 7,5	33 ± 12	52 ± 44	30,3	28,3	+	32 ± 16	51 ± 42	31	35	+	1,79				0,870

Na podstawie wyników analizy statystycznej uzyskanych zbiorów danych pomiarowych, zestawionych w tabeli 19, dotyczących porównania efektywności procesu ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika wspomaganej ultradźwiękami związków z grupy PCB przy zastosowaniu różnych rozpuszczalników i różnej krotności ekstrakcji, gdy jako substancję wzorcową stosowano mieszaninę 2 związków (metoda A) z grupy PCB znaczonych izotopowo można stwierdzić, że:

- w przypadku ekstrakcji wspomaganej ultradźwiękami, wartości bliższe wartościom odniesienia uzyskano stosując jako rozpuszczalnik dichlorometan oraz toluen podczas ekstrakcji zarówno 20, jak i 40 minutowej, przy czym dla wszystkich zastosowanych rozpuszczalników otrzymano wyniki zgodne z wartością odniesienia,
- zwiększenie czasu ekstrakcji do 40 minut nie wpływa znacząco na oznaczanie analitów.

Natomiast w przypadku porównania dokładności dwóch technik ekstrakcji (na podstawie danych przedstawionych w tabeli 19), stwierdzono, że dla każdego rozpuszczalnika i każdej techniki ekstrakcji uzyskano następującą zależność $t_{obliczone} < t_{krytyczne}$. oznacza ona, że uzyskane wartości nie różnią się między sobą w sposób statystycznie istotny, a zatem porównywane techniki ekstrakcji nie różnią się pod względem dokładności.

Tabela 20. Wyniki porównawczych badań efektywności procesu ekstrakcji analitów z grupy PCB z próbek przy wykorzystaniu różnych rozpuszczalników DICHLOROMETAN/ TOLUEN/ HEKSAN w trakcie 20 i 40 minutowej ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika wspomaganego ultradźwiękami – **technika B** (t

krytyczne – wartość krytyczna testu t - Studenta, t obliczone – wartość obliczona testu t - Studenta, F krytyczne - wartość krytyczna testu F - Snedecora, F obliczone – wartość obliczona testu F – Snedecora, „+” wynik zgodny z wartością odniesienia; „-”, „-”, „-” wynik niezgodny z wartością odniesienia)

rozpuszczalnik		DICHLOROMETAN													
		ekstrakcja UAE 20 minut					ekstrakcja UAE 40 minut					ekstrakcja 20 i 40 minut			
		n = 4			X _{kon} - X _{kadl}	$\frac{2\sqrt{U^2_{(kon)} + U^2_{(kadl)}}}{2\sqrt{U^2_{(kon)} + U^2_{(kadl)}}}$	n = 4			X _{kon} - X _{kadl}	$\frac{2\sqrt{U^2_{(kon)} + U^2_{(kadl)}}}{2\sqrt{U^2_{(kon)} + U^2_{(kadl)}}}$	Test F - Snedecora		Test t - Studenta	
analit	wartość certyfikowana ± standardowa niepewność [ng/g]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]			poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	X _{kon} - X _{kadl}	$\frac{2\sqrt{U^2_{(kon)} + U^2_{(kadl)}}}{2\sqrt{U^2_{(kon)} + U^2_{(kadl)}}}$			f ₁ =3, f ₂ =3; α=0,05 F obliczone	F krytyczne	f=6, α=0,05 t obliczone	t krytyczne
PCB 28	23,3 ± 3,4	17,2 ± 4,9	74 ± 16	6,1	12	+	18,2 ± 4,4	78 ± 16	5,1	11	+	1,27	5,19	2,262	0,323
PCB 52	29,2 ± 4,5	23,4 ± 8,6	80 ± 24	5,8	19	+	23,9 ± 4,9	82 ± 20	5,3	13	+	3,04			0,118
PCB 101	28,1 ± 3,8	23,9 ± 8,8	85 ± 24	4,2	19	+	24,8 ± 4,5	88 ± 20	3,3	12	+	3,93			0,185
PCB 118	12,2 ± 1,6	9,5 ± 6,5	78 ± 15	2,7	13	+	10,0 ± 5,3	82 ± 12	2,2	11	+	1,49			0,124
PCB 153	70 ± 10	53 ± 15	75 ± 50	17	36	+	56 ± 13	79 ± 48	14	33	+	1,30			0,351
PCB 138	61 ± 7,5	47 ± 13	79 ± 40	14	30	+	49 ± 11	79 ± 38	12	27	+	1,38			0,00173
PCB 180	63 ± 7,5	53 ± 10	83 ± 36	11	25	+	53 ± 10	84 ± 36	11	25	+	1,21			0,142
rozpuszczalnik		TOLUEN													
		ekstrakcja UAE 20 minut					ekstrakcja UAE 40 minut					ekstrakcja 20 i 40 minut			
		n = 4			X _{kon} - X _{kadl}	$\frac{2\sqrt{U^2_{(kon)} + U^2_{(kadl)}}}{2\sqrt{U^2_{(kon)} + U^2_{(kadl)}}}$	n = 4			X _{kon} - X _{kadl}	$\frac{2\sqrt{U^2_{(kon)} + U^2_{(kadl)}}}{2\sqrt{U^2_{(kon)} + U^2_{(kadl)}}}$	Test F - Snedecora		Test t - Studenta	
analit	wartość certyfikowana ± standardowa niepewność [ng/g]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]			poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	f ₁ =3, f ₂ =3; α=0,05 F obliczone	F krytyczne			f=6, α=0,05 t obliczone	t krytyczne		
PCB 28	23,3 ± 3,4	17,7 ± 6,5	76 ± 18	5,6	15	+	18,4 ± 6,0	79 ± 18	4,9	14	+	1,19	5,19	2,262	0,167
PCB 52	29,2 ± 4,5	23,4 ± 8,4	80 ± 24	5,8	19	+	23,2 ± 8,3	79 ± 24	6,0	19	+	1,03			0,038
PCB 101	28,1 ± 3,8	23,6 ± 8,1	84 ± 22	4,5	18	+	22,9 ± 7,3	82 ± 22	5,2	17	+	1,25			0,145
PCB 118	12,2 ± 1,6	9,1 ± 6,3	75 ± 16	3,1	13	+	9,8 ± 5,1	81 ± 12	2,4	11	+	1,52			0,191
PCB 153	70 ± 10	52 ± 18	74 ± 54	18	41	+	55,0 ± 9,2	78 ± 44	15	27	+	1,13			0,246
PCB 138	61 ± 7,5	49 ± 11	80 ± 38	12	27	+	51,9 ± 8,7	85 ± 34	9,4	23	+	1,66			0,487
PCB 180	63 ± 7,5	50 ± 11	78 ± 38	14	27	+	52,7 ± 9,0	83 ± 34	11	23	+	1,55			0,495
rozpuszczalnik		HEKSAN													
		ekstrakcja UAE 20 minut					ekstrakcja UAE 40 minut					ekstrakcja 20 i 40 minut			
		n = 4			X _{kon} - X _{kadl}	$\frac{2\sqrt{U^2_{(kon)} + U^2_{(kadl)}}}{2\sqrt{U^2_{(kon)} + U^2_{(kadl)}}}$	n = 4			X _{kon} - X _{kadl}	$\frac{2\sqrt{U^2_{(kon)} + U^2_{(kadl)}}}{2\sqrt{U^2_{(kon)} + U^2_{(kadl)}}}$	Test F - Snedecora		Test t - Studenta	
analit	wartość certyfikowana ± standardowa niepewność [ng/g]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]			poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	f ₁ =3, f ₂ =3; α=0,05 F obliczone	F krytyczne			f=6, α=0,05 t obliczone	t krytyczne		
PCB 28	23,3 ± 3,4	17,0 ± 9,3	73 ± 24	6,3	20	+	17,0 ± 5,1	73 ± 19	6,3	12	+	3,28	5,19	2,262	0,004
PCB 52	29,2 ± 4,5	21 ± 11	72 ± 9,4	8,2	24	+	22,0 ± 6,1	75 ± 22	7,2	15	+	2,98			0,204
PCB 101	28,1 ± 3,8	20 ± 11	72 ± 26	8,1	23	+	20 ± 11	72 ± 26	8,1	23	+	1,09			0,022
PCB 118	12,2 ± 1,6	8,4 ± 6,0	69 ± 15	3,8	12	+	8,6 ± 4,6	70 ± 12	3,6	9,7	+	1,71			0,049
PCB 153	70 ± 10	51 ± 18	74 ± 54	19	41	+	52 ± 17	74 ± 52	18	39	+	1,20			0,184
PCB 138	61 ± 7,5	46 ± 15	74 ± 42	15	34	+	47 ± 13	77 ± 40	14	30	+	1,36			0,184
PCB 180	63 ± 7,5	48 ± 14	75 ± 42	16	32	+	49 ± 11	77 ± 38	14	27	+	1,57			0,072

Wyniki przeprowadzonej analizy statystycznej uzyskanych zbiorów danych pomiarowych, zestawione w tabeli 20, które dotyczą porównania efektywności procesu ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika wspomaganej ultradźwiękami związków z grupy PCB przy zastosowaniu różnych rozpuszczalników i różnej krotności ekstrakcji, gdy jako substancję wzorcową stosowano mieszaninę 6 związków (**technika B**) z grupy PCB znaczonych izotopowo mogą być podstawą do stwierdzenia, że:

- w przypadku ekstrakcji wspomaganej ultradźwiękami, wartości bliższe wartościom odniesienia uzyskano stosując jako rozpuszczalnik dichlorometan oraz toluen podczas ekstrakcji zarówno 20, jak i 40 minutowej, przy czym dla wszystkich zastosowanych rozpuszczalników otrzymano wyniki zgodne z wartością odniesienia,
- zwiększenie czasu ekstrakcji do 40 minut nie wpływa znacząco na oszacowanie poziomu zawartości analitów w badanej próbce,

W przypadku porównania dokładności dwóch technik ekstrakcji, stwierdzono, że dla każdego rozpuszczalnika i każdej techniki ekstrakcji uzyskano zależność $t_{\text{obliczone}} < t_{\text{krytyczne}}$, co znaczy, że uzyskane wartości nie różnią się między sobą w sposób statystycznie istotny, a zatem porównywane techniki ekstrakcji nie różnią się pod względem dokładności.

Tabela 21. Wyniki analizy statystycznej zbiorów wyników pomiarowych uzyskanych na etapie obliczania błędu procesu ekstrakcji analitów z grupy PCB z próbek osadów przy wykorzystaniu różnych rozpuszczalników DICHLOROMETAN/TOLEN/ HEKSAN w trakcie 20 i 40 minutowej ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika wspomaganego ultradźwiękami („-” – brak błędu systematycznego, „+” - błąd systematyczny)

Technika ekstrakcji		Rozpuszczalnik	Równanie regresji liniowej ($y = bx + a$)		Błąd systematyczny stały			Błąd systematyczny zmienny					
			a	b	S_a	$t_{obliczone}$	$t_{krytyczne}$ ($\alpha = 0,05; t = 3$)	$t_{obl} < t_{kr}$	S_b	$t_{obliczone}$	$t_{krytyczne}$ ($\alpha = 0,05; t = 3$)	$t_{obl} < t_{kr}$	
Ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika wspomaganego ultradźwiękami	technika A	20 minut	dichlorometan	1,623	1,400	2,623	0,619	3,182	-	0,082	4,878	3,182	+
			toluen	0,744	1,459	3,197	0,233		-	0,100	4,590		+
			heksan	4,480	2,049	5,894	0,760		-	0,241	4,353		+
		40 minut	dichlorometan	3,276	1,313	2,487	1,317		-	0,075	4,173		+
			toluen	5,419	1,311	3,512	1,543		-	0,111	2,801		+
			heksan	7,278	2,107	5,873	1,239		-	0,235	4,710		+
			a	b	S_a	$t_{obliczone}$	$t_{krytyczne}$ ($\alpha = 0,05; t = 5$)	$t_{obl} < t_{kr}$	S_b	$t_{obliczone}$	$t_{krytyczne}$ ($\alpha = 0,05; t = 5$)	$t_{obl} < t_{kr}$	
	technika B	20 minut	dichlorometan	0,144	1,267	1,991	0,073	2,571	-	0,054	4,944	2,571	+
			toluen	0,844	1,308	1,570	0,538		-	0,044	7,000		+
			heksan	1,167	1,211	0,807	1,446		-	0,024	8,792		+
		40 minut	dichlorometan	0,510	1,242	1,513	0,337		-	0,040	6,050		+
			toluen	0,603	1,211	1,412	0,427		-	0,037	5,703		+
			heksan	1,196	1,293	0,860	1,391		-	0,025	11,720		+

Na podstawie danych zestawionych w tabeli 21 można stwierdzić, że:

- wyniki obciążone błędem systematycznym zmiennym uzyskano w przypadku zarówno **20, jak i 40 minutowej ekstrakcji** za pomocą rozpuszczalnika wspomaganego ultradźwiękami stosując jako rozpuszczalnik podczas ekstrakcji dichlorometan, toluen oraz heksan
- wyniki obciążone błędem systematycznym zmiennym są **zaniżone ($b > 1$)** i zarówno, gdy jako substancje wzorcowe stosowano mieszaninę 2 oraz 6 związków z grupy PCB znaczonych izotopowo; oznaczone stężenie analitów w badanych próbkach osadów należałoby zatem pomnożyć o wyznaczoną wartość mnożnika poprawkowego ($t_{obliczone}$);
- z punktu widzenia błędu systematycznego wyniki uzyskane podczas ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika wspomaganego ultradźwiękami (20 i 40 minut) zarówno w przypadku, gdy stosowano jako substancje wzorcowe mieszaninę 2 oraz 6 związków z grupy PCB znaczonych izotopowo **różnią się w sposób statystycznie istotny** od wartości

odniesienia, co wskazywałoby, że ta technika ekstrakcji nie jest techniką odpowiednią do ekstrakcji związków z grupy PCB z próbek osadów dennych.

4.2.3. BADANIE WYDAJNOŚCI PROCESU EKSTRAKЦИИ ANALITÓW Z GRUPY PCB Z PRÓBEK OSADÓW Z WYKORZYSTANIEM EKSTRAKЦИИ ZA POMOCĄ ROZPUSZCZALNIKA W APARACIE SOXHLETA

W tabeli 22 zestawiono wyniki oznaczeń zawartości analitów z grupy PCB w próbkach osadów dla ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika (**dichlorometan, toluen, heksan**) w **aparacie Soxhleta**, wykorzystując jako substancję wzorcową mieszaninę 6 związków znaczonej izotopowo (**technika B**). Wyniki różniące się w sposób statystycznie istotny zaznaczono kolorem żółtym. Przeprowadzono po cztery równoległe analizy dla każdego uzyskanego ekstraktu rozpuszczalnikowego. Natomiast w tabeli 23 zestawiono wyniki analizy statystycznej uzyskane podczas obliczania błędu systematycznego procesu ekstrakcji analitów z grupy PCB z próbek osadów przy wykorzystaniu różnych rozpuszczalników w trakcie 24 godzinnej ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika w aparacie Soxhleta.

Wyniki przeprowadzonej analizy statystycznej uzyskanych zbiorów danych pomiarowych (zestawionych w tabeli 22), dotyczących porównania efektywności procesu ekstrakcji związków z grupy PCB za pomocą rozpuszczalnika w aparacie Soxhleta przy zastosowaniu różnych rozpuszczalników mogą być podstawą do stwierdzenia, że:

- w przypadku ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika w aparacie Soxhleta, wartości bliższe wartościom odniesienia uzyskano stosując jako rozpuszczalnik zarówno dichlorometan, jak i toluen,
- w przypadku ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika w aparacie Soxhleta, gdy jako rozpuszczalnik wykorzystywano dichlorometan wyniki statycznie różniące się od wartości odniesienia uzyskano dla dwóch analitów (PCB 101, 138).

Technika ta rekomendowana jest przez Agencję Ochrony Środowiska Stanów Zjednoczonych (*US EPA*) do izolacji związków z grupy PCB z próbek osadów (metoda 3540 C, 3541) traktowana jest jako technika odniesienia w licznych laboratoriach.

Tabela 23. Wyniki analizy statystycznej zbiorów wyników pomiarowych uzyskanych na etapie obliczania błędu systematycznego procesu ekstrakcji analitów z grupy PCB z próbek osadów przy wykorzystaniu różnych rozpuszczalników DICHLOROMETAN/TOLEN/HEKSAN w trakcie 24 godzinnej ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika w aparacie

Technika ekstrakcji		Rozpuszczalnik	Równanie regresji liniowej ($y = bx + a$)		Błąd systematyczny stały			Błąd systematyczny zmienny				
			a	b	S_a	t obliczone	t krytyczne ($\alpha = 0,05; f = 5$)	t obliczone	t krytyczne ($\alpha = 0,05; f = 5$)	t obliczone	t krytyczne ($\alpha = 0,05; f = 5$)	
Ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika w aparacie Soxhleta	24 godziny	dichlorometan	3,322	0,952	6,380	0,521	2,571	-	0,142	0,338	2,571	-
		toluen	2,293	0,934	5,745	0,391		-	0,124	0,532		-
		heksan	2,683	1,073	4,562	0,588		-	0,112	0,651		-

Soxhleta („-” – brak błędu systematycznego, „+” - błąd systematyczny)

Na podstawie danych zestawionych w tabeli 24 można stwierdzić, że:

- uzyskane wyniki **nie są obciążone żadnym błędem systematycznym** zarówno wtedy gdy stosowano jako rozpuszczalnik podczas ekstrakcji dichlorometan, toluen, jak i w przypadku, gdy stosowano heksan; zatem ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika w aparacie Soxhleta jest odpowiednią techniką do ekstrakcji związków z grupy PCB z próbek osadów dennych.

Tabela 22. Wyniki porównawczych badań efektywności procesu ekstrakcji analitów z grupy PCB z próbek przy wykorzystaniu różnych rozpuszczalników DICHLOROMETAN/ TOLUEN/ HEKSAN w trakcie 24 godzinnej ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika w aparacie Soxhleta ($t_{krytyczne}$ – wartość krytyczna testu t - Studenta, $t_{obliczone}$ – wartość obliczona testu t - Studenta, $F_{krytyczne}$ - wartość krytyczna testu F - Snedecora, $F_{obliczone}$ – wartość obliczona testu F – Snedecora, „+” wynik zgodny z wartością odniesienia; „-”, „-” wynik niezgodny z wartością odniesienia)

rozpuszczalnik		DICHLOROMETAN					TOLUEN					HEKSAN							
		Ekstrakcja w aparacie Soxhleta					Ekstrakcja w aparacie Soxhleta					Ekstrakcja w aparacie Soxhleta							
		n = 4			[$x_{kzn} - x_{kadj}$]	$2\sqrt{U^2(x_{kzn}) + U^2(x_{kadj})}$	[$x_{kzn} - x_{kadj}$] < $2\sqrt{U^2(x_{kzn}) + U^2(x_{kadj})}$	n = 3			[$x_{kzn} - x_{kadj}$]	$2\sqrt{U^2(x_{kzn}) + U^2(x_{kadj})}$	[$x_{kzn} - x_{kadj}$] < $2\sqrt{U^2(x_{kzn}) + U^2(x_{kadj})}$	n = 4			[$x_{kzn} - x_{kadj}$]	$2\sqrt{U^2(x_{kzn}) + U^2(x_{kadj})}$	[$x_{kzn} - x_{kadj}$] < $2\sqrt{U^2(x_{kzn}) + U^2(x_{kadj})}$
analit	wartość certyfikowana ± standardowa niepewność [ng/g]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]				poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]				wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]				
PCB 28	23,3 ± 3,4	26,2 ± 5,8	112 ± 18	2,9	13,4	+	27,3 ± 3,7	117 ± 17	4,0	10	+	22,9 ± 1,2	98 ± 15	0,4	7,2	+			
PCB 52	29,2 ± 4,5	29,4 ± 1,2	101 ± 18	0,2	9,3	+	25,78 ± 0,68	88 ± 18	3,4	9,1	+	23,2 ± 2,4	79 ± 18	6,0	10	+			
PCB 101	28,1 ± 3,8	25,18 ± 0,33	90 ± 18	2,9	7,6	+	26,1 ± 3,4	93 ± 18	2,0	10	+	25,5 ± 3,1	91 ± 17	2,6	9,8	+			
PCB 118	12,2 ± 1,6	12,8 ± 2,8	105 ± 4,6	0,6	6,4	+	11,8 ± 2,4	96 ± 9	0,4	5,8	+	9,95 ± 0,85	82 ± 3,0	2,3	3,6	+			
PCB 153	70 ± 10	79,8 ± 7,3	114 ± 21	10	24,8	+	65,3 ± 3,9	93 ± 20	4,9	22	+	70,0 ± 6,1	100 ± 21	0,2	23	+			
PCB 138	61 ± 7,5	47,4 ± 2,2	77 ± 15	14	15,6	+	73,8 ± 3,1	120 ± 15	12,5	16	+	49,9 ± 9,0	81 ± 17	11	23	+			
PCB 180	63 ± 7,5	57,2 ± 6,4	90 ± 16	6,4	19,7	+	55,4 ± 6,9	87 ± 17	8,2	20	+	49,4 ± 2,1	76 ± 15	14	16	+			

Tabela 24. Wyniki porównawczych badań efektywności procesu ekstrakcji analitów z grupy PCB z próbek przy wykorzystaniu różnych rozpuszczalników DICHLOROMETAN/ TOLUEN/ HEKSAN w trakcie ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika przy podwyższonej temperaturze i ciśnieniu ($t_{\text{krytyczne}}$ – wartość krytyczna testu t - Studenta, $t_{\text{obliczone}}$ – wartość obliczona testu t - Studenta, $F_{\text{krytyczne}}$ - wartość krytyczna testu F - Snedecora, $F_{\text{obliczone}}$ – wartość obliczona testu F – Snedecora, „+” wynik zgodny z wartością odniesienia; „-”, wynik niezgodny z wartością odniesienia)

rozpuszczalnik		DICHLOROMETAN														
		ekstrakcja ASE: 2 cykle					ekstrakcja ASE: 5 cykli					ekstrakcja ASE: 2 i 5 cykli				
analit	wartość certyfikowana ± standardowa niepewność [ng/g]	n = 5		$ X_{\text{kon}} - X_{\text{odn}} $	$2\sqrt{U^2_{(\text{kon})} + U^2_{(\text{odn})}}$	$\frac{ X_{\text{kon}} - X_{\text{odn}} }{2\sqrt{U^2_{(\text{kon})} + U^2_{(\text{odn})}} <$	n = 5		$ X_{\text{kon}} - X_{\text{odn}} $	$2\sqrt{U^2_{(\text{kon})} + U^2_{(\text{odn})}}$	$\frac{ X_{\text{kon}} - X_{\text{odn}} }{2\sqrt{U^2_{(\text{kon})} + U^2_{(\text{odn})}} <$	Test F - Snedecora		Test t - Studenta		
		wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]				wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]				$f_1=4, f_2=4;$ $\alpha=0,05$ $F_{\text{obliczone}}$	$F_{\text{krytyczne}}$	$f=8,$ $\alpha=0,05$ $t_{\text{obliczone}}$	$t_{\text{krytyczne}}$	
PCB 28	23,3 ± 3,4	19,9 ± 8,1	85 ± 22	3,4	18	+	20,5 ± 5,6	88 ± 18	2,9	13	+	2,12	6,39	0,131	2,306	
PCB 52	29,2 ± 4,5	21,2 ± 7,1	73 ± 22	8,0	17	+	21,5 ± 6,6	74 ± 22	7,0	16	+	1,19				0,066
PCB 101	28,1 ± 3,8	22,4 ± 4,8	80 ± 19	5,7	12	+	23,2 ± 7,0	83 ± 20	4,1	16	+	2,13				0,210
PCB 118	12,2 ± 1,6	9,1 ± 2,5	75 ± 8,6	3,1	5,9	+	9,2 ± 3,2	76 ± 10	2,7	7,2	+	1,61				0,079
PCB 153	70 ± 10	56 ± 12	80 ± 46	14	31	+	64 ± 22	91 ± 30	16	48	+	3,23				0,713
PCB 138	61 ± 7,5	49 ± 15	80 ± 42	12	34	+	55 ± 15	91 ± 21	8,3	34	+	1,07				0,666
PCB 180	63 ± 7,5	52,3 ± 7,9	82 ± 34	11	22	+	52,6 ± 6,5	83 ± 16	10	20	+	1,45				0,070
rozpuszczalnik		TOLUEN														
		ekstrakcja ASE: 2 cykle					ekstrakcja ASE: 5 cykli					ekstrakcja ASE: 2 i 5 cykli				
analit	wartość certyfikowana ± standardowa niepewność [ng/g]	n = 4		$ X_{\text{kon}} - X_{\text{odn}} $	$2\sqrt{U^2_{(\text{kon})} + U^2_{(\text{odn})}}$	$\frac{ X_{\text{kon}} - X_{\text{odn}} }{2\sqrt{U^2_{(\text{kon})} + U^2_{(\text{odn})}} <$	n = 5		$ X_{\text{kon}} - X_{\text{odn}} $	$2\sqrt{U^2_{(\text{kon})} + U^2_{(\text{odn})}}$	$\frac{ X_{\text{kon}} - X_{\text{odn}} }{2\sqrt{U^2_{(\text{kon})} + U^2_{(\text{odn})}} <$	Test F - Snedecora		Test t - Studenta		
		wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]				wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]				$f_1=3, f_2=4;$ $\alpha=0,05$ $F_{\text{obliczone}}$	$F_{\text{krytyczne}}$	$f=7,\alpha=0,05$ $t_{\text{obliczone}}$	$t_{\text{krytyczne}}$	
PCB 28	23,3 ± 3,4	20,3 ± 3,9	87 ± 8	3,0	10	+	20,4 ± 8,3	88 ± 11	2,9	17,9	+	4,54	6,59	0,030	2,365	
PCB 52	29,2 ± 4,5	21,6 ± 4,4	74 ± 10	7,6	13	+	22,2 ± 8,5	76 ± 12	7,0	19,2	+	3,70				0,146
PCB 101	28,1 ± 3,8	21,2 ± 7,5	76 ± 11	6,9	17	+	24 ± 12	85 ± 14	4,1	25,2	+	2,77				0,424
PCB 118	12,2 ± 1,6	8,3 ± 3,2	68 ± 5,5	3,9	7,2	+	9,5 ± 6,8	78 ± 8,3	2,7	14,0	+	4,54				0,345
PCB 153	70 ± 10	53 ± 11	76 ± 23	17	30	+	54 ± 19	77 ± 28	16,2	42,9	+	2,94				0,067
PCB 138	61 ± 7,5	50 ± 16	81 ± 22	11	35	+	53 ± 15	87 ± 21	8,3	33,5	+	1,15				0,363
PCB 180	63 ± 7,5	52 ± 12	81 ± 19	11	28	+	53 ± 13	83 ± 20	10,3	30,0	+	1,30				0,137
rozpuszczalnik		HEKSAN														
		ekstrakcja ASE: 2 cykle					ekstrakcja ASE: 5 cykli					ekstrakcja ASE: 2 i 5 cykli				
analit	wartość certyfikowana ± standardowa niepewność [ng/g]	n = 5		$ X_{\text{kon}} - X_{\text{odn}} $	$2\sqrt{U^2_{(\text{kon})} + U^2_{(\text{odn})}}$	$\frac{ X_{\text{kon}} - X_{\text{odn}} }{2\sqrt{U^2_{(\text{kon})} + U^2_{(\text{odn})}} <$	n = 5		$ X_{\text{kon}} - X_{\text{odn}} $	$2\sqrt{U^2_{(\text{kon})} + U^2_{(\text{odn})}}$	$\frac{ X_{\text{kon}} - X_{\text{odn}} }{2\sqrt{U^2_{(\text{kon})} + U^2_{(\text{odn})}} <$	Test F - Snedecora		Test t - Studenta		
		wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]				wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]				$f_1=4, f_2=4$ $\alpha=0,05$ $F_{\text{obliczone}}$	$F_{\text{krytyczne}}$	$f=8,$ $\alpha=0,05$ $t_{\text{obliczone}}$	$t_{\text{krytyczne}}$	
PCB 28	23,3 ± 3,4	23,3 ± 6,8	18,8 ± 5,7	4,5	13,3	+	19,8 ± 3,0	85 ± 7,3	3,5	9,1	+	3,71	6,39	0,367	2,306	
PCB 52	29,2 ± 4,5	29,2 ± 9,0	21,0 ± 6,2	8,2	15,3	+	21,5 ± 5,5	74 ± 11	7,7	14,2	+	1,30				0,115
PCB 101	28,1 ± 3,8	28,1 ± 7,6	20,7 ± 7,1	7,4	16,1	+	21,5 ± 6,0	77 ± 10	6,6	14,2	+	1,39				0,188
PCB 118	12,2 ± 1,6	12,2 ± 3,2	8,1 ± 3,8	4,1	8,2	+	8,4 ± 3,1	69 ± 4,3	3,8	7,0	+	1,43				0,133
PCB 153	70 ± 10	70 ± 20	51 ± 16	19,2	37,7	+	51 ± 14	72 ± 24	19,2	34,4	+	1,31				0,0141
PCB 138	61 ± 7,5	61 ± 15	50 ± 10	11,3	25,0	+	50,0 ± 6,3	82 ± 16	11,3	19,6	+	2,49				0,0408
PCB 180	63 ± 7,5	63 ± 15	50 ± 12	13,3	28,3	+	53 ± 10	83 ± 18	10,3	25,0	+	1,36				0,396

4.2.4. BADANIE WYDAJNOŚCI PROCESU EKSTRAKЦИИ ANALITÓW Z GRUPY PCB Z PRÓBEK OSADÓW Z WYKORZYSTANIEM EKSTRAKЦИИ ZA POMOCĄ ROZPUSZCZALNIKA PRZY PODWYŻSZONEJ TEMPERATURZE I CIŚNIENIU

W tabeli 24 zestawiono wyniki pomiarów uzyskane w trakcie badań łącznie z wynikami analizy statystycznej analitów z grupy PCB w próbkach osadów dla ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika (**dichlorometan, toluen, heksan**) w **aparacie Soxhleta**, wykorzystując jako substancję wzorcową mieszaninę 6 związków znaczących izotopowo (**metoda B**). Wyniki różniące się w sposób statystycznie istotny zaznaczono kolorem żółtym. Przeprowadzono po pięć równoległych analiz dla każdego uzyskanego ekstraktu rozpuszczalnikowego. Natomiast w tabeli 25 zestawiono wyniki analizy statystycznej zbiorów wyników pomiarowych uzyskanych na etapie obliczania błędu systematycznego procesu ekstrakcji analitów z grupy PCB z próbek osadów przy wykorzystaniu różnych rozpuszczalników w trakcie ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika przy podwyższonej temperaturze i ciśnieniu.

Tabela 25. Wyniki analizy statystycznej zbiorów wyników pomiarowych uzyskanych na etapie obliczania błędu systematycznego procesu ekstrakcji analitów z grupy PCB z próbek osadów przy wykorzystaniu różnych rozpuszczalników DICHLOROMETAN/TOLEN/HEKSAN w trakcie 24 godzinnej ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika przy podwyższonej temperaturze i ciśnieniu („-” – brak błędu systematycznego, „+” - błąd systematyczny)

Technika ekstrakcji		Rozpuszczalnik	Równanie regresji liniowej ($y = bx + a$)		Błąd systematyczny stały			Błąd systematyczny zmienny				
			a	b	S_a	t obliczone	t krytyczne ($\alpha = 0,05; f = 5$)	$t_{obli} < t_{kr}$	S_b	t obliczone	t krytyczne ($\alpha = 0,05; f = 5$)	$t_{obli} < t_{kr}$
Ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika w PPPP podwyższonej temperaturze i ciśnieniu	2 cykle	dichlorometan	1,057	1,218	1,272	0,831	2,571	-	0,034	6,411	2,571	+
		toluen	1,106	1,237	1,790	0,618		-	0,049	4,837		+
		heksan	1,423	1,267	2,082	0,683		-	0,058	4,603		+
	5 cykli	dichlorometan	3,327	1,072	1,921	1,731		-	0,047	1,532		-
		toluen	0,108	1,214	2,311	0,047		-	0,061	3,508		+
		heksan	1,062	1,247	2,712	0,392		-	0,075	3,293		+

Wyniki przeprowadzonej analizy statystycznej mogą być podstawą do następujących wniosków:

- w przypadku ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika przy podwyższonej temperaturze i ciśnieniu, wartości bliższe wartościom odniesienia uzyskano stosując jako rozpuszczalnik zarówno dichlorometan, jak i toluen, przy czym dla wszystkich zastosowanych rozpuszczalników otrzymano wyniki zgodne z wartością odniesienia,
- zwiększenie liczby cykli ekstrakcyjnych do pięciu nie wpływa znacząco na oszacowanie poziomu zawartości analitów w badanej próbce.

Porównując dokładności dwóch technik ekstrakcji, stwierdzono, że dla każdego rozpuszczalnika i każdej techniki ekstrakcji uzyskano zależność $t_{\text{obliczone}} < t_{\text{krytyczne}}$, to znaczy, że uzyskane wartości nie różnią się między sobą w sposób statystycznie istotny, a zatem porównywane techniki ekstrakcji nie różnią się pod względem dokładności.

Na podstawie danych zestawionych w tabeli 25 można stwierdzić, że:

- wyniki obciążone błędem systematycznym zmiennym w przypadku **jednokrotnej ekstrakcji** za pomocą rozpuszczalnika wspomaganego przez wytrząsanie stosując jako rozpuszczalnik podczas ekstrakcji zarówno dichlorometan, toluen, jak i heksan są **zaniżone**

($b > 1$); oznaczone stężenie analitów w badanych próbkach osadów należałoby zatem pomnożyć o wyznaczoną wartość mnożnika poprawkowego ($t_{\text{obliczone}}$);

- z punktu widzenia błędu systematycznego wyniki uzyskane podczas ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika przy podwyższonej temperaturze i ciśnieniu (2 cykle, 5 cykli) różnią się w sposób statystycznie istotny od wartości odniesienia, zatem ta technika ekstrakcji nie jest odpowiednią techniką do ekstrakcji związków z grupy PCB z próbek osadów dennych.

4.2.5. PODSUMOWANIE

Na rysunku 14 przedstawiono w postaci wykresów słupkowych wyniki oznaczeń zawartości analitów z grupy PCB w próbkach osadów uzyskanych w wyniku zastosowania 7 różnych technik ekstrakcji, stosując jako rozpuszczalnik dichlorometan, toluen, heksan.

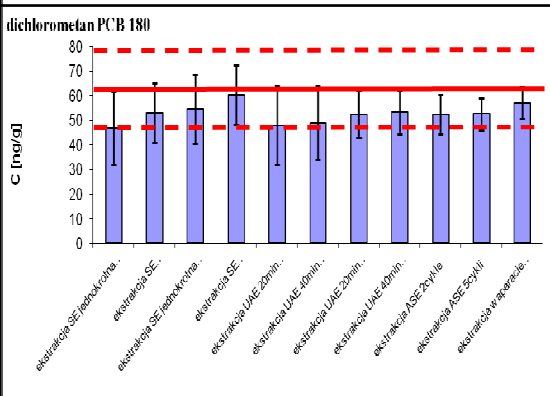
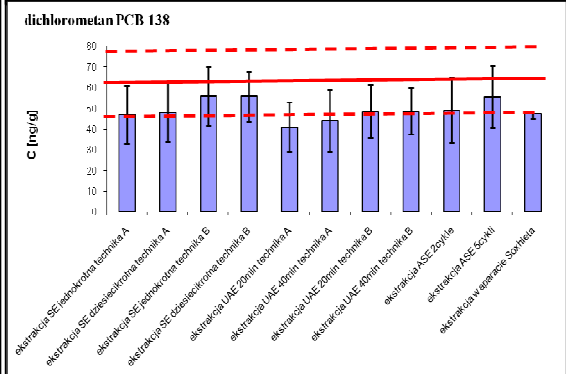
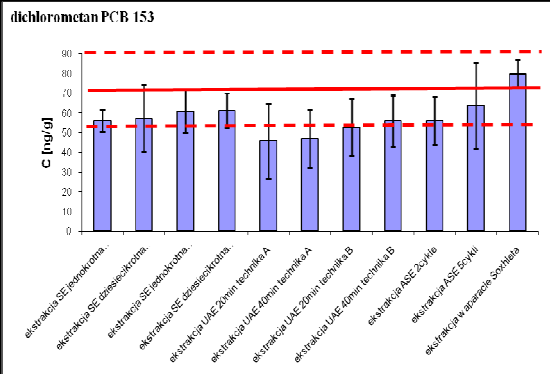
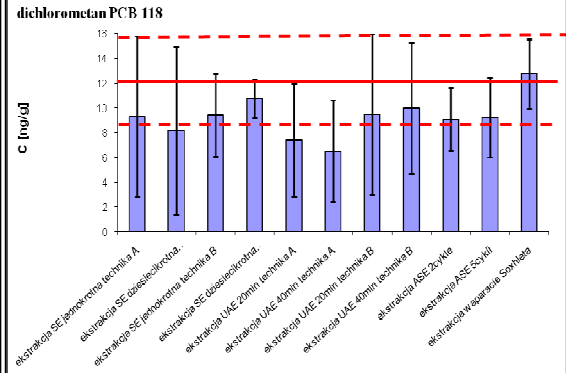
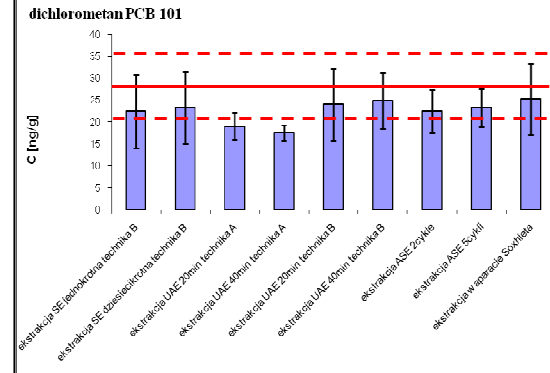
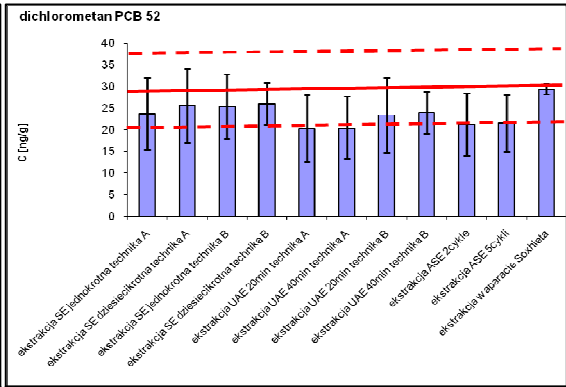
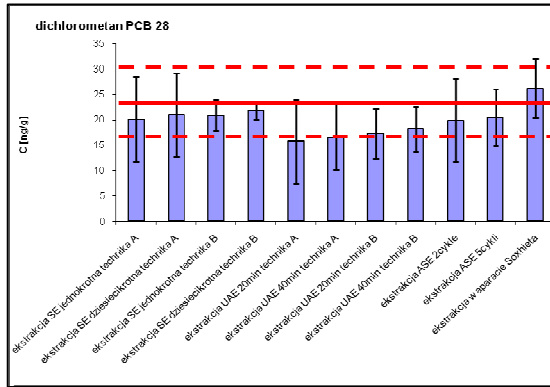
Podsumowując, na podstawie przedstawionych danych można stwierdzić, że:

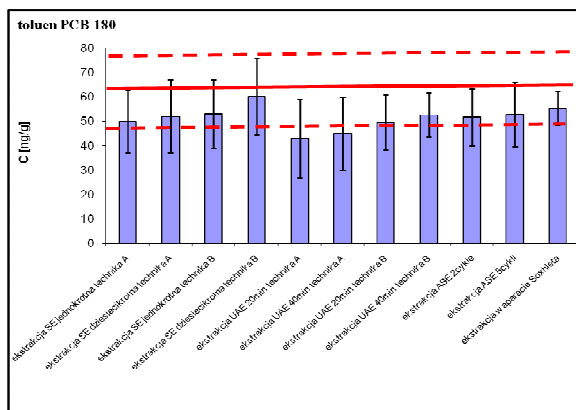
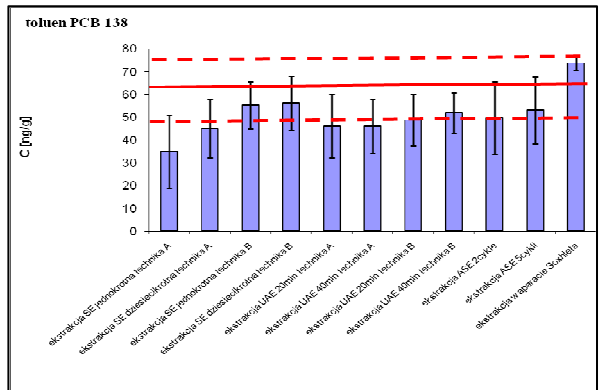
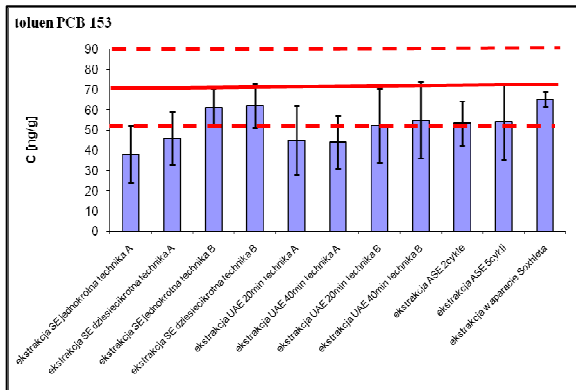
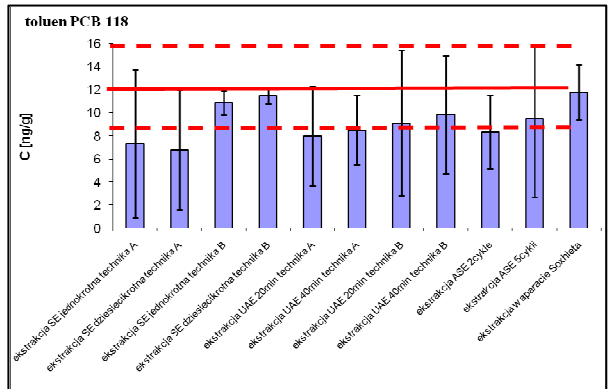
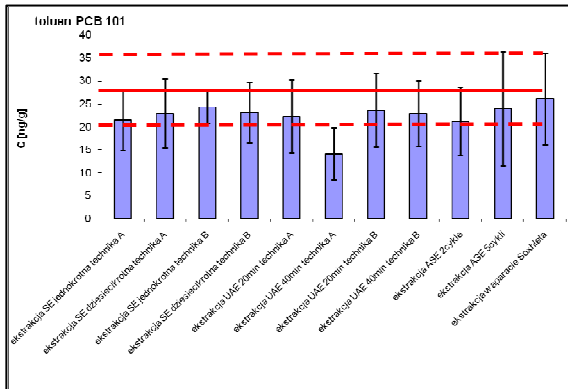
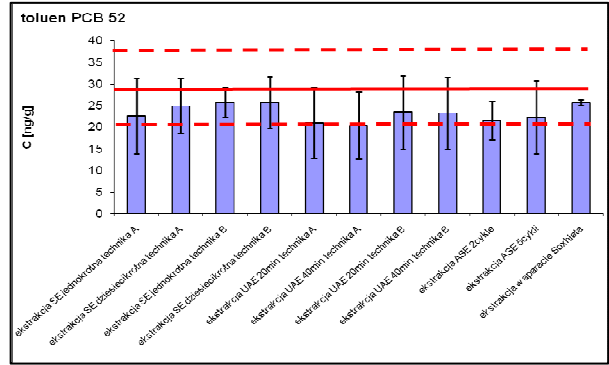
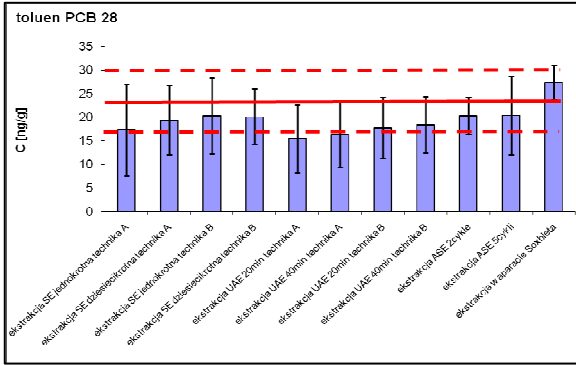
- najbardziej odpowiednim rozpuszczalnikiem do ekstrakcji związków z grupy PCB z próbek osadów dennych jest dichlorometan i toluen,

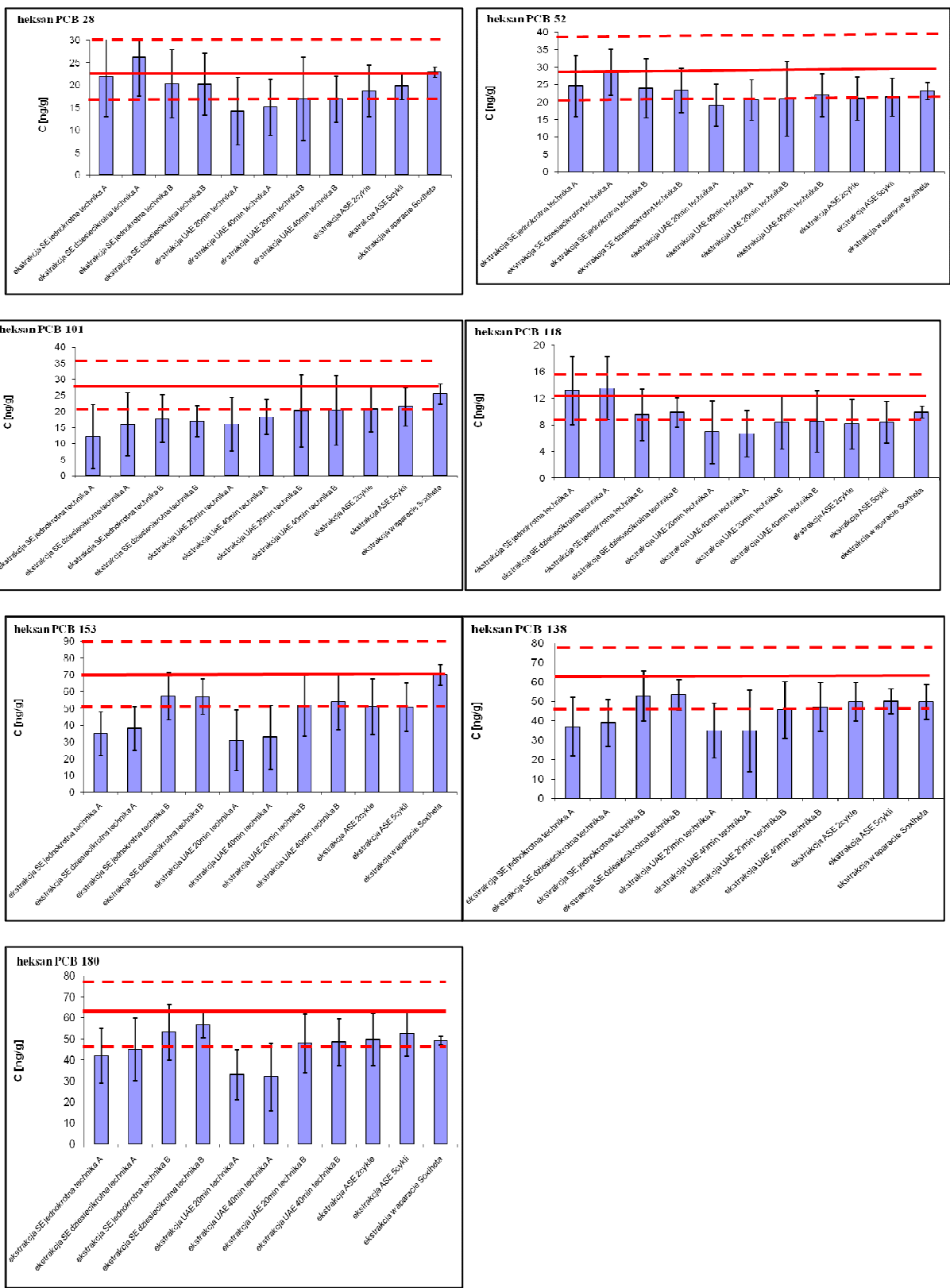
- wyniki najbliższe wartościom odniesienia uzyskano stosując ekstrakcję za pomocą rozpuszczalnika wspomaganą wytrząsaniem, gdy jako substancję wzorcową stosowano mieszaninę 6 związków z grupy PCB znaczonych izotopowo (**technika B**),

- czas ekstrakcji wynoszący 24 godziny jest optymalnym czasem prowadzenia procesu ekstrakcji analitów z grupy PCB z próbek osadów.

Parametry takie umożliwiają uzyskanie wyników dokładnych charakteryzujących się precyzją akceptowalną dla analizy śladowej.







Rysunek 14. Porównanie wyników oznaczeń analitów z grupy PCB w próbkach osadów uzyskanych w wyniku zastosowania 7 różnych technik ekstrakcji z wykorzystaniem DICHLOROMETANU/ TOLUENU/ HEKSANU jako ekstrahenta

4.3. OKREŚLENIE CZASU KONTAKTU SUBSTANCJI WZORCOWYCH Z MATRYCĄ OSADU, UMOŻLIWIĄCEGO ODTWORZENIE NATURALNEGO CHARAKTERU WIĄZANIA. PRÓBA OKREŚLENIA WPLYWU ZJAWISKA STARZENIA OSADÓW NA PRECYZJĘ I DOKŁADNOŚĆ OZNACZEŃ

W tabeli 26 przedstawiono wyniki oznaczania zawartości analitów z grupy PCB w próbkach osadów dla jednokrotnej ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika (**dichlorometanu**) wspomaganą przez wytrząsanie i wykorzystaniu mieszaniny 6 związków znaczonej izotopowo (**technika B**). Przeprowadzono po cztery równoległe analizy dla każdego uzyskanego ekstraktu rozpuszczalnikowego. Natomiast w tabeli 27 zestawiono zbiory danych pomiarowych stanowiących podstawę do następujących wniosków:

- dla wszystkich „przypadków” otrzymano wyniki zgodne z wartością odniesienia, co oznacza, że czas kontaktu substancji wzorcowej z matrycą osadu nie wpływa na uzyskiwane wyniki pomiarów;

Sposób wprowadzenia substancji wzorcowych do próbki osadu powinien pozwolić na odpowiednią ich dyspersję oraz umożliwić odtworzenie naturalnego charakteru wiązań między analitem a składnikami matrycy próbki osadu. Odtworzenie sposobu wiązania wzorców z matrycą osadu jest kluczowym elementem poprawności dalszych etapów procedury analitycznej i wykorzystania w trakcie obliczeń wartości odniesienia towarzyszącej substancji wzorcowej. Związane jest to ze zjawiskiem zwanym „starzeniem” osadów, które jest procesem długotrwałym i polega na przemieszczeniu się związków z grupy polichlorowanych bifenyli (na drodze dyfuzji) w głąb materii organicznej. Substancje wzorcowe, które nie podlegają temu zjawisku ulegają ekstrakcji w inny sposób niż anality. Wydajność ekstrakcji substancji wzorcowej jest wówczas wyższa od wydajności ekstrakcji oznaczanych związków z grupy PCB, co z kolei może powodować zaniżanie wyników oznaczeń. Rozwiązaniem tego problemu mogłoby być odstawienie osadu po etapie dodania substancji wzorcowych na określony czas, umożliwiającą odtworzenie naturalnego charakteru wiązania substancji wzorcowych z matrycą osadu w sposób analogiczny do wiązania oznaczanych związków.

- zwiększenie czasu kontaktu substancji wzorcowej z matrycą osadu do 6 miesięcy nie wpływa znacząco na uzyskane wyniki.

W tym miejscu należałoby powrócić do braku statystycznie istotnych różnic w wydajności jednokrotnej i dziesięciokrotnej ekstrakcji związków z grupy polichlorowanych bifenyli. Sytuację tę można wyjaśnić biorąc pod uwagę źródła pochodzenia tych związków w osadach. Dostają się one do środowiska wodnego głównie poprzez:

- a) transport atmosferyczny – zaadsorbowane na zewnętrznych powierzchniach cząstek stałych,
- b) ścieki i wody spływne – w formie rozpuszczonej w fazie organicznej (drobne kropelki materii organicznej o charakterze fazy olejowej zawieszzone w fazie wodnej),
 - zaabsorbowane w głębszych strukturach osadu, podlegają zjawisku „starzenia się”.

Biorąc powyższe pod uwagę, dopuszczalne są dwie możliwości interpretacji otrzymanych wyników. Pierwsza sugeruje, że ksenobiotyki, te w badanym materiale odniesienia, są zlokalizowane raczej na powierzchni cząstek osadu. Dodane wzorce wiążą się z warstwą powierzchniową w sposób podobny jak oryginalne analizy. Jednokrotna ekstrakcja pozwala odzyskać zarówno analizy, jak i wzorce ze zbliżoną wydajnością, bowiem rozpuszczalnik jest w stanie uwolnić analizy zaadsorbowane na powierzchni osadu. Natomiast w drugim przypadku zakłada się, że rozpuszczalnik podczas jednokrotnej ekstrakcji nie jest w stanie dotrzeć do głębszych warstw osadu i wyprzeć zaadsorbowane w jego wnętrzu analizy (związki z grupy PCB, które uległy starzeniu). Przy ekstrakcji 10 – krotnej istnieje możliwość dotarcia do głębszych warstw w cząstkach osadu. Jeżeli rozpuszczalnik podczas procesu ekstrakcji docierałby do głębszych struktur osadu, wówczas różnice w wynikach między pojedynczą ekstrakcją a dziesięciokrotną powinny być znacznie wyraźniejsze, a tak nie jest.

Wyniki tego doświadczenia sugerują, że związki z grupy PCB dostały się do analizowanego osadu w podobny sposób jak związki z grupy WWA, czyli poprzez transport atmosferyczny są zaadsorbowane głównie na powierzchni cząstek osadu.

Tabela 26. Wyniki porównawczych badań określających czas umożliwiającego odtworzenie naturalnego charakteru wiązania substancji wzorcowych z matrycą osadu w trakcie jednokrotnej ekstrakcji za pomocą dichlorometanu wspomaganą przez wytrząsanie ($t_{\text{krytyczne}}$ – wartość krytyczna testu t - Studenta, $t_{\text{obliczone}}$ – wartość obliczona testu t - Studenta, $F_{\text{krytyczne}}$ - wartość krytyczna testu F - Snedecora, $F_{\text{obliczone}}$ – wartość obliczona testu F – Snedecora, „+” wynik zgodny z wartością odniesienia; „-”, wynik niezgodny z wartością odniesienia)

rozpuszczalnik		DICHLOROMETAN					TOLUEN					HEKSAN				
		1 dzień					1 miesiąc					6 miesięcy				
		n = 4					n = 3					n = 4				
analit	wartość certyfikowana ± standardowa niepewność [ng/g]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	$ X_{\text{ozn}} - X_{\text{adm}} $	$2 \sqrt{U^2 \frac{1}{(x_{\text{ozn}})^2} + U^2 \frac{1}{(x_{\text{adm}})^2}}$	$ X_{\text{ozn}} - X_{\text{adm}} < 2 \sqrt{U^2 \frac{1}{(x_{\text{ozn}})^2} + U^2 \frac{1}{(x_{\text{adm}})^2}}$	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	$ X_{\text{ozn}} - X_{\text{adm}} $	$2 \sqrt{U^2 \frac{1}{(x_{\text{ozn}})^2} + U^2 \frac{1}{(x_{\text{adm}})^2}}$	$ X_{\text{ozn}} - X_{\text{adm}} < 2 \sqrt{U^2 \frac{1}{(x_{\text{ozn}})^2} + U^2 \frac{1}{(x_{\text{adm}})^2}}$	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	$ X_{\text{ozn}} - X_{\text{adm}} $	$2 \sqrt{U^2 \frac{1}{(x_{\text{ozn}})^2} + U^2 \frac{1}{(x_{\text{adm}})^2}}$	$ X_{\text{ozn}} - X_{\text{adm}} < 2 \sqrt{U^2 \frac{1}{(x_{\text{ozn}})^2} + U^2 \frac{1}{(x_{\text{adm}})^2}}$
		$f_1=3, f_2=3; \alpha=0,05$ $F_{\text{obliczone}}$	$F_{\text{krytyczne}}$	$F=6, \alpha=0,05$ $t_{\text{obliczone}}$	$t_{\text{krytyczne}}$		$f_1=3, f_2=3; \alpha=0,05$ $F_{\text{obliczone}}$	$F_{\text{krytyczne}}$	$F=6, \alpha=0,05$ $t_{\text{obliczone}}$	$t_{\text{krytyczne}}$		$f_1=3, f_2=3; \alpha=0,05$ $F_{\text{obliczone}}$	$F_{\text{krytyczne}}$	$F=6, \alpha=0,05$ $t_{\text{obliczone}}$	$t_{\text{krytyczne}}$	
PCB 28	23,3 ± 3,4	20,3 ± 2,2	87 ± 14	3,0	8,1	+	23,6 ± 5,2	101 ± 18	0,3	12	+	23,8 ± 6,2	102 ± 18	0,5	14	+
PCB 52	29,2 ± 4,5	23,1 ± 1,9	79 ± 18	6,1	9,8	+	22,5 ± 2,0	77 ± 18	6,7	10	+	22,1 ± 2,7	76 ± 18	7,1	11	+
PCB 101	28,1 ± 3,8	21,5 ± 2,6	77 ± 18	6,6	9,2	+	21 ± 6,2	74 ± 20	7,1	15	+	21,8 ± 2,8	78 ± 16	6,3	9,4	+
PCB 118	12,2 ± 1,6	13,9 ± 1,6	72 ± 8,8	1,7	4,5	+	12,6 ± 4,0	103 ± 11	0,4	8,6	+	10,5 ± 1,9	86 ± 8,2	1,7	5,0	+
PCB 153	70 ± 10	53,5 ± 9,3	76 ± 44	17	27	+	67 ± 10	95 ± 2,1	3,2	28	+	66 ± 11	94 ± 46	4,2	30	+
PCB 138	61 ± 7,5	49,5 ± 8,9	81 ± 36	12	23	+	57 ± 10	93 ± 38	4,3	25	+	53 ± 10	86 ± 38	8,3	25	+
PCB 180	63 ± 7,5	54,5 ± 8,0	86 ± 34	9,1	22	+	52 ± 8,5	82 ± 36	12	23	+	54 ± 10	85 ± 36	9,6	25	+
		1dzień i 1 miesiąc					1 dzień i 6 miesięcy					1 miesiąc i 6 miesięcy				
		Test F - Snedecora		Test t - Studenta			Test F-Snedecora		Test t - Studenta			Test F - Snedecora		Test t – Studenta\		
		$f_1=3, f_2=3; \alpha=0,05$ $F_{\text{obliczone}}$		$F_{\text{krytyczne}}$			$f_1=3, f_2=3; \alpha=0,05$ $F_{\text{obliczone}}$		$F_{\text{krytyczne}}$			$f_1=3, f_2=3; \alpha=0,05$ $F_{\text{obliczone}}$		$F_{\text{krytyczne}}$		
		6,25		19,16			7,69		9,28			1,28		9,55		
		1,30		2,571			2,13		2,447			1,64		0,309		
		6,66		0,401			1,19		0,166			5,46		0,191		
		7,14		0,214			1,47		1,379			5,00		0,303		
		1,39		1,782			1,33		1,779			1,03		0,055		
		1,55		1,766			1,35		0,488			1,16		0,528		
		1,27		0,404			1,51		0,028			1,20		0,330		

W przypadku porównania dokładności różnych metod określających odtworzenie naturalnego charakteru wiązania substancji wzorcowych z matrycą osadu stwierdzono, że dla każdego analitu uzyskano zależność $t_{\text{obliczone}} < t_{\text{krytyczne}}$, oznacza to, że uzyskane wartości nie różnią się między sobą w sposób statystycznie istotny, a zatem porównywany czas pozostawienia substancji wzorcowej w próbce osadu nie wpływa na uzyskanie wyników bliższym wartościom odniesienia.

Tabela 27. Wyniki analizy statystycznej zbiorów danych pomiarowych uzyskanych na etapie obliczania błędu systematycznego w trakcie badania dotyczącego porównywania czasu pozostawienia substancji wzorcowej w próbce osadu przy wykorzystaniu jednokrotnej ekstrakcji za pomocą dichlorometanu wspomaganą przez wytrząsanie („-” – brak błędu systematycznego, „+” - błąd systematyczny)

Technika ekstrakcji	Czas kontaktu substancji wzorcowej z matrycą osadu	Równanie regresji liniowej ($y=bx+a$)		Błąd systematyczny stały				Błąd systematyczny zmienny			
		a	b	S_a	$t_{\text{obliczone}}$	$t_{\text{krytyczne}}$	$t_{\text{obl}} < t_{\text{kr}}$	S_b	$t_{\text{obliczone}}$	$t_{\text{krytyczne}}$	$t_{\text{obl}} < t_{\text{kr}}$
jednokrotna ekstrakcja za pomocą dichlorometanu wspomaganą wytrząsaniem	1 dzień	0,831	1,219	2,293	0,362	($\alpha = 0,05; f = 3$) 3,182	-	0,061	3,565	($\alpha = 0,05; f = 3$) 3,182	+
	1 miesiąc	2,267	1,066	3,455	0,656	($\alpha = 0,05; f = 2$) 4,303	-	0,083	0,786	($\alpha = 0,05; f = 2$) 4,303	-
	6 miesięcy	2,402	1,077	2,741	0,876	($\alpha = 0,05; f = 3$) 3,182	-	0,067	1,158	($\alpha = 0,05; f = 3$) 3,182	-

Na podstawie danych zestawionych w tabeli 27 można stwierdzić, że:

- wyniki obciążone błędem systematycznym zmiennym w przypadku, gdy czas kontaktu substancji wzorcowej z matrycą osadu wynosił 1 dzień są **zaniżone ($b > 1$)**; uzyskaną wartość analitów w badanych próbkach osadów należałoby zatem pomnożyć o wyznaczoną wartość mnożnika poprawkowego ($t_{\text{obliczone}}$);

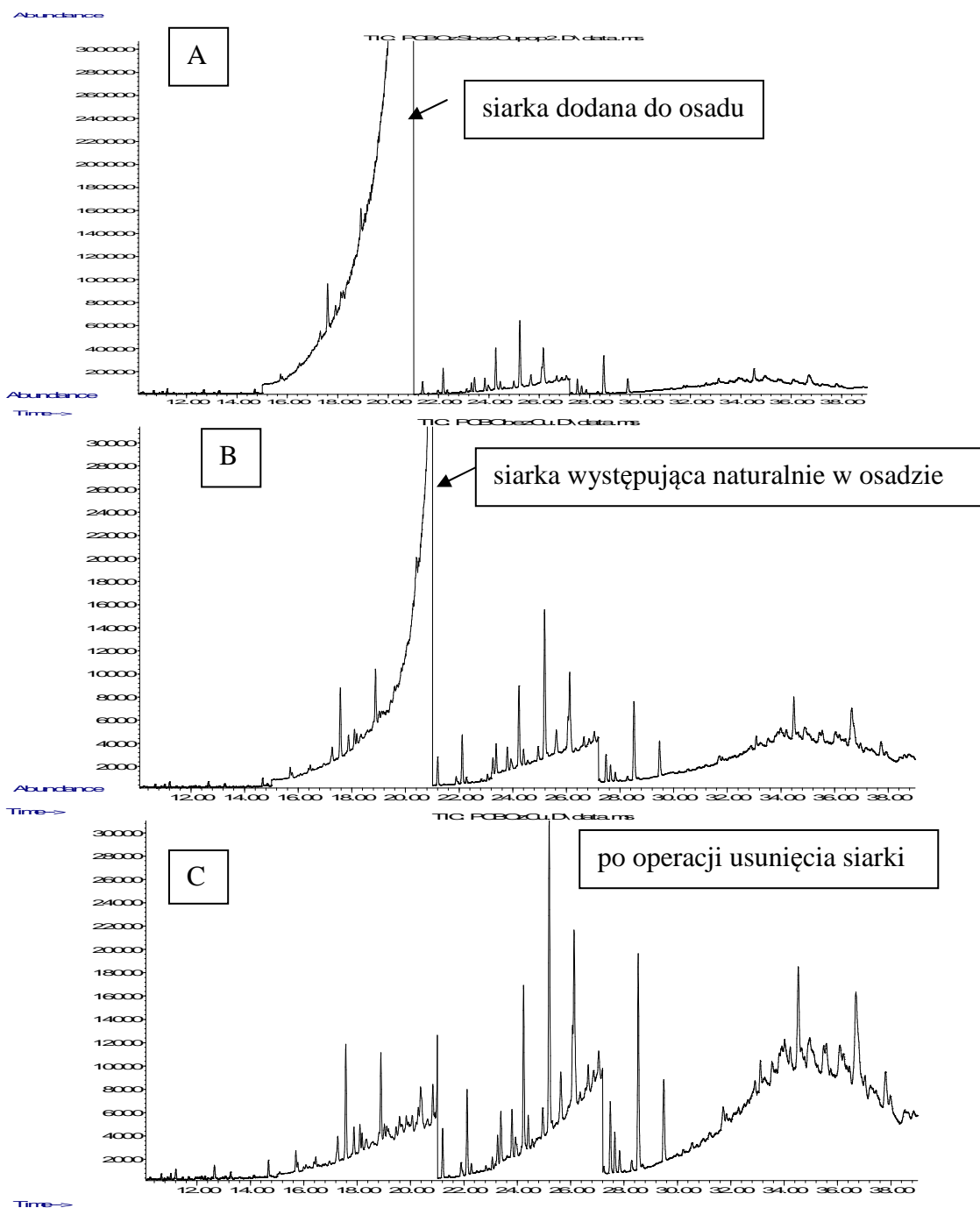
4.4. SIARKA W OSADACH DENNYCH

Analiza chromatograficzna jest końcowym etapem procesu analitycznego i powinna zapewniać rozdzielenie mieszaniny na poszczególne indywidua tak, aby uzyskany chromatogram dawał możliwie dużą ilość informacji o charakterze jakościowym i ilościowym w odniesieniu do składu próbki. Niestety siarka elementarna wchodząca w skład osadów dennych sprawia wiele problemów analitycznych. Obecność siarki

w ekstrakcie rozpuszczalnikowym, którego próbki były poddawane oznaczeniom chromatograficznym utrudnia, a czasem wręcz uniemożliwia właściwą interpretację chromatogramu (chromatograficzny pik siarki maskuje piki innych związków obecnych w próbce), co sprawia, że pojawiają się rozbieżności w otrzymywanych wynikach, w konsekwencji może to prowadzić do błędnej interpretacji wyników i fałszywej oceny ryzyka środowiskowego. Chromatogramy przedstawione na rysunku 15, uzyskane podczas analizy ekstraktu rozpuszczalnikowego otrzymanego z próbki osadu zawierającego związki z grupy PCB mogą być traktowane jako dowód potwierdzający powyższą tezę. Na rysunku 15 A przedstawiono chromatogram z dodatkiem siarki uzyskany przed usunięciem siarki elementarnej z ekstraktu, na rysunku 15 B przedstawiono chromatogram uzyskany przed usunięciem siarki elementarnej z ekstraktu, natomiast na rysunku 15 C przedstawiono chromatogram uzyskany po usunięciu siarki z ekstraktu na warstwie sproszkowanej miedzi, wcześniej aktywowanej.

Na rysunku 16 przedstawiono w postaci wykresów słupkowych wyniki oznaczania zawartości związków z grupy PCB w próbkach osadów, natomiast na rysunku 17 przedstawiono wyniki oznaczania zawartości związków z grupy WWA w próbkach osadów uzyskane podczas analizy próbek ekstraktów rozpuszczalnikowych surowych lub, które były poddane różnym operacjom oczyszczania w celu usunięcia z nich siarki elementarnej.

Analiza danych przedstawionych na rysunkach 16 i 17 może być podstawą do stwierdzenia, że wyniki najbliższe wartościom odniesienia uzyskano, gdy próbki osadów oczyszczano na kolumnie zawierającej warstwę sproszkowanej, wcześniej aktywowanej miedzi. Uzyskane wyniki badań potwierdziły tezę, że obecność siarki w ekstrakcie rozpuszczalnikowym wpływa negatywnie na oznaczanie związków z grupy WWA i PCB w próbkach osadów, w związku z czym przed analizą chromatograficzną należy usuwać siarkę elementarną z ekstraktów rozpuszczalnikowych. Wyniki badań opublikowano w pracy pt. „**Removal of sulfur from a solvent extract**”, która została przyjęta do druku w czasopiśmie: Trends in Analytical Chemistry i która stanowi załącznik 1 rozprawy doktorskiej.

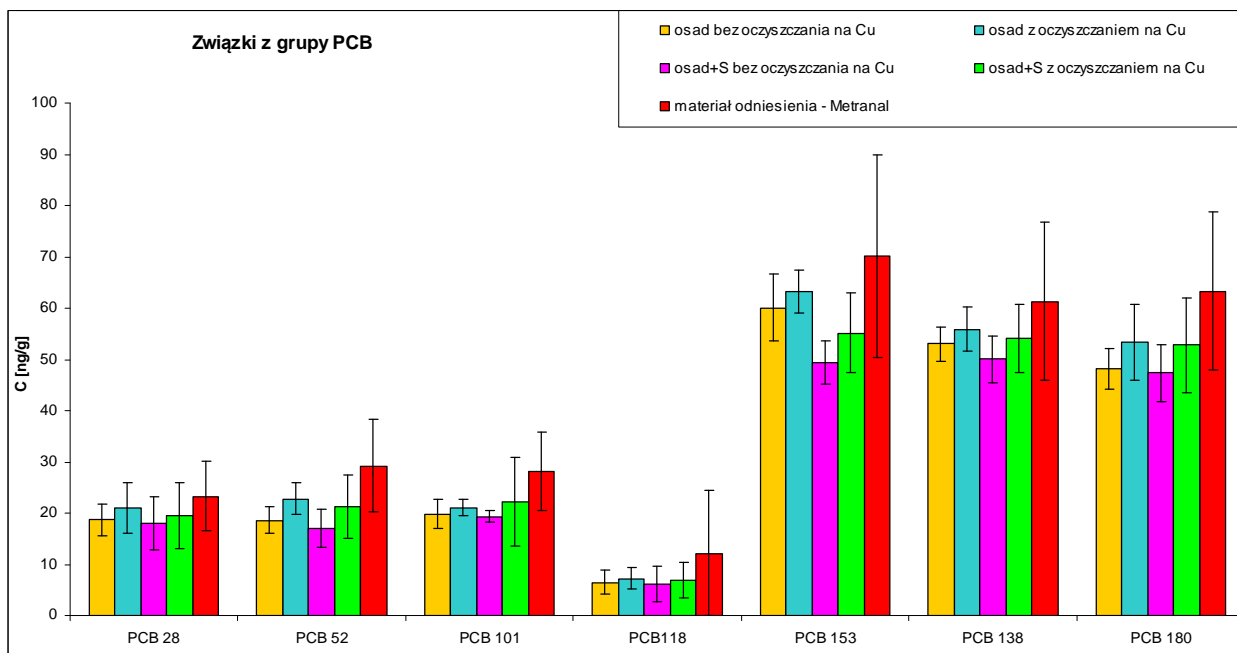


Rysunek 15. Chromatogramy uzyskane podczas analizy ekstraktu rozpuszczalnikowego otrzymanego z próbki osadu zawierającego związki z grupy PCB:

A chromatogram **próbki osadu z dodatkiem siarki** otrzymany w wyniku analizy próbki ekstraktu rozpuszczalnikowego **przed operacją usunięcia** siarki elementarnej z ekstraktu,

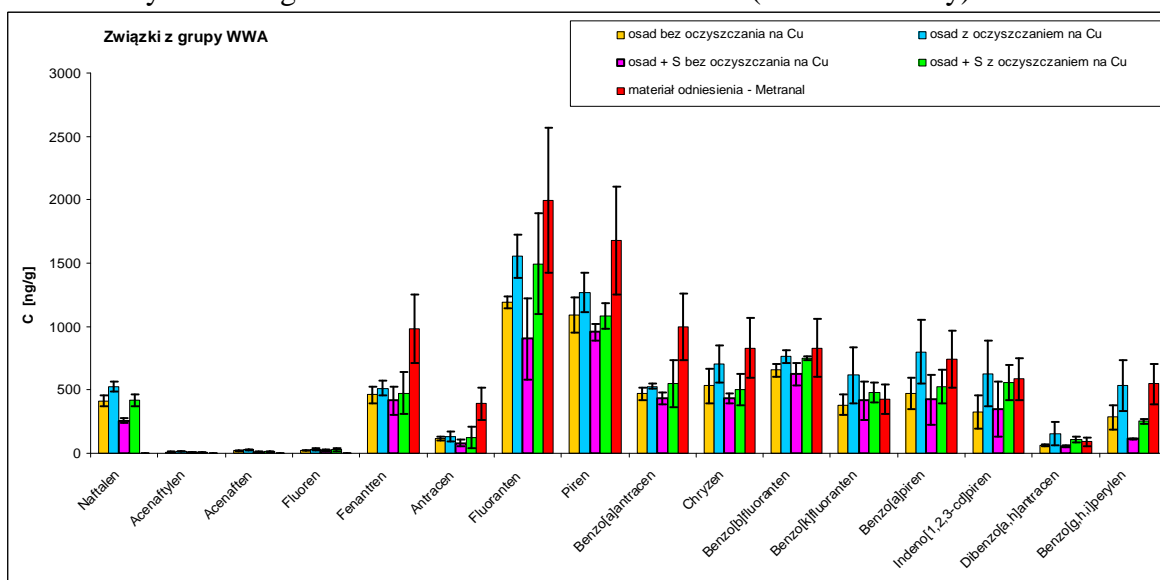
B chromatogram próbki osadu (**bez dodatku siarki**) otrzymany w wyniku analizy próbki ekstraktu rozpuszczalnikowego **przed operacją usunięcia** siarki elementarnej ekstraktu,

C chromatogram próbki osadu (**bez dodatku siarki**) otrzymany w wyniku analizy próbki ekstraktu rozpuszczalnikowego **po operacji usunięcia siarki** na warstwie sproszkowanej miedzi



Rysunek 16. Porównanie wyników oznaczeń zawartości związków z grupy PCB w próbkach osadów uzyskanych podczas analizy ekstraktów rozpuszczalnikowych:

1. nie oczyszczonych na warstwie miedzi (kolor żółty),
2. oczyszczonych na warstwie miedzi (kolor niebieski),
3. z dodatkiem siarki, ale nie oczyszczonych na warstwie miedzi (kolor różowy),
4. z dodatkiem siarki i oczyszczonych na warstwie miedzi (kolor zielony),
5. certyfikowanego materiału odniesienia – Metranal (kolor czerwony).



Rysunek 17. Porównanie wyników oznaczeń zawartości związków z grupy WWA w próbkach osadów uzyskanych podczas analizy ekstraktów rozpuszczalnikowych:

1. nie oczyszczonych na warstwie miedzi (kolor żółty),
2. oczyszczonych na warstwie miedzi (kolor niebieski),
3. z dodatkiem siarki, ale nie oczyszczonych na warstwie miedzi (kolor różowy),
4. z dodatkiem siarki i oczyszczonych na warstwie miedzi (kolor zielony),
5. certyfikowanego materiału odniesienia – Metranal (kolor czerwony).

4.5. ROZWÓJ METOD ANALITYCZNYCH – DOSTĘPNOŚĆ WZORCÓW ZNACZONYCH IZOTOPOWO

Rozwój procedur analitycznych związany jest z próbami rozwiązania licznych problemów, które pojawiają się podczas oznaczania związków z grupy WWA i PCB w próbkach osadów dennych. W ciągu ostatnich lat coraz większą rolę w analityce odgrywają substancje znaczone izotopowo, przede wszystkim węglem $^{13}\text{C}_{12}$, deuterem $^2\text{H}_1$ oraz chlorem $^{37}\text{Cl}_{17}$ [164]. Możliwość zastosowania związków znaczonych izotopowo w charakterze wzorców wewnętrznych podczas wieloetapowej procedury oznaczania tych związków przyczyniła się do poprawy precyzji pomiarów, a tym samym do poprawy wiarygodności uzyskiwanej informacji analitycznej. Ponadto dzięki możliwości wykorzystania spektrometrii mas sprzężonej z chromatografią gazową lub cieczową wykorzystywanie związków znaczonych izotopowo w analityce środowiskowej jest coraz powszechniejsze. Jednakże, żeby wykorzystywanie substancji znaczonych izotopowo w praktyce analitycznej było coraz powszechniejsze istotne jest zwrócenie uwagi na to, aby [171]:

- były dostępne izotopowo znaczone analogi analitów (o odpowiedniej czystości oraz trwałości),
- było możliwe odmierzenie ilości substancji wzorcowej z zadawalającą dokładnością i precyzją oraz z możliwie niską niepewnością,
- był osiągnięty stan równowagi pomiędzy analitem i jego izotopowo znaczone odpowiednikiem,
- dodatek substancji wzorcowej do badanej próbki nie powodował zmian w składzie matrycy,
- sposób wprowadzania substancji wzorcowej do badanej próbki zapewniał odtworzenie naturalnego charakteru wiązania się analitu z matrycą.

Niestety problemem jest ograniczona dostępność substancji wzorcowych (dostępne są głównie dla związków z grupy polichlorowanych bifenyli, dibenzodioksyn, dibenzofuranów oraz wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych), brak natomiast takich wzorców dla pestycydów i mykotoksyn. Wadą jest również ich dość wysoka cena (np. 3 ml roztwór wzorcowy mieszaniny 7 związków z grupy PCB $^{13}\text{C}_{12}$: 28, 52, 101, 118, 153, 138, 180, 209 w nonanie kosztuje 1450 \$) [172]. Jednakże w ciągu ostatnich lat cena wzorców znaczonych deuterem znacznie spadła (np. 1,2 ml roztwór wzorcowy naftalenu znaczone deuterem w izooktanie kosztuje obecnie 99 \$), dlatego związki z grupy WWA znaczone deuterem są dużo bardziej popularne w rutynowych

analizach próbek środowiskowych, między innymi ze względu na fakt, iż związki z grupy WWA znaczone węglem ^{13}C są znacznie droższe.

W latach 1997 - 2000 pracownicy Katedry Chemii Analitycznej uczestniczyli w realizacji projektu „Odra”, którego celem było monitorowanie rzeki Odry w poszczególnych jej odcinkach w celu określenia wpływu stopnia uprzemysłowienia, urbanizacji i rozmieszczenia terenów rolniczych na stan czystości wód powierzchniowych w dorzeczu tej rzeki. W ramach programu prowadzono badania oznaczania zawartości zanieczyszczeń z grupy WWA i PCB w próbkach wody rzecznej i osadów dennych [103]. Po zakończeniu realizacji projektu „Odra”, próbki zliofilizowanych osadów umieszczono w lodówce w temperaturze 4°C w szklanych fiolkach zamkniętych szczelnie za pomocą korków z podkładką wykonaną z teflonu.

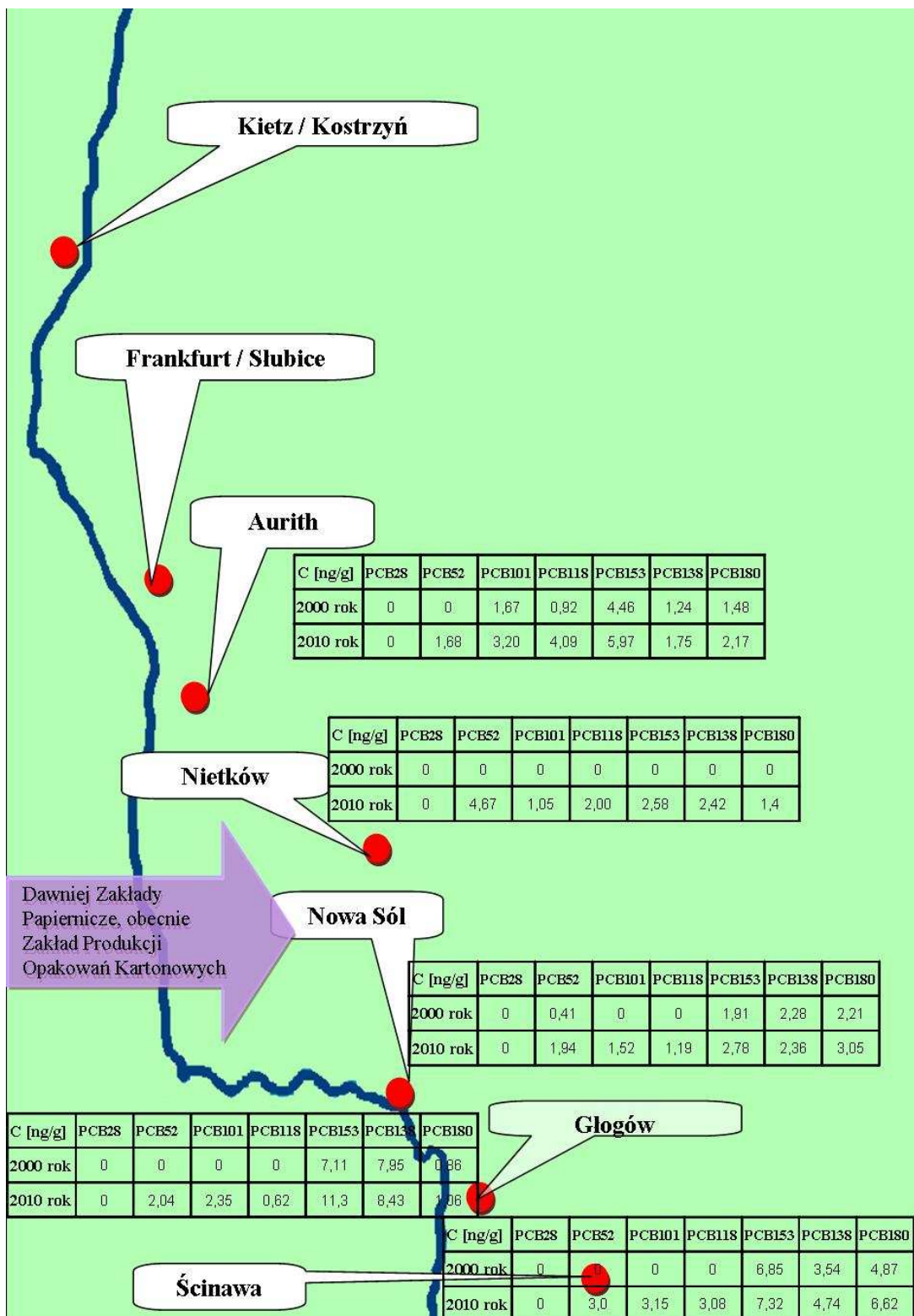
Próbki pobrane w trakcie realizacji projektu „Odra” zostały wykorzystane powtórnie do badań w ramach programu badawczego pracy doktorskiej. Wyniki uzyskane w trakcie programu badawczego realizowanego w ramach Międzynarodowego Programu Badań Dorzecza Odry, podczas których jako substancję wzorcową wykorzystywano PCB 209 (dekachlorobifenyl - związek, który swoją budową chemiczną i właściwościami różni się od oznaczanych związków, mimo iż należy do tej samej grupy związków) porównano z wynikami uzyskanymi przy zastosowaniu techniki spektrometrii mas rozcieńczenia izotopowego, gdy jako substancje wzorcowe stosowano mieszaninę 6 związków z grupy PCB znaczonych za pomocą izotopu $^{13}\text{C}_{12}$: PCB 28, 52, 101, 153, 138, 180 (izotopy posiadają te same właściwości chemiczne, natomiast różnią się jedynie nieznacznie właściwościami fizycznymi np. gęstością, temperaturą wrzenia i topnienia w porównaniu do właściwości nieznakowanych izotopowo analogów [166]).

Wyniki oznaczania zawartości analitów z grupy PCB w próbkach osadów dennych z rzeki Odry przeprowadzone w roku 2000 (w trakcie realizacji projektu IOP) oraz w roku 2010 (w trakcie realizacji badań związanych z pracą doktorską) przedstawiono na rysunkach 18 - 20.

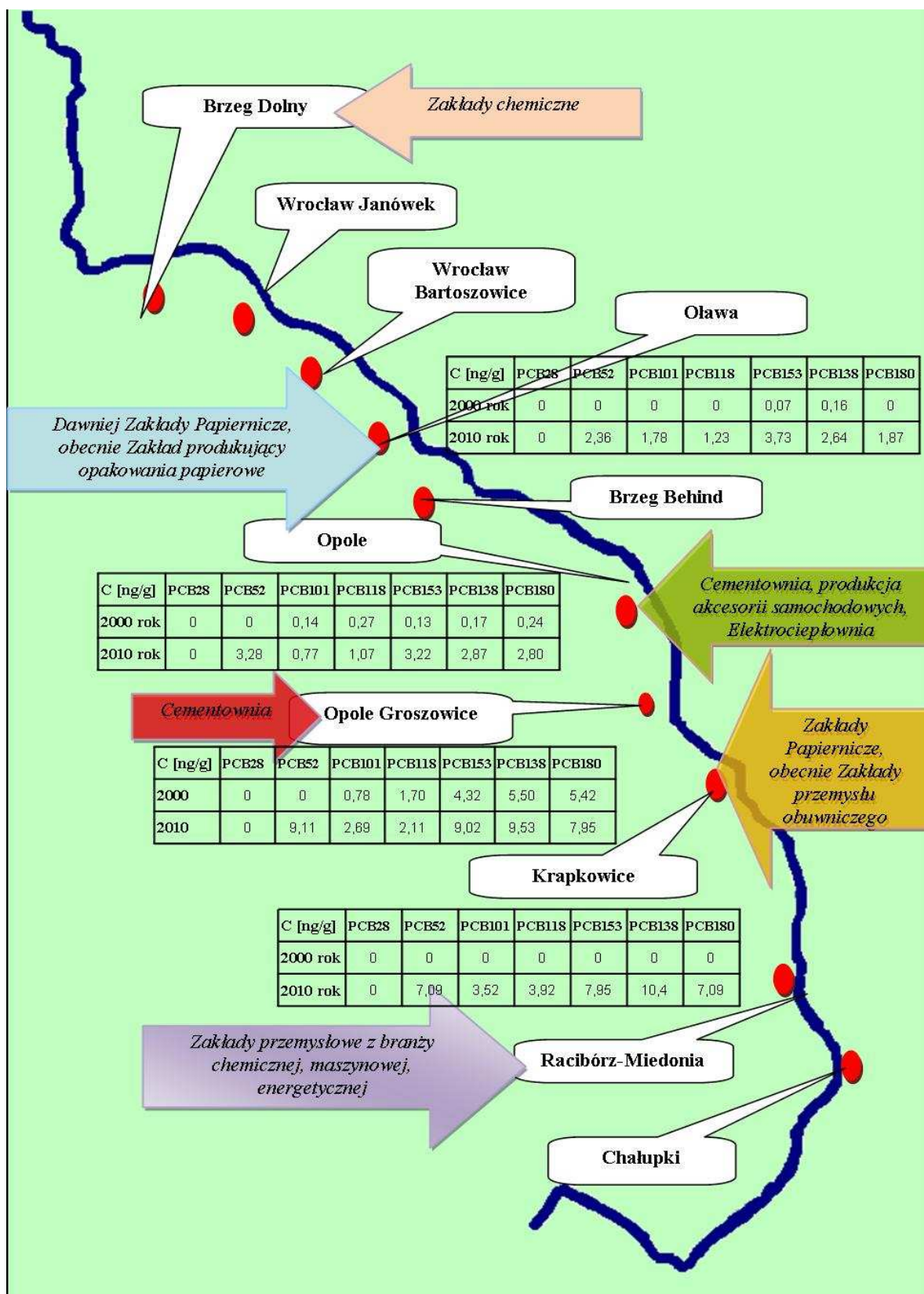
Na podstawie danych przedstawionych na rysunkach można stwierdzić, że stężenie sumy związków z grupy PCB w badanych próbkach jest bardzo zróżnicowane. W osadach pobranych w górnym odcinku rzeki, a mianowicie od Chałupek do Oławy, stężenie związków z grupy PCB jest wyższe w porównaniu do stężenia związków z grupy PCB w próbkach osadów dennych pochodzących z miejsc pobierania próbek zlokalizowanych na obszarze dolnego odcinka rzeki Odry. Górny odcinek rzeki Odry znajduje się na terenie Śląska, a więc niewątpliwie na terenie charakteryzującym się wysokim poziomem

antropopresji, co w istotny sposób wpływa na poziom zanieczyszczenia osadów związkami z grupy PCB. Pewien wkład w zanieczyszczenie górnego odcinka Odry mają także awarie po stronie czeskiej, o których informuje co pewien czas prasa. Na wyniki oznaczonych stężeń związków z grupy PCB w tym obszarze, najprawdopodobniej miała wpływ powódź, jaka nawiedziła w lipcu 1997 roku południową i zachodnią Polskę. Sugerowano wówczas [140], iż przemieszczanie się tych zanieczyszczeń w środowisku wodnym odbywa się poprzez fazę rozpuszczoną, a szybkość ich transportu wzdłuż rzeki jest związana z szybkością przepływu wody rzecznej. Głównym źródłem przedostawania się tych zanieczyszczeń do rzeki są zrzuty ścieków z usytuowanych w pobliżu brzegu rzeki Odry licznych zakładów przemysłowych, a przede wszystkim z zakładów celulozowo - papierniczych, gdzie związki te powstają podczas procesów produkcyjnych (przede wszystkim bielenia pulpy drzewnej). Ponadto zanieczyszczenia te mogą dostawać się do środowiska rzecznoego wskutek przypadkowych wycieków substancji chemicznych z wysypisk odpadów przemysłowych, a także wraz z transportem atmosferycznym.

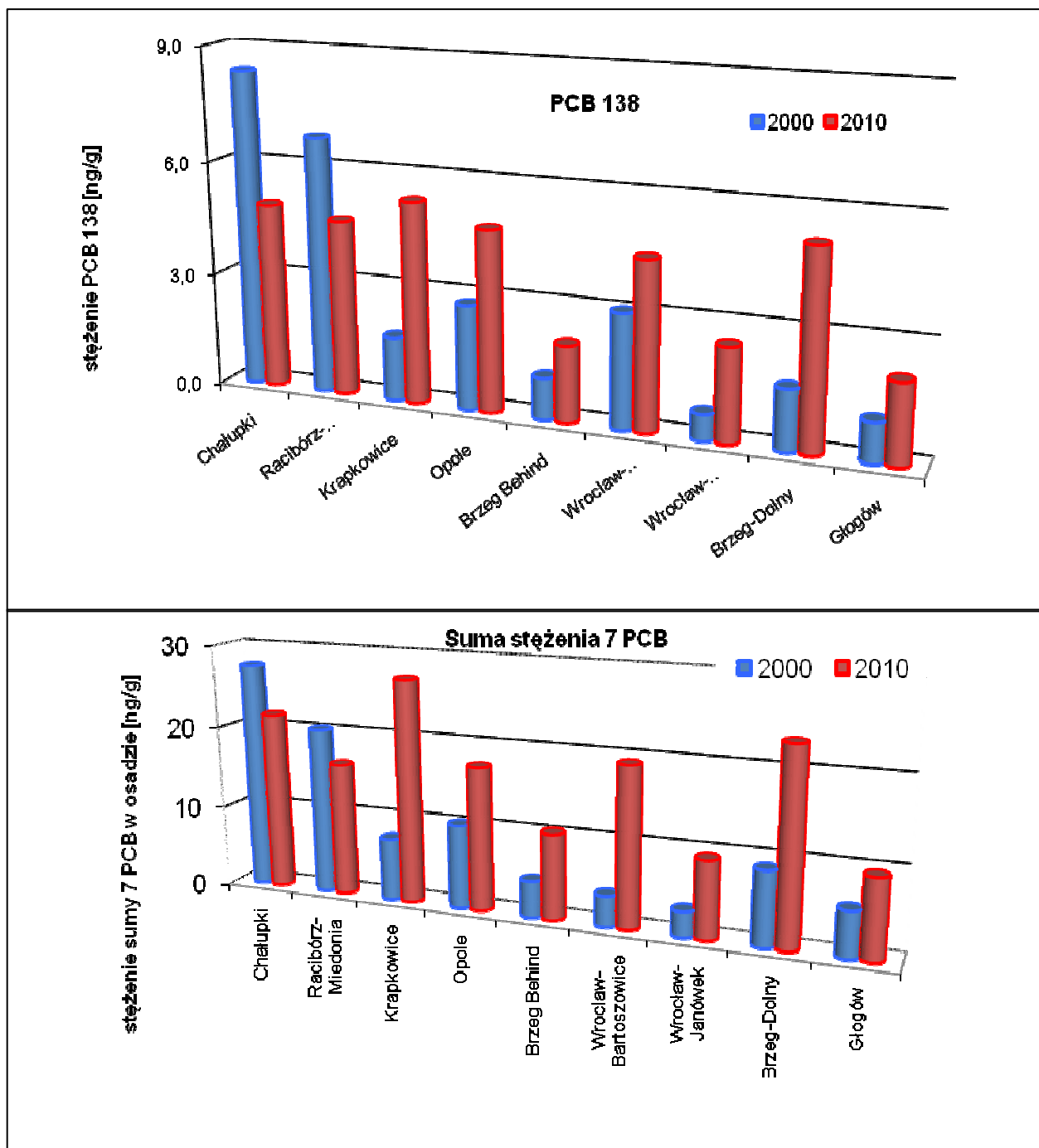
Analizując wyniki uzyskane w trakcie badań prowadzonych w roku 2010 stosując technikę spektrometrii mas rozcieńczenia izotopowego można stwierdzić, że oznaczona zawartość związków z grupy PCB w próbkach osadów, gdy jako substancję wzorcową stosowano PCB 209, jest w wielu miejscowościach dużo niższa, lub nawet poniżej granicy oznaczalności, w porównaniu z wynikami badań, gdy jako substancję wzorcową zastosowano mieszaninę izotopowo znaczonego związków z grupy PCB. W pierwszym przypadku, do próbki dodaje się substancję inną od substancji oznaczanych (ale należącą do tej samej grupy związków, co substancje oznaczane), w związku z czym ulega ona innym procesom na różnych etapach procedury niż anality, więc uzyskane wyniki mogą nie być miarodajne. W drugim przypadku natomiast, dodawana do próbki substancja wzorcowa charakteryzuje się takimi samymi właściwościami fizykochemicznymi, co anality, podlega więc analogicznym procesom na wszystkich etapach procedury. Jeśli nastąpi utrata analitu, to straty wzorca (analitu znakowanego izotopowo) będą tego samego rzędu (proporcjonalnie do zawartości), gdyż ulega on takim samym przemianom, co analit [4]. Porównanie wyników obu procedur analitycznych wskazuje, iż zastosowanie techniki IDMS wpływa na obniżenie granicy oznaczalności stosowanej procedury analitycznej.



Rysunek 18. Stężenia poszczególnych związków z grupy PCB w próbkach osadów pobranych z miejscowości położonych wzdłuż dolnego odcinka rzeki Odry.



Rysunek 19. Stężenia poszczególnych związków z grupy PCB w próbkach osadów pobranych z miejscowości położonych wzdłuż górnego odcinka rzeki Odry.



Rysunek 20. Porównanie wyników stężeń związków z grupy PCB uzyskanych w badaniach przeprowadzanych w roku 2000 i 2010 w próbkach osadów powierzchniowych pobranych w dorzeczu rzeki Odry: jednego ze związków - PCB 138 (rysunek górny) oraz sumy 7 związków z grupy PCB (rysunek dolny).

4.6. ANALIZA PRÓBEK RZECZYWISTYCH

Głównym celem analizy próbek rzeczywistych było określenie źródeł pochodzenia i transportu związków z grupy PCB w środowisku wodnym. Do badań wykorzystano dwa rejony, z których pochodziły próbki osadów dennych:

- osady w rzece Odra,
- osady w Zatoce Gdańskiej.

Związki z grupy PCB powstają wskutek syntezy chemicznej i w związku z tym w środowisku występują głównie w mieszaninach o różnej zawartości poszczególnych związków należących do tej klasy. Określenie źródła pochodzenia tych związków w środowisku nie jest więc takie proste. Spowodowane jest to również tym, że związki z grupy PCB mogą dostawać się do środowiska z wielu różnych źródeł, włączając w to wypadki i wycieki z instalacji przemysłowych, zrzuty ścieków (przede wszystkim z zakładów zajmujących się produkcją papieru) oraz w wyniku spalania odpadów w miejskich lub przemysłowych spalarniach. Ponadto w przypadku określenia pochodzenia związków z grupy PCB w środowisku brak jest niestety odpowiednich wskaźników, które wskazywałyby na źródło ich pochodzenia, tak jak jest to możliwe w przypadku związków z grupy WWA. Jednakże, posiadając dane na temat pochodzenia związków z grupy WWA poprzez porównanie i poszukiwanie wzajemnych korelacji można spróbować określić prawdopodobne źródło pochodzenia związków grupy PCB.

4.6.1. STUDIUM PRZYPADKU: OSADY W RZECE ODRA

Jak już wspomniano, wzdłuż rzeki Odry zlokalizowanych jest wiele punktów zrzutu ścieków, ale też wody rzeki Odry przemierzają tereny, na których zlokalizowane są źródła emisji związków do atmosfery, stąd znajdujące się w osadach związki z grupy WWA oraz PCB mogą być różnego pochodzenia.

Główne źródło emisji związków z grupy WWA do środowiska stanowią procesy spalania. Do środowiska wodnego wprowadzane są one poprzez fazę gazową (powietrze) w postaci zaadsorbowanej na cząstkach pyłu, który opadając osadza się przede wszystkim na powierzchni cząstek tworzących osad denny. Stosunkowo niewielka część tych związków jest wprowadzana do wód wraz ze ściekami. Ważnym źródłem ich pochodzenia w środowisku wodnym są także rozlewy ropy naftowej (lub jej produktów). Związki te nie występują w środowisku w postaci pojedynczych związków – zawsze tworzą mieszaniny wieloskładnikowe. Skład ilościowy i jakościowy tych mieszanin zależy od rodzaju

materiału spalanego oraz warunków, w jakich zachodzi proces spalania. Ze względu na różnice we właściwościach fizykochemicznych mogą one podlegać różnorodnym przemianom chemicznym, biologicznym i fotochemicznym w środowisku, co powoduje, że są one niebezpieczne dla żywych organizmów. W związku z tym możliwość określenia źródeł pochodzenia tych związków w środowisku, szczególnie w obszarach o różnorodnych źródłach zanieczyszczeń, pozwala na uzyskanie informacji o naturze różnych materiałów, które są źródłem tych związków (np. ropa), czy procesów, w których one powstają (np. spalanie). Określenie źródeł pochodzenia zanieczyszczeń pozwala także „śledzić” losy toksycznych związków w środowisku. Uzyskane wiadomości mogą być podstawą do stawiania hipotezy, co do przebiegu zjawisk zachodzących w środowisku oraz dają narzędzie do podjęcia działań o charakterze administracyjnym i pozwalają rozsądzać w kwestiach spornych dotyczących zanieczyszczenia środowiska. W literaturze można znaleźć informacje o różnych metodach identyfikowania źródeł pochodzenia związków z grupy WWA w oparciu o stosunki poszczególnych związków. W tabeli 28 przedstawiono charakterystyczne wartości liczbowe różnych wskaźników molekularnych wykorzystywanych do określenia źródła pochodzenia związków z grupy WWA.

Tabela 28. Charakterystyczne wartości liczbowe wskaźników molekularnych wykorzystywanych do określenia źródła pochodzenia (spalanie / przeróbka ropy naftowej) związków z grupy WWA

Wskaźnik	źródła pochodzenia		Literatura
	Spalanie	Przeróbka ropy naftowej	
naftalen/fenantren	> 1	< 1	174
fenantren/antracen	< 10	> 10	175
	< 10	> 15	176
antracen/(antracen+fenantren)	> 0,1	< 0,1	177
benzo[a]antracen/chryzen	> 1	< 1	178
	> 0,9	< 0,4	
benzo[a]antracen/(benzo[a]antracen + chrysen)	> 0,2	< 0,2	179
fluoranten/piren	> 1	< 1	175
fluoranten/(piren+fluoranten)	0,4 ÷ 0,5 spalanie ciekłych paliw kopalnych > 0,5 spalanie traw, węgla i drewna	< 0,4	180
ΣmMF/Fen	< 2 < 1 < 1	> 2 > 2 > 1	175, 176, 181
1,7-dMF/(1,7-dMF+2,6-dMF)	~ 0,45 spalanie ciekłych paliw kopalnych 0,7 ÷ 0,9 spalanie drewna	0,45 ÷ 0,7 ropa naftowa, olej łupkowy, węgiel bitumiczny, kerogen	179, 182

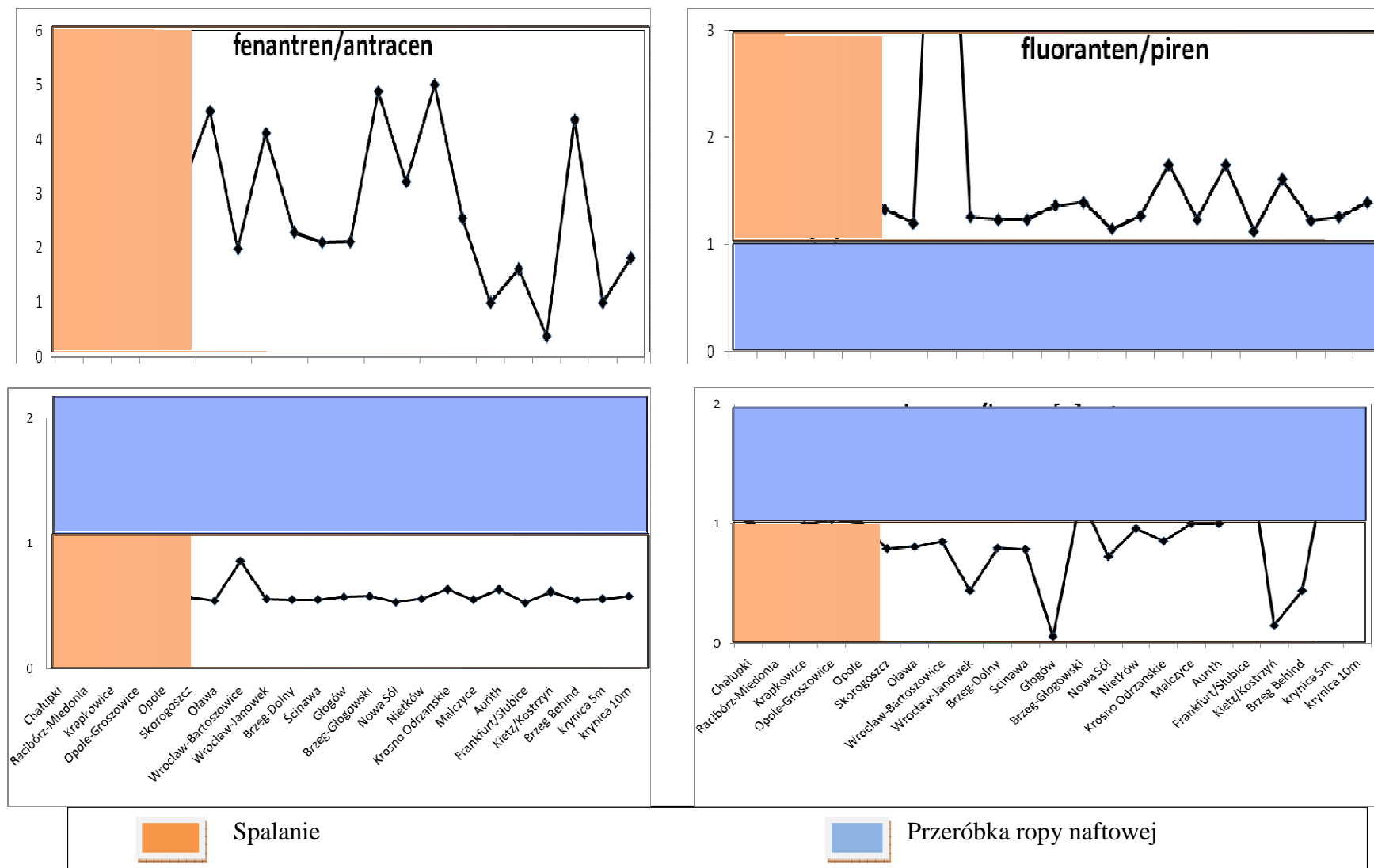
Tabela 28. Cd.

4,5-MF/ΣmMF	Wysokie wartości	Bardzo niskie wartości	180
LMW/HMW LMW= Σ (Naf+Acy+Ace+Fl+Fen+Ant+Fluo+Pir+B[a]Ant+Chy) HMW = Σ (B[b+k]Fl+B[a]Pir+IDP+DB[ah]Ant+B[ghi]Pir)	< 1	> 1	183

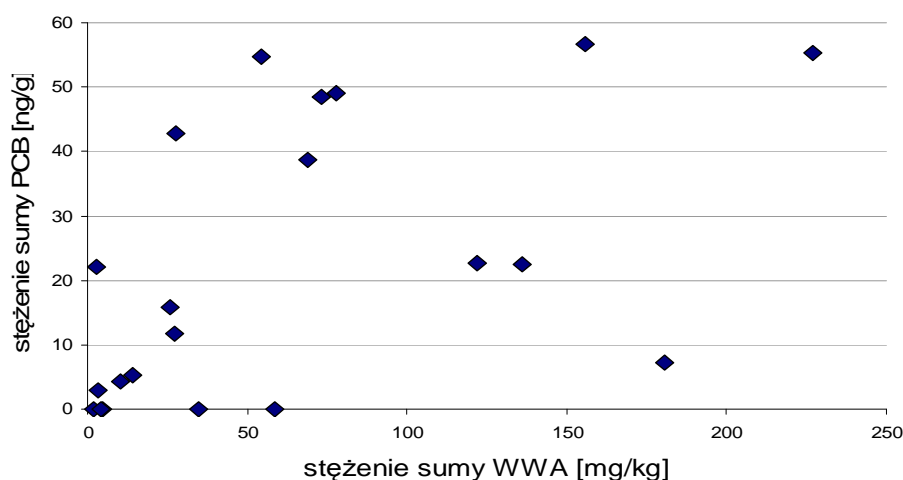
W celu identyfikacji dominujących źródeł pochodzenia związków z grupy WWA w próbkach osadów pobranych w dorzeczu rzeki Odry wyznaczono stosunki stężeń wybranych węglowodorów. Uzyskane wartości liczbowe stosunków stężeń Fen/Ant w badanych osadach były zdecydowanie niższe od przyjętego progu 10, co według informacji literaturowych jest charakterystyczne dla źródeł spalania. Podobne wnioski uzyskano analizując pozostałe stosunki stężeń (rysunek 21). Uzyskane wyniki badań analizowanych stosunków związków z grupy WWA wskazują więc, iż głównym źródłem zanieczyszczeń osadów w dorzeczu rzeki Odry związkami z grupy WWA jest depozycja atmosferyczna zanieczyszczeń pochodzących z procesów spalania z gospodarstw domowych i zakładów przemysłowych. Są jednak pewne miejsca (Chałupki, Racibórz - Miedonia), w których wyniki wskazują, że źródłem tych zanieczyszczeń są oprócz depozycji atmosferycznej także procesy petrogeniczne (wycieki ropy naftowej).

W przypadku związków z grupy PCB w próbkach osadów pobranych w dorzeczu rzeki Odry zaobserwowano znikomą korelację między zawartością związków z grupy WWA i PCB (rysunek 22) oraz stwierdzono, że w pobliżu miejscowości w których znajdują się zakłady papiernicze bądź zakłady chemiczne lub też miejskie składowisko odpadów komunalnych (w Opolu) stężenie tych związków w środowisku jest wyższe (rysunek 23).

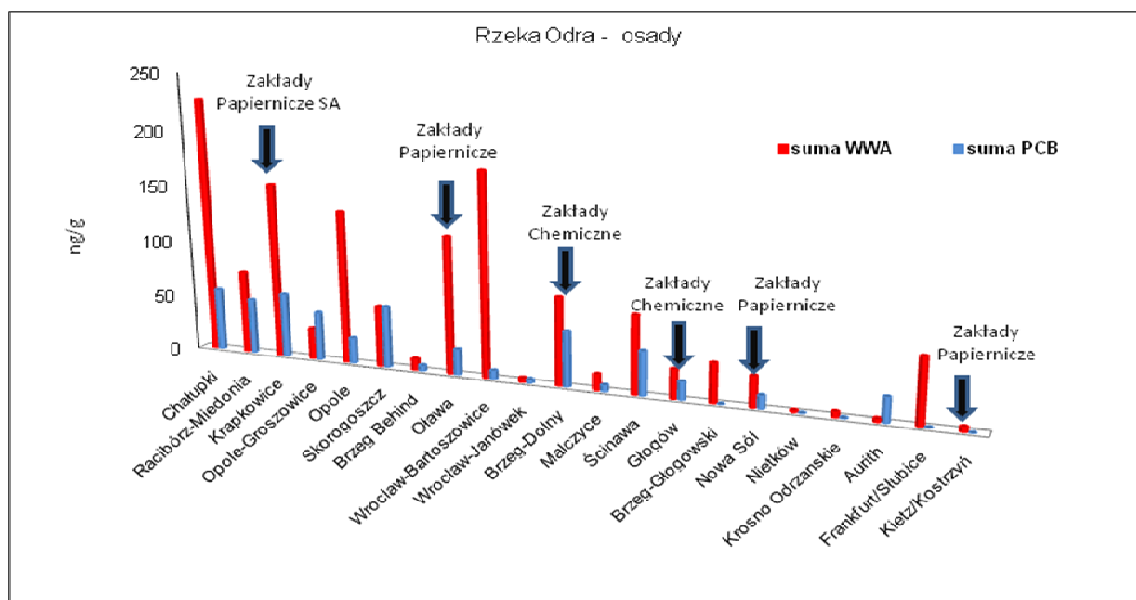
Może to sugerować, że w regionie przemysłowym związki z grupy PCB emitowane są do środowiska przede wszystkim wraz ze ściekami, zaś na odcinku od Chałupek do miejscowości Racibórz - Miedonia, ich obecność związana jest z awariami zdarzającymi się w przeszłości po stronie czeskiej.



Rysunek 21. Oszacowane wartości liczbowe stosunków stężeń wybranych węglowodorów aromatycznych: Fenantren/Antracen; Chryzen/B[a]Antracen; Fluoranten/Piren; Fluoranten/(Fluoranten + Piren) w dorzeczu rzeki Odry.



Rysunek 22. Zależność pomiędzy sumą stężeń analitów z grupy WWA (Σ WWA), a sumą stężeń analitów z grupy (Σ PCB) w badanych próbkach osadów pobranych w dorzeczu rzeki Odry.



Rysunek 23. Zawartość sumy stężeń analitów z grupy WWA (Σ WWA) i sumy stężeń analitów z grupy (Σ PCB) w badanych próbkach osadów pobranych w dorzeczu rzeki Odry.

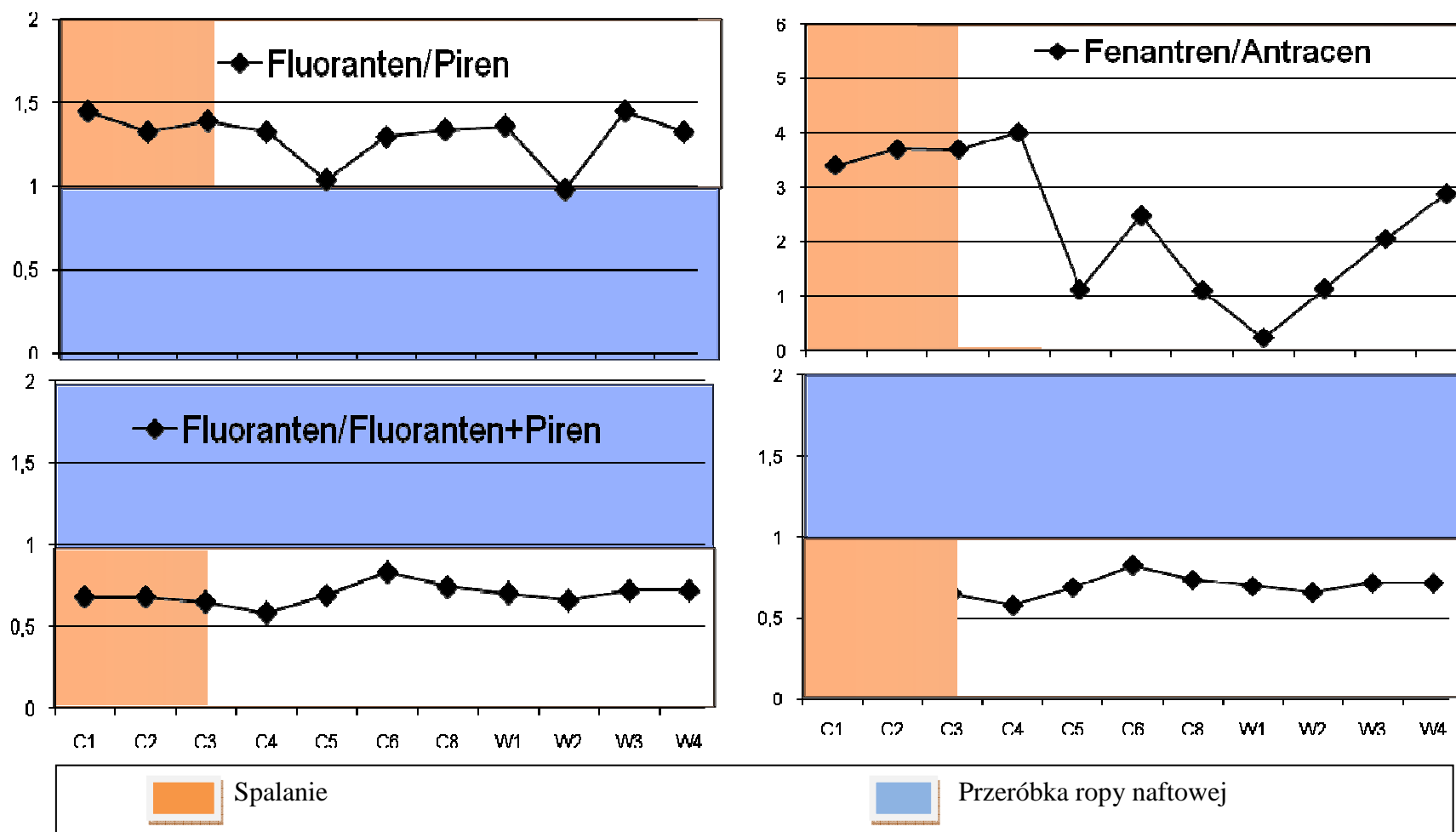
4.6.2. STUDIUM PRZYPADKU ZANIECZYSZCZONYCH OSADÓW W ZATOCE GDAŃSKIEJ

Większość terytorium Polski leży w obszarze dorzeczy dwóch największych w Polsce rzek: Wisły (54 % powierzchni kraju) oraz Odry (34 % powierzchni kraju), które odprowadzają swoje wody do Morza Bałtyckiego wpływając na jego stan ekologiczny. Powszechnie uważa się, że najbardziej zanieczyszczonym obszarem polskich wód

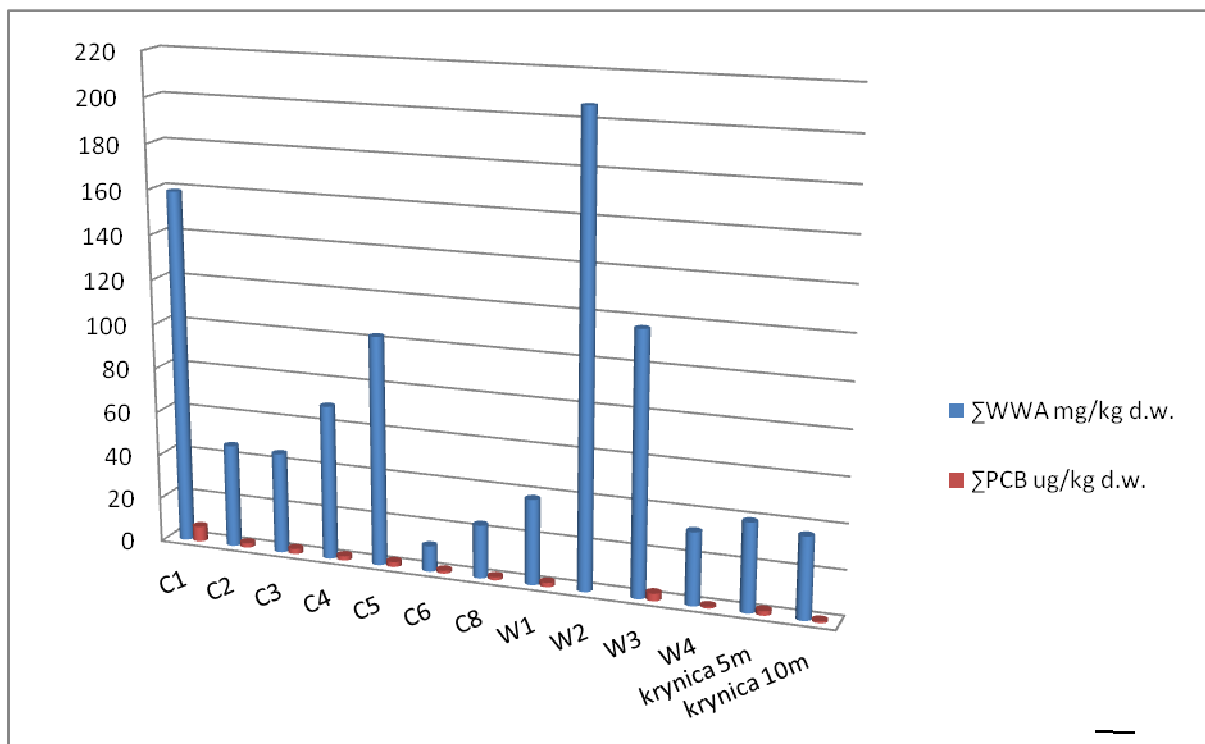
przybrzeżnych są wody Zatoki Gdańskiej, do których znaczny ładunek zanieczyszczeń wprowadzany jest wraz z wodami rzeki Wisły [173]. Pojawiają się także opinie, że to przede wszystkim strona polska odpowiedzialna jest za zanieczyszczenie tego akwenu. W Zatoce Gdańskiej szczególnie dużym problemem jest występowanie związków z grupy trwałych zanieczyszczeń organicznych, dlatego też określenie źródeł pochodzenia tych związków w rejonie Zatoki pozwoliłoby wskazać „winowajcę” odpowiedzialnego za zanieczyszczenie i, w kolejnym kroku, podjąć racjonalne działania zaradcze.

W trakcie analizy próbek osadów, pobranych z Zatoki Gdańskiej w miejscu zatopienia pochodzącego z II wojny światowej wraku statku s/s „Stuttgart” zalegającego u wejścia do portu w Gdyni, zaobserwowano, że wartości liczbowe stosunków stężeń Fen/Ant w badanych osadach były zdecydowanie niższe od przyjętego progu 10, a wartości liczbowe stosunków stężeń Chy/B[a]Ant były niższe od 1, co według wskaźników literaturowych jest charakterystyczne dla źródeł spalania. Pozostałe wskaźniki, przedstawione na rysunku 24 również wskazują, że związki z grupy WWA w rejonie statku s/s „Stuttgart” pochodzą z procesów spalania. Uzyskane wyniki badań analizowanych wartości liczbowych stosunków stężeń wybranych związków z grupy WWA mogą wskazywać, iż źródłem zanieczyszczeń osadów dennych tymi związkami w rejonie badanego wraku jest depozycja atmosferyczna. W rejonie tym dominują wiatry zachodnie. Zatem można domniemywać, że osady Zatoki Gdańskiej znacząco wzbogaca w związki z grupy WWA, bliskość silnie zurbanizowanego obszaru Trójmiasta oraz terenu Kaszub z dominującymi paleniskami domowymi. Ponadto silny wpływ spalania może wynikać również z pożarów jakie miały miejsce na statku przed i w trakcie zatapiania go oraz na skutek zastosowania metody pirotechnicznej do wydobywania części wraku.

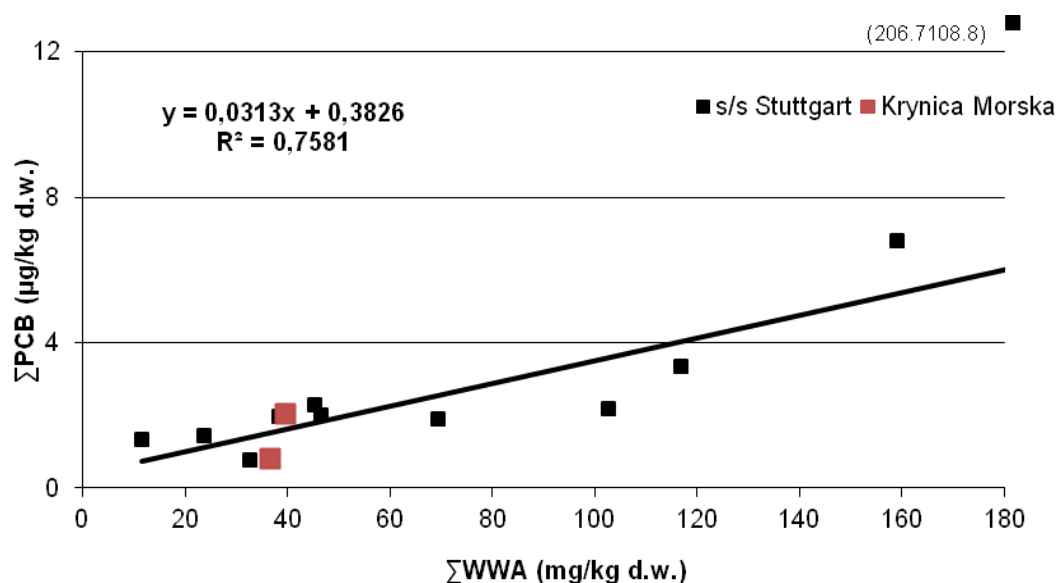
Natomiast w przypadku określania źródeł pochodzenia związków z grupy PCB zaobserwowano, że występowały one tylko w osadach powierzchniowych i w warstwie powierzchniowej rdzeni, co raczej wskazuje na to, iż źródłem tych związków nie jest wyciek z badanej jednostki (rysunek 25), a zmienność ich stężenia wykazuje ścisłą zależność od stężenia związków z grupy WWA (rysunek 26).



Rysunek 24. Oszacowane wartości liczbowe stosunków stężeń wybranych węglowodorów aromatycznych: Fenantren/Antracen; Chryzen/B[a]Antracen; Fluoranten/Piren; Fluoranten/(Fluoranten + Piren) w rejonie lokalizacji wraku s/s „Stuttgart”.

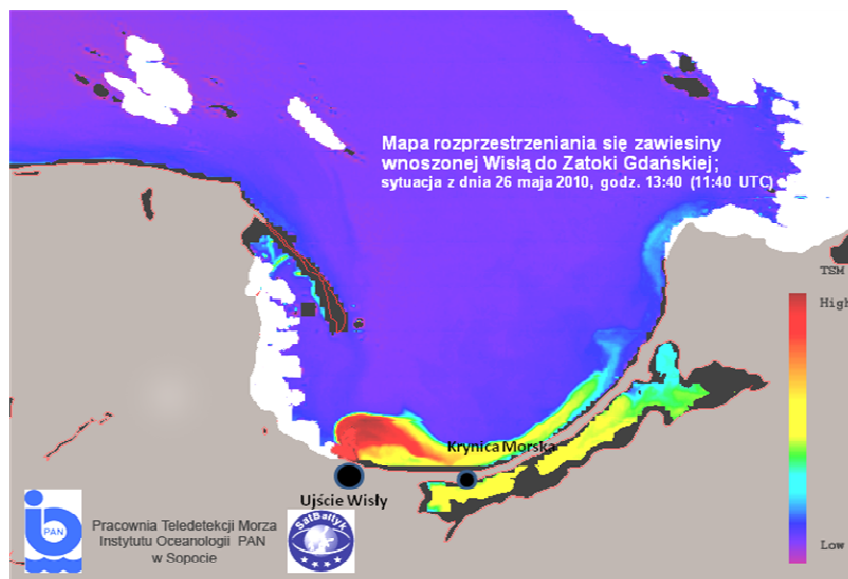


Rysunek 25. Zawartość sumy stężeń analitów z grupy WWA (Σ WWA) i sumy stężeń analitów z grupy (Σ PCB) w badanych próbkach osadów powierzchniowych zebranych w rejonie z Zatoki Gdańskiej oraz w próbkach osadów powierzchniowych zebranych w okolicach Krynicy Morskiej.



Rysunek 26. Zależność pomiędzy sumą stężeń analitów z grupy WWA (Σ WWA), a sumą stężeń analitów z grupy (Σ PCB) w badanych próbkach osadów powierzchniowych zebranych w rejonie z Zatoki Gdańskiej oraz w próbkach osadów powierzchniowych zebranych w okolicach Krynicy Morskiej.

Wrak s/s „Stuttgart” położony jest u wyjścia z portu w Gdyni, obszar ten nie jest zasilany wodami z rzeki Wisły. Interesującym było pytanie: czy związki z grupy WWA i PCB, znajdujące się w osadach zalegających w obszarze gdzie wody rzeki Wisły wpływają do Zatoki Gdańskiej, będą miały podobne źródło pochodzenia jak te zlokalizowane w pobliżu wraku s/s „Stuttgart”? Jako miejsce pobierania próbek wybrano rejon Krynicy Morskiej, ponieważ tamten obszar zasilany jest wodami rzeki Wisły (rysunek 27).



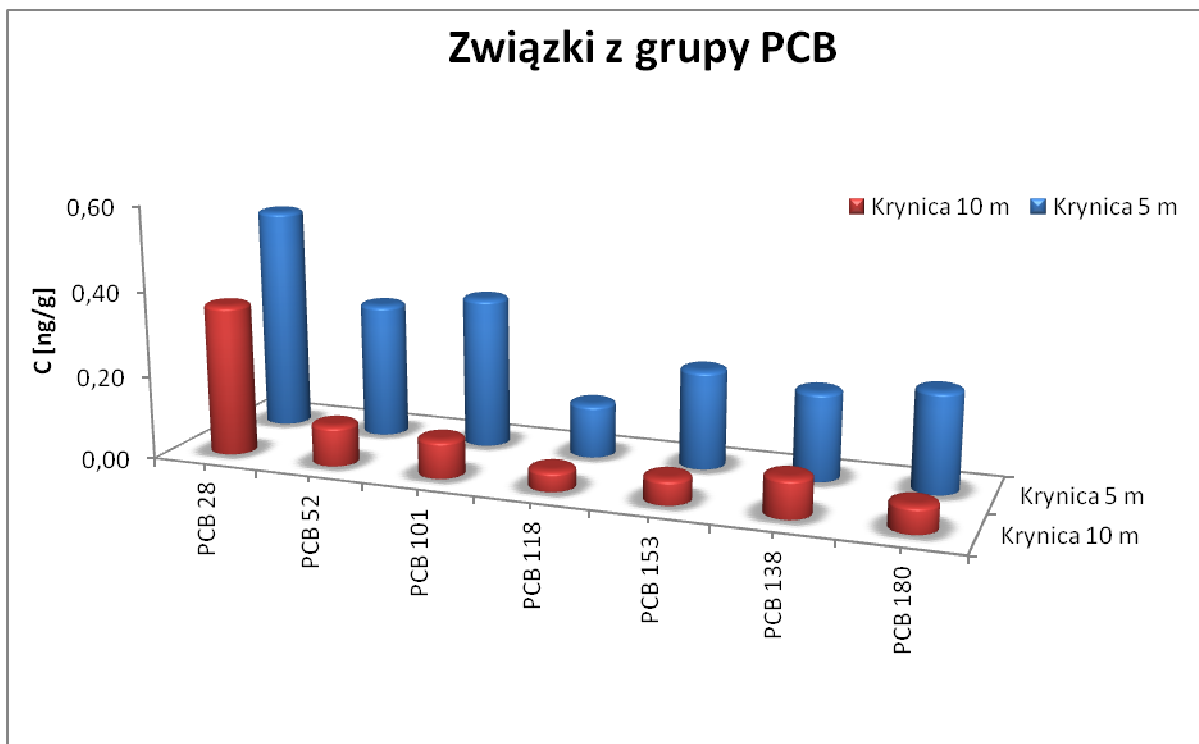
Rysunek 27. Mapa rozprzestrzeniania się zawiesiny wnoszonej przez rzekę Wisłę do Zatoki Gdańskiej.

W celu potwierdzenia bądź zaprzeczenia tej tezy wykorzystano próbki pobrane z okolic Krynicy Morskiej, zgodnie z opisem przedstawionym w punkcie 3.10.2. rozprawy doktorskiej.

W próbkach osadów powierzchniowych pobranych z głębokości wody 5 m zawartość związków z grupy PCB wynosi 0,13 – 0,53 ng/g, natomiast zawartość związków z grupy WWA wynosi 0 – 7,63 ng/g. Z kolei zawartość związków z grupy PCB w próbkach osadów powierzchniowych pobranych z głębokości wody 10 m wynosi 0,05 – 0,36 ng/g, a związków z grupy WWA 0 – 5,49 ng/g. Na rysunkach 28 i 29 przedstawiono w postaci odpowiednich wykresów słupkowych wyniki oznaczeń zawartości analitów z grupy WWA oraz z grupy PCB w próbkach osadów pobranych z różnych głębokości wody w rejonie Krynicy Morskiej.

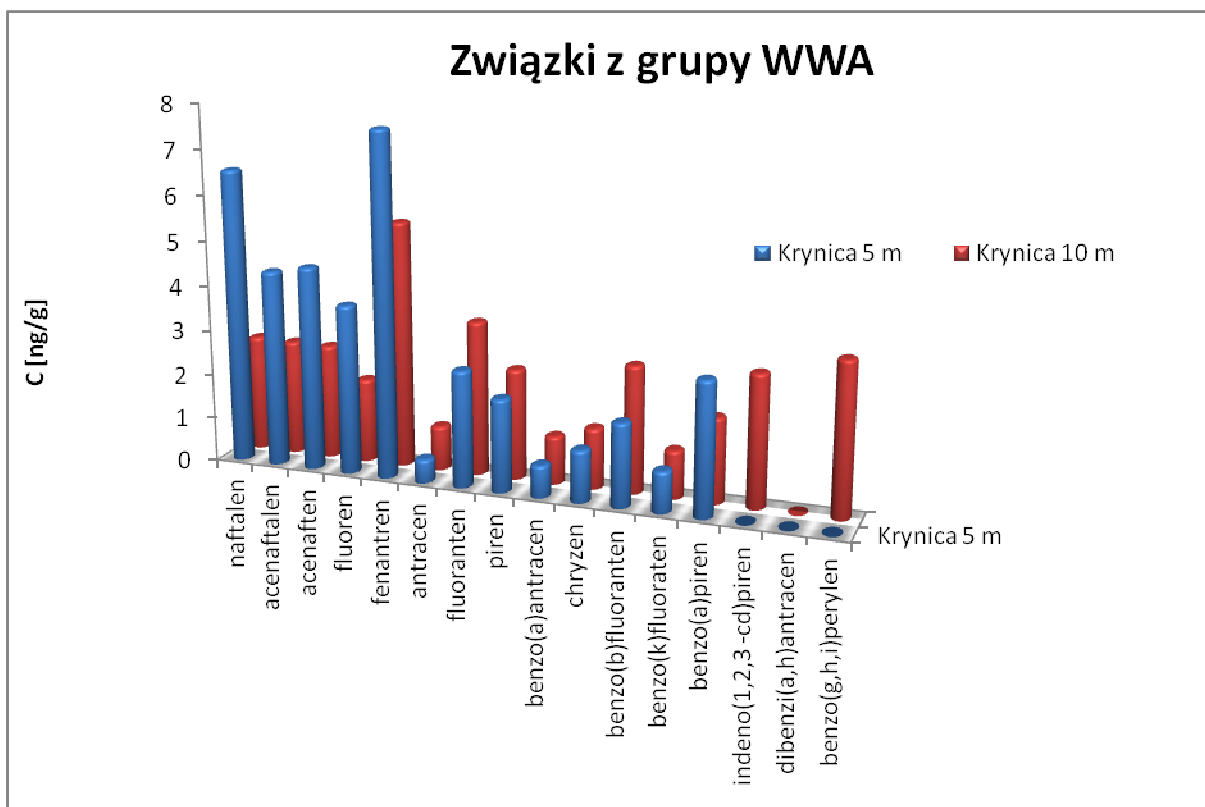
Na podstawie danych przedstawionych na rysunkach można stwierdzić, że w próbkach osadów zebranych z głębokości 5 m zawartość związków zarówno z grupy PCB,

jak i WWA jest nieznacznie wyższa w porówniu z zawartością tychże związków pobranych z głębokości 10 m.



Rysunek 28. Porównanie zawartości związków z grupy PCB w próbkach osadów pobranych z różnych głębokości wody.

Słodkie wody Wisły wpływają do słonych wód Zatoki Gdańskiej, z którymi się mieszają. Słodkie wody utrzymują się w powierzchniowej warstwie i przemieszczają w kierunku wschodnim (zgodnie z występującymi tu najczęściej kierunkami wiatrów). Dominującym źródłem pochodzenia związków z grupy PCB, jak i WWA, mogą być więc zrzuty ścieków z punktów zlokalizowanych wzdłuż rzeki Wisły.



Rysunek 29. Porównanie zawartości związków z grupy WWA w próbkach osadów pobranych z różnych głębokości wody.

Analizując dane przedstawione na rysunku 26, można zaobserwować iż wyniki oznaczania związków z grupy WWA i PCB w rejonie Krynicy Morskiej wpisują się w zależność obserwowaną dla próbek pobranych wokół wraku s/s „Stuttgart”. Może to sugerować, że związki z grupy PCB, w badanym osadzie, pochodzą z emisji z obszarów miejskich i dostają się do środowiska wodnego, wraz ze związkami z grupy WWA, które są zaadsorbowane na cząstkach stałych [184] i docierają do środowiska wodnego w wyniku depozycji atmosferycznej. Podobne sugestie można znaleźć w pracach innych autorów [173, 185], którzy stwierdzają, że związki z grupy PCB pochodzą z procesów spalania i do osadów Zatoki Gdańskiej dostały się w wyniku transportu atmosferycznego.

Wsparciem tej tezy są wyniki modelowych badań przeprowadzone w ramach programu badawczego środowiska Zatoki Gdańskiej i dorzecza rzeki Wiły opisanego w rozprawie doktorskiej [58], które doprowadziły do stwierdzenia, że atmosferyczny transport związków grupy PCB jest istotniejszą drogą ich dostarczenia do wód Zatoki Gdańskiej niż ich transport wraz z wodami rzeki Wisły. Przy czym, w przypadku PCB 28 transport atmosferyczny jest istotniejszy niż w przypadku PCB 180.

4.7. PODSUMOWANIE

Wyniki badań modelowych ukierunkowanych na ocenę efektywności różnych technik ekstrakcji analitów z grupy PCB z próbek materiału odniesienia METRANAL 2 z dodatkiem odpowiedniej ilości roztworu wzorcowego zawierającego związki znaczone izotopowo mogą być podstawą do następujących wniosków:

✓ Najbardziej odpowiednimi rozpuszczalnikami do ekstrakcji związków z grupy PCB z próbek osadów dennych są dichlorometan oraz toluen.

Dichlorometan jest rozpuszczalnikiem o najwyższej polarności (spośród stosowanych), charakteryzuje się dużą siłą elucji, która pozwala na łatwe wnikanie w głąb porowatych struktur badanego materiału i zapewnia szybkie uwolnienie zaadsorbowanych w jego wnętrzu analitów. Porównywalnie efektywnym pod względem uwalniania analitów z osadu był toluen. Toluenu charakteryzuje się płaską strukturą hybrydyzacji (sp^2) atomów węgla. Cząsteczki toluenu mogą więc łatwiej (w porównaniu z innymi rozpuszczalnikami) wnikać w głąb porowatych struktur badanego osadu i uwolnić zaadsorbowane tam anality. Heksan okazał się być najmniej efektywnym rozpuszczalnikiem, najprawdopodobniej z powodu małej polarności i słabej siły elucji, tzn. że może on wnikać do wnętrza osadu, ale efektywność uwalniania analitów jest mniejsza.

Kierując się przesłankami wynikającymi z zasad zielonej chemii, należałoby wybrać toluen jako rozpuszczalnik wykorzystywany podczas procesu ekstrakcji, gdyż jest on bardziej przyjazny dla środowiska niż dichlorometan. Jednakże toluen charakteryzuje się dość wysoką temperaturą wrzenia ($111\text{ }^{\circ}\text{C}$) i uważany jest za związek „trudno lotny” w porównaniu do dichlorometanu, którego temperatura wrzenia wynosi $40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dlatego podczas etapu odparowywania nadmiaru rozpuszczalnika w strumieniu azotu, który w przypadku stosowania toluenu trwa dużo dłużej niż w przypadku stosowania dichlorometanu zużywa się więcej mediów (energii elektrycznej, gazu obojętnego – N_2 do odparowywania rozpuszczalnika). Ponadto, DCM można odzyskiwać poprzez wymrażanie par, czyli odparowywanie nadmiaru rozpuszczalnika powinno odbywać się w układzie zamkniętym. Dokładność oznaczeń zarówno, gdy podczas ekstrakcji wykorzystywano dichlorometan, jak i toluen jest podobna. Natomiast jeśli weźmie się pod uwagę czas trwania jednego cyklu analitycznego, to w przypadku stosowania dichlorometanu jako rozpuszczalnika czas całej procedury oznaczania analitów jest trzy razy krótszy.

W związku z powyższym, pomimo iż dichlorometan uważany jest za mniej przyjazny dla środowiska, jednak ze względu na krótszy czas trwania cyklu analitycznego, a także koszt przeprowadzenia analizy (2,5l butelka dichlorometanu kosztuje około 266 zł, natomiast 2l toluenu to wydatek rzędu 253 zł) można **polecać stosowanie dichlorometanu do ekstrakcji związków z grupy PCB z próbek osadów dennych.**

✓ **Zwiększenie czasu przebywania próbki** w wytrząsarce, w łaźni ultradźwiękowej, aparacie Soxhleta, celce ASE **nie wpływa znacząco na uzyskanie wyników bliższych wartościom odniesienia.**

✓ **Czas kontaktu substancji wzorcowej z matrycą osadu wpływa na odtworzenie naturalnego charakteru wiązania substancji wzorcowych z matrycą próbki.**

Zazwyczaj substancje wzorcowe dodawane są do próbki osadu w pierwszym etapie procedury analitycznej (przed etapem izolacji i oczyszczania). W związku z czym, czas ich wiązania z matrycą osadu jest stosunkowo krótki. Natomiast analizy w próbce obecne są przez dłuższy czas (miesiące, a nawet lata), dlatego też mogą wiązać się one znacznie silniej z matrycą niż substancje wzorcowe (proces starzenia się osadu), które dodawane są do próbki krótko przed analizą. Przeprowadzone badania wskazują, że w badanym osadzie związki z grupy PCB związane są w taki sposób, że stosowany w procedurze analitycznej 24 - godzinny kontakt dodanych substancji wzorcowych pozwalał uzyskać precyzyjne wyniki.

✓ **Obecność siarki w ekstrakcie rozpuszczalnikowym utrudnia oznaczenie** związków z grupy WWA i PCB w próbkach osadów, ponieważ siarka koeluuje z oznaczanymi analitami, a ponadto stwarza problemy techniczne, takie jak np. osadzanie się w kolumnie chromatograficznej bądź w komorze detektora, dlatego też w przypadku oznaczania tych związków należałoby usunąć siarkę z ekstraktu rozpuszczalnikowego przed wykonaniem analizy chromatograficznej.

W wyniku przeprowadzonych oznaczeń zawartości związków z grupy PCB w próbkach rzeczywistych stwierdzono, że:

✓ Zastosowanie techniki spektrometrii masa rozcieńczenia izotopowego wpływa na obniżenie granicy oznaczalności stosowanej procedury analitycznej.

✓ W przypadku związków z grupy WWA łatwo jest określić źródło ich pochodzenia w oparciu o stosunki odpowiednich związków. Natomiast w przypadku związków z grupy PCB nie można jednoznacznie wnioskować o ich źródle pochodzenia. Na podstawie

aktualnego stanu wiedzy można jednak, dysponując zarówno stężeniami związków z grupy WWA, jak i stężeniami związków z grupy PCB domniemywać źródła pochodzenia związków z grupy PCB w środowisku, poprzez porównanie lub poszukiwanie odpowiedniej korelacji pomiędzy zawartością związków z grupy WWA i PCB.

✓ Korelacja pomiędzy stężeniami związków z grupy WWA i PCB w warstwie powierzchniowej osadów pobranych w rejonie Zatoki Gdańskiej oraz Krynicy Morskiej może wskazywać, że zanieczyszczenia z grupy PCB dostają się do środowiska morskiego Zatoki Gdańskiej przede wszystkim w wyniku depozycji atmosferycznej. Taki scenariusz potwierdzają badania innych autorów.

✓ Głównym źródłem zanieczyszczeń osadów w dorzeczu rzeki Odry związkami z grupy WWA jest depozycja atmosferyczna. Są jednak pewne miejsca, dla których wyniki wskazują, że źródłem tych zanieczyszczeń są procesy petrogeniczne (wycieki ropy naftowej). W przypadku związków z grupy PCB głównym źródłem zanieczyszczeń są zrzuty ścieków, przede wszystkim z zakładów przemysłowych.

LITERATURA

- [1] K.C. Jones, P. de Voogt, *Environ. Pollut.*, **100** (1999) 209
- [2] C. Basheer, J. P. Obbard, H. K. Lee, *J. Chrom. A*, **1068** (2005) 221
- [3] L. Chrysikou, P. Gemenetzi, A. Kouras, E. Manoli, E. Terzi, C. Samara, *Environ. Internat.*, **34** (2008) 210
- [4] A. Mechlińska, L. Wolska, J. Namieśnik, *Trends Anal. Chem.*, **29** (2010) 820.
- [5] Y. F. Li, T. Harner, L. Liu, Z. Zhang, N. Q. Ren, H. Jia, J. Ma, E. Sverko, *Environ. Sci. Technol.*, **44** (2010) 2784
- [6] M. D. Erickson, R. G. Kaley II, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **18** (2011) 135.
- [7] A. Oren, Z. Aizenshtat, B. Chefetz, *Environ. Pollut.*, **141** (2006) 265.
- [8] M. Koblizkova, P. Ruzickova, P. Cupr, J. Komprda, I. Holoubek, J. Klanova, *Environ. Sci. Technol.*, **43** (2009) 3588.
- [9] J. Falandysz, Polichlorowane bifenyle (PCBs) w środowisku: chemia, analiza, toksyczność, stężenia i ocena ryzyka, Fundacja Rozwoju Uniwersytetu Gdańskiego, Gdańsk, 1999.
- [10] J. Bojra, D. M. Taleon, J. Auresenia, S. Gallardo, *Process Biochem.*, **40** (2005) 1999.
- [11] D. Mackay, W. Y. Shiu, K. C. Ma, Illustrated handbook of physical – chemical properties and environmental fate for organic chemicals, vol. I, II; B. Raton, A. Arbor (pub.), London, Tokyo, 1992.
- [12] V. Lang, *J. Chromatogr.*, **595** (1992) 1.
- [13] D.G. Muir, P. Howard, *Environ. Sci. Technol.*, **40** (2006) 7157.
- [14] R. Encinar, P. Rodríguez - González, J.I. García Alonso, A. Sanz-Medel, *Trends Anal. Chem.*, **22** (2003) 108.
- [15] I. Bojakowska, T. Gliwicz, *Prz. Geol.*, **53** (2005) 649.
- [16] R. Gioia, S. Eckhardt, K. Breivik, F. M. Jaward, A. Prieto, L. Nizzetto, K. C. Jones, *Environ. Sci. Technol.*, **45** (2011) 1349.
- [17] M. Koblizkova, P. Ruzickova, P. Cupr, J. Komprda, I. Holoubek, J. Klanova, *Environ. Sci. Technol.*, **43** (2009) 3588.
- [18] P. Oleszczuk, *Biotechnologia 1*, **76** (2007) 9.
- [19] M. Radziewicz, A. Kaczmarczyk, E. Niemirycz, *Pol. J. Environ. Studies*, **13** (2004) 203
- [20] http://ks.ios.edu.pl/files/TZOw_srodowisku.pdf
- [21] <http://manhaz.cyf.gov.pl>
- [22] J. Ościk, Adsorpcja, PWN, Warszawa, 1979.
- [23] P. W. Atkins, Podstawy chemii fizycznej, PWN, Warszawa, 2001.
- [24] K. Pigoń, Z. Ruziewicz, Chemia fizyczna, PWN, Warszawa, 1980.
- [25] A. Mechlińska, M. Gdaniec-Pietryka, L. Wolska, J. Namieśnik, *Trends Anal. Chem.*, **28** (2009) 466.
- [26] <http://www.chem.ug.edu.pl>
- [27] R. P. Schwarzenbach, P. M. Gschwend, D. M. Imboden, Environmental Organic Chemistry, Wiley & Sons Inc, 2nd Ed, New York, 2002
- [28] www.pg.gda.pl/chem/CEEAM/Dokumenty/CEEAM_ksiazka_polska/Rozdzialy/rozdzial_030
- [29] B. Żukowska, J. Pacyna, J. Namiernik, *Ecol. Chem. and Eng.*, **14** (2007) 199.
- [30] G. Cornelissen, Ö. Gustafsson, T. D. Bucheli, M. T. O. Jonker, A. A. Koelmans, P. C. M. Van Noort, *Environ. Sci. Technol.*, **39** (2005) 6881.
- [31] A. J. King, J. W. Readman, J. L. Zhou, *Mar. Pollut. Bull.*, **48** (2004) 229.
- [32] C. Munz, P. V. Roberts, *Environ. Sci. Technol.*, **20** (1986) 830.
- [33] M. Jaroniec, R. Madey, *Elsevire*, **59** (1988) 351.

- [34] U. Ghosh, J. R. Zimmerman, R. G. Luthy, *Environ. Sci. Technol.*, **37** (2003) 2209.
- [35] S. J. Stangroom, J. N. Lester, C. D. Collins, *Environ. Technol.*, **21** (2000) 845.
- [36] R. D. Holbrook, N. G. Love, J. T. Novak., *Environ. Sci. Technol.*, **38** (2004) 4987.
- [37] M. T. O. Jonker , A. A. Koelmans, *Environ. Sci. Technol.*, **36** (2002) 3725.
- [38] P. Oleszczuk P., *Ecol. Chem. And Eng.*, **14** (2007) 65.
- [39] P. C. M Van Noort, G. Cornelissen, T. E. M. Ten Hulscher, B. A. Vrind, H. Rigterink, A. Belford, *Water Research*, **37** (2003) 2317.
- [40] E. M. Murphy, J. M. Jachara, S. C. Smith, *Environ. Sci. Technol.*, **24** (1990) 1507.
- [41] M. T. O. Jonker, *Environ. Sci. Technol.*, **34** (2000) 1620.
- [42] W. R. Reevesa, T. J. McDonald, L. Cizmas, K. C. Donnelly, *Sci. Total Environ.*, **332** (2004) 183.
- [43] R. E. Countway, M. R. Dickhut, A. E. Canuel, *VA Estuary Organic Geochem.*, **34** (2003) 209.
- [44] A. Accardi - Dey, P. M. Gschwend, *Environ. Sci. Technol.*, **36** (2002) 21.
- [45] E. J. Leboeuf, W. J. Weber, *Environ. Sci. Technol.* **31** (1997) 1697.
- [46] J. Namieśnik, J. Łukasiak, Z. Jamrógiewicz, *Pobieranie próbek środowiskowych do analizy*”, PWN, Warszawa, 1995.
- [47] R. J. Law, J. L. Biscaya, *Marine Pollut. Bulletin*, **29** (1994) 235.
- [48] J. Namieśnik, B. Zygmunt, M. Biziuk, M. Wiergowski, L. Torres, *Pol. J. Environ. Stud.*, **5** (1996) 5.
- [49] Ł. Dąbrowski, M. Biziuk, J. Gaca, *Ekol. i Technika*, **5/6** (1996) 49.
- [50] D. J. McMillin, J. C. Mens, *J. Chromatogr. A*, **754** (1996) 169.
- [51] R. J. Woodhead, R. J. Law, P. Matthiessen, *Maine Pollut. Bulletin*, **38** (1999) 773.
- [52] W. Huang, P. Peng, Z. B. Yu, J. Fu, *Appl. Geochem.*, **18** (2003) 955.
- [53] W. J. Weber, F. A. DiGiano, *Process Dynamics in Environmental Systems*, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, inc., New York, 1996.
- [54] J. J. Griffen, E. D. Goldberg, *Morphologies and Origin of Elemental Carbon in the Environment*, *Science*, **206**, 563, 1979
- [55] A. Kubatova, B. Jansen, J. F. Vaudoisot, S. B. Hawthorne, *J. Chromatogr. A*, **975** (2002) 175.
- [56] E. Bjořklund, T. Nilsson, S. Bøwadt, K. Pilorz, L. Mathiasson, S. B. Hawthorne, *J. Biochem. Biophys. Methods*, **43** (2000) 295.
- [57] W. J. Weber, W. Huang, E. J. LeBoeuf, *Colloid Surface A*, **151** (1999) 167.
- [58] B. Xing, J. Pignatello, B. Gigliotti, *Environ. Sci. Technol.*, **30** (1996) 2432.
- [59] W. J. Weber, P. M. McGinley, L. E. Katz, *Environ. Sci. Technol.*, **26** (1992) 1955.
- [60] W. Huang, T. M. Young, M. A. Schlautman, H. Yu, W. Weber, *Environ. Sci. Technol.*, **31** (1997) 1703.
- [61] W. Huang, W. J. Weber, *Environ. Sci. Technol.*, **31** (1997) 2562.
- [62] B. Xing, J. J. Pignatello, *Environ. Sci. Technol.*, **31** (1997) 792.
- [63] S. Kanehashi, K. Nagai, *J. Membrane Sci.*, **253** (2005) 117.
- [64] W. J. Weber, W. Huang, *Environ. Sci. Technol.*, **30** (1996) 88.
- [65] W. J. Weber , W. Huang, *Environ. Sci. Technol.*, **32** (1998) 3549.
- [66] P. M. McGlnley, L. E. Katz, W. J. Weber, *Environ. Sci. Technol.*, **27** (1993) 1524.
- [67] E. J. Leboeuf, W. J. Weber, *Environ. Sci. Technol*, **34** (2000) 3632.
- [68] Z. Zbytniewski, B. Buszewski, *Pol. J. Environ. Stud.*, **11** (2002) 179.
- [69] W. J. Weber, W. Huang, H. Yu, *J. Contam. Hydrol.*, **31** (1998) 149.
- [70] R. G. Luthy, G. R. Aiken, M. L. Brusseau, S. D. Cunningham, P. M. Gschwend, J. J. Pignatello, M. Reinhard, S. J. Traina, W. J. Weber., J. C. Westall, *Environ. Sci. Technol.*, **31** (1997) 3341.
- [71] M. Alexander, *Environ. Sci. Technol.*, **29** (1995) 2713.

- [72] M. M. Rahman, E. Worch, *Chemosphere*, **61** (2005) 1419.
- [73] M. M. Rahman, F. Amiri, E. Worch E., *Water Res.*, **37** (2003) 4673.
- [74] A. A. Ahmed, D. Chen, *J. Environ. Sci. Health A*, **41** (2006) 1.
- [75] E. Worch, *J. Contam. Hydrol.*, **68** (2004) 97.
- [76] www.books.google.com/books?hl=pl&lr=&id=TGRmfTrsPTQC&oi=fnd&pg=PR11&dq=diffusion&ots=7DTTAfC5Bq&sig=9D7FTX6pfZyjLCwHF11YRgYB6MI#PPA69,M1
- [77] T. B. Boving, P. Grathwohl, *J. Contam. Hydrol.*, **53** (2001) 85.
- [78] P. M. McGinley, L. E. Katz, W. J. Weber, P. M. McGinley, L. E. Katz, *Water Res.*, **32** (1996) 3571.
- [79] S. Wu, P. M. Gschwend, *Environ. Sci. Technol.*, **20** (1986) 717.
- [80] S. Wu, P. M. Gschwend, *Water Resour. Res.*, **24** (1998) 1373.
- [81] W. P. Ball, P. V. Roberts, *Environ. Sci. Technol.*, **25** (1991) 1237.
- [82] P. Grathwohl, M. Reinhard, *Environ. Sci. Technol.*, **27** (1993) 2360.
- [83] J. Farrell, M. Reinhard, *Environ. Sci. Technol.*, **28** (1994) 63.
- [84] H. Rugner, S. Kleineidam, P. Grathwohl, *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 1645, 1999
- [85] C. J. Werth, M. Reinhard, *Environ. Sci. Technol.*, **31** (1997) 697.
- [86] R. K. Borówka, *Stud. Lim. Tel.*, **1** (2007) 33.
- [87] J. Bojakowska, T. Gliwicz, K. Małecka, Wyniki geochemicznych badań osadów wodnych polski w latach 2003 – 2005, Warszawa, 2006.
- [88] J. W. Talley, U. Ghosh, S. G. Tucker, J. S. Furey, R. G. Luthy, *Environ. Sci. Technol.*, **36** (2002) 477.
- [89] C. Cuypers, T. Grotenhuis, K. G. J. Nierop, E. M. Franco, A. Jager, W. Rulkens, *Chemosphere*, **48** (2002) 919.
- [90] G. Cornelissen, G. D. Breedveld, S. Kalaitzidis, K. Christanis, A. Kibsgaard, A. M. Oen, *Environ. Sci. Technol.*, **40** (2006) 1197.
- [91] A. A. Koelmans, B. Meulman, T. Meijer, M. Y. O. Jonker, *Environ. Sci. Technol.*, **43** (2009) 736.
- [92] J. Kwiatkowska, *Inż. Ochr. Środ.*, **10** (2007) 71.
- [93] J. Pempkowiak, Kwasy humusowe. Fizyczne, biologiczne i chemiczne badania morskich osadów dennych, J. Bolałek (red), Wydawnictwo Uniwersytetu Gdańskiego, Gdańsk (2010) 473 - 477.
- [94] P. C. M. Van Noort, G. Cornelissen, T. E. M. Hulscher, B. A. Vrind, H. Rigterink, A. Belford, *Water Research*, **37** (2003) 2317.
- [95] J. Walter, W. J. Weber, W. Huang, E. J. LeBoeuf, *Colloids and surfaces A*, **151** (1999) 167.
- [96] M. Schoone, M. W. I. Schmidt, I. Kögel-Knabner, *Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.*, **85** (1997) 345.
- [97] B. Chefetz, A. P. Deshmukh, P. G. Hatcher, *Environ. Sci. Technol.*, **34** (2000) 2925.
- [98] G. A. C. Ehlers, A. P. Loibner, *Environ. Pollut.*, **141** (2006) 494.
- [99] S. P. J. Van Leeuwen, J. de Boer, *J. Chromatogr. A*, **1186** (2008) 161.
- [100] A. Beyer, M. Biziuk, *Ecol. Chem. Eng.*, **14** (2007) 35.
- [101] Namieśnik J., Jamrógiewicz Z., Pilarczyk M., Torres L., Przygotowanie próbek środowiskowych do analizy, WNT, Warszawa, 2000.
- [102] R. Fuoco, A. Ceccarini, Methods for the determination of Polychlorobiphenyls (PCBs) in water, in Handbook of Water Analysis, 102, Marcel Dekker Inc., 655, 2000.
- [103] K. Galer, Specjacja fizyczna WWA I PCB w środowisku rzeki – nowe procedury analityczne, rozprawa doktorska, Gdańsk, 2000.
- [104] Z. Frankowski, M. Graniczny, B. Juszkievicz-Bednarczyk, R. Kramarska, Z. Pruszek, P. Przedziecki, M. Szmytkiewicz, M.W, J. Zachowicz, Zasady

- dokumentowania geologiczno - inżynierskich warunków posadowienia obiektów budownictwa morskiego i zabezpieczeń brzegu morskiego, Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa (2009) 105 – 110.
- [105] D. Wojcieszak, H. Piekarek – Jankowska, *Metody pobierania próbek morskich osadów dennych. Fizyczne, biologiczne i chemiczne badania morskich osadów dennych*, J. Bolałek (red.), Wydawnictwo Uniwersytetu Gdańskiego, Gdańsk (2010) 19 - 27.
- [106] M. C. Vagi, A. S. Petsa, M. N. Kostopoulou, M. K. Karamanoli, T. D. Lekkas, *Desalin.*, **210** (2007) 145.
- [107] L. Wolska, *J. Chromatogr. A*, **959** (2002) 173.
- [108] A. Mechlińska, L. Wolska, J. Namieśnik, *Anal. Lett.*, **43** (2010) 1149.
- [109] J. Castro-Jiménez, G. Deviller, M. Ghiani, R. Loos, G. Mariani, H. Skejo, G. Umlauf, J. Wollgast, T. Laugier, K. Héas-Moisán, F. Léauté, C. Munsch, C. Tixier, J. Tronczyński, *Environ. Pollut.*, **156** (2008) 123.
- [110] N. L. Howell, M. P. Suarez, H. S. Rifai, L. Koenig, *Chemosphere*, **70** (2008) 593.
- [111] S. Ayris, G. C. Currado, D. Smith, S. Harrad, S., *Chemosphere*, **35** (1997) 905.
- [112] X. Nie, C. Lan, T. Wei, Y. Yang, *Mar. Pollut. Bull.*, **50** (2005) 537 – 546.
- [113] S. Bowadt, L. Mazas, D. J. Miller, S. B. Hawthorne, *J. Chromatogr. A*, **785** (1997) 205.
- [114] G. Cornelissen, M. Mquist, I. Groth, O. Gustafsson, *Environ. Sci. Technol.*, **38** (2004) 3674.
- [115] M. E. Aydin, A. Tor, S. Özcan, *Anal. Chim. Acta*, **577** (2006) 232.
- [116] K. A. Jang, A. Li, *Chemosphere*, **44** (2004) 1439.
- [117] F. Samara, C. W. Tsai, D. S. Aga, *Environ. Pollut.*, **139** (2006) 489.
- [118] H. Petterson, J. Axelman, D. Broman, *Chemosphere*, **38** (1999) 1025.
- [119] T. Sato, T. Todoroki, K. Shimoda, A. Terada, M. Hosomi, *Chemosphere*, **80** (2010) 184.
- [120] I. J. Barnabas, J. R. Dean, W. R. Tomlinson, S. P. Owen, *Anal. Chem.*, **67** (1995) 2064.
- [121] Y. Yang, D. J. Miller, S. B. Hawthorne, *J. Chromatogr. A*, **800** (1998) 257.
- [122] M. Xie, Z. Y. Yang, L. J. Bao, E. Y. Zeng, *J. Chromatogr. A* **1216** (2009) 4553.
- [123] X. Wang, Y. Zhang, R. F. Chen, *Marine Pollut. Bulletin*, **42** (2001) 1139.
- [124] D. B. Banjoo, P. K. Nelson, *J. Chromatogr. A*, **1066** (2005) 9.
- [125] R. Doong, Y. Lin., *Water Res.*, **38** (2004) 1733 .
- [126] L. Wolska, *J. Chromatogr. A*, **959** (2002) 173.
- [127] O. P. Heemken, N. Theobald, B.W. Wenclawiak, *Anal. Chem.*, **69** (1997) 2171.
- [128] S. Bowadt, L. Mazas, D. J. Miller, S. B. Hawthorne, *J. Chromatogr. A*, **785** (1997) 205.
- [129] S. Ayris, G. C. Currado, D. Smith, S. Harrad, *Chemosphere*, **35** (1997) 905.
- [130] S. McGroddy, J. W. Farrington, P. Gschwend, *Environ. Sci. Technol.*, **30** (1996) 172.
- [131] K. Galer, L. Wolska, J. Namieśnik, *Chem. Inż. Ekol.*, **8** (2001) 825.
- [132] D. Martens, M. Gfrerer, T. Wenzl, A. Zhang, B.M. Gawlik, K.W. Schramm, E. Lankmayr, A. Kettrup, *Anal. Bioanal. Chem.*, **372** (2002) 562.
- [133] N. Itoh, M. Numata, Y. Aoyagi, T. Yarita, *Anal. Chim. Acta*, **612** (2008) 44.
- [134] N. Itoh, M. Numata, Y. Aoyagi, T. Yarita, *J. Chromatogr. A*, **1138** (2007) 26.
- [135] M. Krauss, W. Wilcke, *Chemosphere*, **59** (2005) 1507.
- [136] Y. Yang, S. Bowadt, S.B. Hawthorne, D.J. Miller, *Anal. Chem.*, **67** (1995) 4571.
- [137] S. Sporning, S. Bøwadt, B. Svensmark, E. Björklund, *J. Chromatogr. A*, **1090** (2005) 1.

- [138] K. Gazda, Oznaczanie wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych. Fizykochemiczne metody kontroli zanieczyszczeń środowiska, J. Namieśnik, Z. Jamrógiewicz, (red.); Wydaw. Naukowo Techniczne, Warszawa (1998) 251-263.
- [139] L. Wolska, Zeszyty Naukowe Politechniki Gdańskiej nr 57, Gdańsk, 2008.
- [140] N. Fidalgo - Used, E. Blanco-Gonzalez, A. Sanz-Medel, A., *Anal. Chim. Acta*, **590** (2007) 1.
- [141] D. Martens, M. Gfrerer, T. Wenzl, A. Zhang, B. M. Gawlik, K. W. Schramm, E. Lamkmayr, A. Kettrup, *Anal. Bioanal. Chem.*, **67** (1995) 4571.
- [142] E. Mangas, M. T. Vaquero, L. Comellas, F. Broto – Puig, *Chemosphere*, 36 (1998) 61.
- [143] M. Krauss, W. Wilcke, *Environ. Poll.*, **122** (2003) 75.
- [144] J. K. Jang, A. Li, A., *Chemosphere*, **44** (2001) 1439.
- [145] A. Jaouen - Madoulet, A. Abarnou, A. M. Le Guellec, V. Loizeau, F. Leboulenger, *J. Chromatogr. A*, **886** (2000) 153.
- [146] P. Navarro, E. Cortazar, L. Bartolome, M. Deusto, J. C. Raposo, O. Zuloaga, G. Arana, N. Etxebarria, *J. Chromatogr. A*, **1128** (2006) 10.
- [147] D. Muir, E. Sperko, *Anal. Bioanal. Chem.*, **386** (2006) 769.
- [148] P. Schubert, I. Fernandez - Escobar, E. Rosenberg, J. P. Bayona, *J. Chromatogr. A*, **810** (1998) 245.
- [149] L. A. Komarnisky, R. J. Christopherson, T. K. Basu, *Nutrition*, **19** (2003) 54.
- [150] B. Lalere, J. Szpunar, H. Budzinski, P. Garrigues, O. F. X. Donard, *Analyst*, **120** (1995) 2665.
- [151] L. M. Smith, D. L. Stalling, J. L. Johnson, *Anal. Chem.*, **56** (1984) 1830.
- [152] S. Jensen, L. Renberg, L. Reutergardh, *Anal. Chem.*, **49** (1977) 316.
- [153] O. F. X. Donard, B. Larere, F. Martin, R. Lobinski, *Anal. Chem.*, **67**(1995) 4250.
- [154] D. F. Goerlitz, L. M. Law, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **6** (1971) 9.
- [155] P. Schubert, I. Fernandez - Escobar, E. Rosenberg, J. M. Bayona, *J. Chromatogr. A*, **810** (1998) 245.
- [156] I. Fernandez - Escobar, M. Gibert, A. Messeguer, J. M. Bayona, *Anal. Chem.*, **70** (1998) 3703.
- [157] A. Wasik, B. Radke, J. Bolałek, J. Namieśnik, *Chemosphere*, **68** (2007) 1.
- [158] P. Konieczka, J. Namieśnik, Walidacja procedur analitycznych. W: Ocena i kontrola jakości wyników pomiarów analitycznych, P. Konieczka i J. Namieśnik (red.), WNT, Warszawa, 2007.
- [159] M. Gdaniec, L. Wolska, J. Namieśnik, *Trends Anal. Chem.*, **26** (2007) 1005.
- [160] L. Wolska, M. Gdaniec-Pietryka, P. Konieczka, J. Namieśnik, *Talanta*, **78** (2009) 730.
- [161] L. O. Kjeller, J. Fresenius, *Anal. Chem.*, **361** (1998) 791.
- [162] P. Baumard, H. Budzinski, *Analysis*, **25** (1997) 246.
- [163] M. Gdaniec, L. Wolska, J. Namieśnik, *Chem. Inż. Ekol.*, **12** (2005) 455.
- [164] J. Meija, Z. Mester, *Anal. Chim. Acta*, **607** (2008) 115.
- [165] M. Stargent, C. Harrington, R. Harte, Guidelines for Achieving High Accuracy in Isotope Dilution Mass Spectrometry (IDMS), Royal Society of Chemistry, 2002.
- [166] J. Hoefs, Stable isotope geochemistry, Springer, Göttingen, 2009.
- [167] K. Bester, H. Beernaert, A. Bernreuther, S. Harbeck, P. Konieczka, T. P. J. Linsinger, I. Mertens, H. Schimmel, B. Sejerøe-Olsen, J. Pauwels, G. de Porter, *Anal. Bioanal. Chem.*, **374** (2002) 305.
- [168] T. J. Quinn, *Metrologia*, **34** (1997) 61.
- [169] N. Itoh, M. Numata, Y. Aoyagi, T. Yaritam, *Anal. Sciences*, **24** (2008) 1193.
- [170] J. L. Zhou, K. Maskaoui, *Environ. Pollut.*, **121** (2003) 269.

- [171] <http://www.pg.gda.pl/~wasia/ROZMAITOSCI/IDMS.pdf>
- [172] <http://www.lgcstandards.com>
- [173] B. Żukowska, Modele migracji trwałych zanieczyszczeń organicznych w środowisku, rozprawa doktorska, Gdańsk, 2005.
- [174] K. Ravindra, R. Sokhi, R. Van Grieken, *Atmos. Environ.*, **42** (2008) 2895.
- [175] H. Budzinski, I. Jones, J. Bellocq, C. Pierard, P. Garrigues., *Mar. Chem.*, **58** (1997) 85.
- [176] J. Readman, G. Filmann, I. Tolosa, J. Bartocci, J. Villeneuve, C. Catinni, L. Mee, *Mar. Pollut. Bull.*, **44** (2002) 48.
- [177] M. Tsapakis, E. Stephanou, I. Karakassis, *Mar. Chem.*, **80** (2003) 283.
- [178] A. King, J. Readman, J. Zhou, *Mar. Pollut. Bull.*, **48** (2004) 229.
- [179] M. Yunker, S. M. Backus, E.G. Pannatier, D.S. Jeffries, R.W. Macdonald, *Estuarine Coastal Shelf Sci.*, **55** (2002) 1.
- [180] M. Yunker, R. Macdonald, R. Vingarzan, R. Mitchell, D. Goyette, S. Sylvestre, *Org. Geochem.*, **33** (2002) 489.
- [181] M. Zakaria, H. Takada, H. Tsutsumi, K. Ohno, J. Hamada, E. Kouno, H. Kumata, *Environ. Sci. Technol.*, **36** (2002) 1907.
- [182] B. Benner, S. Wise, L. Currie, G. Klouda, D. Klinedinst, R. Zweidinger, R. Stevens, C. Lewis, *Environ. Sci. Technol.*, **29** (1995) 2382.
- [183] K. Hornbuckle, L. Robertson, *Environ. Sci. Technol.*, **44** (2010) 2749.
- [184] A. Mechlińska, M. Gdaniec-Pietryka, L. Wolska, J. Namieśnik, *Trends Anal. Chem.*, **28** (2009) 466.
- [185] J. Rogowska, L. Wolska, J. Namieśnik, *Sci. Total Environ.*, **408** (2010) 5775.

STRESZCZENIE

W pracy przedstawiono wyniki badań dotyczących optymalizacji metodyki oznaczania związków z grupy PCB w próbkach osadów dennych wykorzystując:

- ✓ rozpuszczalniki różniące się siłą elucji, polarnością, temperaturą wrzenia oraz toksycznością: dichlorometan, toluen, heksan.
- ✓ techniki ekstrakcji związków z grupy PCB z próbek osadów, różniące się m.in czasem ekstrakcji oraz „czynnikiem” wspomagającym ekstrakcję:
 - ekstrakcję za pomocą rozpuszczalnika wspomaganą wytrząsaniem,
 - ekstrakcję za pomocą rozpuszczalnika wspomaganą ultradźwiękami,
 - ekstrakcję za pomocą rozpuszczalnika w aparacie Soxhleta,
 - ekstrakcję za pomocą rozpuszczalnika przy podwyższonej temperaturze i ciśnieniu (aparat do prowadzenia przyspieszonej ekstrakcji firmy Dionex).

W wyniku przeprowadzonych badań określono optymalne warunki prowadzenia procesu izolacji tych toksycznych związków z osadów. Opracowany tok postępowania zapewnił możliwość przeprowadzenia badań porównawczych zawartości związków z grupy PCB w próbkach rzeczywistych osadów pobranych w latach 1997 - 2000 w trakcie realizacji międzynarodowego programu badania dorzecza rzeki Odry (IOP), podczas których jako substancję wzorcową wykorzystywano PCB 209 z wynikami uzyskanymi przy zastosowaniu techniki spektrometrii mas rozcieńczenia izotopowego, stosując jako substancję wzorcową mieszaninę 6 związków z grupy PCB znaczonych za pomocą izotopu $^{13}\text{C}_{12}$.

Ponadto podjęto próbę określenia wpływu zjawiska „starzenia” osadów oraz określenia czasu umożliwiającego odtworzenie charakteru wiązania substancji wzorcowych z matrycą osadu.

Sprawdzono także, czy obecność siarki w ekstrakcie rozpuszczalnikowym, zawierającym związki z grupy WWA i PCB „sprawia” problemy analityczne, czyli czy utrudnia właściwą interpretację chromatogramów oraz czy prowadzi to do rozbieżności w uzyskanych wynikach.

W pracy przedstawiono również analizę próbek rzeczywistych, w celu określenia źródeł pochodzenia i transportu związków z grupy PCB w osadach dennych (rzeka Odra oraz Zatoka Gdańska).

ABSTRACT

In the work there are presented results of studies devoted to optimizing methodology of determining PCB group analytes in the bottom sediment samples with the application of:

- solvents with differentiated elution strength, polarity, boiling temperature and toxicity: dichloromethane, toluene, hexane;
- extraction technique of PCB group analytes from the sediment samples differing among others with the extraction time and with, so called, “factor” assisting the extraction:
 - o shaking assisted solvent extraction,
 - o ultrasounds assisted solvent extraction,
 - o Soxhlet solvent extraction,
 - o elevated temperature and pressure solvent extraction (the Dionex apparatus for conducting fastened extraction).

As a result of studies conducted the optimal conditions of running extraction processes of isolation of these toxic chemical from the sediments have been determined. The elaborated course of proceeding ensures ability of conducting the comparative studies on the PCB group analytes content in the real sediment samples collected from 1997 till 2000 within the framework of the project of studying the Odra River basin (IOP) when PCB 209 has been used as a reference substance with the results of studies gathered with applying isotope dilution mass spectroscopy with the mixture of 6 analytes from the PCB group marked with the $^{13}\text{C}_{12}$ isotope.

What is more, an attempt has been made to determine the effect of phenomena of sediments aging and assessing time enabling replacement of the character of standard substances binding to the sediment matrix.

The content of sulphur in the solvent extract containing the PCB and PAH chemicals has been also checked in order to check its influence on proper interpretation of the chromatograms and if it results in divergences in the results obtained.

In the work the results of real samples analysis are also given in order to determine sources of origin and transport of PCB group chemicals in the bottom sediments (the Odra River and the Gdansk Gulf).

DOROBEK NAUKOWY

Publikacje:

1. Agata Mechlińska, Monika Gdaniec-Pietryka, Lidia Wolska, Jacek Namieśnik, Sorption of PAHs and PCBs on geosorbents – evolution of models, *Trends Anal. Chem.* **28** (2009) 466.
2. Marek Tobiszewski, Agata Mechlińska, Bogdan Zygmunt, Jacek Namieśnik, Green Analytical Chemistry in sample preparation for determination of trace organic pollutants, *Trends Anal. Chem.* **28** (2009) 943.
3. Agata Mechlińska, Lidia Wolska, Jacek Namieśnik, Comparison of different extraction techniques of polychlorinated biphenyls from sediments samples, *Anal. Lett.* **43** (2010) 1149.
4. Agata Mechlińska, Lidia Wolska, Jacek Namieśnik, The effect of adding a standard on the result of determination of polychlorinated biphenyls in bottom sediment samples, *Talanta* **82** (2010) 627.
5. Marek Tobiszewski, Agata Mechlińska, Jacek Namieśnik, Analytical Chemistry - Theory and Practice, *Chem. Society Rev.* **39** (2010) 2869.
6. Agata Mechlińska, Lidia Wolska, Jacek Namieśnik, Isotope - labeled substances in analysis of persistent organic pollutants in environmental samples, *Trends Anal. Chem.* **29** (2010) 820.
7. Agata Mechlińska, Lidia Wolska, Jacek Namieśnik, Rola związków znaczących izotopowo w analityce środowiskowej, *Analityka* **1** (2010) 14.
8. Lidia Wolska, Agata Mechlińska, Justyna Rogowska, Jacek Namieśnik, Sources and fate of PAHs and PCBs in the marine environment - *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.* (w druku)
9. Agata Mechlińska, Lidia Wolska, Jacek Namieśnik, Rola związków znaczących izotopowo w analityce środowiskowej, *Analityka* **1** (2011) 13.
10. Monika Gdaniec-Pietryka, Agata Mechlińska, Lidia Wolska, Jacek Namieśnik, Remobilization of PCB's from sediments – wysłany do czasopisma *Microchimica Acta* (w recenzji)
11. Agata Mechlińska, Lidia Wolska, Inga Czarzbon, Jacek Namieśnik, Comparison of different techniques for extracting Polychlorinated Biphenyls from bottom sediment samples using Isotope Dilution Mass Spectrometry. – wysłany do czasopisma *Talanta* (w recenzji)

Rozdziały w monografiach i podręcznikach akademickich:

1. Marek Tobiszewski, Agata Mechlińska, Jacek Namieśnik, Handbook of Green Analytical Chemistry, chapter: Sample preparation, Royal Society of Chemistry (w druku)

2. Justyna Rogowska, Agata Mechlińska, Lidia Wolska, Jacek Namieśnik, Analytics of PAHs and PCBs in Aquatic Ecosystems, Encyclopedia of Environmental Management, Jorgensen S.E. (Eds), Taylor & Francis, NY, USA (w druku)

Wystąpienia konferencyjne ustne:

1. Agata Mechlińska, Lidia Wolska, Jacek Namieśnik, Wpływ etapu ekstrakcji na wyniki oznaczania analitów z grupy polichlorowanych bifenyli z próbek osadów dennych, materiały 52 Zjazd PTChem i SITPChem, 12-16.09.2009, Łódź, str. 175.

2. Agata Mechlińska, Lidia Wolska, Jacek Namieśnik, Speciation of PCB's and PAH's on the aquatic ecosystem, materiały 5th conference on separation and related techniques by Nordic Separation Science Society, 26-29.08.2009, University of technology, Tallinn, Estonia, str. 50.

3. Agata Mechlińska, Lidia Wolska, Jacek Namieśnik, Optymalizacja parametrów procesu izolacji organicznych zanieczyszczeń z uwzględnieniem formy ich występowania w środowisku wodnym, materiały Sesja Sprawozdawcza Studium Doktoranckiego przy Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej, 21-22.09.2009, Gdańsk, str. 38.

4. Lidia Wolska, Agata Mechlińska, Justyna Rogowska, Jacek Namieśnik, Źródła emisji i drogi transportu w środowisku związków z grupy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych i polichlorowanych bifenyli, materiały VIII Polska Konferencja Chemii Analitycznej 04-09.07.2010, Kraków, str. 276.

5. Agata Mechlińska, Lidia Wolska, Jacek Namieśnik, Ocena efektywności różnych technik ekstrakcji związków z grupy polichlorowanych bifenyli z próbek osadów dennych z wykorzystaniem techniki spektrometrii mas rozcieńczenia izotopowego, materiały Sesja Sprawozdawcza Studium Doktoranckiego przy Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej, 27-28.09.2010, Gdańsk, str. 55.

6. Agata Mechlińska, Lidia Wolska, Jacek Namieśnik, Speciation of PCB's and PAH's in aquatic ecosystems, materiały 5th Analytica, 15-17.09.2010, Szanghaj, China, str. 16.

7. Agata Mechlińska, Lidia Wolska, Jacek Namieśnik, Speciation of PCB's and PAH's in aquatic ecosystems, materiały The International Conference on Analytical Sciences and Life Science, 7-8.04.2011, Ho Chi Minh City, Vietnam, str. 81

8. Agata Mechlińska, Lidia Wolska, Jacek Namieśnik, Ocena efektywności różnych technik ekstrakcji związków z grupy polichlorowanych bifenyli z próbek osadów dennych z wykorzystaniem techniki spektrometrii mas rozcieńczenia izotopowego, materiały Sesja Sprawozdawcza Studium Doktoranckiego przy Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej, 22-23.09.2011, Gdańsk, str. 60.

Referaty, komunikaty i postery (opublikowane w materiałach konferencyjnych):

1. Agata Mechlińska, Monika Gdaniec-Pietryka, Lidia Wolska, Jacek Namieśnik, Hot water as alternative for organic solvents used in process of PCBs and PAHs extraction from sediment, materiały 51th Polish Chemical Society and Polish Association of Chemical Engineers Congress, 7-11.09.2008, Opole, Polska, str. 113.

3. Agata Mechlińska, Monika Gdaniec - Pietryka, Lidia Wolska, Jacek Namieśnik, Comparison of currently used extraction technique with a modern technique - hot water extraction for isolation of PCBs and PAHs from sediment, materiały 14th International Symposium on Separation Science: "New achievements in chromatography", 30.09 - 3.10.2008, Primošten, Chorwacja, str. 84.

4. Agata Mechlińska, Lidia Wolska, Justyna Rogowska, Jacek Namieśnik, Oznaczanie analitów z grupy polichrowanych bifenyli w próbkach osadów dennych z wykorzystaniem techniki spektrometrii mas rozcieńczenia izotopowego, materiały VIII Polska Konferencja Chemii Analitycznej, 04-09.07.2010, Kraków, str. 194.

5. Justyna Rogowska, Błażej Kudłak, Lidia Wolska, Agata Mechlińska, Jacek Namieśnik, Wpływ zanieczyszczeń pochodzących z wraków na jakość środowiska morskiego (na przykładzie wraku s/s „Stuttgart”), materiały VIII Polska Konferencja Chemii Analitycznej, 04-09.07.2010, Kraków, str. 376.

Nagrody:

1. Nagroda Komitetu Organizacyjnego VIII Polskiej Konferencji Chemii Analitycznej, 04-09.07.2010, Kraków w konkursie „Najlepszy plakat”.

2. Nominacja do Nagrody III Europejskiego Kongresu Kobiet im. Marii Skłodowskiej – Curie.

Przyznane stypendia:

1. Stypendium naukowe z Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej, projekt „MISTRZ” 2009/2010

2. Stypendium za wyróżniający się dorobek naukowy z Własnego Funduszu Stypendialnego Rektora PG w latach akademickich 2009/2010 oraz 2010/2011.

3. Stypendium doktoranckie za osiągnięcia naukowe ze środków projektu „Rozwój interdyscyplinarnych studiów doktoranckich na Politechnice Gdańskiej w zakresie nowoczesnych technologii” w ramach projektu z Funduszy strukturalnych POKL (Projekt POKL.04.01.01-00-368/09) przyznane w roku akademickim 2009/2010 oraz 2010/2011.

4. Stypendium naukowe z Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej za osiągnięcia naukowe, program „START” 2011/2012.

ZAŁĄCZNIK 1

POLITECHNIKA GDAŃSKA
WYDZIAŁ CHEMICZNY
KATEDRA CHEMII ANALITYCZNEJ

Rozprawa doktorska

**OPTIMALIZACJA PARAMETRÓW PROCESU IZOLACJI
ORGANICZNYCH ZANIECZYSZCZEŃ Z OSADÓW
DENNYCH Z UWZGLĘDNIENIEM FORMY ICH
WYSTĘPOWANIA W ŚRODOWISKU WODNYM**

mgr inż. Agata Mechlińska

Promotorzy:

dr hab. Lidia Wolska
prof. dr hab. inż. Jacek Namieśnik

GDAŃSK 2011

Składam serdeczne podziękowania

Pani dr hab. Lidii Wolskiej oraz
Panu prof. dr hab. inż. Jackowi Namieśnikowi
za poświęcony mi czas,
przekazaną wiedzę,
wszechstronną i życzliwą pomoc,
wsparcie,
cierpliwość,
wrozumiałość .

Pani dr hab. inż. Bożenie Zabiegale,
Panu dr hab. inż. Piotrowi Konieczce oraz
Panu inż. Wacławowi Janickiemu
za przekazaną wiedzę,
życzliwą pomoc oraz
cenne wskazówki podczas wykonywania badań.

Łukaszowi za wrozumiałość, cierpliwość, wsparcie i uśmiech.

Mamie za wsparcie i wiarę we mnie.

Pani mgr inż. Justynie Rogowskiej oraz
Panu dr inż. Błażejowi Kudłakowi
za pomoc i owocne dyskusje.

Pracownikom i Doktorantom
za miłą i serdeczną atmosferę pracy.

SPIS SKRÓTÓW I AKRONIMÓW	6
WSTĘP	8
I. CZĘŚĆ TEORETYCZNA	9
1.1. POLICHROWANE BIFENYLE – TYPOWE ZANIECZYSZCZENIA OSADÓW DENNYCH	9
1.1.2. POLICHLOROWANE BIFENYLE - BUDOWA	11
1.1.3. AKTY PRAWNE DOTYCZĄCE TRWAŁYCH ZANIECZYSZCZEŃ ORGANICZNYCH W ŚRODOWISKU	11
1.1.4. POLICHLOROWANE BIFENYLE – ŹRÓDŁA EMISJI	13
1.2. PROCES SORPCJI – PODSTAWY TEORETYCZNE ZJAWISKA	15
1.2.1. MODELE SORPCJI KSENOBIOTYKÓW W ŚRODOWISKU WODNYM	18
1.2.2. WPŁYW BUDOWY GEOCHEMICZNEJ OSADÓW NA PRZEBIEG PROCESU SORPCJI ZWIĄZKÓW Z GRUPY TZO	23
1.3. KRYTYCZNY PRZEGLĄD METODYK OZNACZANIA ANALITÓW Z GRUPY PCB W PRÓBKACH OSADÓW	27
1.3.1. ETAP POBIERANIA, TRANSPORTU I PRZECHOWYWANIA PRÓBEK	29
1.3.2. ETAP IZOLACJI / WZBOGACANIA ANALITÓW	31
II. CEL PRACY	43
III. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	45
3.1. ODCZYNNIKI	45
3.2. STOSOWANA APARATURA LABORATORYJNA	46
3.3. PRZYGOTOWYWANIE NACZYŃ SZKLANYCH UŻYWANYCH PODCZAS BADAŃ	47
3.4. DOBÓR WARUNKÓW PROWADZENIA ANALIZY CHROMATOGRAFICZNEJ	47
3.4.1. JONY CHARAKTERYSTYCZNE DLA OZNACZANYCH ZWIĄZKÓW Z GRUPY PCB	48
3.4.2. SPOSÓB OBLICZENIA ILOŚCI ANALITÓW W PRÓBCE EKSTRAKTU ROZPUSZCZALNIKOWEGO WPROWADZANEGO DO KOLUNY CHROMATOGRAFICZNEJ	48
3.5. PROCEDURA PRZYGOTOWANIA KOLUMIENIEK EKSTRAKCYJNYCH (SPE) DO OCZYSZCZANIA EKSTRAKTÓW	50
3.5.1. KOLUMIENKI DO SPE (DOSTĘPNE HANDLOWO)	50
3.5.2. KOLUMIENKI EKSTRAKCYJNE PRZYGOTOWYWANE WE WŁASNYM ZAKRESIE	50
3.5.3. PRZYGOTOWANIE PIASKU (jako wypełniacza celki ekstrakcyjnej)	51
3.6. KALIBRACJA UKŁADU GC-MS	51
3.6.1. WYZNACZENIE KRZYWYCH KALIBRACYJNYCH	51
3.6.2. WYZNACZANIE LINIOWOŚCI	52
3.6.2.1. ZAKRES LINIOWOŚCI PROCEDURY ANALITYCZNEJ	52
3.6.3. OBLICZANIE WARTOŚCI LICZBOWEJ GRANICY WYKRYWALNOŚCI I OZNACZONOŚCI	53
3.6.3.1. OBLICZANIE WARTOŚCI LICZBOWEJ GRANICY WYKRYWALNOŚCI I OZNACZONOŚCI DLA UKŁADU GC – MS	53
3.6.3.2. OBLICZANIE WARTOŚCI LICZBOWEJ GRANICY WYKRYWALNOŚCI I OZNACZALNOŚCI PROCEDURY ANALITYCZNEJ	53
3.6.4. OBLICZANIE WARTOŚCI LICZBOWEJ BŁĘDU SYSTEMATYCZNEGO	54
3.7. OCENA EFEKTYWNOŚCI PROCESU EKSTRAKCJI WYBRANYCH ZWIĄZKÓW Z GRUPY PCB Z PRÓBEK OSADÓW DENNYCH	55

3.7.1. BADANIE WYDAJNOŚCI EKSTRAKCJI ANALITÓW Z GRUPY PCB Z PRÓBEK OSADÓW Z WYKORZYSTANIEM EKSTRAKCJI ZA POMOCĄ ROZPUSZCZALNIKA WSPOMAGANĄ PRZEZ WYTRZĄSANIE.....	57
3.7.2. BADANIE WYDAJNOŚCI PROCESU EKSTRAKCJI ANALITÓW Z GRUPY PCB Z PRÓBEK OSADÓW Z WYKORZYSTANIEM EKSTRAKCJI ZA POMOCĄ ROZPUSZCZALNIKA WSPOMAGANĄ ULTRADŹWIĘKAMI.....	58
3.7.3. BADANIE WYDAJNOŚCI PROCESU EKSTRAKCJI ANALITÓW Z GRUPY PCB Z PRÓBEK OSADÓW Z WYKORZYSTANIEM EKSTRAKCJI ZA POMOCĄ ROZPUSZCZALNIKA W APARACIE SOXHLETA	59
3.7.4. BADANIE WYDAJNOŚCI PROCESU EKSTRAKCJI ANALITÓW Z GRUPY PCB Z PRÓBEK OSADÓW Z WYKORZYSTANIEM EKSTRAKCJI ZA POMOCĄ ROZPUSZCZALNIKA PRZY PODWYŻSZONEJ TEMPERATURZE I CIŚNIENIU....	61
3.8. OKREŚLENIE CZASU UMOŻLIWIAJĄCEGO ODTWORZENIE NATURALNEGO CHARAKTERU WIĄZANIA SUBSTANCJI WZORCOWYCH Z MATRYCĄ OSADU.	61
PRÓBA OKREŚLENIA WPŁYWU ZJAWISKA „STARZENIA” OSADÓW NA PRECYZJĘ I DOKŁADNOŚĆ OZNACZEŃ	61
3.9. SIARKA W OSADACH DENNYCH.....	62
3.10. ANALIZA PRÓBEK RZECZYWISTYCH.....	62
3.10.1. STUDIUM PRZYPADKU: OSADY W RZECIE ODRA.....	63
3.10.2. STUDIUM PRZYPADKU ZANIECZYSZCZONYCH OSADÓW W ZATOCE GDAŃSKIEJ	63
IV. WYNIKI I ICH OMÓWIENIE	66
4.1. WALIDACJA METODYKI ANALITYCZNEJ.....	66
4.1.1. WYZNACZENIE KRZYWYCH KALIBRACYJNYCH.....	66
4.1.2. WYZNACZANIE LINIOWOŚCI.....	67
4.1.2.1. ZAKRES LINIOWOŚCI PROCEDURY ANALITYCZNEJ	67
4.1.3. OBLICZANIE WARTOŚCI LICZBOWEJ GRANICY WYKRYWALNOŚCI I OZNACZONOŚCI	68
4.1.3.1. OBLICZANIE WARTOŚCI LICZBOWEJ GRANICY WYKRYWALNOŚCI I OZNACZONOŚCI DLA UKŁADU GC – MS.....	68
4.1.3.2. OBLICZANIE WARTOŚCI LICZBOWEJ GRANICY WYKRYWALNOŚCI I OZNACZONOŚCI PROCEDURY ANALITYCZNEJ	68
4.2. OCENA EFEKTYWNOŚCI PROCESU EKSTRAKCJI WYBRANYCH ZWIĄZKÓW Z GRUPY PCB Z PRÓBEK OSADÓW DENNYCH.....	70
4.2.1. WYNIKI BADANIA WYDAJNOŚCI EKSTRAKCJI ANALITÓW Z GRUPY PCB Z PRÓBEK OSADÓW Z WYKORZYSTANIEM EKSTRAKCJI ZA POMOCĄ ROZPUSZCZALNIKA WSPOMAGANEJ PRZEZ WYTRZĄSANIE.....	71
4.2.2. BADANIE WYDAJNOŚCI PROCESU EKSTRAKCJI ANALITÓW Z GRUPY PCB Z PRÓBEK OSADÓW Z WYKORZYSTANIEM EKSTRAKCJI ZA POMOCĄ ROZPUSZCZALNIKA WSPOMAGANEJ ULTRADŹWIĘKAMI.....	77
4.2.3. BADANIE WYDAJNOŚCI PROCESU EKSTRAKCJI ANALITÓW Z GRUPY PCB Z PRÓBEK OSADÓW Z WYKORZYSTANIEM EKSTRAKCJI ZA POMOCĄ ROZPUSZCZALNIKA W APARACIE SOXHLETA	83
4.2.4. BADANIE WYDAJNOŚCI PROCESU EKSTRAKCJI ANALITÓW Z GRUPY PCB Z PRÓBEK OSADÓW Z WYKORZYSTANIEM EKSTRAKCJI ZA POMOCĄ ROZPUSZCZALNIKA PRZY PODWYŻSZONEJ TEMPERATURZE I CIŚNIENIU....	87
4.2.5. PODSUMOWANIE.....	88
4.3. OKREŚLENIE CZASU KONTAKTU SUBSTANCJI WZORCOWYCH Z MATRYCĄ OSADU, UMOŻLIWIAJĄCEGO ODTWORZENIE NATURALNEGO	

CHARAKTERU WIĄZANIA. PRÓBA OKREŚLENIA WPŁYWU ZJAWISKA STARZENIA OSADÓW NA PRECYZJĘ I DOKŁADNOŚĆ OZNACZEŃ.....	93
4.4. SIARKA W OSADACH DENNYCH.....	96
4.5. ROZWÓJ METOD ANALITYCZNYCH – DOSTĘPNOŚĆ WZORCÓW ZNACZONYCH IZOTOPOWO.....	100
4.6. ANALIZA PRÓBEK RZECZYWISTYCH.....	106
4.6.1. STUDIUM PRZYPADKU: OSADY W RZECE ODRA.....	106
4.6.2. STUDIUM PRZYPADKU ZANIECZYSZCZONYCH OSADÓW W ZATOCE GDAŃSKIEJ	110
LITERATURA	120
STRESZCZENIE	126
ABSTRACT	127
DOROBEK NAUKOWY	128

SPIS SKRÓTÓW I AKRONIMÓW

Skrót/Akronim	Termin w języku angielskim	Termin w języku polskim
Ace	Acenaphtene	Acenaften
Acy	Acenaphtylene	Acenaftylen
AICS	<i>Inventory of Chemical Substances</i>	Spis substancji chemicznych
Ant	<i>Anthracene</i>	Antracen
ASE	<i>Accelerated Solvent Extraction</i>	Przyspieszona ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika
B[a]Ant	<i>Benzo(a)anthracene</i>	Benzo [a] antarcen
B[a]Pie	<i>Benzo(a)pyrene</i>	Benzo [a] piren
B[b]Fl	<i>Benzo(b)fluoranthene</i>	Benzo [b] fluoranten
B[ghi]Pir	<i>Benzo(g,h,i)perylene</i>	Benzo [g,h,i] perylen
B[k]Fl	<i>Benzo(k)fluorathene</i>	Benzo [k] fluoraten
Chy	<i>Chrysene</i>	Chryzen
CRM	<i>Certified Reference Material</i>	Certyfikowany materiał odniesienia
CSA	<i>The Controlled Substances Act</i>	Akt o kontroli istniejących substancji chemicznych
DB[ah]Ant	<i>Dibenzi(a,h)anthracene</i>	Dibenzi [a,h] antracen
DDT	<i>Dichlorodifenylotrichloroetan</i>	Dichlorodifenylotrichloroetanu
DF – FPDM	<i>Dispersed Flow, Film and Particle Diffusion Model</i>	Model rozproszonego przepływu i dyfuzji jednowarstwowej i cząsteczkowej
DF – FPDM	<i>Dispersed Flow, Film and Particle Diffusion Model</i>	Model rozproszonego przepływu i dyfuzji jednowarstwowej i cząsteczkowej
dMF	-	dimetylofenantren
DMM	<i>Dual Mode Model</i>	Dwucząsteczkowy model sorpcyjny
DRDM	<i>Dual Reactive Domain Model</i>	Model dwóch domen reaktywnych
DRM	<i>Distributed Reactivity Model</i>	Model reaktywnego podziału
DSL	<i>Domestic Substances List</i>	Lokalna lista substancji chemicznych
DCM	<i>Dichloromethane</i>	Dichlorometan
DMDO	<i>Dimethyldioxirane</i>	Dimetylodioksiran
ECD	<i>Electron Capture Detector</i>	Detektor wychwytu elektronów
EINCES	<i>European Inventory of Existing Commercial Chemical Substances</i>	Europejski wykaz substancji chemicznych dostępnych w handlu
ELINCS	<i>European List of Notified Chemical Substances</i>	Europejski wykaz notyfikowanych substancji chemicznych
ELISA	<i>Enzyme Linked Immunenzym</i>	Test immunoanalityczny
FBE	<i>Fluidized – Bed Extraction</i>	Ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika ze złoża fluidalnego
Fen	<i>Phenantrene</i>	Fenantren
Fl	<i>Fluorene</i>	Fluoren
Fluo	<i>Fluoranthene</i>	Fluoranten
GC - MS	<i>Gas chromatography - mass spectrometry</i>	Chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrią mas
GPC	<i>Gel Permeation Chromatography</i>	Chromatografia żelowa (wykluczania)
HCB	<i>Hexachlorobenzene</i>	Heksachlorobenzen
HMW	<i>High mass weight</i>	Suma stężeń związków z grupy WWA większej masy cząsteczkowej
HOC	<i>Hydrophobic Organic Compounds</i>	Hydrofobowe zanieczyszczenia organiczne
HRMS	<i>High Resolution Mass Spectrometry</i>	Wysokorozdzielcza spektrometria mas
HSDM	<i>Homogeneous Solid Diffusion Model</i>	Jednorodny, stały model dyfuzji

IDMS	<i>Isotopic Dilution Mass Spectrometry</i>	Technika spektrometrii mas rozcieńczenia izotopowego
IDP	<i>Indeno(1,2,3 -cd)pyrene</i>	Indeno(1,2,3 -cd)piren
LMW	<i>Low mass weight</i>	Suma stężeń związków z grupy WWA o mniejszej masie cząsteczkowej
LOD	<i>Limit of detection</i>	Granica wykrywalności
LOQ	<i>Limit of quantification</i>	Granica oznaczalności
LRM	<i>Laboratory Reference Material</i>	Laboratoryjny materiał odniesienia
MAE	<i>Microwave assisted extraction</i>	Ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika wspomagana promieniowaniem mikrofalowym
MDL	<i>Method Detection Limit</i>	Granica wykrywalności procedury analitycznej
mMF	-	monometylofenantren
MQL	<i>Method Quantification Limit</i>	Granica oznaczalności procedury analitycznej
MSDPE	<i>Matrix solid-phase dispersion extraction</i>	Ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika z próbki zmieszanej z wypełniaczem
NLP	<i>European No-longer Polymer List</i>	Lista substancji typu „No Longer Polimer” („już nie polimer”)
PAH	<i>Polyaromatic Hydrocarbons</i>	Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA)
PCB	<i>Polichlorinated Biphenyls</i>	Polichlorowane bifenyle
PDR	<i>Phase - Distribution Relationship</i>	Model podziału międzyfazowego
Pir	Pyrene	Piren
POP	<i>Persistent Organic Pollutants</i>	Trwałe zanieczyszczenia organiczne (TZO)
R	<i>Coefficient of determination</i>	Współczynnik determinacji
REACH	<i>Registration, Evaluation and Authorization of Chemicals</i>	Rejestracja, ocena, udzielanie zezwoleń i ograniczeń handlu i stosowania niektórych chemikaliów
RM	<i>Reference Material</i>	Materiał odniesienia
SE	<i>Shaking extraction</i>	Ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika wspomagana wytrząsaniem
SFE	<i>Supercritical-Fluid Extraction</i>	Ekstrakcja za pomocą płynu w stanie nadkrytycznym
SIM	<i>Selected Ion Monitoring</i>	Tryb pracy spektrometru mas: monitorowanie wybranych jonów
SOM	<i>Soil Organic Matter</i>	Stała materia organiczna
SRM	<i>Standard Reference Material</i>	Standardowy materiał odniesienia
SWE	<i>Subcritical Water Extraction</i>	Ekstrakcja z zastosowaniem wody w stanie podkrytycznym
TBA	<i>Tetrabutyl Ammonium Sulfate</i>	Siarczan tetrabutylamoniowy
TSCA	<i>Toxic Substances Control Act</i>	Akt o kontroli substancji toksycznych
UAE	<i>Ultrasound-assisted extraction</i>	Ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika wspomagana promieniowaniem ultradźwiękowym
US EPA	Environmental Protection Agency United States	Agencja ochrony środowiska Stanów Zjednoczonych
USA	United States of America	Stany Zjednoczone Ameryki
QCM	<i>Quality Control Material</i>	Materiał do kontroli jakości
ZSRR	-	Związek Socjalistycznych Republik Radzieckich

WSTĘP

Od wielu już lat obserwuje się wzrost intensywności antropopresji w różnych regionach geograficznych świata. Zanieczyszczenia emitowane ze źródeł związanych z poszczególnymi przejawami działalności człowieka sprawiają, że konieczne są działania na rzecz ochrony poszczególnych elementów środowiska, w tym także odpowiednie zabiegi remediacyjne. Jednakże, aby takie działania można było podjąć, konieczne jest rozpoznanie poziomu zanieczyszczenia poszczególnych elementów środowiska nieożywionego, jak i bioty. Zanieczyszczeniami, które niewątpliwie przyczyniły się do pogorszenia stanu środowiska są związki zaliczane do grupy trwałych organicznych zanieczyszczeń (TZO) [1]. Do grupy tej należą między innymi: polichlorowane bifenyle, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, dioksyne, furany, chlorofenole, heksachlorobenzen (*HCB*) oraz niektóre pestycydy (aldryna, chlordan, dieldryna, dichlorodifenzlotrichloroetan (*DDT*), endryna, heptachlor, mirex i toksafen) [2, 3]. Są to substancje chemiczne, które zanieczyszczają środowisko w sposób trwały. Poprzez środowisko dostają się do żywności, i dalej do organizmów zwierząt i ludzi. Nie są one wydalane z organizmu i bardzo powoli ulegają rozkładowi, kumulują się natomiast w organizmach, co w efekcie powoduje choroby zarówno u zwierząt, jak i ludzi [4].

Efektorem wielu badań ekotoksykologicznych, wystąpienia szeregu katastrof ekologicznych oraz w wyniku licznych doniesień naukowych systematycznie wzrasta świadomość pro-środowiskowa u coraz szerszych kręgów społecznych. Z tego też powodu zagrożenie stwarzane dla człowieka poprzez związki z grupy PCB uznano za jedno z najbardziej znaczących. W rezultacie stało się to przyczyną zaniechania ich stosowania i produkcji oraz podjęcia działań mających na celu unieszkodliwienie uprzednio wyprodukowanych i wprowadzonych do środowiska związków z grupy PCB.

Opracowanie odpowiednich metodyk umożliwiających rutynowe monitorowanie stanu środowiska stało się więc wyzwaniem dla chemików analityków. Przy wyborze odpowiedniej procedury analitycznej istotna jest nie tylko precyzja, dokładność, selektywność, wykrywalność, odtwarzalność, ale także ograniczenie pracy – i czasochłonności postępowania analitycznego, jak również jego kosztów. Istotne jest również ograniczenie zużycia rozpuszczalników w postępowaniu analitycznym i redukcja ilości wytwarzanych odpadów mogących stanowić poważne obciążenie dla środowiska.

Coraz więcej uwagi zwraca się również na możliwość określenia źródeł pochodzenia związków z grupy TZO w środowisku, szczególnie w obszarach

o różnorodnych źródłach zanieczyszczeń. Uzyskana wiedza pozwala bowiem na uzyskanie informacji o naturze różnych materiałów, które są źródłem tych związków (np. ropa), czy procesów w których one powstają (np. spalanie). Określenie źródeł pochodzenia zanieczyszczeń pozwala także „śledzić” losy tych toksycznych związków w środowisku, co z kolei pozwala stawiać hipotezy, co do przebiegu zjawisk zachodzących w środowisku oraz daje narzędzie do podjęcia działań o charakterze administracyjnym. Pozwala także rozsądzać w kwestiach spornych dotyczących zanieczyszczenia środowiska.

Istnieje, zatem konieczność poszukiwania nowych rozwiązań metodycznych oraz sposobów określania źródeł zanieczyszczeń, które wprowadzone do praktyki analitycznej umożliwiłyby wypełnienie tej luki informacyjnej.

I. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

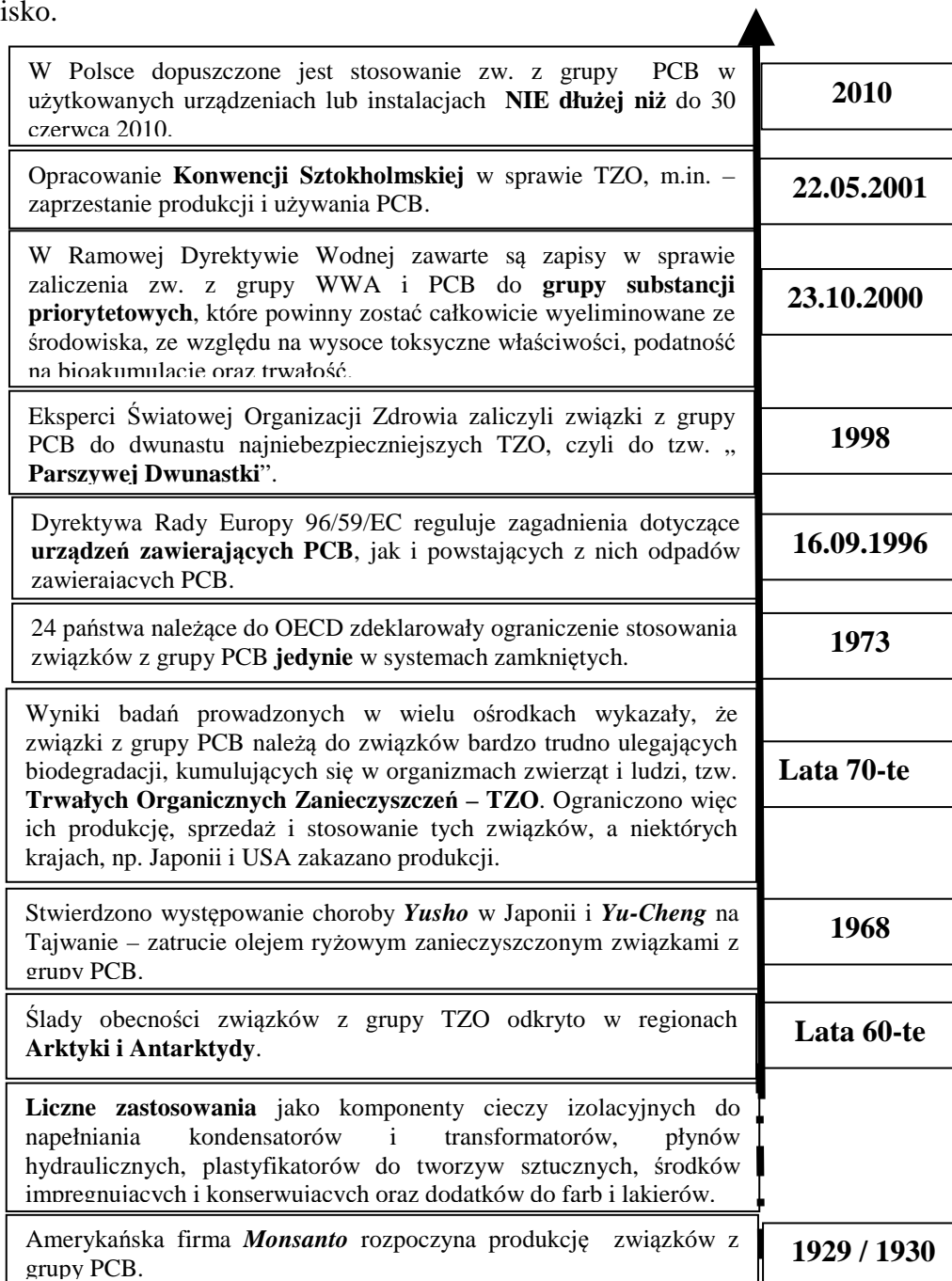
1.1. POLICHROWANE BIFENYLE – TYPOWE ZANIECZYSZCZENIA OSADÓW DENNYCH

Produkcję związków z grupy PCB na skalę przemysłową rozpoczęła na przełomie 1929 i 1930 roku amerykańska firma *Monsanto*. W ciągu następných dekad związki te były szeroko stosowane głównie jako ciekłe izolatory w dużych transformatorach kondensatorach, jako komponenty płynów hydraulicznych, plastyfikatorów do tworzyw sztucznych, środków impregnujących i konserwujących oraz dodatki do farb i lakierów [5, 6]. Naukowcy i specjaliści z *Monsanto* zapewniali o absolutnej nieszkodliwości tych związków, jednak jak przekonano się kilka lat później były to doniesienia nieprawdziwe. Wkrótce bowiem wykryto je w pobliżu biegunów, czyli w miejscach, w których nigdy nie były używane. Okazało się wówczas, że związki te charakteryzują się [6 – 8]:

- dużą zdolnością do przemieszczania się (wraz z wiatrem, deszczem i prądami oceanicznymi) na duże odległości,
- wysoką stabilnością, czyli odpornością na degradację fizyczną, chemiczną i biologiczną;
- zdolnością do bioakumulacji, czyli gromadzenia się w tkankach i narządach organizmów żywych;
- zróżnicowanym okresem półtrwania w glebie, osadach dennych, powietrzu i biocie;
- właściwościami toksycznymi, w tym także zdolnością do wywoływania odległych skutków toksycznych (mutagenność, kancerogenność) czy wpływaniem na płód w różnych stadiach rozwoju;

- właściwościami endokrynnymi.

Również w Polsce przez pewien czas produkowano produkty zawierające związki z grupy PCB - *Clophen* w Ząbkowicach Śląskich oraz *Tarnol* - w Zakładach Azotowych w Tarnowie (łącznie poniżej 1 tys. Ton). Przede wszystkim jednak importowano te preparaty m.in. z Czechosłowacji (*Delor*), ZSRR (*Sovol*) i Francji (*Pyralene*, *Phenochlor*) [9]. Na rysunku 1 przedstawiono kilka istotnych zdarzeń, które spowodowały zwiększenie świadomości ludzi w sprawie negatywnych skutków działania związków z grupy PCB na środowisko.



Rysunek 1. Najważniejsze wydarzenia, które spowodowały zwiększenie świadomości ludzi w sprawie negatywnych skutków działania związków z grupy PCB na środowisko.

1.1.2. POLICHLOROWANE BIFENYLE - BUDOWA

Związki z grupy PCB zbudowane są z dwóch pierścieni benzenowych, połączonych mostkiem bifenylowym. Są one syntetycznymi związkami chemicznymi, które otrzymywano w bezpośredniej reakcji bifenylu z chlorem, uzyskując mieszaniny kongenerów o składzie zależnym od proporcji chloru i bifenylu oraz warunków przeprowadzanej syntezy. Teoretycznie więc związki te mogą występować w formie 209 kongenerów, różniących się liczbą i usytuowaniem atomów chloru w cząsteczce bifenylu [10].

Parametry te decydują o tempie i kierunkach przemian metabolicznych, toksyczności oraz o sile wiązania się z matrycą osadu. Wraz ze zmianą liczby atomów chloru w cząsteczce zmieniają się właściwości fizykochemiczne związku, a mianowicie wraz ze wzrostem liczby atomów chloru w cząsteczce staje się ona bardziej hydrofobowa, mniej lotna i zwykle mniej podatna na biodegradację [11]. Pod względem usytuowania atomów chloru w cząsteczce bifenylu, a więc pod względem budowy, związki z grupy PCB można podzielić na dwie grupy [12], co przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Budowa związków z grupy PCB.

<i>Budowa płaska (planarna)</i>		<i>Budowa nieplanarna</i>
<ul style="list-style-type: none"> • brak lub obecność jednego atomu chloru w pozycji orto, • dioksynopodobne związki z grupy PCB 		<ul style="list-style-type: none"> • conajmniej dwie pozycje orto zajęte przez atomy chloru, • bardziej podatne na akumulację ze względu na brak przeszkody sterycznej
związki z grupy PCB „non-orto”	związki z grupy PCB „mono-orto”	związki z grupy PCB „di-orto”
PCB 77, PCB 126, PCB 169.	PCB 105, PCB 156.	PCB 138, PCB 153, PCB 180.

1.1.3. AKTY PRAWNE DOTYCZĄCE TRWAŁYCH ZANIECZYSZCZEŃ ORGANICZNYCH W ŚRODOWISKU

Przełomowym momentem w badaniach związków z grupy TZO w środowisku stało się opublikowanie w 1962 przez Rachel Carson monografii pt. ” Silent Spring ” [1, 13], która spotkała się z dużym zainteresowaniem społeczeństwa. Autorka zwracała w niej szczególną uwagę na zagrożenia związane z obecnością w środowisku związków zawierających w cząsteczce atomy chloru. Autorka udokumentowała niekorzystny wpływ stosowania środka owadobójczego - DDT na środowisko oraz zdrowie ludzi.

Wraz z pojawieniem się detektora wychwyty elektronów (*ECD*) możliwe stało się oznaczanie niektórych związków należących do grupy TZO, np. pestycydów chloroorganicznych, czy polichlorowanych bifenyli w próbkach środowiskowych na bardzo niskich poziomach stężeń. Począwszy od 1970 roku w Ameryce Północnej, Europie Zachodniej i Japonii stosowanie wielu pestycydów chloroorganicznych zostało zakazane, a stosowanie polichlorowanych bifenyli zostało ograniczone.

Dowodem wzrostu świadomości i zrozumienia problemów jakie stwarza obecność związków chloroorganicznych w środowisku są akty prawne ustanawiane przez kolejne państwa począwszy od 1970 roku (tabela 2).

Tabela 2. Akty prawne i ich charakterystyka.

Nazwa aktu prawnego	KRAJ wprowadzenia	ROK wprowadzenia	Dodatkowe wyjaśnienia
Akt o kontroli istniejących substancji chemicznych (<i>CSA</i>)	USA	1970	Nakłada na przemysł farmaceutyczny obowiązek ścisłej kontroli sprzedaży: narkotyków, stymulantów, leków antydepresyjnych, halucynogennych, sterydów anabolicznych oraz substancji chemicznych używanych do nielegalnej produkcji substancji kontrolowanych.
Akt o kontroli istniejących substancji chemicznych	Japonia	1973	Kontrola produkcji i importu substancji chemicznych, które mogą mieć wpływ na środowisko i ludzi.
Akt o kontroli istniejących toksycznych substancji (<i>TSCA</i>)	USA	1976	Kontrola wprowadzania nowych lub już istniejących chemikaliów.
Spis substancji chemicznych (<i>AICS</i>)	Australia	1979	Wykaz wszystkich chemikaliów przemysłowych stosowanych w Australii od 1 stycznia 1977 do 28 lutego 1990. Oprócz tego zawiera nowe oceny chemikaliów i korekty.
Akt o kontroli istniejących substancji chemicznych	Europa	1981	Kontrola wprowadzania nowych lub już istniejących chemikaliów.
Europejski wykaz substancji chemicznych dostępnych w handlu (<i>EINCES</i>)	Europa	-	Wykaz obejmujący substancje znajdujące się na rynku europejskim pomiędzy 1 stycznia 1971 r. a 18 września 1981 r. (zawiera ponad 100 106 substancji).
Europejski wykaz notyfikowanych substancji chemicznych (<i>ELINCS</i>)	Europa	-	Europejski Wykaz Notyfikowanych Substancji Chemicznych, zgłoszonych i wprowadzonych do Unii Europejskiej po 18 września 1981 roku (zawiera ponad 3267 substancji).
Lista substancji typu No Longer Polymer („już nie polimer”) (<i>NLP</i>)	Europa	-	Lista substancji typu No Longer Polymer („już nie polimer”), które znajdowały się w obrocie na rynku UE pomiędzy 18 września 1981 roku a 31 października 1993, nie figurujące w wykazie <i>EINECS</i> .
Lokalna lista substancji chemicznych (<i>DSL</i>)	Canada	1986	Kontrola wprowadzania nowych lub już istniejących chemikaliów.
Rejestracja, ocena, udzielanie zezwoleń i ograniczeń handlu i stosowania niektórych chemikaliów (<i>REACH</i>)	Unia Europejska	2006	Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady dotyczące bezpiecznego stosowania chemikaliów, poprzez ich rejestrację i ocenę oraz w niektórych przypadkach udzielanie zezwoleń i ograniczenia handlu oraz stosowania niektórych chemikaliów.

Międzynarodowe działania mające na celu przeciwdziałanie negatywnym skutkom obecności związków z grupy TZO w środowisku uwieńczone zostały podpisaniem 22 maja 2001 roku Konwencji Sztokholmskiej [1, 14]. W umowie tej, zakazano produkcji i użytkowania substancji z grupy TZO. Niestety, zakaz produkcji i obrotu handlowego związkami z grupy TZO nie zlikwidował istniejącego niebezpieczeństwa. Miliony ton związków chloroorganicznych w tym związków z grupy PCB, nadal bowiem krąży w środowisku, kumulując się w osadach dennych, odkładając w tkance tłuszczowej organizmów żywych i przenosząc się wzdłuż łańcucha pokarmowego.

1.1.4. POLICHLOROWANE BIFENYLE – ŹRÓDŁA EMISJI

Wszechobecność związków z grupy PCB w środowisku można próbować wyjaśnić występowaniem różnorodnych źródeł ich emisji. Do środowiska związki te mogą być uwalniane podczas [15]:

- spalania węgla w elektrowniach,
- utylizacji termicznej,
- spalania węgla kamiennego i drewna w sektorze mieszkaniowym i komunalnym.

Ponadto obecność tych ksenobiotyków w środowisku może być spowodowana [16]:

- wyciekami z pojazdów i maszyn,
- wyciekami z uszkodzonych wymienników ciepła i transformatorów,
- migracją ze składowisk odpadów,
- emisją zanieczyszczeń z niektórych procesów technologicznych (np. bielenie papieru),
- nielegalnym spalaniem w paleniskach domowych różnych materiałów sztucznych.

Z przedstawionych źródeł emisji związków z grupy PCB wynika, zatem że przedostają się one praktycznie do wszystkich ekosystemów, w których pozostają przez lata, bardzo trudno ulegając przemianom w procesach biodegradacji, fotolizy, utleniania, czy redukcji [17]. Po wprowadzeniu do środowiska wodnego (faza wodna, zawiesina, osad) mogą natomiast ulec [18]:

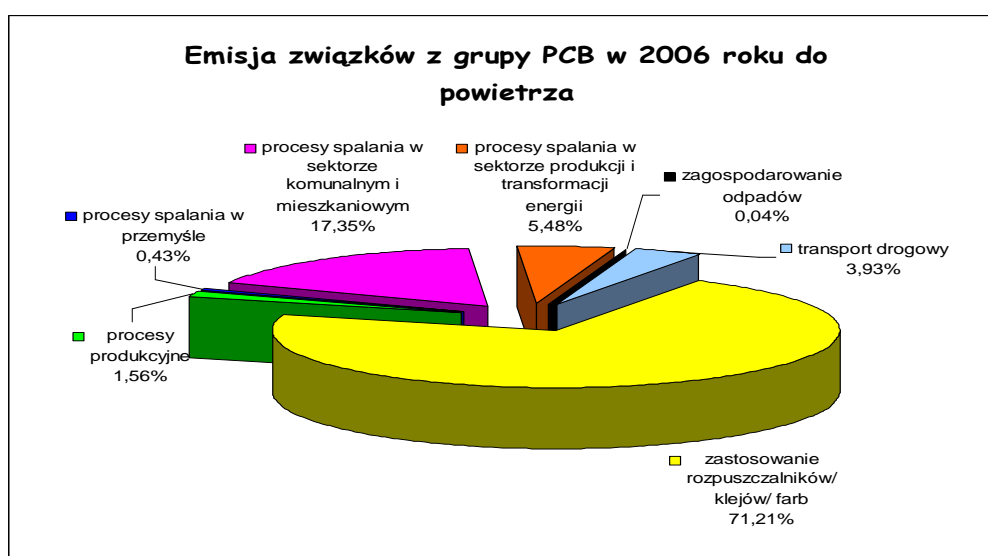
- adsorpcji na powierzchni cząstek zawieszonych w wodzie,
- adsorpcji na powierzchni osadu,
- procesom sorpcji i/lub bioakumulacji w organizmach wodnych,
- biozmacnianiu w poszczególnych elementach łańcucha pokarmowego
- depozycji w osadach dennych.

Stężenia związków z grupy polichlorowanych bifenyli w poszczególnych typach próbek środowiskowych przedstawiono w tabeli 3 [19].

Tabela 3. Stężenia związków z grupy PCB w różnych typach próbek środowiskowych.

Typ próbki środowiskowej	stężenie
Powietrze	0,1 – 20 ng / m ³
Woda	0,001 – 908 ng / l
Osad	1,1 – 6000 µg / kg (suchej masy)
Plankton	0,01 – 20 mg / kg
Bezkręgowce	0,01 -10 mg / kg
Ryby	0,01 – 25 mg / kg
Ptasie jaja	0,1 – 500 mg / kg
Ludzka tkanka tłuszczowa	0,1 – 10 mg / kg

W 2006 roku dominującym źródłem emisji związków z grupy PCB, były urządzenia elektroenergetyczne (kondensatory wypełnione dielektrykiem z dodatkiem polichlorowanych bifenyli) z których pochodziło ponad 71 % całkowitej emisji krajowej tych związków. Do innych istotnych źródeł emisji związków z grupy PCB należały procesy spalania w sektorze komunalnym i mieszkaniowym (17,4 % emisji krajowej), procesy spalania w sektorze wytwarzania i transformacji energii (5,5 % emisji krajowej), transport drogowy (3,9 %) oraz procesy produkcyjne (1,6 %). Informacje dotyczące udziału poszczególnych sektorów w krajowej emisji związków z grupy PCB przedstawiono na rysunku 2 [20].



Rysunek 2. Źródła emisji związków z grupy PCB w Polsce w 2006 roku.

Ostatecznym miejscem depozycji związków z grupy PCB w środowisku jest gleba/osady denne. W wyniku przemieszczania się w poszczególnych etapach łańcucha pokarmowego ulegają one bioakumulacji w tkankach i narządach organizmów żywych.

1.2. PROCES SORPCJI – PODSTAWY TEORETYCZNE ZJAWISKA

Wiedza o tym, w jaki sposób należy prowadzić monitoring, organizować procesy remediacyjne, dokonywać oceny potencjalnych niebezpiecznych oddziaływań, podejmować decyzje odnośnie dopuszczania do użytku nowych związków chemicznych oraz ustalanie priorytetów dla procesów remediacyjnych zależy przede wszystkim od znajomości losu środowiskowego możliwie szerokiej gamy ksenobiotyków wprowadzonych do środowiska. Dlatego poznanie zjawisk zachodzących na granicy faz (woda - osad) lub w ich wnętrzu jest niezbędne do opisanie losu tych toksycznych substancji w środowisku. O losie substancji chemicznych w środowisku wodnym decydują następujące procesy [21]:

- transport rozpuszczonych w wodzie substancji (w wyniku przepływu strumienia wody w rzekach, morzach, oceanach i innych zbiornikach wodnych),
- transport zanieczyszczeń zaabsorbowanych na cząstkach materii zawieszonych,
- transport zanieczyszczeń w osadach dennych,
- transformacja zanieczyszczeń obejmująca takie procesy jak sorpcja, parowanie, utlenianie się, jonizacja, rozpuszczanie, hydroliza, fotoliza, utlenianie i redukcja,
- biologiczne takie jak biodegradacja, biokoncentracja i bioakumulacja.

Termin „sorpcja” [22] należy traktować jako ogólną nazwę dla procesów polegających na pochłanianiu powierzchniowym (adsorpcja) i objętościowym (absorpcja) przez fazę stałą (sorbent) - bez rozróżniania mechanizmów tych procesów. Adsorpcja jest jednym z podstawowych zjawisk powierzchniowych. Jest to proces zmiany stężenia (substancji w stanie ciekłym lub roztworze) lub ciśnienia (w fazie gazowej) pojawiające się na granicy pomiędzy dwiema fazami – gazową i ciekłą, ciekłą i stałą, gazową i stałą oraz pomiędzy nie mieszającymi się cieczami.

Najczęściej, za pomocą terminu adsorpcja określa się proces wiązania substancji gazowej na powierzchni substancji ciekłej lub stałej, lub też proces wiązania substancji ciekłej na powierzchni substancji stałej. Adsorpcja jest samorzutnym procesem egzotermicznym.

Może mieć ona charakter:

- fizyczny (adsorpcja fizyczna);
- chemiczny (chemisorpcja)

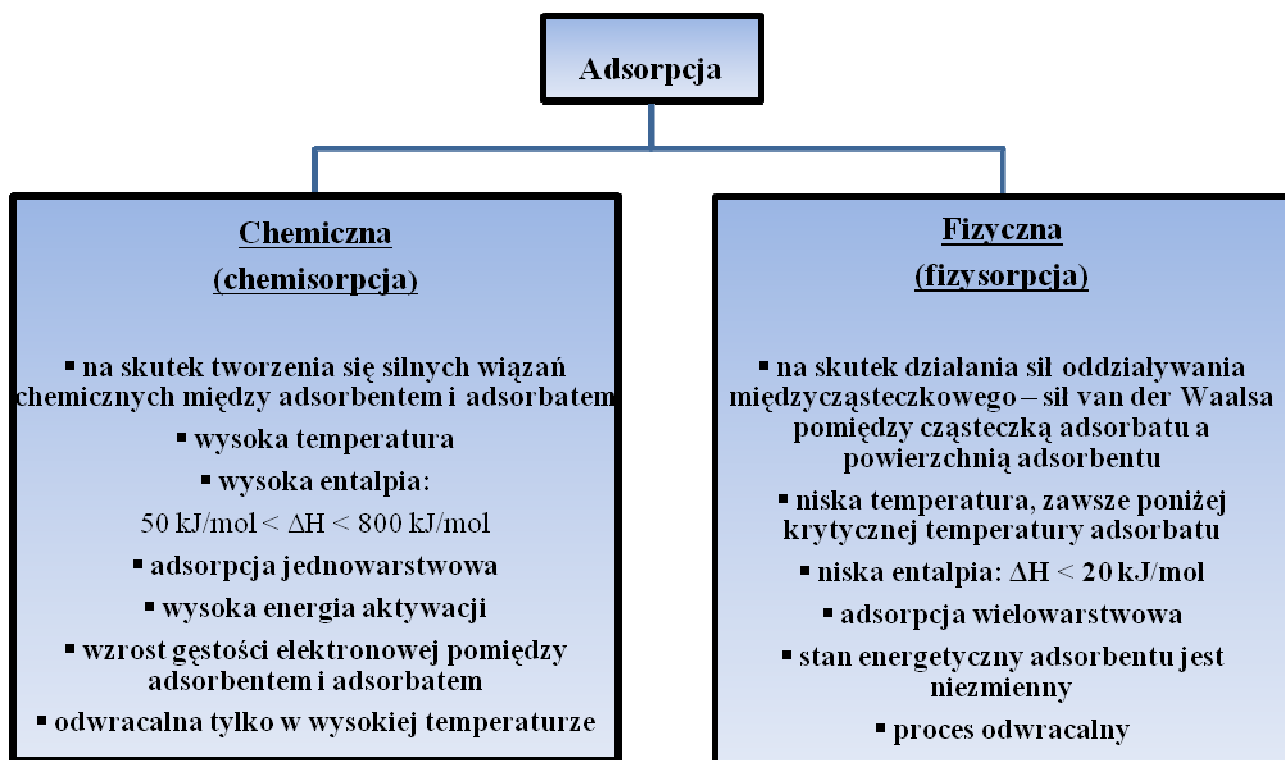
Podstawowe informacje o wyżej wymienionych zjawiskach sorpcyjnych przedstawiono schematycznie na rysunku 3.

Ilość zaadsorbowanej substancji zależy zarówno od właściwości adsorbentu, jak i adsorbentu, od stężenia adsorbentu w otaczającej fazie, od ciśnienia i temperatury [18].

Zazwyczaj czynna jest jedynie część powierzchni adsorbentu, czyli tzw. centra aktywne, które mogą stanowić:

- ściany mikrokrystalitów,
- defekty sieciowe,
- granice faz (w przypadku adsorbentów złożonych).

Niektóre sorbenty charakteryzują się kilkoma rodzajami centrów, z których jedne są zdolne do adsorpcji jednych, inne – do adsorpcji innych związków [22, 23].



Rysunek 3. Podstawowe informacje o dwóch typach zjawisk sorpcyjnych zachodzących na powierzchni ciała stałego.

Ilościowe ujęcie procesu adsorpcji jest zagadnieniem trudnym, toteż nie ma jednej, ogólnej teorii, która opisuje przebieg tego zjawiska. Dla scharakteryzowania przebiegu procesu sorpcji danej substancji korzysta się z izoterm adsorpcji. Są to krzywe

przedstawiające zależność ilości zaadsorbowanej substancji (w przeliczeniu na jednostkę masy adsorbenta) od ciśnienia adsorbatu, gdy jest on gazem, lub od jego stężenia molowego, gdy jest składnikiem cieczy [25].

Eksperymentalnie dowiedziono, że izotermy sorpcji mogą przyjmować bardzo różny kształt, w zależności od oddziaływań między sorbatem, a sorbentem [26].

W najprostszym przypadku zależność stężenia sorbatu od sorbentu jest stała w całym zakresie stężeń. Można wówczas mówić o izotermie liniowej. Odnosi się do sytuacji, kiedy dominującym typem oddziaływań jest zjawisko podziału ksenobiotyku pomiędzy homogeniczną fazę stałą i/ lub kiedy centra adsorpcji nie są całkowicie zajęte [23, 24].

Drugi typ izotermy występuje, gdy przy coraz wyższych stężeniach sorbatu, jest coraz mniej dostępnych miejsc oddziaływań. Dzieje się tak albo na skutek całkowitego wypełnienia centrów aktywnych, albo, gdy pozostałe centra nie są wystarczająco uprzywilejowane [23, 24].

W granicznych przypadkach wszystkie miejsca aktywne zostają zajęte i nie jest już możliwa dalsza sorpcja [23, 24]. Oczywiście, w przypadku gleb lub osadów występuje więcej niż jeden rodzaj aktywnej powierzchni. Dlatego też, ogólna izoterma sorpcji odzwierciedla “nałożenie się” poszczególnych mechanizmów procesów sorpcji.

Podsumowując, można stwierdzić, że w zależności od ilości i składu sorbentu oraz od chemicznej natury sorbatu może występować jednocześnie kilka mechanizmów procesu sorpcji. Dlatego też izotermy opisujące zjawisko sorpcji mogą przybierać zróżnicowane kształty [26].

Na etapie opracowywania i weryfikacji modeli należy wziąć pod uwagę fakt, że te same związki mogą zachowywać się w zróżnicowany sposób, gdy [26]:

- (a) otoczone są cząsteczkami wody i innymi jonami;
- (b) są zaadsorbowane na powierzchni osadu;
- (c) są włączone do struktury osadu.

Zjawisko sorpcji może w znaczący sposób wpływać na los środowiskowy zanieczyszczeń. Transport substancji chemicznych w środowisku wodnym różni się znacząco od rozprzestrzeniania się tych samych związków w stałych materiałach porowatych (gleba, osady). Co więcej, transport danego związku w tych mediach, jest silnie uzależniony od możliwości wiązania się z różnymi komponentami fazy stałej. Silne związanie zanieczyszczeń z osadem może w dużym stopniu ograniczyć dostępność danej substancji dla organizmów żywych (biodostępność) oraz w znaczącym stopniu wpłynąć na

zmniejszenie podatności na biodegradację. Zanieczyszczenia mogą być również związane z matrycą porowatą i wówczas chronione są przed wpływem światła. Skutkiem, czego nie ulegają procesom fotodegradacji czy degradacji termicznej. Również biodostępność danego związku, a tym samym możliwość jego biotransformacji i jego możliwego wpływu toksykologicznego, są silnie zależne od intensywności sorpcji. Rozważać należy również takie sytuacje, gdzie związki chemiczne znajdujące się w strukturze medium stałego nigdy nie wejdą w reakcję z czynnikami utleniającymi, takimi jak np. rodniki ($\cdot\text{OH}$), które znajdują się w roztworze. Ze względu na występujące różnice (np. pH, warunki redoks) pomiędzy poszczególnymi fazami danego układu (faza stała i faza wodna), pojawiające się reakcje chemiczne (np. hydroliza) mogą mieć inny zasięg i nasilenie [18]. W związku z czym tak istotne jest zrozumienie procesów wymiany zachodzących na granicy faz ciec – ciało stałe, zanim będzie można przystąpić do badania wpływu innych czynników na los i rozprzestrzenianie się związków chemicznych w środowisku.

Częściej występuje sytuacja [27], w której w danym systemie, pewne kombinacje oddziaływań prowadzą do przyłączenia cząsteczki danego ksenobiotyku do powierzchni fazy stałej. W przypadku cząsteczek, które nie uległy procesowi jonizacji istnieje możliwość opuszczania roztworu wodnego, poprzez penetrację (podział) w głąb naturalnej materii organicznej, obecnej w układzie. Ponadto, taka nie zjonizowana forma może w pewnym stopniu zastępować cząsteczki wody tuż przy powierzchni mineralnej. Dominują przy tym oddziaływania dyspersyjne i polarne. Oczywiście, inne typy oddziaływań (np. między grupą karbonylową sorbentu a grupą aminową w sorbacie) także mogą występować w trakcie wiązania cząsteczek ksenobiotyków. Powoduje to, że procesy sorpcji składają się z szeregu mechanizmów, które działają w tym samym czasie i z różną intensywnością. Intensywność ta zależy od właściwości związku chemicznego i rodzaju sorbentu.

1.2.1. MODELE SORPCJI KSENOBIOTYKÓW W ŚRODOWISKU WODNYM

Zjawisko podziału danej substancji chemicznej pomiędzy osad i fazę wodną jest zagadnieniem bardzo złożonym i dalekim od ostatecznego wyjaśnienia. Liczne zjawiska i mechanizmy występujące naturalnie w środowisku, wpływające na proces adsorpcji substancji chemicznej w osadzie nie mogą być idealnie odtworzone w warunkach laboratoryjnych [21]. Dlatego, aby zrozumieć procesy zachodzące w środowisku oraz aby określić pod względem jakościowym i ilościowym rozprzestrzenianie się i zachowanie

związków chemicznych w środowisku opracowywane są i weryfikowane różne modele opisowe bądź modele prognostyczne [28, 29].

W pierwszym podejściu głównym celem jest jak najlepsze dopasowanie wyników uzyskanych w trakcie badań eksperymentalnych do wyników otrzymanych na wyjściu z modelu. Natomiast, zastosowanie modelu prognostycznego ma na celu uzyskanie informacji o sposobie funkcjonowania układu rzeczywistego. Model opisowy charakteryzuje mechanizmy na poziomie molekularnym. Obecnie, większym zainteresowaniem badaczy cieszą się modele prognostyczne [28, 29].

W tabeli 4 zestawiono informacje o różnych typach modeli opisujących proces transportu trwałych zanieczyszczeń organicznych w osadach dennych [30 – 85].

Tabela 4. Ogólna charakterystyka modeli opisujących proces transportu trwałych zanieczyszczeń organicznych w osadach dennych.

Modele równowagowe			
MODELE LINIOWE PROCESU SORPCJI	<p>Procesy transportu zanieczyszczeń w osadach dennych można podzielić na dwie grupy:</p> <p>Procesy dyfuzji:</p> <p>a) sorpcja związku chemicznego z wody na powierzchnię cząstek osadu dennego i desorpcja zachodząca w przeciwnym kierunku;</p> <p>b) sorpcja z wody do materii zawieszanej w kolumnie wody,</p> <p>c) absorpcja ksenobiotyków przez organizmy żywe (np. poprzez skrzelą ryb) i podążanie danego związku tym samym szlakiem co tlen pobierany z wody.</p>		<p>Procesy związane z przepływem medium, z którym związany jest związek chemiczny:</p> <p>a) osadzanie się związku chemicznego związanego z materią zawieszoną, która opada w kolumnie wody na dno,</p> <p>b) odbicie od dna osadu i powtórne tworzenie się zawiesiny związku chemicznego w wodzie.</p>
	Nazwa modelu	Opis modelu	Równanie opisujące model
	Henry'ego	<p>Model oparty o zjawisko podziału zanieczyszczeń pomiędzy osad i wodę. Opisywany jest pojedynczym parametrem – współczynnikiem podziału substancji związanej z zawiesiną i substancji w postaci rozpuszczonej (K_d)</p>	$q = K_d \cdot C_e$ <p>q – ilość związku zaadsorbowanego przez glebę/osad [mg/kg] K_d – wartość liczbowa współczynnika podziału [dm³/kg osadu] C_e – stężenie związku pozostającego w roztworze w stanie równowagi z osadem [mg/dm³]</p>
	Langmuira	<p>Model zakłada, że powierzchnia adsorbentu zawiera ustaloną liczbę miejsc aktywnych dla adsorbowanych cząsteczek i że każde takie miejsce może być obsadzone tylko przez jedną cząsteczkę sorbatu. Wiązanie z adsorbentem może mieć charakter chemiczny bądź fizyczny, musi natomiast być dostatecznie silne, aby zaadsorbowane cząsteczki nie przemieszczały się po powierzchni sorbentu. Stan nasycenia odpowiada obsadzeniu wszystkich centrów aktywnych. Na powierzchni adsorbentu powstaje wówczas jedna warstwa, a cząsteczki adsorbentu nie oddziałują już wzajemnie na sobie wewnątrz warstwy. Monomolekularna warstwa adsorpcyjna jest tym elementem, który kontroluje działanie sił adsorpcyjnych i w efekcie końcowym uniemożliwia powstanie następnej warstwy zaadsorbowanego sorbatu.</p>	$q = (\Theta \cdot b \cdot C_e) / (1 + b \cdot C_e)$ <p>Θ - maksymalna pojemność sorpcji (ułamek zajętych miejsc aktywnych) b - parametr zależny od energii określający oddziaływanie substancja rozpuszczona – powierzchnia C_e – stężenie związku pozostającego w roztworze w stanie równowagi [mg/dm³]</p>
Freundlicha	<p>Model opisuje proces adsorpcji na powierzchniach heterogenicznych (energetycznie niejednorodnych) oraz na powierzchniach adsorbentów mikroporowatych. Zakłada, że równocześnie oddziałują różne typy miejsc aktywnych i są one zróżnicowane zarówno pod względem ich ilości, jak i entalpii swobodnej. Dodatkowo w przypadku tego modelu zakłada się, że w wyniku procesu sorpcji mogą występować warstwy wielomolekularne</p>	$q_e = K_f \cdot C_e^n$ <p>q_e - zawartość analitu w fazie stałej w stanie równowagi [μg/g] C_e - zawartość analitu w fazie ciekłej w stanie równowagi [μg/l] K_f – wartość liczbowa współczynnika podziału, odpowiada konkretnej kombinacji adsorbent - adsorbat; określa zdolność sorpcyjną adsorbenta n - stała Freundlicha</p>	

Tabela 4. Cd.

Modele kompozytowe		
Nazwa modelu	Opis modelu	
MODELE LINIOWE PROCESU SORPCJI	Model reaktywnego podziału (DRM)	<p>Model rozszerzony o założenia dotyczące budowy osadów. W tym przypadku, przyjmuje się, że cząstki adsorbentu mają zróżnicowany dostęp do różnych obszarów osadu, a proces wiązania się z powierzchnią może zachodzić w oparciu o różne mechanizmy. Podstawą modelu jest założenie, że gleby i osady są traktowane jako heterogeniczne mieszaniny aktywnych organicznych i nieorganicznych składników o różnych właściwościach. Każdy składnik osadu czy gleby wnosi swój własny udział w osiągnięciu równowagi sorpcyjnej. Ostateczna izoterma sorpcji jest sumą izoterm dla poszczególnych składników i opisywana jest za pomocą równania Freundlicha. W modelu założono również, że materię organiczną tworzą dwie fazy:</p> <ul style="list-style-type: none"> - amorficzna, rozległa, miękka i plastyczna frakcja węglowa, tzw. frakcja węgla miękkiego, zawierająca materię humusową, - skondensowana, twarda, szklista frakcja węglowa, tzw. frakcja węgla twardego, zawierająca kerogen i cząstki węglowe (cząstki koksu, sadzy i węgla kamiennego).
	Dwucząsteczkowy model sorpcyjny (DMM)	<p>Model zakłada, że związki z grupy SOM stanowią mieszaninę frakcji gumowej i szklistej. Każda frakcja ma obszar, w którym zanieczyszczenia ulegają rozkładowi, a ponadto frakcja szklista posiada „dziury”, w których pojawiają się dodatkowe oddziaływania. „Dziury” określane są jako mikroprzepaść lub otwór o średnicy rzędu jednego nanometra, który otoczony jest przez makrocząstki, których konfiguracje są twarde i sztywne przez odpowiednio długi czas. W przypadku braku zanieczyszczeń, „dziury” najprawdopodobniej wypełnione są wodą albo małymi cząstkami organicznymi. Na specyficzność sorpcji wpływa:</p> <ul style="list-style-type: none"> - ilość „dziur”, - rozmiar, - własności steryczne i elektronowe „dziur”. <p>W przypadku tego modelu proces sorpcji zachodzi w oparciu o dwa mechanizmy:</p> <ul style="list-style-type: none"> - zjawisko podziału pomiędzy dwie fazy, - proces wypełniania „dziur” zanieczyszczeniami. $q_e = S(D) + S(H) = \sum \frac{Q_{\max} b C_e}{1 + b C_e} + K_p C_e$ <p> q_e – zawartość analitu w stanie równowagi w fazie stałej [mg/g] C_e – zawartość analitu w stanie równowagi w fazie ciekłej [mg/ml] Q_{\max} – stała pojemności dla każdej „dziury” [ml/g] b – współczynnik nachylenia izoterm sorpcji K_p – wartość liczbową współczynnika sorpcji, reprezentująca wszystkie dostępne dla zanieczyszczeń obszary </p>
	Model podziału międzyfazowego (PDR)	<p>Model ten oparty jest na założeniu istnienia trzech odrębnych części składowych (domen) osadu:</p> <ol style="list-style-type: none"> I. „odsłoniętej” powierzchni nieorganicznej, II. amorficznej materii organicznej, III. skondensowanej materii organicznej, <p>Jednakże wkład „nieosłoniętej” powierzchni nieorganicznej w proces całkowitej sorpcji jest tak niewielki, że może zostać pominięty.</p>

Tabela 4. Cd.

	Model dwóch domen reaktywnych (DRDM)	<p>Model ten wyróżnia w materii organicznej dwa obszary, które wyraźnie różnią się przebiegiem procesu sorpcji:</p> <p>a) obszar amorficzny i miękki</p> <ul style="list-style-type: none"> - proces sorpcji przebiega szybko według izotermi liniowej, - nie występuje rywalizacja o centra aktywne na powierzchni sorbentu między analitami, <p>w trakcie licznych badań stwierdzono, że:</p> <ul style="list-style-type: none"> ❖ równocześnie zachodzące procesy sorpcji i desorpcji prowadzą do nieodwracalnego uwięzienia analitów wewnątrz porów skondensowanego obszaru SOM, czego konsekwencją jest powolny przebieg procesu desorpcji, ❖ gromadzenie hydrofobowych zanieczyszczeń organicznych następuje przede wszystkim na powierzchni geosorbentów węglowych, ❖ proces gromadzenia (magazynowania) związków z grupy TZO zachodzi w wyniku procesu adsorpcji na powierzchni mikroprzestrzeni i w mikroporach minerałów węglowych, ❖ związki chemiczne, które są zmagazynowane na / w powierzchni matrycy są niedostępne dla mikroorganizmów, roślin i zwierząt. <p>b) obszar skondensowany i twardy.</p> <ul style="list-style-type: none"> - proces sorpcji przebiega powoli według izotermi nieliniowej, - występuje rywalizacja o miejsca aktywne między analitami,
MODELE NIELINIOWE PROCESU SORPCJI	<p>W przypadku modeli opartych na założeniu, że przebieg procesu sorpcji, zgodny jest z nieliniowym przebiegiem izotermi adsorpcji, mechanizm transportu zanieczyszczeń między ruchomym (ruchome nośniki, m.in.. rozpuszczalna materia organiczna, cząstki koloidalne, mikroorganizmy) i nieruchomym (osad) obszarem do opisu zjawisk można wykorzystać prawo dyfuzji Ficka. Wyróżnia się dwa podstawowe rodzaje dyfuzji:</p> <p>a) dyfuzja śledzona (tracer diffusion) to proces mikroskopowy polegający na chaotycznym ruchu pojedynczej ("śledzonej") cząsteczki.</p> <p>b) dyfuzja chemiczna to proces makroskopowy obejmujący makroskopowe ilości materii (lub energii), zwykle opisywany równaniem dyfuzji i prowadzący do wyrównywania stężenia (lub temperatury) każdej z dyfundujących substancji w całym układzie.</p>	
Nazwa modelu		Opis modelu
Pierwszorzędowy, dwu obszarowy model przenoszenia masy		<p>Zakłada, że proces sorpcji przebiegającej powoli (stan równowagi zostają osiągnięty w ciągu kilkunastu miesięcy lub lat) to proces obejmujący procesy dyfuzji między ruchomymi (ruchome nośniki, m.in.. rozpuszczalna materia organiczna, cząstki koloidalne, mikroorganizmy) i nieruchomymi regionami (cząstki osadu). W trakcie licznych badań stwierdzono brak zależności między wartością liczbową współczynnika przenikania masy i wartością liczbową odpowiedniego współczynnika dyfuzji przez / na powierzchni (lub porach) osadu (wody). Współczynnik przenikania masy zależy od szybkości przepływu strumienia wody, podczas gdy współczynnik dyfuzji nie zależy.</p>
Model przenoszenia masy uzupełniony o moduł odpowiedzialny za dyfuzję wewnątrzcząsteczkową		<p>Model ten, oparto na dwóch równaniach dyfuzji:</p> <ul style="list-style-type: none"> - zewnętrznej (dyfuzja jednowarstwowa), - wewnętrznej (dyfuzja przez pory, i / lub dyfuzja powierzchniowa). <p>Z powodu uwzględniania wielu różnych procesów – dyfuzję jednowarstwową, dyfuzję przez pory, powierzchniową dyfuzję oraz dyspersję, model ten jest bardzo skomplikowany i bardzo rzadko wykorzystywany.</p>
Model rozproszonego przepływu, jednowarstwowej i cząsteczkowej dyfuzji (DF – FPDM)		<p>Model składa się z dwóch różnych elementów (podmodeli). Pierwszą część stanowi lokalny model równowagi, który może być wykorzystany do opisu transportu i rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń trudno rozpuszczalnych w wodzie w efekcie dyspersyjnego przepływu (DF – LEM) nazywany także równaniem adwekcji - dyspersji lub równaniem konwekcji - dyspersji. Natomiast drugi element to nierównowagowy model adwekcji-dyspersji, który umożliwia wyróżnienie dwóch obszarów:</p> <ul style="list-style-type: none"> - ruchomego (ruchome nośniki, m.in.. rozpuszczalna materia organiczna, cząstki koloidalne, mikroorganizmy) - nieruchomego (cząstki osadu), gdzie rozprzestrzenianie zanieczyszczeń jest opisywane za pomocą procesów dyfuzji (HSDEM) – jednorodny, stały model dyfuzji.

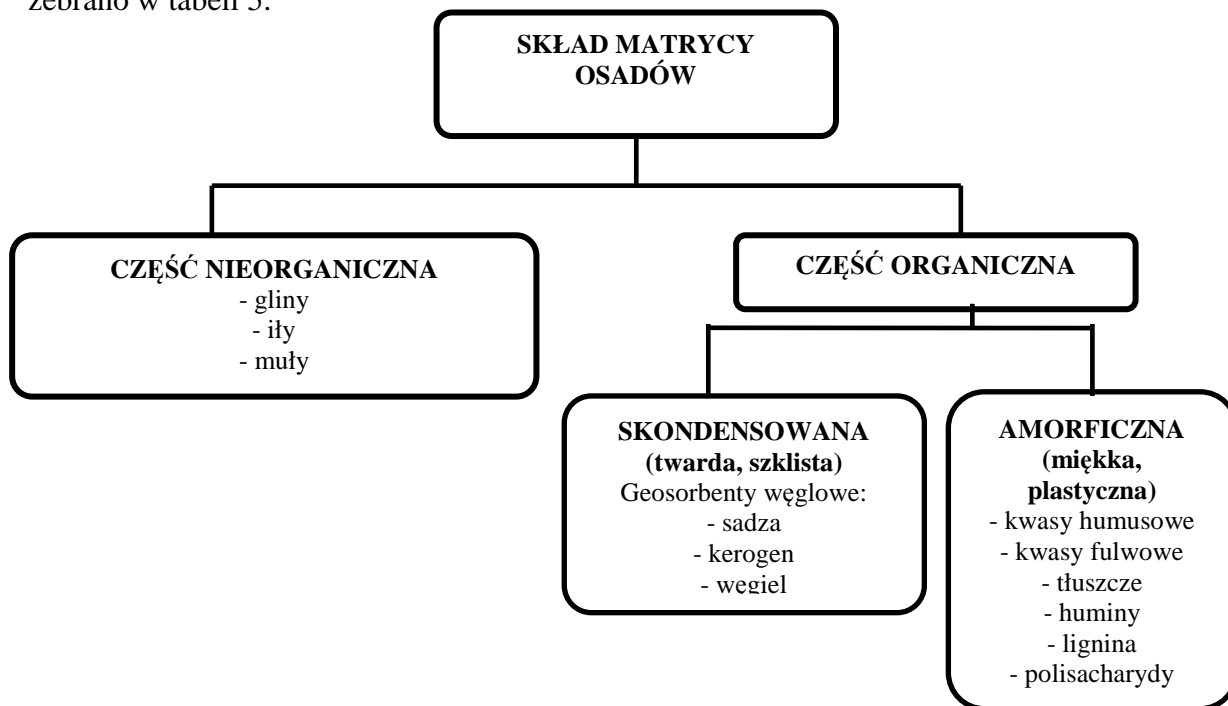
1.2.2. WPŁYW BUDOWY GEOCHEMICZNEJ OSADÓW NA PRZEBIEG PROCESU SORPCJI ZWIĄZKÓW Z GRUPY TZO

Osady denne to niezastąpione „naturalne archiwa”, które pozwalają śledzić przemiany zachodzące w środowisku zarówno w skali lokalnej, jak i regionalnej, a także dostarczać wielu cennych informacji o przyczynach tych zmian [86]. Ze względu na wielokrotnie wyższe stężenia substancji szkodliwych w osadach, w porównaniu do ich zawartości w wodzie, analiza chemiczna osadów umożliwia wykrywanie i obserwację zmian w ich zawartości nawet przy stosunkowo niewielkim stopniu zanieczyszczenia środowiska [87]. Z tego względu badania osadów w pobliżu różnych punktowych możliwych ognisk zanieczyszczenia np. poniżej miejsc zrzutu ścieków, czy składowisk odpadów są niezastąpione w kontroli wpływu tych ognisk zanieczyszczenia na stan środowiska.

Niewątpliwie na przebieg procesu sorpcji związków z grupy TZO w osadach wpływa budowa osadu. Matryca osadów dennych złożona jest z dwóch podstawowych części:

- nieorganicznej, której składnikami są gliny, iły, muły;
- części organicznej.

Część organiczną można z kolei podzielić na dwie fazy: amorficzną (miękką, plastyczną) i skondensowaną (twardą, szklistą) [88 - 92]. Szczegółową klasyfikację składników matrycy osadów przedstawiono na rysunku 4, natomiast informacje służące do charakterystyki faz pochodzenia organicznego, które występują w osadach dennych zebrano w tabeli 5.

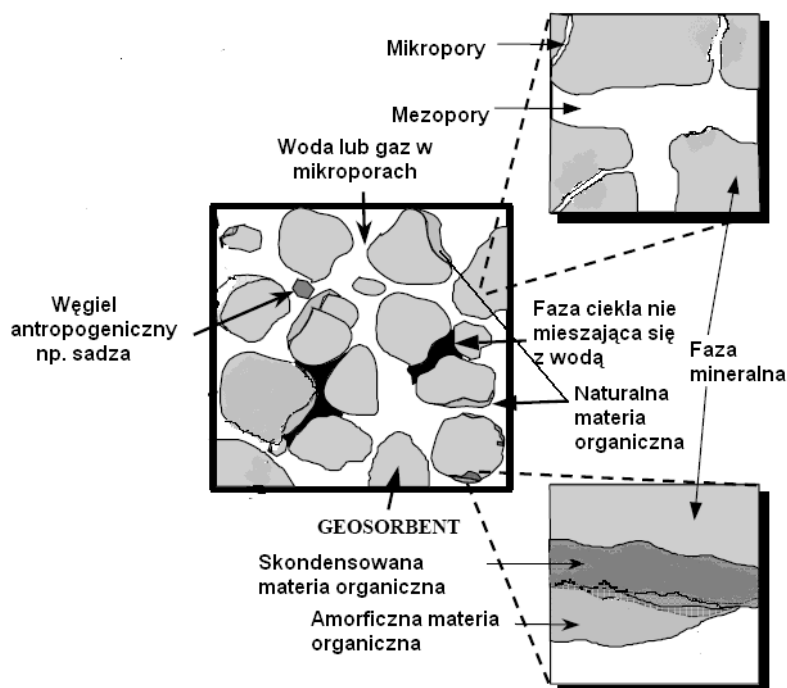


Rysunek 4. Klasyfikacja składników stanowiących matrycę osadów dennych

Tabela 5. Charakterystyka faz pochodzenia organicznego występujących w osadach dennych.

	RODZAJ FAZY	
	AMORFICZNA (miękka, plastyczna)	SKONDENSOWANA (twarda, szklista)
SKŁAD FAZY	Naturalna materia organiczna: kwasy humusowe i fulwowe, białka, tłuszcze, huminy, lignina, polisacharydy.	Geosorbenty węglowe: sadza, węgiel, kerogen.
MIEJSCA AKTYWNE UCZESTNICZĄCE W PROCESIE SORPCJI	Aktywne grupy funkcyjne m.in.: -OH, -COOH, -NH ₂ , -OCH ₃ , =NH.	Rozbudowana powierzchnia, stabilne pory, liczne struktury aromatyczne.
SILA ODDZIAŁYWAŃ Z HYDROFOBOWYMI ZANIECZYSZCZENIAMI	Słaba	Duża
CHARAKTERYSTYKA	- produkt degradacji martwych organizmów (alg, roślin, zwierząt), zawiera również odchody zwierząt, które osiadły na cząstkach osadu, - trójwymiarowa struktura polimerowa składająca się ze złożonej mieszaniny makromolekuł pochodzenia biologicznego (polisacharydy, lipidy, proteiny, celuloza itp.) oraz produktów ich degradacji chemicznej i biologicznej (kwasy humusowe i fulwowe, huminy).	- powstaje w wyniku niecałkowitego spalania biomasy i paliw (różne rodzaje węgla) lub jest produktem biochemicznego i geochemicznego przeobrażenia substancji pochodzenia roślinnego i zwierzęcego podczas tworzenia się skał osadowych (kerogen) - mniej polarna i bardziej aromatyczna - tworzy się w wyniku przemian pewnej części frakcji amorficznej
TYP ODDZIAŁYWAŃ ZE ZW. Z GRUPY TZO	Absorpcja – oddziaływania słabsze.	Adsorpcja – oddziaływania silniejsze.

Gleba i osad denny, nazywane niekiedy geosorbentami, to złożone układy, w których oddziaływania z zanieczyszczeniami organicznymi zależą od właściwości oraz budowy geosorbentów [89]. Pojęcie „geosorbenty” [70] stosowane jest do określenia materiałów o wysokiej zawartości węgla pierwiastkowego, rozwiniętej strukturze porowatej i dużej powierzchni właściwej. Dzięki tym właściwościom zdolne są do adsorbowania cząstek na/w swojej powierzchni [90, 92]. Na rysunku 5 przedstawiono przykładową budowę geosorbentu oraz możliwe oddziaływania cząsteczki hydrofobowego zanieczyszczenia organicznego z geosorbentem.



Rysunek 5. Schematyczne przedstawienie budowy geosorbentu oraz możliwych oddziaływań cząsteczki hydrofobowego zanieczyszczenia organicznego z geosorbentem [18].

W zależności od rodzaju i siły oddziaływań z sorbentem zanieczyszczenie wykazuje różny zakres dostępności dla (mikro-)organizmów. Geosorbenty składają się z naturalnej materii organicznej oraz materii organicznej pochodzenia antropogenicznego, co w sposób schematyczny przedstawiono na rysunku 6.

Główną frakcją materii organicznej osadów dennych oraz istotny składnik kompleksu rozpuszczonych substancji organicznych wód stanowią substancje humusowe [93]. Substancje humusowe to grupa heterogenicznych (polimolekularnych i polidispersyjnych) substancji organicznych pochodzenia naturalnego (biogenicznego), charakteryzująca się zabarwieniem od żółtego do czarnego, względnie odpornych na biodegradację [98]. Opisywane są one jako skupiska aromatycznych i alifatycznych jednostek kowalencyjnie połączonych ze sobą tzw. mostkami atomów (np. tlenowym -O-, azotowym -N=), posiadających liczne grupy funkcyjne: karboksylowe, fenylowe, metoksyłowe, alkoholowe, aminowe i inne typy ugrupowań przyłączone do części alifatycznej i aromatycznej, które warunkują takie właściwości jak [94 - 96]:

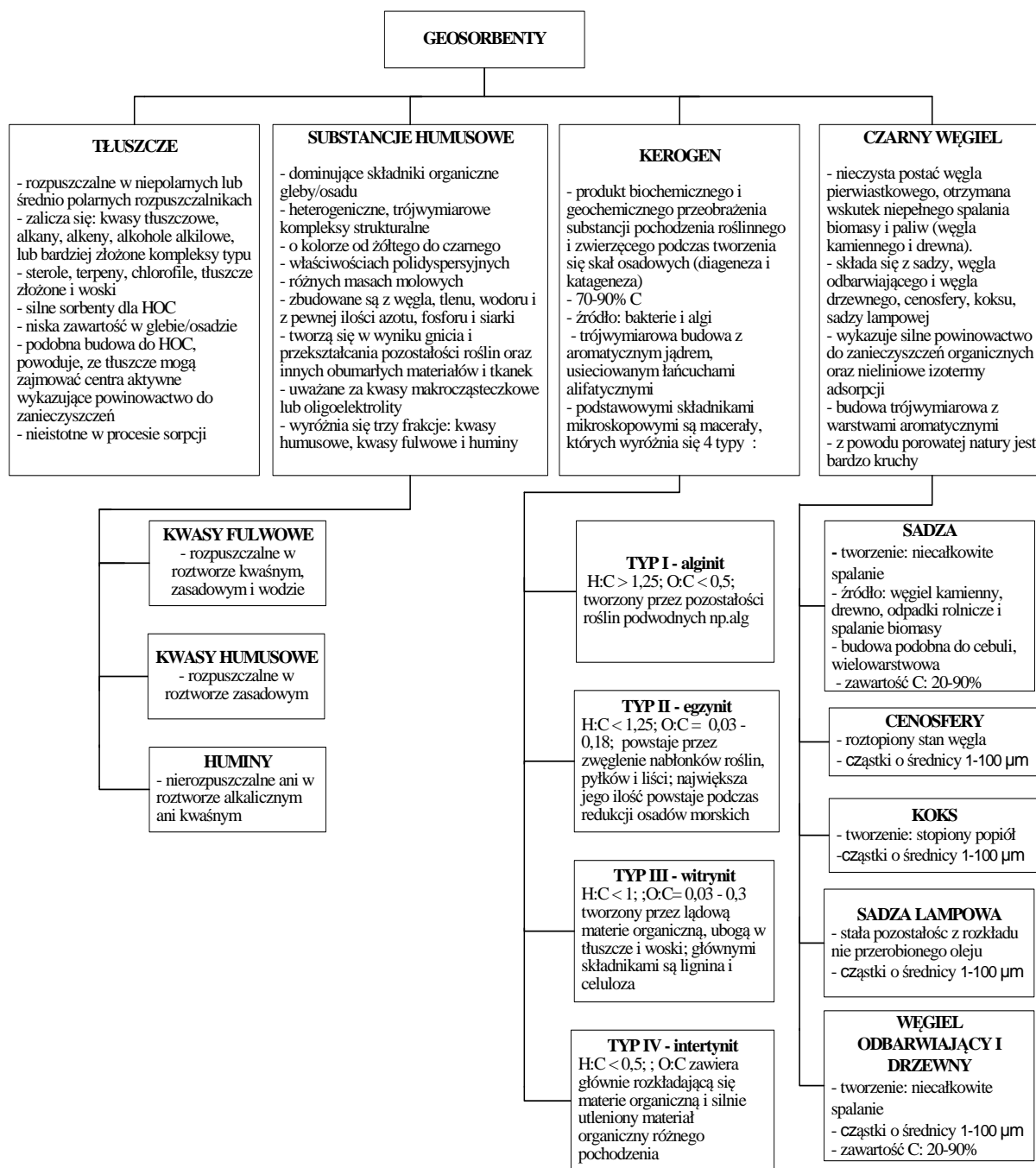
- elektroujemny charakter powierzchni,
- zdolność do wymiany jonowej,
- hydrofilowość,
- dużą pojemność sorpcyjną.

Duża pojemność sorpcyjna substancji humusowych i związana z tym zdolność do zatrzymywania zanieczyszczeń jest bardzo korzystna, dlatego też substancje humusowe obecne w osadach są nośnikami wielu substancji organicznych i nieorganicznych, w tym zanieczyszczeń.

Słabo polarne substancje humusowe charakteryzują się małą wartością liczbową stosunku zawartości tlenu do zawartości węgla oraz przewagą frakcji aromatycznej, wykazują znaczne powinowactwo do hydrofobowych zanieczyszczeń środowiska. Wyniki badań prowadzonych w ostatnich latach [34] wskazują jednak, że nie zawsze polarność substancji humusowych jest czynnikiem determinującym intensywność procesu sorpcji. Zależy ona również od innych właściwości gleby/osadu dennego oraz od rodzaju zanieczyszczeń. W przypadku pirenu zaobserwowano [96] wzrost szybkości procesu sorpcji, wraz ze zmniejszaniem się polarności materii organicznej, podczas gdy dla fenantrenu nie stwierdzono podobnej zależności. Odnotowano również [97], że wzrost intensywności procesu sorpcji pirenu związany jest ze zwiększeniem ilości grup alkilowych na powierzchni materii organicznej. Wcześniej wskazywano raczej na istotniejszą rolę struktur aromatycznych aniżeli struktur alifatycznych w wiązaniu trwałych zanieczyszczeń organicznych z powierzchnią materii organicznej. Częściej jednak obserwuje się sytuację, gdy spadkowi polarności materii organicznej towarzyszy zwiększenie intensywności sorpcji opisywanych związków. Pomimo niejednorodności chemicznej, strukturalnej i molekularnej substancje humusowe wykazują pewne właściwości fizykochemiczne podobne do organicznych polimerów, a mianowicie:

- pęcznienie przy rozpuszczaniu pojedynczych cząsteczek mniej polarnych i nie polarnych,
- zjawisko przejścia do stanu „szklistego”.

Potraktowanie skupisk kwasów humusowych jako polimerów organicznych doprowadziło do wniosków, że substancje humusowe mogą być silnymi sorbentami dla związków z grupy TZO i odgrywać istotną rolę w procesie sorpcji [98].



Rysunek 6. Chemiczny skład geosorbentów węglowych występujących w osadach dennych [18, 70, 89 – 92].

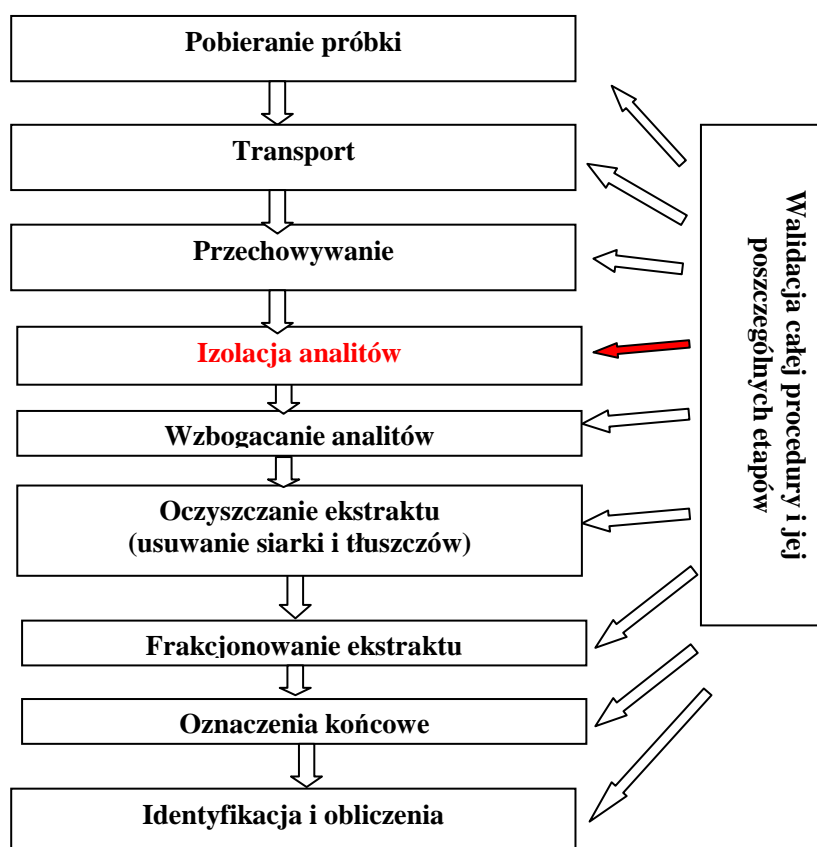
1.3. KRYTYCZNY PRZEGLĄD METODYK OZNACZANIA ANALITÓW Z GRUPY PCB W PRÓBKACH OSADÓW

Badania analityczne ukierunkowane na oznaczanie związków z grupy PCB w próbkach środowiskowych mimo iż prowadzone są od wielu lat przez liczne ośrodki naukowe nie są sprawą łatwą. Wybór odpowiedniej metodyki oznaczania analitów z grupy PCB zależy od wielu czynników, najważniejsze z nich to:

- wybór odpowiedniego rozpuszczalnika (zgodnie z zasadami Zielonej Chemii),

- wybór odpowiedniej substancji wzorcowej,
- zmniejszenie ekspozycji pracowników laboratoriów analitycznych na pary lotnych związków organicznych,
- czas analizy,
- zużycie energii.

Procedury analityczne wykorzystywane do oznaczania zawartości ksenobiotyków z grupy TZO w próbkach środowiskowych zwykle składają się z kilku / kilkunastu etapów [99, 100], co schematycznie przedstawiono na rysunku 7.



Rysunek 7. Ogólny schemat procedur analitycznych oznaczania zawartości ksenobiotyków z grupy TZO w próbkach środowiskowych.

W przypadku analityki specyjnej szczególnego znaczenia nabiera zastosowanie właściwych technik przygotowania próbek. Niewłaściwe postępowanie z próbką na etapie jej wstępnego przygotowania może prowadzić do obciążenia wyniku końcowego analizy błędem, co w efekcie będzie przyczyną utraty części ważnych informacji analitycznych.

Poniżej zostaną przedstawione poszczególne etapy oznaczania związków z grupy PCB w próbkach osadów dennych.

1.3.1. ETAP POBIERANIA, TRANSPORTU I PRZECHOWYWANIA PRÓBEK

Od właściwego przygotowania próbki w sposób znaczący zależy, czy uzyskane wyniki analizy będą miarodajne. W związku z tym, należy stosować się do specjalnych zaleceń na każdym etapie procedury analitycznej, poczynając od etapu pobierania próbki aż po etap oznaczeń końcowych [101].

Dokonując przeglądu rutynowo stosowanych procedur analitycznych pobierania próbek osadów do analizy w celu oszacowania poziomu ich zanieczyszczenia przez związki organiczne należące do grupy PCB, można przedstawić następujące wnioski i zalecenia, co do toku postępowania analitycznego:

- próbki osadów należy pobierać do szklanych naczyń (szkło bromokrzemowe);
- próbki osadów powinny być transportowane w temperaturze 2 ± 4 °C i dostarczone do laboratorium w jak najkrótszym czasie;
- stosowanie naczyń, łączników, przewodów z polietylenu lub polipropylenu (co jest dość powszechne), może być źródłem błędów związanych z:
 - ❖ wymywaniem plastyfikatorów,
 - ❖ gromadzeniem się analitów w porach materiału,
 - ❖ tworzeniem się kolonii bakteryjnej na powierzchni tych materiałów (co może prowadzić do intensyfikacji procesów biodegradacji niektórych związków chemicznych).
- w przypadku konieczności pobierania do analizy próbek osadów o dużej objętości, powinny być wykorzystywane specjalne próbniki typu czerpakowego albo skrzyniowego;
- próbki wody powinny być pobierane z wykorzystaniem urządzeń i naczyń wykonanych z takich materiałów jak: teflon, stal nierdzewna i szkło borokrzemianowe (bez dodatków smarów i olejów w celu uniknięcia wprowadzenia jakichkolwiek zanieczyszczeń) [102];

Wybrane urządzenia do pobierania próbek osadów powierzchniowych oraz rdzeni przedstawiono w tabeli 6.

Ogólną zasadą obowiązującą w przypadku przechowywania próbek osadów jest konieczność jej jak najszybszego jej schłodzenia do temperatury -20°C do $+2^{\circ}\text{C}$, po uprzednim podzieleniu na mniejsze części. Próbki osadów powinno przechowywać się w naczyniach szklanych lub metalowych o odpowiedniej czystości. Wstępna obróbka próbek osadu obejmuje ręczne usuwanie kamieni, resztek roślinnych i innych odpadów, następnie usuwanie wody w procesie suszenia oraz homogenizację próbki poprzez przesiewanie, ucieranie lub mielenie [103].

Tabela 6. Powszechnie stosowane urządzenia do pobierania próbek osadów powierzchniowych oraz rdzeni.

Urządzenie do pobierania próbek	Rodzaj pobieranych próbek	Opis	Literatura
Próbniki czerpakowe	<i>Osady powierzchniowe</i>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Jedne z najczęściej stosowanych urządzeń do pobierania próbek morskich osadów dennych. ▪ Pobieranie próbki z powierzchni dna polega na jej wycięciu z użyciem dwóch łupin stalowych umieszczonych na pojedynczej osi. Łupiny zaciskane są na ogół za pomocą sprężyny lub w sposób hydrauliczny. ▪ Np. Czerpak Van Veen'a, czerpacz Petersena, czerpacz Ponar, czerpacz Ekmana. 	105, 106
Rdzeniówki grawitacyjne	<i>Rdzenie osadów dennych</i>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Pozwala na pobieranie rdzenia osadu przy dowolnej głębokości wody ▪ Ma bardzo szerokie zastosowanie, począwszy od niewielkich rdzeni osadów dennych do badań biologicznych i chemicznych, do odpowiednio większych rdzeni dla badań poprzedzających prace czerpalne – w ramach rozpoznania dna dla projektu budowy przybrzeżnych i pełnomorskich – bądź układanie rurociągów i kabli na dnie morskim. 	105, 106
Rdzeniówki tłokowe	<i>Rdzenie osadów dennych</i>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Pobieranie rdzenia ułatwione jest przez podciśnienie wywołane przez tłok przemieszczający się wewnątrz linera w czasie zagłębiania się rdzeniówki. ▪ Podciśnienie utrzymywane nad pobraną próbką przeciwdziała również jej gubieniu podczas wyciągania próbnika. Zastosowanie tłoka pozwala na zwiększenie jakości próbek pobieranych do badań wytrzymałościowych oraz przy analizie stateczności dna. ▪ Umożliwia również zwiększenie długości pobieranych rdzeni. ▪ Np. Próbnik Beeker'a. 	105, 106
Wibrosondy	<i>Rdzenie osadów dennych</i>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Stosuje się w przypadku, gdy warunki gruntowe są nieodpowiednie dla rdzeniówek grawitacyjnych lub gdy długość uzyskiwanego rdzenia pod wpływem swobodnego spadku jest zbyt mała. ▪ Rdzenie gruntu pobrane za pomocą wibrosondy dostarczą cennych informacji na temat uwarstwienia osadów dennych oraz próbek do badań laboratoryjnych – przede wszystkim klasyfikacyjnych. 	105, 106
Próbniki skrzyniowe	<i>Osady powierzchniowe</i>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Próbka pobierana jest do skrzynki o podstawie okrągłej lub kwadratowej, zagłębiającej się w gruncie pod ciężarem własnym, która jest następnie odcinana i zamykana szczelnie od dołu, co zabezpiecza ją przed uszkodzeniem podczas wyciągania próbnika. ▪ Standardowy próbnik skrzyniowy ma stalową ramę, wewnątrz której znajduje się skrzynka obciążona balastem od 200 do 300 kg, umożliwiającym jej wciśnięcie w dno. ▪ System odcinania i zamykania próbki działa na zasadzie samozwalniacza, gdy cała skrzynka zagłębi się w gruncie. 	105, 106

1.3.2. ETAP IZOLACJI / WZBOGACANIA ANALITÓW

Ekstrakcja analitów z próbek z wykorzystaniem odpowiedniego rozpuszczalnika lub mieszaniny rozpuszczalników jest kluczowym krokiem w przenoszeniu zanieczyszczeń z matrycy pierwotnej do matrycy wtórnej. Zarówno wybór odpowiedniego rozpuszczalnika, jak i wybór techniki ekstrakcji są krytycznymi punktami procedury, od których zależy uzyskanie wiarygodnej informacji analitycznej [106].

Jednak odpowiedź, który rozpuszczalnik, czy też technika ekstrakcji są najbardziej odpowiednie do ekstrakcji związków z grupy PCB jest trudna.

W literaturze można znaleźć informacje na temat wykorzystania wielu różnych rozpuszczalników do ekstrakcji związków z grupy PCB z osadów. Powszechność stosowania dichlorometanu wynika z faktu, że charakteryzuje się on niską temperaturę wrzenia, co sprawia, że skróceniu ulega etap wzbogacania ekstraktu w trakcie procesu odparowywania nadmiaru rozpuszczalnika w strumieniu azotu [105 - 110]. Także stosowanie mieszaniny rozpuszczalników: heksan-aceton (1 +1, v/v) do ekstrakcji związków z grupy PCB jest popularne [111 - 115]. Ponadto w literaturze można znaleźć informacje o stosowaniu w procesie ekstrakcji takich rozpuszczalników bądź mieszanin rozpuszczalników jak:

- dichlorometan - metanol (1+1, v/v) [116],
- dichlorometan – heksan (1+1, v/v) [117],
- toluen [109 ,111,118],
- heksan [109, 119],
- uwodniony eter dimetylowy [120].

Analizując dostępne doniesienia naukowe można stwierdzić, że izolacja związków z grupy PCB z próbek środowiskowych może być przeprowadzona z wykorzystaniem:

- ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika wspomaganą przez:
 - wytrząsanie (SE) [121, 122],
 - promieniowanie ultradźwiękowe (UAE) [123, 124],
 - promieniowanie mikrofalowe (MAE) [125];
- ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika w aparacie Soxhleta [123 - 131],
- ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika ze złoża fluidalnego (FBE) [132];
- ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika przy podwyższonej temperaturze i ciśnieniu (ASE) [133 - 135];
- ekstrakcji za pomocą płynu w stanie nadkrytycznym (SFE) [132];
- ekstrakcji z zastosowaniem wody w stanie podkrytycznym (SWE) [136];
- ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika z próbki zmieszanej z wypełniaczem (MSDPE) [100].

Informacje na temat wybranych metodyk oznaczania związków z grupy PCB w próbkach osadów dennych przedstawiono w tabeli 7.

Tabela 7. Porównanie technik ekstrakcyjnych stosowanych do izolacji analitów z grupy PCB z próbek osadów dennych.

Technika ekstrakcyjna	Krótka charakterystyka	Zalety	Wady	Literatura
EKSTRAKCJA ZA POMOCĄ ROZPUSZCZALNIKA WSPOMAGANA PRZEZ WYTRZĄSIANIE	Najwcześniej stosowana technika ekstrakcji. Wykorzystuje zjawisko podziału analitów pomiędzy ciecz (dobry rozpuszczalnik) a ciało stałe (matryca bądź adsorbent). Mechaniczne wytrząsanie powoduje, że cząsteczki rozpuszczalnika mogą łatwiej (w porównaniu z innymi technikami ekstrakcyjnymi) wnikać w głąb porowatych struktur badanego osadu i uwolnić zaadsorbowane w jego wnętrzu anality.	<ul style="list-style-type: none"> - Łatwość wykonania procesu ekstrakcji; - Brak konieczności stosowania drogiej i skomplikowanej aparatury. 	<ul style="list-style-type: none"> - Brak możliwości automatyzacji; - Długi czas trwania procesu ekstrakcji; - Możliwość powstawania trudnych do rozdzielania emulsji; - Konieczność odparowania rozpuszczalnika, co może spowodować straty części analitów. 	121, 122
EKSTRAKCJA ZA POMOCĄ ROZPUSZCZALNIKA WSPOMAGANA ULTRADŹWIĘKAMI	Umożliwia intensywny kontakt pomiędzy cząsteczkami osadu, a cząsteczkami rozpuszczalnika. Pęcherzyki powstające w procesie kawitacji osiągają wysoką temperaturę wewnętrzną i wysokie ciśnienie, co powoduje rozpad cząsteczek rozpuszczalnika stosowanego do ekstrakcji na mniejsze cząsteczki oraz bardzo szybkie namnażanie się nowych pęcherzyków. Powstałe pęcherzyki rozpuszczalnika zderzają się z cząstkami matrycy osadu ze znaczną prędkością, co z kolei pozwala na łatwe wnikanie rozpuszczalnika w głąb porowatych struktur badanego materiału i zapewnia szybkie uwalnianie zaadsorbowanych w jego wnętrzu analitów. Zjawisko kawitacji zwiększa penetrację rozpuszczalnika w głąb struktury osadu i sprzyja uwalnianiu zalegających tam substancji. Im dłużej osad poddawany jest działaniu kawitacji, tym więcej substancji chloroorganicznych uwalnianych jest do roztworu.	<ul style="list-style-type: none"> - Brak konieczności stosowania drogiej i skomplikowanej aparatury; - Możliwość jednoczesnego ekstrahowania wielu próbek. 	<ul style="list-style-type: none"> - Konieczność stosowania stosunkowo dużych objętości rozpuszczalników; - Po zakończeniu procesu ekstrakcji konieczność manualnego oddzielenia ekstraktu od matrycy próbki (poprzez filtrację lub dekantację), odparowanie nadmiaru rozpuszczalnika i oczyszczenie ekstraktu 	123, 124
EKSTRAKCJA ZA POMOCĄ ROZPUSZCZALNIKA WSPOMAGANA PROMIENIOWANIEM MIKROFALOWYM	Technika ta została zaaprobowana przez Agencję Ochrony Środowiska Stanów Zjednoczonych (US EPA) i jest polecana do ekstrakcji związków organicznych z próbek gleb, osadów i odpadów stałych (metoda 3546). Wykorzystuje zjawisko absorpcji energii mikrofalowej przez cząsteczki związków chemicznych. Proces ten może być prowadzony dwojako: 1) Polega na zastosowaniu rozpuszczalnika absorbującego mikrofałę (o dużej przenikalności elektrycznej). 2) Używamy rozpuszczalnika, który nie absorbuje mikrofały (o małej przenikalności elektrycznej), a więc nie ulega ogrzaniu. Mikrofały są absorbowane natomiast przez zawarte w próbce związki o dużej przenikalności elektrycznej, np. woda, która uwalnia ciepło do chłodnego rozpuszczalnika. Rozpuszczalnik dobrany jest w ten sposób, aby umożliwić rozpuszczenie próbki.	<ul style="list-style-type: none"> - Możliwość jednoczesnego ekstrahowania wielu próbek 	<ul style="list-style-type: none"> - Konieczność stosowania drogiej aparatury; - Możliwość zaistnienia tzw. „efektu pamięci ścianki”; - Po zakończeniu procesu ekstrakcji, konieczność oddzielenia ekstraktu od matrycy próbki 	125, 137

Tabela 7. Cd.

<p>EKSTRAKCJA ZA POMOCĄ ROZPUSZCZALNIKA W APARACIE SOXHLETA</p>	<p>Jedna z najstarszych technik ekstrakcji. Zalecana jest przez Agencję Ochrony Środowiska Stanów Zjednoczonych (<i>US EPA</i>) do izolacji związków z grupy PCB z próbek osadów (metoda 3540 C, 3541). Próbkę umieszczana jest w aparacie, w którym gorący kondensat ekstrahuje substancje organiczne z próbki. Dzięki zamkniętemu obiegowi i destylacji rozpuszczalnika próbkę można ekstrahować wielokrotnie za pomocą świeżych porcji rozpuszczalnika.</p>	<p>- Prosta i nieskomplikowana aparatura</p>	<p>- Długi czas analizy; - Konieczność stosowania dużych ilości rozpuszczalnika.</p>	<p>123 -131</p>
<p>KSTRAKCJA ZA POMOCĄ ROZPUSZCZALNIKA PRZY UŻYCIU APARATU SOXTEC</p>	<p>Istnieje również zautomatyzowana odmiana powyższej techniki opatentowana przez firmę <i>Soxtec</i>, w której ekstrakcja materiału odbywa się w gilzie zanurzonej we wrzącym rozpuszczalniku przez czas kilku minut, natomiast później gilza ta jest unoszona, tak by opary rozpuszczalnika mogły wyekstrahować pozostałą część substancji.</p>	<p>- Skrócenie czasu ekstrakcji (1 - 2 godz.), przy jednoczesnej redukcji zużywanego rozpuszczalnika (40 – 50 ml).</p>	<p>- Wysoki koszt aparatury.</p>	<p>137</p>
<p>EKSTRAKCJA ZA POMOCĄ ROZPUSZCZALNIKA ZE ZŁOŻA FLUIDALNEGO</p>	<p>Próbka gleby/osadu jest umieszczona w gilzie ekstrakcyjnej zabezpieczonej filtrem, zaś rozpuszczalnik znajduje się poniżej próbki w naczyniu ekstrakcyjnym. Blok ogrzewający urządzenie jest włączany w celu odparowania rozpuszczalnika przez filtr, po czym zachodzi kondensacja na elemencie chłodzącym powyżej gilzy z próbką. Pary rozpuszczalnika opadają z powrotem do próbki, a następnie na dno naczynia. Stałe natężenie przepływu par rozpuszczalnika ogrzewa i miesza mieszaninę powodując jej fluidyzację. Zgromadzony rozpuszczalnik jest poddawany następnie wzbogaceniu i poddawany dalszym etapom analizy.</p>	<p>- Prosta i nieskomplikowana aparatura</p>	<p>- Długi czas analizy; - Konieczność stosowania dużych ilości rozpuszczalnika.</p>	<p>132</p>
<p>EKSTRAKCJA ZA POMOCĄ ROZPUSZCZALNIKA PRZY PODWYŻSZONEJ TEMPERATURZE I CIŚNIENIU</p>	<p>Wykorzystywane są właściwości ekstrakcyjne rozpuszczalnika w warunkach podwyższonego ciśnienia (10 – 20 MPa) i podwyższonej temperatury (50 – 200 °C). Podwyższona temperatura może powodować: - rozerwanie silnych oddziaływań pomiędzy analitem i matrycą próbki (sił <i>Van der Waalsa</i> oraz wiązań wodorowych), - zmniejszenie lepkości rozpuszczalników organicznych, co pozwala na lepsze wnikiwanie cząsteczek rozpuszczalnika między cząsteczki matrycy.</p>	<p>- Łatwość obsługi aparatu; - Możliwość automatyzacji procesu ekstrakcji pozwalająca realizować wszystkie etapy procesu w identyczny sposób.</p>	<p>- Wysoki koszt aparatury; - Konieczność oczyszczania ekstraktu przed etapem oznaczeń końcowych.</p>	<p>133 - 135</p>

Tabela 7. Cd.

<p>EKSTRAKCJA ZA POMOCĄ PŁYNU W STANIE NADKRYTYCZNYM</p>	<p>Płyn w stanie nadkrytycznym ma cechy zarówno cieczy, jak i gazu. Posiada zdolność rozpuszczania podobną do cieczy, jednocześnie penetrując matrycę jak gaz, co powoduje szybsze i łatwiejsze uwalnianie analitów. Jako ekstrahent najczęściej wykorzystywany jest czysty ditlenek węgla (warunki krytyczne: Temp. = 30,9 °C, P = 73,8 bar) lub z dodatkiem tzw. modyfikatorów (np. metanolu, acetonu, etanolu czy dichlorometanu). Technika ta od 2007 roku jest zalecana przez Agencję Ochrony Środowiska Stanów Zjednoczonych (<i>US EPA</i>) do izolacji związków z grupy PCB z próbek gleb (metoda 3562).</p>	<p>- Znaczna redukcja ilości zużywanych rozpuszczalników; - Możliwość automatyzacji procesu ekstrakcji pozwalająca realizować wszystkie etapy procesu w identyczny sposób.</p>	<p>- Wysoki koszt aparatury.</p>	<p>132</p>
<p>EKSTRAKCJA Z ZASTOSOWANIEM WODY W STANIE PODKRYTYCZNYM</p>	<p>Ciśnienia wymagane do utrzymania skondensowanego stanu wody wynoszą 15 barów przy 200°C i 85 barów przy 300°C. W temperaturze pokojowej i ciśnieniu otoczenia woda jest polarnym rozpuszczalnikiem z wysoką stałą dielektryczną $\epsilon = 78$, ale wraz ze wzrostem temperatury wartość stałej dielektrycznej zmienia się na bardzo podobną do wartości typowych rozpuszczalników organicznych w temperaturze pokojowej (np. woda przy 220°C $\epsilon = 30$, metanol $\epsilon = 33$; woda $\epsilon = 21$ przy 300°C, etanol $\epsilon = 24$, aceton $\epsilon = 20,7$).</p>	<p>- Zastąpienie toksycznych rozpuszczalników, rozpuszczalnikiem przyjaznym dla środowiska.</p>	<p>- Wysoki koszt aparatury; - Wrażliwość na zmiany ciśnienia i temperatury.</p>	<p>136</p>
<p>EKSTRAKCJA ZA POMOCĄ ROZPUSZCZALNIKA Z PRÓBKĄ ZMIESZANEJ Z WYPEŁNIACZEM</p>	<p>Technika ta pozwala na jednoczesną ekstrakcję i oczyszczenie próbki. Technika ta polega na wykorzystaniu zjawiska podziału związków między dwie fazy: stałą i ciekłą, przy czym w przypadku MSPDE próbkę po homogenizacji miesza się ze stałym sorbentem, a następnie umieszcza się ją w kolumnie i wymywa anality odpowiednio dobranym rozpuszczalnikiem lub mieszaniną rozpuszczalników. Technika ta stosowana jest przede wszystkim do izolacji analitów z grupy PCB z tkanek ryb, pozostałości farmaceutyków z tkanki tłuszczowej i wątroby oraz izolacji pestycydów z warzyw, owoców i tkanek ryb.</p>	<p>- Możliwość przeprowadzenia procesu ekstrakcji w warunkach <i>in situ</i> oraz ograniczenie zużycia dużych objętości rozpuszczalników.</p>	<p>- Duża pracochłonność podczas etapu przygotowywania próbki do izolacji analitów.</p>	<p>100</p>

1.3.3. ETAP OCZYSZCZANIA / FRAKCJONOWANIA EKSTRAKTU

Oczyszczanie uzyskanego ekstraktu rozpuszczalnikowego ma na celu usunięcie składników niepożądanych, które przeszkadzają w identyfikacji i oznaczaniu ilościowym wybranych analitów. Etap ten można pominąć w przypadku oznaczania zanieczyszczeń w próbkach charakteryzujących się stosunkowo prostym składem matrycy i małym ładunkiem materii organicznej [138]. Jednakże próbki osadów dennych, czy zawiesiny, ze względu na bardzo skomplikowaną strukturę fizykochemiczną matrycy, wymagają zastosowania etapu oczyszczania ekstraktu w trakcie których powinny zostać usunięte składniki niepożądane podczas analizy, takie jak [139]:

- ✓ związki wielkocząsteczkowe (np. tłuszcze, woski) o masach molowych rzędu 600 – 1500 g / mol, charakteryzujące się obecnością polarnych grup funkcyjnych, które mogą tworzyć wiązania wodorowe oraz charakteryzujące się małą lotnością; związki o masie cząsteczkowej zbliżonej do masy cząsteczkowej oznaczanych zanieczyszczeń, wymywające się przede wszystkim z uszczelek i przewodów oraz elementów urządzeń wykonanych z tworzyw sztucznych – ftalany, siloksany, a także inne związki koeluujące z analitami: alkilowe pochodne bifenyli, czy pochodne aromatyczne dibenzofuranu;
- ✓ siarka elementarna (S_8), której masa cząsteczkowa wynosi 256 Da, a czas retencji jest zbliżony do czasu retencji związków z grupy WWA i PCB.

Najczęściej stosowaną techniką oczyszczania ekstraktów ze związków wielkocząsteczkowych jest chromatografia cieczowa adsorpcyjna. Ta klasyczna technika jest stosowana zazwyczaj w trybie *off-line*. Polega ona na przesączeniu ekstraktu przez kilka warstw sorbentów, znajdujących się w odpowiednich kolumnkach, zazwyczaj specjalnie przygotowanych do tego celu w danym laboratorium [140]. Najczęściej stosowane sorbenty to: Florisil, tlenek glinu i żel krzemionkowy (sorbenty o charakterze silnie polarnym, które zatrzymują związki wielocząsteczkowe). Po przesączeniu, eluat poddaje się dalszym etapom procedury analitycznej [141 - 144]. W przypadku, gdy w skład matrycy próbki wchodzi tłuszcze, zazwyczaj do ich usuwania stosuje się reakcję utleniania za pomocą stężonego kwasu siarkowego. Metoda ta jest skuteczna w przypadku gdy oznacza się stabilne chemicznie związki, takie jak związki z grupy PCB. Jednakże nie może być ona stosowana w przypadku związków, które charakteryzują się mniejszą trwałością chemiczną, dlatego, że w wyniku traktowania kwasem ulegają przemianom chemicznym [145]. W przypadku związków termostabilnych jednym ze sposobów oczyszczania ekstraktów z

tłuszczów jest saponifikacja, czyli proces rozkładu tłuszczów pod wpływem środków hydrolitycznych. Zwykle jako środki zmydlające stosuje się roztwory KOH lub NaOH w metanolu lub etanolu [146]. Alternatywnym sposobem usuwania tłuszczów może być chromatografia żelowa (*GPC*), wówczas najczęściej stosowanym wypełnieniem kolumnienek jest polistyren - diwinylobenzen (np. bio - kulki SX - 3). Stosowanie tej techniki nie zapewnia jednak możliwości usunięcia wszystkich substancji lipidowych (np. steroli) i dlatego, wymagany jest dodatkowy etap oczyszczania z wykorzystaniem kilku kolumnienek ekstrakcyjnych z różnymi wypełnieniami [99].

Usuwanie z ekstraktów związków o masie cząsteczkowej zbliżonej do masy cząsteczkowej analitów, ale różniących się polarnością realizowane jest poprzez proces frakcjonowania [147]. Ekstrakty dozuje się do kolumnienki w postaci roztworu w rozpuszczalniku niepolarnym, następnie prowadzi się elucję za pomocą rozpuszczalników o wzrastającej polarności. Substancje są eluowane z kolumnienki w kolejności od związków niepolarnych poprzez związki obojętne, aż do związków polarnych [139].

Siarka elementarna stanowi kolejny interferent, który należy usunąć z ekstraktów przed etapem oznaczeń chromatograficznych [148]. Wszechobecność siarki w środowisku sprawia, że może ona wpływać na wyniki oznaczeń zawartości różnorodnych zanieczyszczeń w próbkach środowiskowych (np. polichlorowanych bifenyli, czy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych). Dzieje się tak dlatego, że w przypadku stosowania najbardziej popularnej techniki ekstrakcji wyżej wspomnianych ksenobiotyków jaką jest ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika, również siarka podlega ekstrakcji z matrycy badanej próbki.

Obecność siarki w ekstrakcie rozpuszczalnikowym, którego próbki będą poddawane oznaczeniom chromatograficznym utrudnia, a czasem wręcz uniemożliwia właściwą interpretację chromatogramu (chromatograficzny pik siarki maskuje piki innych związków obecnych w próbce), co sprawia, że pojawiają się rozbieżności w otrzymanywnych wynikach, co też może prowadzić do błędnej interpretacji i fałszywej oceny ryzyka środowiskowego [139].

W osadach dennych deponowane są przede wszystkim nieorganiczne formy siarki, czyli siarczany, siarka elementarna oraz siarczki metali. Siarka w postaci elementarnej, jako substancja słabo rozpuszczalna w wodzie, jest najważniejszą formą występującą w osadach. Stanowi ona poważne zagrożenie dla organizmów żywych [149].

W literaturze opisano kilka metod usuwania siarki z ekstraktów i wykorzystano je w procedurach oznaczania trwałych zanieczyszczeń organicznych (*TZO*) [150].

Zastosowanie aktywowanej miedzi [151], siarczynu tetrabutylamoniowego (*TBA*) [152, 153] lub rtęci [154] zapewnia możliwość usunięcia siarki elementarnej, natomiast nie jest możliwe usunięcie w ten sposób siarczków alkilowych, które pozostają w ekstrakcie. Ponadto zastosowanie rtęci nie jest wskazane ze względu na jej toksyczność. Z kolei zastosowanie nasyconego żelu krzemionkowego $AgNO_3$ (*AgNO₃ - impregnated silica gel*) prowadzi do skutecznego usunięcia siarczków alkilowych oraz związków fenylocyny [155]. Utlenienie związków siarki z zastosowaniem dimetylodioksyranu (*DMDO*), a następnie usunięcie produktów tej reakcji metodą adsorpcji z zastosowaniem kolumnienki wypełnionej złożem Al_2O_3 , wydaje się w chwili obecnej być najbardziej uniwersalnym rozwiązaniem w tym zakresie [156]. Wadą tego rozwiązania jest fakt, że *DMDO* jest niedostępny handlowo na rynku i musi być otrzymany na drodze syntezy w laboratorium [157], co niestety powoduje, że technika ta mimo iż skuteczna jest bardzo rzadko stosowana.

Wśród innych stosowanych popularnych sposobów usuwania siarki można wymienić [139]:

- reakcję z metalami ciężkimi (w tym z jonami Ag^+),
- reakcję z siarczynem sodu (siarczanem sodu IV);
- reakcję z siarczynem tetrabutylamoniowym (*TBA*).

Powszechnie stosowanym sposobem usuwania siarki z ekstraktu jest reakcja z miedzią [139, 151]. Usuwanie siarki z zastosowaniem miedzi można prowadzić trzema sposobami. Pierwszy polega na wykorzystaniu kolumnienek wypełnionych miedzią (w postaci proszku bądź granulek) przez które przesącza się ekstrakt. Regenerację złoża miedzi prowadzi się przemywając je kwasem azotowym i płuczając wodą oraz metanolem. W przypadku drugiego rozwiązania dodaje się miedzi w postaci proszku do ekstraktu, a następnie mieszaninę poddaje się działaniu promieniowania ultradźwiękowego. Następnie proszek usuwa się na drodze dekantacji. Trzeci sposób polega na umieszczeniu warstwy aktywowanej miedzi (za pomocą mieszaniny kwasu solnego i wody) na powierzchni sorbentu w kolumnie do ekstrakcji (SPE).

Optymalna ilość miedzi, którą należy użyć, aby efektywnie usunąć siarkę z ekstraktu jest zależna od zawartości siarki w ekstrakcie z badanej próbki, a ta najczęściej jest nieznana. W literaturze brak jest jednak podstawowych informacji na temat optymalnej ilości miedzi koniecznej do oczyszczenia ekstraktu. Optymalizacja procesu usuwania siarki z ekstraktu wymaga ustalenia zależności pomiędzy zawartością siarki i niezbędną ilością czynnika służącego do usuwania siarki z ekstraktu rozpuszczalnikowego.

1.3.4. WALIDACJA POSZCZEGÓLNYCH ETAPÓW LUB CAŁEJ PROCEDURY ANALITYCZNEJ

Każdą nowo opracowaną metodykę analityczną należy poddać walidacji, czyli przeprowadzić proces oceny tej metodyki w celu zapewnienia zgodności ze stawianymi jej wymogami. Walidacja definiuje daną metodykę oraz pozwala określić jej przydatność [158]. Konieczne jest zatem przeprowadzanie walidacji zarówno poszczególnych etapów procedury, jak i całej procedury. Stosuje się do tego celu:

- roztwory wzorcowe zawierające znane stężenia analitów;
- materiały odniesienia różnego typu (*RM, CRM, SRM, LRM, QCM*);
- roztwory wzorcowe zawierające anality znaczone izotopowo.

Te trzy typy narzędzi stosowane są przede wszystkim do:

- walidacji całej procedury;
- sprawdzenia odzysku analitów;
- sprawdzenia stabilności próbki w trakcie transportu i przechowywania;
- sprawdzenie wielkości strat analitów w wyniku procesów adsorpcyjnych (efekt pamięci ścianki).

W tabeli 7 przedstawiono zalety i wady narzędzi wykorzystywanych do walidacji zarówno poszczególnych etapów procedury, jak i całej procedury.

Tabela 7. Podstawowe zalety i wady narzędzi wykorzystywanych do walidacji [4].

	<i>Roztwory wzorcowe zawierające znane stężenia analitów</i>	<i>Materiały odniesienia</i>	<i>Roztwory wzorcowe zawierające anality znakowane izotopowo</i>
zalety	<ul style="list-style-type: none"> - dokładna znajomość stężenia wzorca wewnętrznego; - niski koszt substancji wzorcowych. 	<ul style="list-style-type: none"> - znana, niska wartość niepewności; - dokładna znajomość stężeń składników. 	<ul style="list-style-type: none"> - wzorec charakteryzuje się takimi samymi właściwościami fizykochemicznymi, co anality, podlega więc analogicznym procesom na wszystkich etapach procedury; - dokładna znajomość stężeń składników; - brak problemów z identyfikacją pików na chromatografii; - do próbki i do roztworów wzorcowych dodaje się taką samą ilość substancji wzorcowej.
wady	<ul style="list-style-type: none"> - do próbki dodaje się substancję inną od substancji oznaczanych, w związku z czym ulega ona innym procesom na różnych etapach procedury w porównaniu do analitów, więc nie można obliczyć odzysku analitów. 	<ul style="list-style-type: none"> - ograniczona dostępność materiałów odniesienia; - stężenia wszystkich składników, w tym składników matrycy, powinny być możliwie zbliżone do stężeń odpowiednich składników w badanej próbce. 	<ul style="list-style-type: none"> - problem z ustaleniem odpowiedniego sposobu wprowadzania substancji wzorcowych do próbki; - niezbędne osiągnięcie stanu równowagi wzorec – analit; - wysoki koszt wzorców znaczonych izotopowo; - ograniczona dostępność wzorców znaczonych izotopowo.

1.3.4.1. TECHNIKA WZORCA WEWNĘTRZNEGO

Jak już wspomniano procedury analityczne wykorzystywane do oznaczania związków z grupy PCB składają się z kilkunastu etapów. Każdy z etapów stanowi więc potencjalne źródło strat analitów. Źródła strat analitów powinny być więc dobrze poznane i oszacowane [159, 160]. Dlatego w celu „śledzenia” oraz odpowiedniej kontroli strat analitów na każdym etapie procedury należy stosować odpowiednie substancje wzorcowe.

Substancja wzorcowa dodawana do badanej próbki [161, 162] powinna charakteryzować się następującymi właściwościami:

- właściwości fizykochemiczne, chromatograficzne i widma zbliżone do analitu,
- znana struktura chemiczna,
- stabilność chemiczna,
- dostępność w wysokiej czystości,
- nieobecność w próbkach rzeczywistych,
- dostarczać sygnału analitycznego, bez interferencji pochodzących od analitów,
- podobny odzysk podczas etapu przygotowania próbki, jak odzysk analitów.

Sposób wprowadzenia wzorców do próbki, np. gleby/osadu powinien pozwolić na odpowiednią ich dyspersję oraz umożliwić odtworzenie naturalnego charakteru wiązań między analitem a matrycą próbki, ma to bowiem istotne znaczenie dla dokładności oznaczeń [163]. Odtworzenie sposobu wiązania wzorców z matrycą osadu jest kluczowym elementem poprawności dalszych etapów procedury analitycznej i wykorzystania w trakcie obliczeń wartości odniesienia towarzyszącej substancji wzorcowej.

Znanych jest kilka sposobów wprowadzania substancji wzorcowych do próbek stałych [163]. W tabeli 8 zestawiono stosowane sposoby wprowadzania próbki roztworu wzorcowego zawierającego anality lub anality znakowane izotopowo do próbek osadów dennych wraz z komentarzem odnośnie możliwości i ograniczeń, jakie może pociągać za sobą stosowana procedura.

Zatem wzorce powinny być wprowadzane do osadu, który wcześniej zwilżono rozpuszczalnikiem, a następnie powinny być intensywnie wymieszane z próbką. Rozpuszczalnik powinien zapewniać dobre zwilżenie próbki. Następnie rozpuszczalnik powinien być łagodnie odparowywany i w odpowiednim odstępie czasowym (odtworzenie procesu starzenia się osadu) można przystąpić do etapu ekstrakcji [139].

Tabela 8. Zestawienie informacji na temat różnych technik wprowadzania określonej ilości roztworu zawierającego substancje wzorcowe do próbek osadów dennych [4].

Sposób wprowadzenia wzorca wewnętrznego	Uwagi
do ekstraktu przed analizą chromatograficzną	nie uwzględnia się odzysku analitów z osadu i strat w trakcie kolejnych etapów procedury oznaczania analitów z grupy PCB
do ekstraktu przed etapem oczyszczania i frakcjonowania ekstraktu	nie uwzględnia odzysku analitów z osadu
bezpośrednio do suchego osadu	najczęstszy sposób wprowadzania wzorca do próbki osadu, odzysk wzorców wysoki, zależny od użytej techniki izolacji analitów, punktowe wprowadzenie wzorców, które nie pozwala na odtworzenie charakteru wiązania analitów w osadzie
bezpośrednio do mokrego osadu	odzysk wzorców wysoki, zależny od użytej techniki izolacji analitów, punktowe wprowadzenie wzorców, które nie pozwala na odtworzenie charakteru wiązania analitów w osadzie
do osadu zwilżonego za pomocą rozpuszczalnika	jednorodne rozprowadzenie wzorca, wzorce wiążą się z osadem w sposób analogiczny do procesów zachodzących w naturze, odzysk wzorców odpowiada odzyskowi analitów

Najważniejszym kryterium wyboru substancji wzorcowej jest to, aby jak najbardziej „naśladowała” właściwości fizykochemiczne analitów i w związku z tym podlegała analogicznym procesom jak anality podczas wszystkich etapów przygotowania próbki do analizy [163]. Rozwiązaniem okazać się mogą coraz powszechniej wprowadzane do badanych próbek anality znakowane izotopowo w celu kontroli strat analitów w oparciu o tzw. metodę „rozcieńczenia izotopowego”. Substancje wzorcowe znaczone izotopowo przede wszystkim - ^{13}C , ^2H i ^{37}Cl umożliwiają oznaczanie analitów z grupy TZO z dużą precyzją na poziomie śladów (w zakresie od ng/g do fg/g) [164].

1.3.4.2. TECHNIKA SPEKTROMETRII MAS ROZCIEŃCZENIA IZOTOPOWEGO

Pierwsze użycie izotopów w chemii analitycznej jest datowane na okres przedwojenny [165], kiedy to wykorzystano wzbogacony ołów do oznaczania siarczku ołowiu (II) - PbS i do określenia rozpuszczalności chromianu (VI) ołowiu (II) - PbCrO₄. Doświadczenie to stało się później podstawą do przyznania w 1943 roku Hevesy’emu Nagrody Nobla w dziedzinie chemii za jego pracę na temat wykorzystania substancji znaczonej izotopowo w procesach chemicznych.

W 1942 roku po raz pierwszy wykorzystano spektrometr mas do analizy próbek z wykorzystaniem omawianej techniki [166]. Oznaczano skład pierwiastkowy próbek geologicznych. Obszar zastosowania tej techniki w latach 70-tych XX wieku został rozszerzony o możliwości oznaczania związków organicznych w próbkach środowiskowych.

Izotopy, (grec. *Isos* - równy, *topos* - miejsce) to występujące naturalnie w środowisku odmiany tego samego pierwiastka różniące się liczbą neutronów w jądrze [167]. Izotopy posiadają te same właściwości chemiczne, natomiast różnią się nieznacznie właściwościami fizycznymi (np. gęstością, temperaturą wrzenia i topnienia, oporem elektrycznym).

Anality znakowane izotopowo wprowadza się zazwyczaj w pierwszym etapie przygotowywania próbki do analizy. Przechodzą one dokładnie te same etapy, co analit naturalnie występujący w próbce. Można wówczas kontrolować straty powstałe na każdym etapie analizy. Jeśli nastąpi utrata analitu, to straty wzorca (analitu znakowanego izotopowo) będą tego samego rzędu (proporcjonalnie do zawartości), gdyż ulega on takim samym przemianom, co analit. Ze względu na to, iż znana jest masa wzorca wewnętrznego wprowadzanego przed analizą do próbki i po oznaczeniu ekstraktu końcowego, znany jest stopień odzysku analitu, który będzie taki sam dla analitu i substancji wzorcowej.

Stosując technikę spektrometrii mas można oznaczać analit obok wzorca wewnętrznego bez wzajemnego zakłócania sygnału analitycznego, gdyż w przypadku metody spektrometrii mas oznacza się masę jonu analitycznego (fragmentacyjnego i/bądź cząsteczkowego). Masa jonu analitu jest mniejsza niż masa jonu wzorca, gdyż ten ostatni zawiera cięższe atomy węgla/wodoru/chloru. Na rysunku 8 przedstawiono schematycznie zasadę techniki IDMS.

Technikę IDMS można traktować, jako specyficzną odmianę techniki wzorca wewnętrznego. Specyficzność tej techniki polega na tym, że do próbki przed analizą wprowadzana jest znana masa wzorcowego związku chemicznego (lub mieszaniny związków wzorcowych), które charakteryzują się takimi samymi właściwościami fizykochemicznymi, co anality, a jeśli chodzi o masę cząsteczkową to różnią się one od analitu jedynie składem izotopowym [168]. Wprowadzenie techniki *IDMS* do praktyki analitycznej przyczyniło się do poprawy precyzji pomiarów, a tym samym do poprawy wiarygodności uzyskiwanej informacji analitycznej [169]. To z kolei przekłada się na właściwą interpretację i rzeczywistą ocenę ryzyka środowiskowego.

W przypadku oznaczania zawartości substancji nieorganicznych jako substancje wzorcowe stosowane są analogi analitu wzbogacone izotopowo (*isotopically enriched analogues*) [170]. Natomiast w przypadku oznaczania zawartości związków organicznych stosowane są odpowiednio analogi znaczone izotopowo (*isotopically labelled analogues*) [170].

W przypadku stosowania techniki IDMS niezwykle istotne jest zwrócenie uwagi na to, aby [168]:

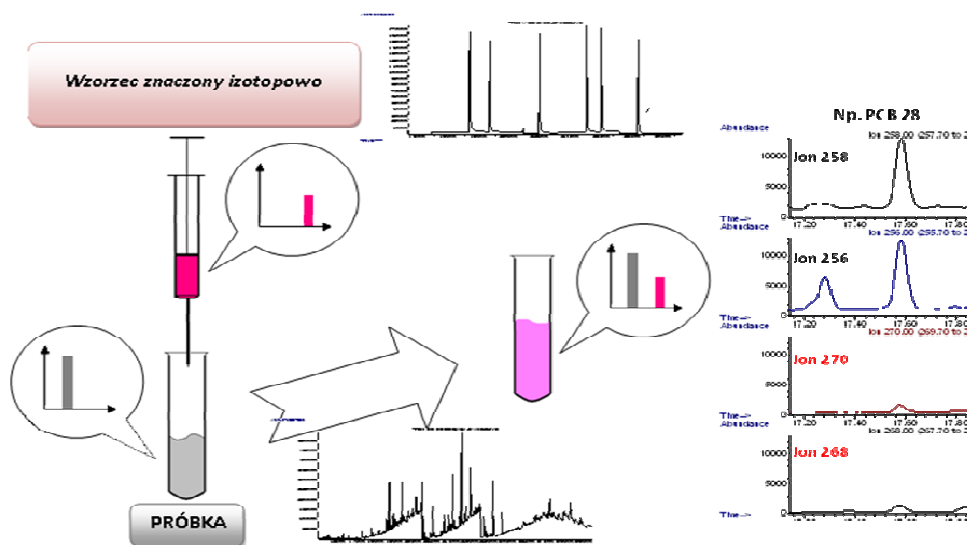
- a) ilość wzorca znaczonego izotopowo dodawanego do próbki była optymalna,
- b) oddziaływanie ze strony otoczenia w trakcie przechowywania i przygotowania próbki do analizy zarówno na analit, jak i na jego izotopowo znaczony odpowiedniki było takie same.

Dokładność tej techniki zależy od [164]:

- ❖ dokładności określenia (odmierzenia) ilości dodawanego wzorca; najczęściej ilość ta jest określana na podstawie pomiaru masy;
- ❖ dokładności (a właściwie precyzji) pomiaru intensywności sygnałów dla badanych jonów masowych.

Związany z dokładnością tzw. odzysk metody nie ma wpływu na wynik pomiaru, gdyż podstawą obliczania wyniku jest wyznaczenie stosunku sygnałów pochodzących od analitów obecnych w próbce i we wzorcu, a ten przy założeniu osiągnięcia stanu równowagi pomiędzy „naturalnie” występującym analitem, a izotopowo znaczonej odpowiednikiem obecnym w dodawanym wzorcu jest stały (i to mimo ewentualnych strat analitów).

Metoda spektrometrii mas rozcieńczenia izotopowego to metoda umożliwiająca uzyskanie wyników z niekwestionowaną precyzją i dokładnością [164]. Metoda ta mimo iż stosunkowo niedawno wprowadzona została do laboratorium uważana jest obecnie jako jednoznaczna metoda do analizy śladowych ilości zanieczyszczeń i została sklasyfikowana przez Międzynarodowe Biuro Miar i Wag jako pierwszorzędowa metoda o najwyższej metrologicznej jakości [168]



Rysunek 8. Graficzne przedstawienie zasady techniki IDMS w przypadku oznaczania zawartości związków organicznych w próbkach osadów dennych.

II. CEL PRACY

Na podstawie informacji zawartych w dostępnych źródłach literaturowych można z całym przekonaniem stwierdzić, że związki z grupy polichlorowanych bifenyli, mimo iż zostały wycofane z użycia, nadal stanowią znaczący element zanieczyszczenia środowiska, stąd są obiektem zainteresowania chemików analityków. Poza problemami związanymi z wyborem odpowiedniego rozpuszczalnika oraz techniki ekstrakcji tych analitów z próbek osadów, drugą istotną grupę stanowią problemy związane ze skutecznym usuwaniem interferentów z ekstraktów rozpuszczalnikowych przed ich analizą chromatograficzną, przede wszystkim siarki elementarnej. Obecność interferentów nie tylko może przyczynić się do zniekształcenia chromatogramu, ale także stwarza problemy techniczne, w związku z czym przed analizą chromatograficzną należy usuwać siarkę elementarną z ekstraktów rozpuszczalnikowych. Uzyskanie miarodajnych wyników uzależnione jest także od:

- doboru odpowiedniej substancji wzorcowej,
- momentu (etapu procedury) wprowadzenia substancji wzorcowych,
- sposobu wprowadzenia substancji wzorcowych,
- czasu kontaktu substancji wzorcowej z matrycą osadu, pozwalającego na odtworzenie naturalnego charakteru wiązania się analitów z matrycą próbki.

Niestety zastosowanie efektywnej techniki izolacji zanieczyszczeń z grupy WWA i PCB, oczyszczanie ekstraktów, a nawet wprowadzenie odpowiednich substancji wzorcowych do badanej próbki to operacje czaso- i pracochłonne. Skutkiem tego jest nie tylko wydłużenie czasu wykonania oznaczenia i podniesienia jego kosztów, ale także możliwość zanieczyszczenia ekstraktu i wystąpienie większych strat analitów.

Badania te, jak wcześniej stwierdzono, stanowią poważne wyzwanie dla analityków i wymagają nowych narzędzi analitycznych. Utrudnienia o charakterze nie tylko technicznym, sprawiają, że problemy metodyczne dalekie są od rozwiązania mimo iż w wielu ośrodkach naukowo - badawczych trwają prace nad opracowaniem nowych bądź modyfikacją już istniejących metodyk analitycznych. W ramach programu badawczego rozprawy doktorskiej podjęto próbę dobrania optymalnych warunków prowadzenia procesu ekstrakcji związków z grupy PCB z próbek osadów dennych. Metodykę oznaczania związków z grupy PCB w próbkach osadów zoptymalizowano biorąc pod uwagę następujące parametry:

- wybór odpowiedniego rozpuszczalnika (zgodnie z zasadami Zielonej Chemii),
- wybór odpowiedniej substancji wzorcowej,
- czas kontaktu substancji wzorcowej z matrycą próbki,
- czas analizy,
- zużycie energii.

W ramach procesu optymalizacji metodyki oznaczania związków z grupy polichlorowanych bifenyli w próbkach osadów dennych zastosowano:

- ✓ rozpuszczalniki różniące się siłą elucji, polarnością, temperaturą wrzenia oraz toksycznością: dichlorometan, toluen, heksan.
- ✓ cztery techniki ekstrakcji związków z grupy PCB z próbek osadów, różniące się m.in. czasem ekstrakcji oraz „czynnikiem” wspomagającym ekstrakcję:
 - ekstrakcję za pomocą rozpuszczalnika wspomaganą wytrząsaniem,
 - ekstrakcję za pomocą rozpuszczalnika wspomaganą ultradźwiękami,
 - ekstrakcję za pomocą rozpuszczalnika w aparacie Soxhleta,
 - ekstrakcję za pomocą rozpuszczalnika przy podwyższonej temperaturze i ciśnieniu (aparat do prowadzenia przyspieszonej ekstrakcji firmy Dionex).

W wyniku dobrania optymalnych warunków procesu ekstrakcji związków z grupy PCB z próbek osadów dennych opracowano tok postępowania zapewniający możliwość przeprowadzenia badań porównawczych zawartości związków z grupy PCB w próbkach

rzeczywistych osadów pobranych w latach 1997 - 2000 w trakcie realizacji międzynarodowego programu badania dorzecza rzeki Odry (IOP), podczas których jako substancję wzorcową wykorzystywano PCB 209 z wynikami uzyskanymi przy zastosowaniu techniki spektrometrii mas rozcieńczenia izotopowego, stosując jako substancję wzorcową mieszaninę 6 związków z grupy PCB znaczonych za pomocą izotopu $^{13}\text{C}_{12}$.

Niewątpliwie równie użytecznym „narzędziem” dla analityka, co opracowana procedura analityczna, jest znajomość źródeł pochodzenia i transportu zanieczyszczeń w środowisku, co również stanowiło jeden z etapów zadania badawczego realizowanego w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej. W związku z czym do określenia źródeł pochodzenia zanieczyszczeń z grupy PCB w osadach dennych wykorzystano próbki rzeczywistych osadów powierzchniowych pobranych z rzeki Odry, okolic wraku s/s „Stuttgart” oraz okolic Krynicy Morskiej.

III. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

3.1. ODCZYNNIKI

W trakcie realizowania części doświadczalnej stosowano następujące odczynniki:

- ✓ Materiał odniesienia: osad rzeczny METRANALTM2 (*Analityka – Czechy*),
- ✓ Azot do odparowania nadmiaru rozpuszczalnika z ekstraktów (czystość 99,8% *Oxygen S. C. - Gdańsk - Polska*)
- ✓ Aceton (czystość 99,9 %; *Sigma Aldrich - Niemcy*)
- ✓ Dichlorometan (czystość 99,9 %; *Sigma Aldrich - Niemcy*)
- ✓ Metanol (czystość 99,8 %; *Sigma Aldrich - Niemcy*)
- ✓ Heksan (czystość 97,6 %; *Sigma Aldrich – Niemcy*)
- ✓ Toluen (czystość 99,9 %; *Sigma Aldrich - Niemcy*)
- ✓ n - Pentan (czystość 98 %; *Sigma Aldrich - Niemcy*)
- ✓ Izooktan (czystość 99 %; *Sigma Aldrich – Niemcy*)
- ✓ Miedź sproszkowana (*J.T. Baker - Holandia*)
- ✓ Siarka krystaliczna (*cz.d.a.; P.P.H. Polskie Odczynniki Chemiczne – Gliwice*)

- ✓ Żel krzemionkowy (40 μm , *J.T. Baker - Holandia*)
- ✓ Silanizowana wata szklana (*Alltech Associates – Anglia*)
- ✓ Handlowe kolumnienki do SPE wypełnione żelem krzemionkowym o objętości 3 ml (*J.T. Baker - USA*)
- ✓ Mieszanina wzorcowa 7 związków z grupy PCB w izooktanie (stężenie każdego ze związków 5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ - *Resteck Corporation – USA*)

PCB 28 – 2,4,4' trichlorobifenyl	PCB 138 – 2,2',3,4,4',5' heksachlorobifenyl
PCB 52 - 2,2',5,5' tetrachlorobifenyl	PCB 153 – 2,2',4,4',5,5' heksachlorobifenyl
PCB 101 – 2,2',4,5,5' pentachlorobifenyl	PCB 118 – 2,3',4,4',5' pentachlorobifenyl
PCB 180 - 2,2',3,4,4',5,5' heptachlorobifenyl	
- ✓ Mieszanina wzorcowa 6 związków z grupy PCB znakowanych izotopowo: $^{13}\text{C}_{12}$ w nonanie (stężenie każdego ze związków 10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ w nonanie - *Resteck Corporation – USA*)

PCB 28 – 2,4,4' trichlorobifenyl	PCB 138 – 2,2',3,4,4',5' heksachlorobifenyl
PCB 52 - 2,2',5,5' tetrachlorobifenyl	PCB 153 – 2,2',4,4',5,5' heksachlorobifenyl
PCB 101 – 2,2', 4,5,5' pentachlorobifenyl	PCB 180 - 2,2',3,4,4',5,5' heptachlorobifenyl

3.2. STOSOWANA APARATURA LABORATORYJNA

Podczas przeprowadzania badań wykorzystywane były następujące urządzenia oraz elementy wyposażenia analitycznego:

- ✓ Zestaw do odparowania rozpuszczalnika w strumieniu gazu obojętnego (*J.T. Baker-USA*);
- ✓ Strzykawki szklane o objętości 10, 50, 100, 500 μl (*Hamilton - Szwajcaria*);
- ✓ Fiolki do automatycznego podajnika firmy Agilent 1,5 ml, z membranami uszczelniającymi wykonanymi z PTFE oraz nakrętkami z tworzywa sztucznego;
- ✓ Zestaw do prowadzenia ekstrakcji do fazy stałej *SPE- 12 G* (*J.T. Baker - USA*);
- ✓ Waga elektroniczna *WAX 110* (*Radwag - Polska*);
- ✓ Łażnia ultradźwiękowa (*Bandelin Electronic sonore - Niemcy*);
- ✓ Pipety automatyczne o objętości 1 ml, 5 ml (*Labmate - Polska*);
- ✓ Wyrząsarka laboratoryjna (*Elan - Polska*);
- ✓ Chromatograf gazowy Agilent Technologies 7890A sprzężony ze spektrometrem mas (Agilent Technologies 5975C) z jonizacją elektronową, pracujący w trybie monitorowania wybranych jonów (GC – MS – SIM);
- ✓ Kolumna chromatograficzna *ZB – 5MS*, 30 m x 0,25 mm x 0,25 μm (*Phenomenex – USA*).

3.3. PRZYGOTOWYWANIE NACZYŃ SZKLANYCH UŻYWANYCH PODCZAS BADAŃ

Procedura mycia używanego podczas badań szkła oraz drobnego sprzętu laboratoryjnego obejmowała następujące etapy:

- ✓ płukanie w gorącej wodzie z dodatkiem detergentu (płyn do mycia naczyń);
- ✓ płukanie za pomocą wody destylowanej;
- ✓ płukanie za pomocą dichlorometanu;
- ✓ płukanie za pomocą acetonu;
- ✓ suszenie w suszarce w temp. ok. 150 °C przez 4 godziny.

Strzykawkki wykorzystywane do dozowania próbek roztworów wzorcowych i ekstraktów rozpuszczalnikowych były przed każdym użyciem płukane porcjami dichlorometanu i acetonu.

3.4. DOBÓR WARUNKÓW PROWADZENIA ANALIZY CHROMATOGRAFICZNEJ

Typ kolumny chromatograficznej oraz warunki pracy chromatografu gazowego zostały dobrane w oparciu o dane literaturowe oraz wcześniejsze własne doświadczenia. Podstawowe parametry pracy układu chromatograf gazowy - spektrometr mas wykorzystywanego w badaniach zestawiono w tabeli 9.

Tabela 9. Warunki pracy układu GC-MS firmy Agilent w trakcie prowadzonych badań

System dozowania	Dozownik z podziałem / bez podziału strumienia z automatycznym podajnikiem próbek Agilent Technologies 7683B
Objętość dozowanej próbki	2 µl
Gaz nośny	Hel – 70 kPa
Temperatura złącza	300 °C
Kolumna	ZB – 5MS (30 m; 0,25 mm; 0,25 µm)
Detektor	Agilent Technologies 5975C z jonizacją elektronową pracujący w trybie SIM
System integrujący	MSD ChemStation
Program temperaturowy	40°C do 120°C (40°C/min); do 280°C (5°C/min); 280°C przez 12 min

3.4.1. JONY CHARAKTERYSTYCZNE DLA OZNACZANYCH ZWIĄZKÓW Z GRUPY PCB

Spektrometr mas pracował w trybie monitorowania wybranych jonów (SIM). Do oznaczeń wybrano po dwa charakterystyczne jony fragmentacyjne, co powinno zapewnić możliwość wykrycia analitów z grupy PCB w próbkach ekstraktów rozpuszczalnikowych, kierując się podczas wyboru intensywnością piku jonu fragmentacyjnego (analitycznego), które przedstawiono w tabeli 10. Wybór właśnie dwóch jonów analitycznych spowodowany był wzrostem selektywności oznaczenia (zmniejszeniem błędów wynikających z koelucji).

Tabela 10. Masy i czasy retencji monitorowanych jonów fragmentacyjnych analitów z grupy PCB

	Analit	Masy monitorowanych jonów	Czasy retencji [min]
METODA A	PCB 28 - 2,4,4` trichlorobifenyl	256; 258	20,1
	PCB 52 - 2,2`,5,5` tetrachlorobifenyl	290; 292	21,5
	PCB 101 - 2,2`,4,5,5` pentachlorobifenyl	326; 328	25,0
	PCB 118 - 2,3`,4,4`,5,5` pentachlorobifenyl	326; 328	27,9
	PCB 153 - 2,2,4,4`5,5` heksachlorobifenyl	360; 362	28,3
	PCB 138 - 2,2`,3,4,4`5,5` heksachlorobifenyl	360; 362	29,4
	PCB 180 - 2,2`,3,4,4`,5,5` heptachlorobifenyl	396; 394	31,9
	¹³ C ₁₂ - PCB 28 - 2,4,4` trichlorobifenyl	268; 270	20,1
	¹³ C ₁₂ - PCB 180 - 2,2`,3,4,4`,5,5` heptachlorobifenyl	408; 406	31,9
METODA B	PCB 28 - 2,4,4` trichlorobifenyl	256; 258	17,6
	PCB 52 - 2,2`,5,5` tetrachlorobifenyl	290; 292	18,9
	PCB 101 - 2,2`,4,5,5` pentachlorobifenyl	326; 328	22,1
	PCB 118 - 2,3`,4,4`,5,5` pentachlorobifenyl	326; 328	24,4
	PCB 153 - 2,2,4,4`5,5` heksachlorobifenyl	360; 362	25,2
	PCB 138 - 2,2`,3,4,4`5,5` heksachlorobifenyl	360; 362	26,1
	PCB 180 - 2,2`,3,4,4`,5,5` heptachlorobifenyl	396; 394	28,5
	¹³ C ₁₂ - PCB 28 - 2,4,4` trichlorobifenyl	268; 270	17,6
	¹³ C ₁₂ - PCB 52 - 2,2`,5,5` tetrachlorobifenyl	302; 304	18,9
	¹³ C ₁₂ - PCB 101 - 2,2`,4,5,5` pentachlorobifenyl	338; 340	22,1
	¹³ C ₁₂ - PCB 153 - 2,2,4,4`5,5` heksachlorobifenyl	372; 374	25,2
	¹³ C ₁₂ - PCB 138 - 2,2`,3,4,4`5,5` heksachlorobifenyl	372; 374	26,1
	¹³ C ₁₂ - PCB 180 - 2,2`,3,4,4`,5,5` heptachlorobifenyl	408; 406	28,5

3.4.2. SPOSÓB OBLICZENIA ILOŚCI ANALITÓW W PRÓBCE EKSTRAKTU ROZPUSZCZALNIKOWEGO WPROWADZANEGO DO KOLUNY CHROMATOGRAFICZNEJ

W celu oznaczenia ilościowego poszczególnych związków w badanych próbkach osadów zastosowana została metoda wzorca wewnętrznego. Metoda ta polega na dodaniu do próbki określonej ilości wzorca, który nie jest jednym z oznaczanych związków.

W przypadku badań realizowanych w ramach rozprawy doktorskiej wzorcami wewnętrznymi była mieszanina 6 związków z grupy PCB znaczonych izotopowo, tj. znaczonych za pomocą izotopu $^{13}\text{C}_{12}$:

PCB 28 – 2,4,4` trichlorobifenyl

PCB 52 - 2,2`,5,5` tetrachlorobifenyl

PCB 101 – 2,2`, 4,5,5` pentachlorobifenyl

PCB 138 – 2,2`,3,4,4`,5` heksachlorobifenyl

PCB 153 – 2,2`,4,4`,5,5` heksachlorobifenyl

PCB 180 - 2,2`,3,4,4`,5,5` heptachlorobifenyl

W celu obliczenia ilości analitów w próbkach ekstraktu rozpuszczalnikowego wprowadzanych do kolumny chromatograficznej posłużono się porównaniem wyników pomiarów otrzymanych z dwóch równoległych analiz chromatograficznych:

- analizy próbki badanego ekstraktu rozpuszczalnikowego zawierającego wzorce wewnętrzne w znanej ilości ($C_{^{13}\text{C}_{12}\text{PCB}} = 0,167 \text{ ng} / 2 \mu\text{l}$).
- analizy próbki roztworu wzorcowego zawierającego wzorce wewnętrzne oraz anality w znanej ilości ($C_{^{13}\text{C}_{12}\text{PCB}} = 0,163 \text{ ng} / 2 \mu\text{l}$; $C_{\text{PCBmix}} = 0,163 \text{ ng} / 2 \mu\text{l}$).

W charakterze wzorców wewnętrznych użyto:

- mieszaniny dwóch związków z grupy PCB znaczonych izotopem węgla $^{13}\text{C}_{12}$ PCB: 28, 180 – **technika A**;

- mieszaniny sześciu związków z grupy PCB znaczonych izotopem węgla $^{13}\text{C}_{12}$ PCB: 28, 52, 101, 153, 138, 180 – **technika B**.

Ilość analitów w próbce wprowadzanej do kolumny chromatograficznej obliczono korzystając z zależności /1/:

$$mA^p = mW^p \cdot \frac{pA^p}{pW^p} \cdot \frac{pW^w}{pA^w} \cdot \frac{mA^w}{mW^w}$$

gdzie:

mA^p - masa analitu w próbce ekstraktu,

mA^w - masa analitu w próbce roztworu wzorcowego,

pA^p - powierzchnia analitu w próbce ekstraktu,

pA^w - powierzchnia analitu w próbce roztworu wzorcowego,

mW^p - masa wzorca wewnętrznego w próbce ekstraktu,

mW^w - masa wzorca wewnętrznego w próbce roztworu wzorcowego,

pW^p - powierzchnia wzorca wewnętrznego w próbce ekstraktu,

pW^w - powierzchnia wzorca wewnętrznego w próbce roztworu wzorcowego.

3.5. PROCEDURA PRZYGOTOWANIA KOLUMIENIEK EKSTRAKCYJNYCH (SPE) DO OCZYSZCZANIA EKSTRAKTÓW

Do oczyszczania ekstraktów rozpuszczalnikowych wykorzystano dwa typy kolumniek ekstrakcyjnych:

- kolumnieki ekstrakcyjne do SPE (dostępne handlowo);
- kolumnieki przygotowywane we własnym zakresie.

3.5.1. KOLUMIENKI DO SPE (DOSTĘPNE HANDLOWO)

Kolumnieki ekstrakcyjne handlowe służą do oczyszczenia ekstraktów rozpuszczalnikowych z siarki na złożu miedzi.

W tym celu wykonywano następujące czynności:

- ✓ aktywowanie miedzi:
 - a) przemycie miedzi (HCl : H₂O (1:1), 3 ml);
 - b) przemycie miedzi (woda destylowana, 10 ml – do pH ≈ 7);
 - c) przemycie miedzi (aceton, do sucha).
- ✓ wprowadzenie zaktywowanej miedzi na górną warstwę żelu krzemionkowego
- ✓ przemycie kolumnieki za pomocą dichlorometanu (3ml).

Po etapie przemywania, do kolumnieki wprowadzano próbkę (małymi porcjami) z dodatkiem substancji wzorcowych. Po wprowadzeniu próbki dodawano kolejne porcje rozpuszczalnika tak, aby otrzymać ekstrakt o objętości rzędu 8 ml.

3.5.2. KOLUMIENKI EKSTRAKCYJNE PRZYGOTOWYWANE WE WŁASNYM ZAKRESIE

Kolumnieki przygotowywane we własnym zakresie wykorzystano do frakcjonowania i wstępnego rozdzielania analitów obecnych w próbce ekstraktu.

W tym celu wykonano następujące czynności:

- ✓ umieszczenie na wylocie kolumnieki wykonanej ze szkła silanizowanej waty szklanej
- ✓ przemycie waty szklanej (metanol, 1ml)
- ✓ wypełnienie kolumnieki aktywowanym żelem krzemionkowym (wygrzanym u w suszarce w 140°C przez 8 h w naczyniu szklanym, przykrytym folią aluminiową, ostudzonym w eksykatorze)
- ✓ przemycie kolumnieki za pomocą strumienia suchego pentanu (3 ml)

Po etapie przemywania wprowadzano małymi porcjami strumień ekstraktu z dodatkiem substancji wzorcowych. Po wprowadzeniu całej objętości ekstraktu dodawano kolejne porcje suchego (bezwodnego) pentanu tak, aby otrzymać ekstrakt o objętości rzędu 8 ml.

3.5.3. PRZYGOTOWANIE PIASKU (jako wypełniacza celki ekstrakcyjnej)

W badaniach przeprowadzonych w trakcie realizacji pracy doktorskiej jako wypełnienie celki ekstrakcyjnej zastosowano specjalnie do tego celu przygotowany piasek z plaży. Piasek został zebrany z plaży w Brzeźnie. Po przywiezieniu do laboratorium został on zalewany mieszaniną stężonego kwasu siarkowego (VI) i wody (1:1) i podgrzewany był przez okres 2 godzin. Następnie piasek wielokrotnie przepłukiwano wodą destylowaną aż do uzyskania odczynu wody płuczającej rzędu $\text{pH} \approx 7,0$. Po kolejnej godzinie gotowania w wodzie destylowanej piasek przesypywano do metalowej rynienki i wstawiano do suszarki, w której suszył się 3 dni w temperaturze $110\text{ }^{\circ}\text{C}$. Wysuszony piasek przesiewano przez sito o wielkości oczek $0,75\text{ mm}$, a zebraną frakcję przemywano dodatkowo metanolem (cz.d.a.) w aparacie Soxhleta przez 3 godziny. Tak przygotowany materiał, po wysuszeniu w suszarce w temperaturze $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ przez 24 godziny, był wykorzystywany jako „wypełniacz” w trakcie badań dotyczących wydajności procesu ekstrakcji analitów z grupy PCB z próbek osadów z wykorzystaniem ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika przy podwyższonej temperaturze i ciśnieniu (aparat do prowadzenia przyspieszonej ekstrakcji firmy *Dionex*).

3.6. KALIBRACJA UKŁADU GC-MS

3.6.1. WYZNACZENIE KRZYWYCH KALIBRACYJNYCH

Sporządzono krzywe wzorcowe dla poszczególnych analitów poprzez wyznaczenie zależności pomiędzy powierzchnią piku chromatograficznego dla danej substancji a jej stężeniem w próbce wprowadzanej do urządzenia kontrolno – pomiarowego.

Kalibrację układu GC-MS przeprowadzono dla 7 analitów z grupy PCB: 28, 52, 101, 118, 153, 138. Podstawowe roztwory kalibracyjne sporządzono z dwóch roztworów wzorcowych:

- mieszaniny wzorcowej 6 związków z grupy polichlorowanych bifenyli (PCB 28, 52, 101, 118, 153, 138, 180) o stałej zawartości analitów znaczonego izotopem $^{13}\text{C}_{12}$, równej 0,2 ng w dozowanej próbce – **Ciz**,

- mieszaniny wzorcowej 7 związków z grupy polichlorowanych bifenyli (PCB 28, 52, 101, 118, 153, 138, 180), zawierającej anality w zakresie 0,024 - 0,8 ng każdego z analitów w dozowanej próbce - **Cmix**.

W celu przygotowania roztworu składającego się z mieszaniny wzorcowej 7 związków z grupy PCB (Cmix) użyto wyjściowego roztworu o stężeniu 2 $\mu\text{g}/\text{ml}$, z którego następnie sporządzono 5 roboczych roztworów wzorcowych (metodą kolejnych rozcieńczeń), które charakteryzowały się następującymi zawartościami analitu: 0,4 $\text{ng}/\mu\text{l}$; 0,2 $\text{ng}/\mu\text{l}$; 0,1 $\text{ng}/\mu\text{l}$; 0,05 $\text{ng}/\mu\text{l}$; 0,024 $\text{ng}/\mu\text{l}$.

3.6.2. WYZNACZANIE LINIOWOŚCI

Przedział zawartości analitu, dla którego sygnał wyjściowy urządzenia pomiarowego jest proporcjonalny do tej zawartości nazywany jest liniowością. Zakres liniowy wyznaczany jest najczęściej w sposób oparty na wykorzystaniu wykresu kalibracyjnego urządzenia pomiarowego, bądź na podstawie obliczenia wartości współczynnika regresji.

3.6.2.1. ZAKRES LINIOWOŚCI PROCEDURY ANALITYCZNEJ

Kalibrację układu chromatograficznego przeprowadzono w oparciu o krzywą wzorcową. Wyznaczono także liniowość dla metodyki oznaczania zawartości związków z grupy PCB w próbkach osadów dennych z zastosowaniem jednokrotnej ekstrakcji za pomocą dichlorometanu wspomaganą przez wytrząsanie i z wykorzystaniem układu GC - MS na etapie analizy ilościowej i identyfikacji analitów. W tym celu sporządzono serię roztworów wzorcowych wszystkich analitów w próbkach w zakresie stężeń od 0,012 $\text{ng}/\mu\text{l}$ do 0,4 $\text{ng}/\mu\text{l}$. Dla każdego z roztworów przeprowadzono po trzy niezależne równoległe oznaczenia, a uzyskane wyniki (pola powierzchni pików chromatograficznych) uśredniono i na ich podstawie wykreślono odpowiednie krzywe.

3.6.3. OBLICZANIE WARTOŚCI LICZBOWEJ GRANICY WYKRYWALNOŚCI I OZNACZONOŚCI

3.6.3.1. OBLICZANIE WARTOŚCI LICZBOWEJ GRANICY WYKRYWALNOŚCI I OZNACZONOŚCI DLA UKŁADU GC – MS

Granica oznaczalności (*LOQ*) jest definiowana jako najmniejsza ilość lub stężenie substancji możliwe do ilościowego oznaczenia za pomocą danego układu pomiarowego z założoną dokładnością i precyzją. Z kolei granica wykrywalności (*LOD*) jest to najmniejsza zawartość analitu, jaka może zostać wykryta (bez ilościowego jej oznaczenia) za pomocą danego układu pomiarowego.

Istnieje kilka sposobów obliczania (szacowania) wartości granicy wykrywalności i oznaczalności. W niniejszej pracy zastosowano metodę obliczania *LOD* na podstawie odchylenia standardowego zbioru sygnałów i kąta nachylenia krzywej kalibracyjnej. Wartość liczbową tego parametru, charakteryzującego stosowaną technikę analityczną (GC - MS) obliczono z wykorzystaniem zależności opisanej za pomocą równania /1/.

$$LOD = \frac{3,3 \cdot s}{b} \cdot C_{izot} \quad /1/$$

gdzie:

s – odchylenie standardowe współczynnika odpowiedzi spektrometru mas przy najmniejszym stężeniu mieszaniny 7 związków z grupy PCB ($C_{PCB \text{ mix min}} = 0,012 \text{ ng/}\mu\text{l}$),

b – współczynnik kierunkowy krzywej kalibracyjnej,

C_{izot} - stężenie mieszaniny 6 związków z grupy polichlorowanych bifenyli znakowanych izotopowo [ng / ul].

Przy obliczaniu wartości liczbowej granicy oznaczalności (*LOQ*) wykorzystano zależność opisywaną za pomocą równania /2/:

$$LOQ = 3 \cdot LOD \quad /2/$$

3.6.3.2. OBLICZANIE WARTOŚCI LICZBOWEJ GRANICY WYKRYWALNOŚCI I OZNACZALNOŚCI PROCEDURY ANALITYCZNEJ

Granica wykrywalności procedury analitycznej (*MDL*) jest definiowana jako najmniejsza ilość lub stężenie substancji możliwe do wykrycia za pomocą danej metodyki analitycznej z określonym prawdopodobieństwem. Innymi słowy, jest to najmniejsze stężenie analitu, przy którym istnieje pewność jego obecności w próbce. Z kolei wartość liczbowa granicy oznaczalności (*MQL*) to najmniejsza ilość lub stężenie substancji

możliwe do ilościowego oznaczenia daną metodyką analityczną z założoną dokładnością, precyzją i niepewnością.

3.6.4. OBLICZANIE WARTOŚCI LICZBOWEJ BŁĘDU SYSTEMATYCZNEGO

Obliczanie wartości liczbowej błędu systematycznego jest jednym ze sposobów określania poprawności metody analitycznej. Konsekwencją błędu systematycznego jest występowanie dla danej serii pomiarów (metody analitycznej) wyników różniących się od wartości oczekiwanej o daną wartość (dodatnią bądź ujemną), a więc są one albo zaniżone, albo zawyżone. Wyróżnia się dwa rodzaje błędu systematycznego :

- stały,
- zmienny.

Do obliczenia wartości liczbowej błędów systematycznych zastosowano metodę regresji liniowej. W tym celu na podstawie uzyskanych wyników sporządzono wykres liniowy zależności Y (wynik uzyskany z zastosowaniem metody odniesienia) w funkcji X (odpowiadający wynik uzyskany w przypadku zastosowania badanej metody). Weryfikację hipotezy o występowaniu bądź niewystępowaniu błędu systematycznego stałego bądź zmiennego dokonano w oparciu o wyznaczenie parametru t – Studenta, korzystając z zależności /3/ oraz /4/.

- błąd systematyczny stały
$$t_{obl} = \frac{|a|}{s_a} \quad /3/$$

- błąd systematyczny zmienny
$$t_{obl} = \frac{|b-1|}{s_b} \quad /4/$$

gdzie:

a – wyraz wolny,

b – współczynnik kierunkowy prostej,

s_a – odchylenie standardowe wyrazu wolnego,

s_b – odchylenie standardowe współczynnika kierunkowego.

W przypadku, gdy obliczona wartość liczbową parametru t nie przewyższa wartości krytycznej (dla $\alpha = 0,05$ i $f = n - 1$) ($t_{obliczone} < t_{krytyczne}$) stwierdza się, że błędu systematycznego stałego bądź zmiennego nie ma. Jeżeli natomiast obliczona wartość parametru t jest większa niż wartość liczbową odczytana z tablic ($t_{obliczone} > t_{krytyczne}$), wówczas stwierdza się występowanie błędu systematycznego. Wyniki różniące się statystycznie istotnie zaznaczono w tabelach 18, 21, 23, i 25 na kolorowo.

3.7. OCENA EFEKTYWNOŚCI PROCESU EKSTRAKЦИИ WYBRANYCH ZWIĄZKÓW Z GRUPY PCB Z PRÓBEK OSADÓW DENNYCH

W celu zbadania wpływu stosowanych rozpuszczalników na odzysk analitów z grupy PCB w próbkach osadów dennych przygotowano od 4 do 6 próbek certyfikowanego materiału odniesienia, jakim był osad rzeczny METRANAL 2 (ok. 1 g) dla każdej serii.

Schemat procedury oznaczania zawartości związków z grupy PCB z wykorzystaniem ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika wspomaganego przez wytrząsanie (ekstrakcja jednokrotna i dziesięciokrotna), schemat procedury z wykorzystaniem ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika wspomaganego ultradźwiękami (ekstrakcja przez 20 i 40 minut) schemat procedury z wykorzystaniem ekstrakcji w aparacie Soxhleta oraz schemat procedury z wykorzystaniem ekstrakcji w aparacie do przyspieszonej ekstrakcji firmy *Dionex* przedstawiono na rysunku 9.

Ponadto obliczono poprawność metody, porównano uzyskane wyniki z wartością odniesienia oraz porównano precyzję stosowanych metod ekstrakcji.

- poprawność metody

W celu określenia stopnia zgodności między obliczoną wartością średnią uzyskanych wyników oznaczeń a wartością odniesienia wyznaczono poprawność metody, korzystając z równania /5/.

$$P = \frac{x_{ozn}}{x_{odn}} \cdot 100 \% \quad /5/$$

gdzie:

P – poprawność [%]

x_{ozn} – wartość średnia obliczona w trakcie analizy próbek ekstraktów [ng/g],

x_{odn} – wartość certyfikowana [ng/g].

- porównanie wyniku z wartością odniesienia

W celu sprawdzenia czy uzyskana wskutek pomiaru wartość stężenia nie różni się w sposób statystycznie istotny od wartości certyfikowanej (oczekiwanej) zastosowano sposób oparty na porównaniu wartości obliczonych z zależności /7/ i /8/.

$$|x_{ozn} - x_{odn}| \quad /7/$$

$$2\sqrt{u_{(x_{ozn})}^2 + u_{(x_{odn})}^2} \quad /8/$$

gdzie:

x_{ozn} – wartość średnia obliczona w trakcie analizy próbek ekstraktów [ng/g],

x_{odn} – wartość certyfikowana [ng/g],

$u_{(x_{ozn})}$ - względna standardowa niepewność wyznaczenia wartości średniej,

$u_{(x_{odn})}$ - względna standardowa niepewność wartości certyfikowanej.

Przy czym jeżeli zachodzi nierówność /9/:

$$|x_{ozn} - x_{odn}| < 2\sqrt{u_{(x_{ozn})}^2 + u_{(x_{odn})}^2} \quad /9/$$

wówczas wynik uznawany jest za zgodny z wartością odniesienia. W przypadku odwrotnej sytuacji, wynik uznawany jest za niezgodny z wartością odniesienia.

Uzyskane wyniki przedstawiono w tabelach 17, 18, 20, 21, 25 i 27.

- porównanie dokładności dwóch technik ekstrakcji analitów

Do porównania precyzji dwóch metod ekstrakcji zastosowano test t – Studenta. Jednak zanim wykorzystano test t - Studenta sprawdzono, czy obliczone wartości średnie dla serii wyników uzyskanych w przypadku stosowania dwóch porównywanych metod nie różnią się między sobą w sposób statystycznie istotny stosując test F – Snedecora. Na podstawie otrzymanych wartości liczbowych odchylenia standardowego dla dwóch serii wyników obliczono wartość parametru F – Snedecora zgodnie z równaniem /10/, gdy zbiory wyników były równoliczne, natomiast zgodnie z równaniem /11/, gdy zbiory różniły się liczebnością. Przy czym musi być spełniony warunek $F > 1$.

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2} \quad /10/$$

$$F = \frac{\frac{n_1}{n_1-1} s_1^2}{\frac{n_2}{n_2-1} s_2^2} \quad /11/$$

gdzie:

s_1, s_2 – obliczone wartości odchylenia standardowego dla dwóch zbiorów wyników pomiarowych,

n_1, n_2 – liczba wyników dla dwóch zbiorów

Uzyskane wyniki zestawiono w tabelach 16, 17, 19, 20, 24 i 26. W przypadku stwierdzenia, że wartości liczbowe odchyłeń standardowych otrzymanych wyników nie różnią się w sposób statystycznie istotny zastosowano test t – Studenta w celu porównania wartości średnich. Wartość parametru t – Studenta obliczono zgodnie z równaniem /12/, gdy liczności serii były jednakowe, natomiast, gdy porównywane zbiory wyników różniły się licznością, zastosowano równanie /13/.

$$t = \frac{|x_{1sr} - x_{2sr}|}{\sqrt{s_1^2 + s_2^2}} \sqrt{n} \quad /12/$$

$$t = \frac{|x_{1sr} - x_{2sr}|}{\sqrt{(n_1-1)s_1^2 + (n_2-1)s_2^2}} \sqrt{\frac{n_1 n_2 (n_1 + n_2 - 2)}{n_1 + n_2}} \quad /13/$$

gdzie:

x_{1sr}, x_{2sr} – wartości średnie obliczone dla dwóch porównywanych metod [ng/g],

s_1, s_2 – obliczone wartości odchylenia standardowego zbioru wyników, na podstawie których obliczono wartości średnie dla dwóch porównywanych metod,

n – liczba powtórzeń

W przypadku zastosowania testu t – Studenta do porównania precyzji dwóch technik ekstrakcji stwierdzono, że gdy obliczona wartość liczbową parametru t nie przewyższa wartości krytycznej (dla $\alpha = 0,05$ i $f = n_1 + n_2 - 2$) ($t_{obliczone} < t_{krytyczne}$) to uzyskane wyniki nie różnią się między sobą w sposób statystycznie istotny. Jeżeli natomiast obliczona wartość parametru t jest większa niż wartość liczbową odczytana z tablic ($t_{obliczone} > t_{krytyczne}$), wówczas porównywane wartości różnią się między sobą w sposób statystycznie istotny. Wyniki różniące się statystycznie istotnie zaznaczono w tabelach 16, 17, 19, 20, 24 i 26 kolorem żółtym.

3.7.1. BADANIE WYDAJNOŚCI EKSTRAKЦИИ ANALITÓW Z GRUPY PCB Z PRÓBEK OSADÓW Z WYKORZYSTANIEM EKSTRAKЦИИ ZA POMOCĄ ROZPUSZCZALNIKA WSPOMAGANĄ PRZEZ WYTRZĄSIANIE

Celem tego doświadczenia było określenie optymalnego czasu ekstrakcji analitów z grupy PCB z próbek osadów dennych. Próbki osadów ekstrahowano jednokrotnie przez 24 godziny oraz dziesięciokrotnie przez 24 godziny (10 x 24 godz.). Po 24 godzinach

rozpuszczalnik zbierano nad osadu, po czym osad zalewano kolejną porcją rozpuszczalnika i ekstrahowano przez kolejne 24 godz. W charakterze wzorców wewnętrznych wykorzystano:

- mieszaninę dwóch związków z grupy PCB znaczonej izotopem węgla $^{13}\text{C}_{12}$ PCB: 28, 180 – **technika A**;
- mieszaninę sześciu związków z grupy PCB znaczonej izotopem węgla $^{13}\text{C}_{12}$ PCB: 28, 52, 101, 153, 138, 180 – **technika B**.

3.7.2. BADANIE WYDAJNOŚCI PROCESU EKSTRAKЦИИ ANALITÓW Z GRUPY PCB Z PRÓBEK OSADÓW Z WYKORZYSTANIEM EKSTRAKЦИИ ZA POMOCĄ ROZPUSZCZALNIKA WSPOMAGANĄ ULTRADŹWIĘKAMI

Celem doświadczenia było zbadanie wydajności procesu ekstrakcji analitów z grupy PCB z próbek osadów z wykorzystaniem ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika wspomaganego ultradźwiękami przy 20 i 40 minutowym okresie prowadzenia procesu ekstrakcji oraz przy wykorzystaniu różnych rozpuszczalników: dichlorometanu, toluenu i heksanu. W charakterze wzorców wewnętrznych wykorzystano:

- mieszaninę dwóch związków z grupy PCB znaczonej izotopem węgla $^{13}\text{C}_{12}$ PCB: 28, 180 – **technika A**;
- mieszaninę sześciu związków z grupy PCB znaczonej izotopem węgla $^{13}\text{C}_{12}$ PCB: 28, 52, 101, 153, 138, 180 – **technika B**.

W tabeli 11 przedstawiono informacje o warunkach prowadzenia procesu ekstrakcji.

Tabela 11. Warunki prowadzenia ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika wspomaganego ultradźwiękami

Ekstrahent	DICHLOROMETAN		TOLUEN		HEKSAN	
	20 min	40 min	20 min	40 min	20 min	40 min
Czas przebywania próbki w łaźni ultradźwiękowej	20 min	40 min	20 min	40 min	20 min	40 min

3.7.3. BADANIE WYDAJNOŚCI PROCESU EKSTRAKЦИИ ANALITÓW Z GRUPY PCB Z PRÓBEK OSADÓW Z WYKORZYSTANIEM EKSTRAKЦИИ ZA POMOCĄ ROZPUSZCZALNIKA W APARACIE SOXHLETA

Celem doświadczenia było zbadanie wydajności procesu ekstrakcji analitów z grupy PCB z próbek osadów z wykorzystaniem ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika w aparacie Soxhleta podczas 24 godzinowego procesu ekstrakcji oraz przy wykorzystaniu różnych rozpuszczalników: dichlorometanu, toluenu i heksanu. W charakterze wzorców wewnętrznych wykorzystano mieszaninę sześciu związków z grupy PCB znaczonych izotopem węgla $^{13}\text{C}_{12}$ PCB: 28, 52, 101, 153, 138, 180 – **technika B**.

ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika wspomagana przez wytrząsanie		ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika wspomagana ultradźwiękami		ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika w aparacie Soxhleta		ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika przy podwyższonej temperaturze i ciśnieniu		przygotowanie próbki przed ekstrakcją – etap wprowadzania substancji wzorcowych
1 g osadu + dodatek wzorców ¹³ C ₁₂ : 28, 180 do osadu zwilżonego acetonem; suszenie osadu w temp. pokojowej przez 24 h				TECHNIKA A		TECHNIKA B		
1 g osadu + dodatek wzorców ¹³ C ₁₂ : 28, 52, 101, 138, 153, 180 do osadu zwilżonego acetonem; suszenie osadu w temp. pokojowej przez 24 h								
DICHLOROMETAN / TOLUEN / HEKSAN								rodzaj rozpuszczalnika
5 ml		5 ml		75 ml		20 ml		objętość rozpuszczalnika
temperatura otoczenia		temperatura otoczenia		podwyższona temperatura		125 °C 1500 psi		temperatura ekstrakcji / ciśnienie
- 24 godziny - 10 x godziny		- 20 minut - 40 minut		24 godziny		- 2 cykle - 5 cykli		czas ekstrakcji
Odparowanie ekstraktu do 1 ml (w strumieniu azotu)								odparowywanie rozpuszczalnika
Oczyszczanie ekstraktu z wykorzystaniem kolumnenek SPE i warstwą aktywowanej miedzi; elucja 8ml dichlorometanu								oczyszczanie ekstraktu
Odparowanie ekstraktu do 1 ml (w strumieniu azotu)								odparowywanie rozpuszczalnika
Ekstrakcja suchej pozostałości za pomocą osuszonego pentanu (3x 100 µl) w łaźni ultradźwiękowej – 10 min; frakcjonowanie połączonych ekstraktów (SPE – SiO ₂)								frakcjonowanie ekstraktu
Odparowanie ekstraktu do 1 ml (w strumieniu azotu)								odparowywanie rozpuszczalnika
Rozpuszczenie suchej pozostałości (heksan, 30 µl)								
Oznaczenie analitów z grupy PCB (GC- MS)								oznaczenie chromatograficzne

Rysunek 9. Etapy przygotowania próbek osadów dennych przed etapem oznaczania zawartości związków z grupy PCB w uzyskanych ekstraktach

3.7.4. BADANIE WYDAJNOŚCI PROCESU EKSTRAKЦИИ ANALITÓW Z GRUPY PCB Z PRÓBEK OSADÓW Z WYKORZYSTANIEM EKSTRAKЦИИ ZA POMOCĄ ROZPUSZCZALNIKA PRZY PODWYŻSZONEJ TEMPERATURZE I CIŚNIENIU

Celem doświadczenia było zbadanie wydajności procesu ekstrakcji analitów z grupy PCB z próbek osadów z wykorzystaniem ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika w urządzeniu do przyspieszonej ekstrakcji firmy Dionex. W charakterze wzorców wewnętrznych wykorzystano mieszaninę sześciu związków z grupy PCB znaczonych izotopem węgla $^{13}\text{C}_{12}$ PCB: 28, 52, 101, 153, 138, 180 – **technika B**. W tabeli 12 przedstawiono informacje o warunkach prowadzenia procesu ekstrakcji.

Tabela 12. Warunki prowadzenia procesu ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika przy podwyższonej temperaturze i ciśnieniu

Ekstrahent	DICHLOROMETAN		TOLUEN		HEKSAN	
T [°C]	100		150		125	
P [psi]	1500					
wstępne ogrzewanie [min]	1					
ogrzewanie celki ekstrakcyjnej [min]	6					
ekstrakcja statyczna [min]	3					
Płukanie za pomocą porcji świeżego rozpuszczalnika	do 60% objętości odbieralnika					
Ilość cykli ekstrakcyjnych	2	5	2	5	2	5
Czas ekstrakcji [min]	15,5	26,5	17,5	28,5	16,5	27,5

3.8. OKREŚLENIE CZASU UMOŻLIWIĄCEGO ODTWORZENIE NATURALNEGO CHARAKTERU WIĄZANIA SUBSTANCJI WZORCOWYCH Z MATRYCĄ OSADU. PRÓBA OKREŚLENIA WPŁYWU ZJAWISKA „STARZENIA” OSADÓW NA PRECYZJĘ I DOKŁADNOŚĆ OZNACZEŃ

W celu określenia czasu umożliwiającego odtworzenie charakteru wiązania substancji wzorcowych z matrycą osadu oraz określenia wpływu zjawiska starzenia osadów na precyzję i dokładność oznaczeń przeprowadzono badania dla modelowych próbek osadów dennych.

Przygotowano po 4 próbki certyfikowanego materiału odniesienia, którym był osad rzeczny METRANAL 2 (próbka rzędu 1 g) dla każdej z trzech serii. Na podstawie informacji podanych przez producenta materiału odniesienia wiadomo, że związki z grupy PCB dostały się do osadu w sposób naturalny.

Do próbek osadów zwilżonych acetonem wprowadzono substancje wzorcowe $^{13}\text{C}_{12}$: 28, 52, 101, 138, 153, 180; a następnie suszono osady w temperaturze pokojowej przez 24

godziny. Próbkę osadów modelowych poddawano procesowi ekstrakcji za pomocą dichlorometanu wspomaganą wytrząsaniem przez 24 godziny (zgodnie z procedurą przedstawioną na rysunku 13), po okresie:

- I seria: 1 dnia
- II seria: 1 miesiąca
- III seria: 6 miesięcy

Do czasu wykonania oznaczenia próbki osadów przechowywano w szklanych fiolkach zamkniętych szczelnie za pomocą korków wykonanych z teflonu umieszczonych w lodówce w temperaturze 4 °C.

3.9. SIARKA W OSADACH DENNYCH

W celu sprawdzenia, czy obecność siarki w ekstrakcie rozpuszczalnikowym, zawierającym związki z grupy WWA i PCB, utrudnia właściwą interpretację chromatogramów oraz prowadzi do rozbieżności w uzyskanych wynikach przygotowano po 3 próbki certyfikowanego materiału odniesienia, którym był osad rzeczny METRANAL 2 (ok. 1 g) dla każdej z czterech serii. Do osadu zwilżonego acetonem wprowadzono jako substancje wzorcowe:

- mieszaninę 6 związków z grupy PCB znaczonych izotopowo: $^{13}\text{C}_{12}$ PCB: 28, 52, 101, 138, 153, 180 w ilości 0,167 ng/g;
- mieszaninę 2 związków z grupy WWA znaczonych izotopowo: naftalen – d8, benzo(a)antracen – d12 w ilości 0,170 ng/g

oraz do sześciu próbek (serii I i II) dodano siarkę krystaliczną (0,003 mg), a następnie wysuszono osady w temperaturze pokojowej przez 24 godziny. Na rysunku 10 przedstawiono schematycznie procedurę oznaczania związków z grupy WWA i PCB w próbkach ekstraktów rozpuszczalnikowych uzyskanych z próbek osadu.

3.10. ANALIZA PRÓBEK RZECZYWISTYCH

Kolejnym celem badawczym realizowanym podczas rozprawy doktorskiej była analiza próbek rzeczywistych. Próbkę rzeczywiste wykorzystano w badaniach dotyczących:

- określenia źródeł pochodzenia i transportu związków z grupy PCB w osadach dennych analizując następujące przypadki:

- a) studium osadów z rzeki Odry,
- b) studium zanieczyszczonych osadów z Zatoki Gdańskiej,

- porównania zawartości związków z grupy WWA i PCB w próbkach osadów pobranych w rejonie Krynicy Morskiej na głębokości 5 i 10 metrów.

3.10.1. STUDIUM PRZYPADKU: OSADY W RZECE ODRA

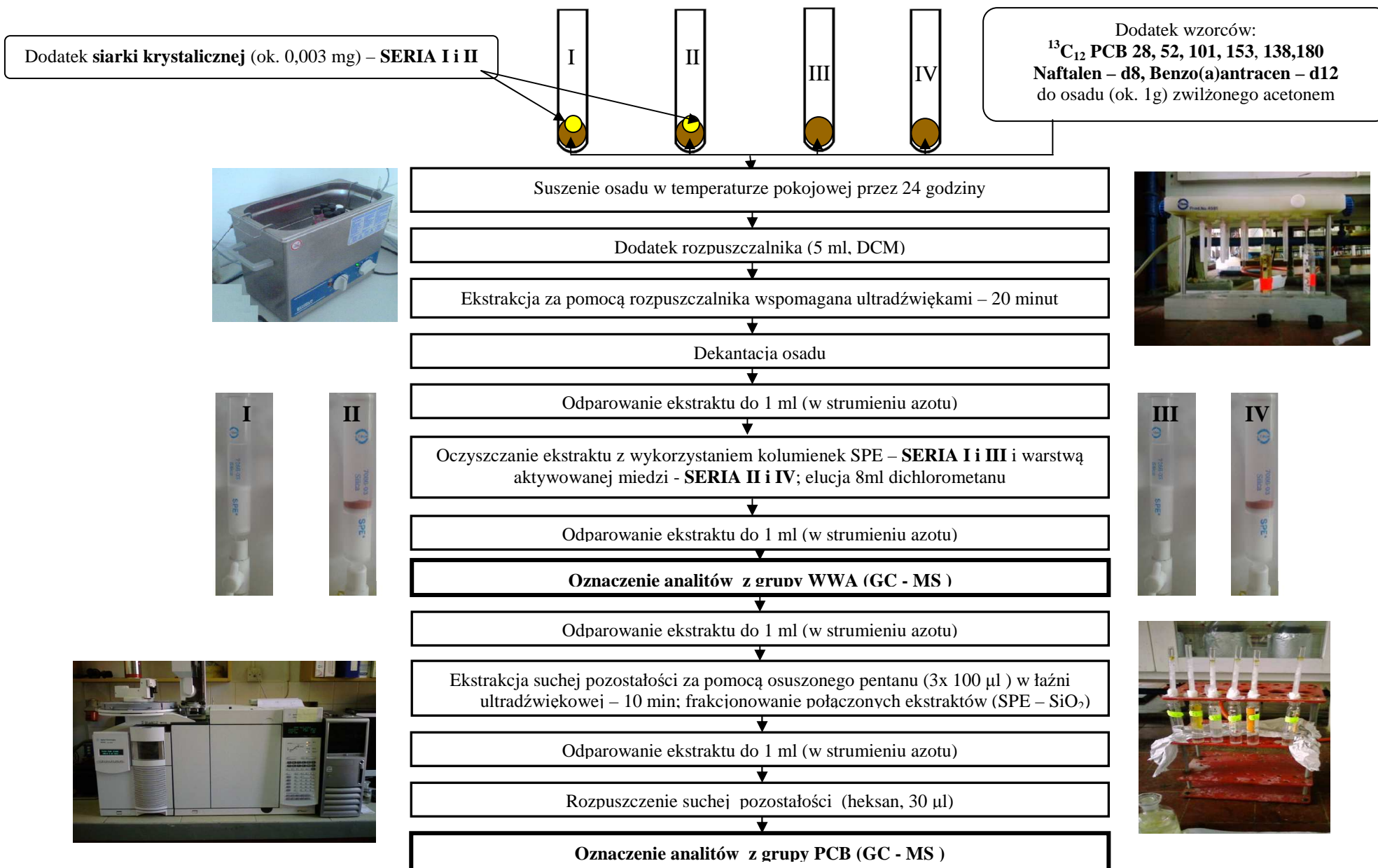
Schemat procedury oznaczania zawartości związków z grupy PCB z wykorzystaniem ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika wspomaganą przez wytrząsanie (ekstrakcja jednokrotna) przedstawiono na rysunku 11. Przeprowadzono dwie równoległe analizy próbek ekstraktu rozpuszczalnikowego uzyskanego z każdego osadu. Próbkę osadów powierzchniowych pobierano za pomocą chwytaka van Veen'a. Przygotowano po 5 próbek w ilości ok. 1 g dla każdej z serii. Do osadu zwilżonego acetonem wprowadzano następujące substancje wzorcowe:

- $^{13}\text{C}_{12}$: 28, 52, 101, 138, 153, 180 w ilości 0,167 ng/g,
- naftalen – d8, benzo(a)antracen – d12 w ilości 0,170 ng/g; a następnie suszono osady w temperaturze pokojowej (przez 24 godziny). Próbkę osadów poddawano procesowi jednokrotnej ekstrakcji za pomocą dichlorometanu wspomaganą wytrząsaniem (przez 24 godziny).

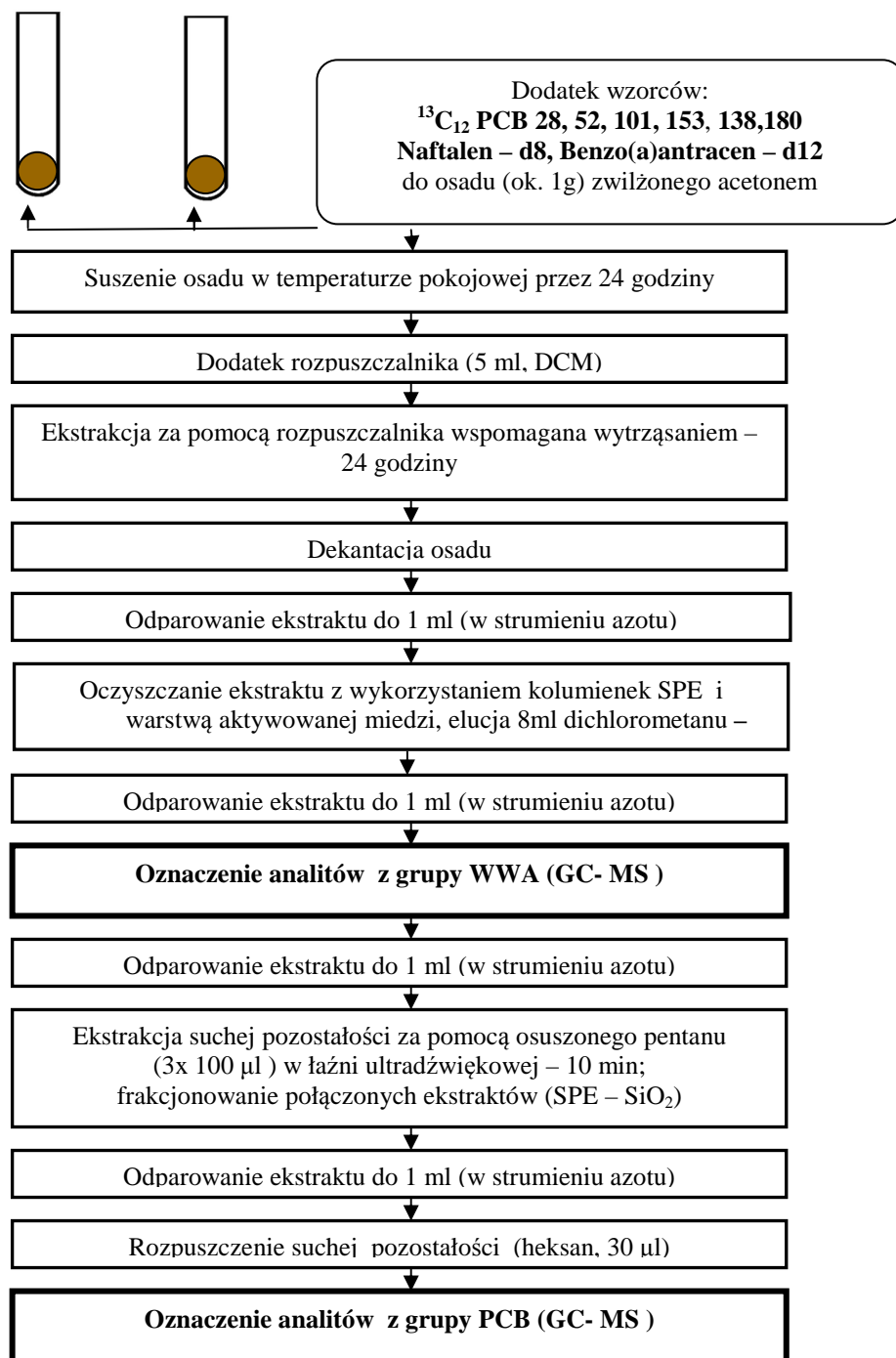
3.10.2. STUDIUM PRZYPADKU ZANIECZYSZCZONYCH OSADÓW Z ZATOKI GDAŃSKIEJ

W ramach programu badawczego związanego z pracą doktorską mgr inż. Justyny Rogowskiej próbki osadów dennych zostały pobrane w pobliżu wraku s/s „Stuttgart” ze statku r/v „IMOR”, należącego do Instytutu Morskiego w Gdańsku, podczas dwóch rejsów, które odbyły się w 2009 i 2010 roku. Pobrano 24 próbek osadów powierzchniowych (C1 - C20, W1 - W4) za pomocą chwytaka van Veen'a. Próbkę osadów dennych pobrane z okolic Krynicy Morskiej zostały pobrane zgodnie z opisem przedstawionym w punkcie 3.10.3. rozprawy doktorskiej. W badaniach wykorzystano procedurę przedstawioną schematycznie na rysunku 11.

Ponadto opracowaną procedurę izolacji związków z grupy WWA i PCB przedstawioną na rysunku 11 wykorzystano do badania zawartości analitów z grupy TZO w próbkach osadów dennych pobranych z okolic Krynicy Morskiej podczas rejsu statku naukowo - badawczego *Oceanograf 2* odbywającego się w ramach współpracy Instytutu Oceanografii Uniwersytetu Gdańskiego z Katedrą Chemii Analitycznej Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej. W badaniach wykorzystano procedurę przedstawioną schematycznie na rysunku 11.



Rysunek 10. Etapy procedury wykorzystywanej w trakcie badania wpływu obecności siarki w ekstraktach rozpuszczalnikowych na wyniki oznaczania związków z grupy WWA i PCB



Rysunek 11. Etapy procedury oznaczania związków z grupy WWA i PCB w osadach dennych pobranych w rejonie Zatoki Gdańskiej i z okolic Krynicy Morskiej

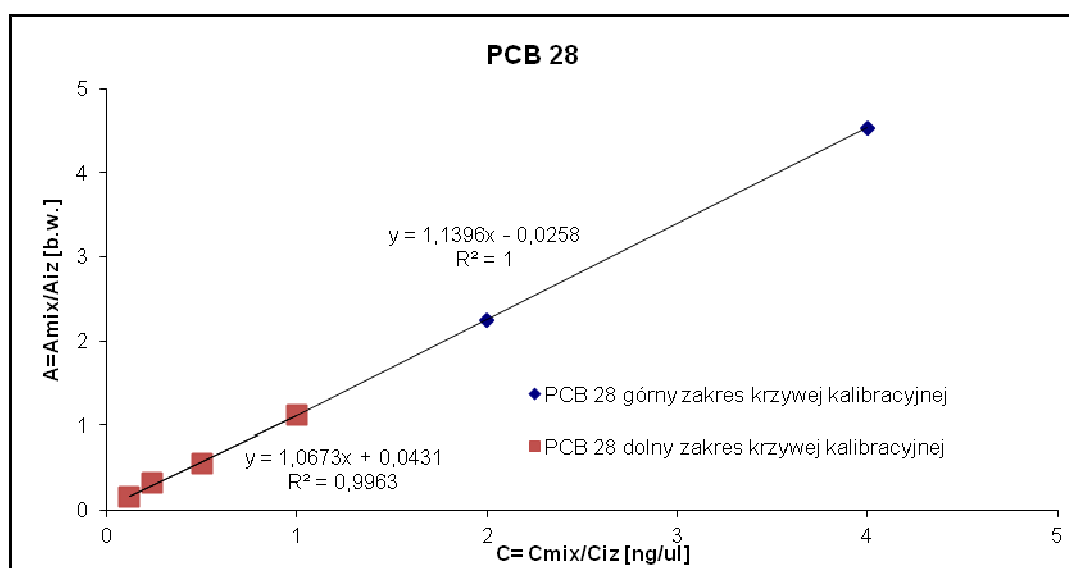
IV. WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

4.1. WALIDACJA METODYKI ANALITYCZNEJ

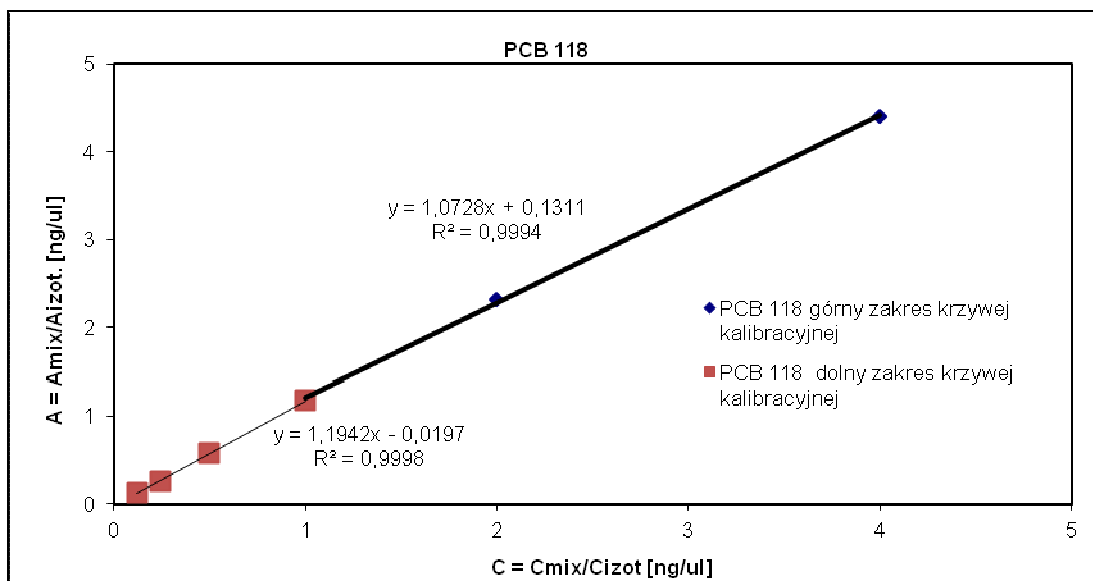
Techniki chromatograficzne są przykładem technik opartych na pomiarze względnym, czyli na porównaniu sygnału detektora uzyskanego dla analitu obecnego w próbce wzorcowej o znanym stężeniu analitu oraz w próbce badanej. Dlatego też, do przeprowadzenia analizy ilościowej badanych związków, konieczne jest sporządzenie krzywej kalibracyjnej. W badaniach wykorzystano metodę wzorca wewnętrznego, gdzie poprzez wyznaczenie zależności pomiędzy stosunkiem powierzchni piku analitu do piku wzorca, a stosunkiem stężenia analitu do stężenia wzorca w roztworach wzorcowych.

4.1.1. WYZNACZENIE KRZYWYCH KALIBRACYJNYCH

Na rysunkach 12 i 13 przedstawiono przykładowe krzywe kalibracyjne dla układu GC – MS uzyskane w trakcie analizy próbek wzorcowych zawierających anality z grupy PCB.



Rysunek 12. Krzywa kalibracyjna układu GC – MS uzyskana w trakcie analizy próbek roztworów wzorcowych zawierających PCB 28.



Rysunek 13. Krzywa kalibracyjna układu GC – MS uzyskana w trakcie analizy próbek roztworów wzorcowych zawierających PCB 118.

Ze względu na fakt, że otrzymane krzywe kalibracyjne nie były liniami prostymi w całym zakresie stężeń analitów w punktach roztworów wzorcowych, konieczny okazał się podział na dwa zakresy pomiarowe, które można było opisać przy pomocy liniowych równań regresji.

Dla analitów z grupy PCB zakresy pomiarowe obejmowały następujące stężenia zawartości analitu w dozowanej próbce:

- 0,012 – 0,1 ng/μl,
- 0,1 – 0,4 ng/μl.

Do kolumny chromatograficznej dozowano próbki roztworów wzorcowych o objętości 2 μl. Na podstawie otrzymanych punktów pomiarowych (z których każdy był średnią z trzech równoległych oznaczeń), sporządzono krzywe kalibracyjne. W tabeli 13 przedstawiono parametry krzywych wzorcowych.

4.1.2. WYZNACZANIE LINIOWOŚCI

4.1.2.1. ZAKRES LINIOWOŚCI PROCEDURY ANALITYCZNEJ

Wartości liczbowe współczynników determinacji (R^2) znajdują się w przedziale 0,998 – 0,999 dla dolnego (I) zakresu pomiarowego krzywej kalibracyjnej, natomiast dla górnego (II) zakresu pomiarowego krzywej kalibracyjnej znajdują się w przedziale 0,999 –

1,000, co świadczy o wysokim skorelowaniu wielkości, a także o liniowości wskazań detektora w badanym zakresie stężeń analitów (tabela 13).

Natomiast wartość liczbowa współczynnika regresji wynosi 0,997 – 0,999 i świadczy o liniowości metody w zakresie stężeń, dla których sporządzono roztwory wzorcowe w celu wyznaczenia wykresu kalibracyjnego.

4.1.3. OBLICZANIE WARTOŚCI LICZBOWEJ GRANICY WYKRYWALNOŚCI I OZNACZONOŚCI

4.1.3.1. OBLICZANIE WARTOŚCI LICZBOWEJ GRANICY WYKRYWALNOŚCI I OZNACZONOŚCI DLA UKŁADU GC – MS

Wartość liczbowa granicy oznaczalności układu GC – MS została wyznaczona na podstawie oznaczania zawartości analitów w roztworach wzorcowych i wynosiła od 0,0017 ng do 0,0052 ng/ μ l (tabela 13). Wartość liczbowa granicy wykrywalności układu GC – MS wynosiła natomiast od 0,0052 ng do 0,016 ng/ μ l. W celu sprawdzenia poprawności wyznaczonej granicy oznaczalności przeanalizowano czy spełnione są dwa warunki:

$$10 \text{ LOD} > c_{\text{mixmin}} \text{ i } \text{LOD} < c_{\text{mixmin}},$$

gdzie:

c_{mixmin} – najmniejsze stężenie mieszaniny 7 związków z grupy polichlorowanych bifenyli w roztworze wzorcowym.

Warunki te zostały spełnione w przypadku każdego z badanych analitów, czyli można stwierdzić, że granice oznaczalności zostały wyznaczone prawidłowo.

4.1.3.2. OBLICZANIE WARTOŚCI LICZBOWEJ GRANICY WYKRYWALNOŚCI I OZNACZONOŚCI PROCEDURY ANALITYCZNEJ

W tabeli 13 zestawiono wartości liczbowe podstawowych parametrów metrologicznych procedury oznaczania zawartości związków z grupy PCB w próbkach osadów dennych. Wartość granicy wykrywalności procedury analitycznej wynosiła od 0,08 do 0,20 ng/g. Natomiast wartość granicy oznaczalności procedury analitycznej wynosiła od 0,026 do 0,3077 ng/g.

Tabela 13. Wartości liczbowe podstawowych parametrów walidacyjnych procedury oznaczania zawartości związków z grupy PCB w próbkach osadów dennych

Analit	Kalibracja						Liniowość		Granica wykrywalności LOD [ng/µl]	Granica oznaczalności LOQ [ng]	Granica wykrywalności metody analitycznej MDL [ng/g]	Granica oznaczalności metody analitycznej MDL [ng/g]	Odtwarzalność	
	Zakres stężeń krzywej kalibracyjnej [ng/µl]		Równanie regresji liniowej ($y = ax + b$)				Współczynnik regresji r						Współczynnik zmienności dla roztworów wzorcowych Cv [%]	
	I	II	a	b	a	b	I	II					I	II
PCB 28	0,012 – 0,1	0,1 – 0,4	1,067	0,043	1,139	-0,025	0,998	1,000	0,0027	0,0080	0,040	0,12	0,67 – 4,0	1,1 – 2,8
PCB 52			1,010	-0,001	1,043	-0,015	0,999	0,999	0,0017	0,0052	0,026	0,08	0,81 – 4,6	1,5 – 2,6
PCB 101			1,008	-0,008	0,967	0,031	0,999	1,000	0,0030	0,0091	0,045	0,14	3,4 – 6,8	0,47 – 1,3
PCB 118			1,194	-0,019	1,072	0,131	0,999	0,999	0,0052	0,016	0,077	0,23	8,3 – 13	2,3 – 9,2
PCB 153			1,089	-0,260	1,073	-0,027	0,998	0,999	0,0046	0,014	0,068	0,20	2,2 – 5,3	3,4 – 4,8
PCB 138			0,885	0,002	0,997	-0,094	0,999	0,999	0,0030	0,0089	0,044	0,13	3,8 – 6,2	4,0 – 12
PCB 180			0,987	-0,009	0,986	-0,004	0,999	1,000	0,0024	0,0071	0,036	0,11	2,8 – 6,5	1,1 – 7,8

4.2. OCENA EFEKTYWNOŚCI PROCESU EKSTRAKCJI WYBRANYCH ZWIĄZKÓW Z GRUPY PCB Z PRÓBEK OSADÓW DENNYCH

Zbadano wpływ stosowanych rozpuszczalników na odzysk analitów z grupy PCB w próbkach osadów dennych, wykorzystując techniki ekstrakcji wymienione w tabeli 14 oraz dodając do próbek osadów różne substancje wzorcowe (technika A oraz technika B).

Tabela 14. Techniki ekstrakcji stosowane podczas badania wpływu różnych rozpuszczalników oraz czasu ekstrakcji na odzysk analitów z grupy PCB z próbek osadów dennych

Technika ekstrakcji	Czas ekstrakcji	Substancje wzorcowe
ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika wspomaganą przez wytrząsanie	- ekstrakcja jednokrotna (24 godziny) - ekstrakcja dziesięciokrotna (10 x 24 godziny)	technika A technika B
ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika wspomaganą ultradźwiękami	- ekstrakcja przez okres 20 minut - ekstrakcja przez okres 40 minut	technika A technika B
ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika w aparacie Soxhleta	- ekstrakcja przez okres 24 godziny	technika B
ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika przy podwyższonej temperaturze i ciśnieniu	- 2 cykle ekstrakcyjne (15,5 – 17,5 minut) - 5 cykli ekstrakcyjnych (26,5 – 28,5 minut)	technika B

Czas to parametr, który może w istotny sposób wpływać na uzyskiwane wyniki. Zbyt krótki czas ekstrakcji uniemożliwia dostateczny kontakt czynnika ekstrahującego z badaną próbką, zaś zbyt długi czas ekstrakcji sprzyja degradacji analitów obecnych w ekstrahowanej próbce, prowadzi do wydłużenia czasu analizy i podnoszenia jej kosztów.

Ekstrakcję przeprowadzono wykorzystując rozpuszczalniki różniące się m.in. temp. wrzenia, polarnością i siłą elucji: dichlorometan, toluen i heksan. W tabeli 15 zestawiono charakterystyczne informacje o stosowanych podczas badań rozpuszczalnikach.

Tabela 15. Charakterystyka rozpuszczalników wykorzystywanych na etapie ekstrakcji analitów

	Dichlorometan	Toluen	Heksan
Temperatura wrzenia [°C]	40	111	69
Polarność	Polarny	Średnio – polarny	Nie – polarny
Hybrydyzacja	sp	sp ²	sp ³
Siła elucji	Niska	Średnia	Wysoka

Ze względu na fakt, że związki pełniące rolę wzorców wewnętrznych powinny posiadać właściwości fizyczne i chemiczne identyczne lub jak najbardziej zbliżone do badanych analitów wybrano trwałe izotopy jako wzorce wewnętrzne do oznaczania

związków z grupy PCB oraz WWA. Związki znaczone izotopowo różnią się od badanych analitów jedynie masą cząsteczkową co powoduje, że na etapie przygotowania próbek do analizy (m.in. oczyszczania) oraz oznaczenia końcowego, zachowują się one identycznie, jak anality. W związku z tym, w przypadku utraty analitu, następuje również strata związku stanowiącego wzorzec wewnętrzny i to dokładnie na tym samym poziomie. Jednocześnie, ze względu na różnice w masach cząsteczkowych, możliwe jest rozdzielenie analitu i jego odpowiednika znaczonego izotopowo przy wykorzystaniu techniki spektrometrii mas.

Wiadomo także, że sposób wprowadzania substancji wzorcowej do próbki istotnie wpływa na uzyskiwane wyniki końcowe oznaczeń analitów, dlatego w trakcie realizacji programu badawczego niniejszej rozprawy doktorskiej wybrano technikę wprowadzania substancji wzorcowej do próbki osadu zwilżonej za pomocą acetonu. Sposób ten zapewnia możliwość jednorodnego rozprowadzenia wzorca na powierzchni osadu. Wprowadzana niewielka ilość substancji wzorcowej (podobna do ilości analitów) wiąże się z osadem (w miarę odparowywania acetonu) w sposób bardzo zbliżony do procesów zachodzących w naturze, co umożliwi odtworzenia charakteru wiązania analitów, a więc odzysk wzorców odpowiada odzyskowi analitów.

4.2.1. WYNIKI BADANIA WYDAJNOŚCI EKSTRAKCJI ANALITÓW Z GRUPY PCB Z PRÓBEK OSADÓW Z WYKORZYSTANIEM EKSTRAKCJI ZA POMOCĄ ROZPUSZCZALNIKA WSPOMAGANEJ PRZEZ WYTRZĄSANIE

Wyniki oznaczania związków z grupy PCB w próbkach osadów dla ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika (**dichlorometan, toluen, heksan**) wspomaganej wytrząsaniem: **jednokrotnej i dziesięciokrotnej**, wykorzystując jako substancje wzorcowe mieszaninę 2 związków z grupy PCB znaczonych izotopowo – **technika A** zestawiono w tabeli 16, natomiast gdy jako substancje wzorcowe stosowano mieszaninę 6 związków znaczonych izotopowo – **technika B** zestawiono w tabeli 17. Wyniki różniące się statystycznie istotnie zaznaczono w tabelach 17 - 18 kolorem żółtym. Przeprowadzono 6 równoległych analiz dla każdego uzyskanego ekstraktu rozpuszczalnikowego. W tabeli 19 zestawiono wyniki analizy statystycznej uzyskane podczas obliczania błędu systematycznego procesu ekstrakcji analitów z grupy PCB z próbek osadów przy wykorzystaniu różnych rozpuszczalników w trakcie 1- i 10- krotnej ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika wspomaganej przez wytrząsanie.

Tabela 16. Wyniki porównawczych badań efektywności procesu ekstrakcji analitów z grupy PCB z próbek przy wykorzystaniu różnych rozpuszczalników DICHLOROMETAN/ TOLUEN/ HEKSAN w trakcie jedno i 10-krotnej ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika wspomaganego przez wytrząsanie - **technika A** ($t_{krytyczne}$ – wartość krytyczna testu t - Studenta, $t_{obliczone}$ – wartość obliczona testu t - Studenta, $F_{krytyczne}$ - wartość krytyczna testu F - Snedecora, $F_{obliczone}$ – wartość obliczona testu F – Snedecora, „+” wynik zgodny z wartością odniesienia; „-”, wynik niezgodny z wartością odniesienia)

rozpuszczalnik		DICHLOROMETAN															
		ekstrakcja jednokrotna					ekstrakcja dziesięciokrotna					ekstrakcja jednokrotna i dziesięciokrotna					
		n = 4			$ x_{korn} - x_{odl} $	$2\sqrt{\frac{u^2}{k_{odn}} + u^2}$	$\frac{ x_{korn} - x_{odl} }{2\sqrt{\frac{u^2}{k_{odn}} + u^2}} <$	n = 4			$ x_{korn} - x_{odl} $	$2\sqrt{\frac{u^2}{k_{odn}} + u^2}$	$\frac{ x_{korn} - x_{odl} }{2\sqrt{\frac{u^2}{k_{odn}} + u^2}} <$	Test F - Snedecora		Test t - Studenta	
analit	wartość certyfikowana ± standardowa niepewność [ng/g]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]				poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]				$f_1=3, f_2=3; \alpha=0,05$ $F_{obliczone}$	$F_{krytyczne}$	$f=6, \alpha=0,05$ $t_{obliczone}$	$t_{krytyczne}$
PCB 28	23,3 ± 3,4	20,1 ± 8,4	86 ± 22	3,2	18	+	20,9 ± 8,2	90 ± 22	2,4	18	+	1,10	9,28	0,138	2,447		
PCB 52	29,2 ± 4,5	23,7 ± 8,3	81 ± 26	5,5	19	+	25,6 ± 8,5	88 ± 22	3,6	19	+	1,05				0,320	
PCB 101	28,1 ± 3,8	19,7 ± 9,8	70 ± 28	8,4	21	+	23,4 ± 4,5	83 ± 24	4,7	12	+	4,74				0,686	
PCB 118	12,2 ± 1,6	9,3 ± 6,5	76 ± 14	2,9	13	+	8,2 ± 6,8	67 ± 12	4,0	14	+	1,10				0,234	
PCB 153	70 ± 10	56 ± 5,4	80 ± 48	14	23	+	57 ± 17	81 ± 48	13	38	+	1,47				0,062	
PCB 138	61 ± 7,5	47 ± 14	77 ± 42	14	32	+	48 ± 14	78 ± 38	13	32	+	1,09				0,020	
PCB 180	63 ± 7,5	47 ± 15	73 ± 40	16	34	+	53 ± 12	83 ± 42	10	28	+	1,54				0,644	
rozpuszczalnik		TOLUEN															
		ekstrakcja jednokrotna					ekstrakcja dziesięciokrotna					ekstrakcja jednokrotna i dziesięciokrotna					
		n = 4			$ x_{korn} - x_{odl} $	$2\sqrt{\frac{u^2}{k_{odn}} + u^2}$	$\frac{ x_{korn} - x_{odl} }{2\sqrt{\frac{u^2}{k_{odn}} + u^2}} <$	n = 4			$ x_{korn} - x_{odl} $	$2\sqrt{\frac{u^2}{k_{odn}} + u^2}$	$\frac{ x_{korn} - x_{odl} }{2\sqrt{\frac{u^2}{k_{odn}} + u^2}} <$	Test F - Snedecora		Test t - Studenta	
analit	wartość certyfikowana ± rozszerzona standardowa niepewność [ng/g]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]				poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]				$f_1=3, f_2=3; \alpha=0,05$ $F_{obliczone}$	$F_{krytyczne}$	$f=6, \alpha=0,05$ $t_{obliczone}$	$t_{krytyczne}$
PCB 28	23,3 ± 3,4	17,3 ± 9,7	74 ± 24	6,0	21	+	19,4 ± 7,5	83 ± 20	3,9	17	+	1,67	9,28	0,343	2,447		
PCB 52	29,2 ± 4,5	22,5 ± 8,7	77 ± 26	6,7	20	+	24,9 ± 6,3	85 ± 22	4,3	16	+	1,91				0,447	
PCB 101	28,1 ± 3,8	21,5 ± 6,6	77 ± 20	6,6	15	+	22,9 ± 7,5	81 ± 22	5,2	17	+	1,30				0,280	
PCB 118	12,2 ± 1,6	7,3 ± 6,4	60 ± 14	4,9	13	+	6,8 ± 5,2	56 ± 13	5,4	11	+	1,51				0,121	
PCB 153	70 ± 10	38 ± 14	55 ± 50	32	34	+	46 ± 13	66 ± 48	24	33	+	1,29				0,844	
PCB 138	61 ± 7,5	35 ± 16	58 ± 44	26	35	+	45 ± 13	73 ± 40	16	30	+	1,50				0,918	
PCB 180	63 ± 7,5	50 ± 13	78 ± 40	13	30	+	52 ± 15	82 ± 42	11	34	+	1,41				0,237	
rozpuszczalnik		HEKSAN															
		ekstrakcja jednokrotna					ekstrakcja dziesięciokrotna					ekstrakcja jednokrotna i dziesięciokrotna					
		n = 4			$ x_{korn} - x_{odl} $	$2\sqrt{\frac{u^2}{k_{odn}} + u^2}$	$\frac{ x_{korn} - x_{odl} }{2\sqrt{\frac{u^2}{k_{odn}} + u^2}} <$	n = 4			$ x_{korn} - x_{odl} $	$2\sqrt{\frac{u^2}{k_{odn}} + u^2}$	$\frac{ x_{korn} - x_{odl} }{2\sqrt{\frac{u^2}{k_{odn}} + u^2}} <$	Test F - Snedecora		Test t - Studenta	
analit	wartość certyfikowana ± standardowa niepewność [ng/g]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]				poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]				$f_1=3, f_2=3; \alpha=0,05$ $F_{obliczone}$	$F_{krytyczne}$	$f=6, \alpha=0,05$ $t_{obliczone}$	$t_{krytyczne}$
PCB 28	23,3 ± 3,4	21,9 ± 8,9	94 ± 22	1,4	19	+	26,2 ± 8,6	112 ± 20	2,9	19	+	1,07	9,28	0,695	2,447		
PCB 52	29,2 ± 4,5	24,7 ± 8,8	85 ± 24	4,5	20	+	28,6 ± 6,6	98 ± 24	0,6	16	+	1,78				0,709	
PCB 101	28,1 ± 3,8	12,2 ± 10	43 ± 22	16	21	+	16,0 ± 9,8	57 ± 18	12,1	21	+	1,55				0,486	
PCB 118	12,2 ± 1,6	13,2 ± 5,1	108 ± 15	1,0	11	+	13,5 ± 4,7	111 ± 18	1,3	10	+	1,18				0,087	
PCB 153	70 ± 10	35 ± 13	50 ± 50	35	33	+	38 ± 13	54 ± 54	32	33	+	1,08				0,299	
PCB 138	61 ± 7,5	37 ± 15	61 ± 42	24	34	+	39 ± 12	64 ± 40	22	28	+	1,46				0,185	
PCB 180	63 ± 7,5	42 ± 13	68 ± 42	21	30	+	45 ± 15	71 ± 38	18	34	+	1,37				0,720	

Wyniki przeprowadzonej analizy statystycznej uzyskanych zbiorów danych pomiarowych, przedstawionych w tabeli 17, dotyczących porównania efektywności procesu ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika wspomaganej przez wytrząsanie związków z grupy PCB przy zastosowaniu różnych rozpuszczalników i różnej krotności ekstrakcji, gdy jako substancje wzorcową stosowano mieszaninę 2 związków z grupy PCB znaczących izotopowo (**technika A**) mogą być podstawą do stwierdzenia, że:

- w przypadku pojedynczej ekstrakcji (24 h) oraz ekstrakcji dziesięciokrotnej (24 x 10 h) wspomaganej przez wytrząsanie, kiedy stosowano różne rozpuszczalniki, wartości bliższe wartościom odniesienia uzyskano stosując dichlorometan, ponadto uzyskane wartości nie różnią się statystycznie istotnie od wartości odniesienia;
- zwiększenie liczby cykli ekstrakcyjnych do 10 nie wpływa znacząco na oznaczane wartości stężeń analitów;

Dokonując porównania dokładności dwóch technik ekstrakcji, na podstawie danych przedstawionych w tabeli 16 stwierdzono, że wartości odchyłeń standardowych nie różnią się w sposób statystycznie istotny. Dlatego też w celu porównania wartości średnich zastosowano test t – Studenta. Dla każdego rozpuszczalnika i każdej techniki ekstrakcji stwierdzono, że $t_{\text{obliczone}} < t_{\text{krytyczne}}$, zatem uzyskane wartości nie różnią się między sobą w sposób statystycznie istotny, a więc porównywane techniki ekstrakcji nie różnią się pod względem dokładności.

Tabela 17. Wyniki porównawczych badań efektywności procesu ekstrakcji analitów z grupy PCB z próbek przy wykorzystaniu różnych rozpuszczalników DICHLOROMETAN/ TOLUEN/ HEKSAN w trakcie jedno i 10-krotnej ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika wspomaganego przez wytrząsanie - **technika B** ($t_{krytyczne}$ – wartość krytyczna testu t - Studenta, $t_{obliczone}$ – wartość obliczona testu t - Studenta, $F_{krytyczne}$ - wartość krytyczna testu F - Snedecora, $F_{obliczone}$ – wartość obliczona testu F – Snedecora, „+” wynik zgodny z wartością odniesienia; „-”, wynik niezgodny z wartością odniesienia)

rozpuszczalnik		DICHLOROMETAN															
		ekstrakcja jednokrotna					ekstrakcja dziesięciokrotna					ekstrakcja jednokrotna i dziesięciokrotna					
		n = 5			$X_{kzsn} - X_{kzdl}$	$2\sqrt{U^2_{(kzsn)} + U^2_{(kzdl)}}$	$\frac{ X_{kzsn} - X_{kzdl} }{2\sqrt{U^2_{(kzsn)} + U^2_{(kzdl)}}} <$	n = 6			$X_{kzsn} - X_{kzdl}$	$2\sqrt{U^2_{(kzsn)} + U^2_{(kzdl)}}$	$\frac{ X_{kzsn} - X_{kzdl} }{2\sqrt{U^2_{(kzsn)} + U^2_{(kzdl)}}} <$	Test F - Snedecora		Test t - Studenta	
analit	wartość certyfikowana ± standardowa niepewność [ng/g]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]				poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]				$F_{obliczone}$	$F_{krytyczne}$	$f = 9, \alpha = 0,05$	$t_{obliczone}$
PCB 28	23,3 ± 3,4	20,8 ± 3,1	89 ± 15	2,5	9,2	+	21,8 ± 1,7	93 ± 7,1	1,5	7,6	+	3,4	1	0,650	2,226		
PCB 52	29,2 ± 4,5	25,4 ± 7,4	87 ± 24	3,8	13	+	25,9 ± 4,9	89 ± 10	3,3	13	+	2,38		0,147			
PCB 101	28,1 ± 3,8	25,6 ± 5,4	80 ± 18	2,5	13	+	23,3 ± 5,2	83 ± 9,4	4,8	13	+	1,11		0,288			
PCB 118	12,2 ± 1,6	9,4 ± 3,3	77 ± 10	2,8	7,3	+	10,8 ± 1,5	88 ± 4,3	1,4	4,4	+	5,01		0,869			
PCB 153	70 ± 10	61 ± 11	87 ± 46	9,2	30	+	61,2 ± 8,7	87 ± 22	9,0	27	+	1,66		0,037			
PCB 138	61 ± 7,5	56 ± 14	91 ± 42	5,3	32	+	58 ± 12	91 ± 19	3,3	28	+	1,48		0,028			
PCB 180	63 ± 7,5	55 ± 14	86 ± 42	8,6	32	+	60 ± 12	95 ± 19	3,6	30	+	1,42		0,731			
rozpuszczalnik		TOLUEN															
		ekstrakcja jednokrotna					ekstrakcja dziesięciokrotna					ekstrakcja jednokrotna i dziesięciokrotna					
		n = 5			$X_{kzsn} - X_{kzdl}$	$2\sqrt{U^2_{(kzsn)} + U^2_{(kzdl)}}$	$\frac{ X_{kzsn} - X_{kzdl} }{2\sqrt{U^2_{(kzsn)} + U^2_{(kzdl)}}} <$	n = 6			$X_{kzsn} - X_{kzdl}$	$2\sqrt{U^2_{(kzsn)} + U^2_{(kzdl)}}$	$\frac{ X_{kzsn} - X_{kzdl} }{2\sqrt{U^2_{(kzsn)} + U^2_{(kzdl)}}} <$	Test F - Snedecora		Test t - Studenta	
analit	wartość certyfikowana ± standardowa niepewność [ng/g]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]				poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]				$F_{obliczone}$	$F_{krytyczne}$	$f = 9, \alpha = 0,05$	$t_{obliczone}$
PCB 28	23,3 ± 3,4	20,3 ± 8,1	87 ± 22	3,0	6,8	+	20,1 ± 5,9	86 ± 18	3,2	14	+	1,96		0,044	2,226		
PCB 52	29,2 ± 4,5	25,8 ± 3,4	88 ± 20	3,4	9,0	+	25,7 ± 6,1	88 ± 22	3,5	15	+	3,03		0,027			
PCB 101	28,1 ± 3,8	24,4 ± 3,6	87 ± 16	3,7	7,6	+	23,1 ± 6,7	82 ± 20	5,0	15	+	3,03		0,365			
PCB 118	12,2 ± 1,6	10,9 ± 1,1	89 ± 6,6	1,3	3,2	+	11,5 ± 1,7	94 ± 8,8	0,7	4,7	+	2,58		1,179			
PCB 153	70 ± 10	60,0 ± 9,2	87 ± 44	10	20	+	62 ± 11	88 ± 46	8,2	30	+	1,33		0,165			
PCB 138	61 ± 7,5	55 ± 10	90 ± 36	6,3	15	+	56 ± 12	92 ± 38	5,3	28	+	1,32		0,134			
PCB 180	63 ± 7,5	53 ± 14	84 ± 42	11	15	+	60 ± 16	95 ± 44	3,6	35	+	1,20		0,780			
rozpuszczalnik		HEKSAN															
		ekstrakcja jednokrotna					ekstrakcja dziesięciokrotna					ekstrakcja jednokrotna i dziesięciokrotna					
		n = 5			$X_{kzsn} - X_{kzdl}$	$2\sqrt{U^2_{(kzsn)} + U^2_{(kzdl)}}$	$\frac{ X_{kzsn} - X_{kzdl} }{2\sqrt{U^2_{(kzsn)} + U^2_{(kzdl)}}} <$	n = 6			$X_{kzsn} - X_{kzdl}$	$2\sqrt{U^2_{(kzsn)} + U^2_{(kzdl)}}$	$\frac{ X_{kzsn} - X_{kzdl} }{2\sqrt{U^2_{(kzsn)} + U^2_{(kzdl)}}} <$	Test F - Snedecora		Test t - Studenta	
analit	wartość certyfikowana ± standardowa niepewność [ng/g]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]				poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]				$F_{obliczone}$	$F_{krytyczne}$	$f = 9, \alpha = 0,05$	$t_{obliczone}$
PCB 28	23,3 ± 3,4	20,3 ± 7,6	87 ± 20	3,0	16,7	+	20,2 ± 4,9	87 ± 16	3,1	12	+	4,65		1,546	2,226		
PCB 52	29,2 ± 4,5	23,0 ± 8,5	82 ± 24	6,2	19,2	+	23,4 ± 6,4	80 ± 22	5,8	16	+	4,20		2,228			
PCB 101	28,1 ± 3,8	17,8 ± 7,4	63 ± 22	10,3	16,6	+	17,6 ± 4,8	60 ± 18	11	12	+	4,34		5,664			
PCB 118	12,2 ± 1,6	9,5 ± 3,9	78 ± 10	2,7	8,4	+	9,9 ± 2,2	81 ± 8,6	2,3	5,4	+	4,76		2,499			
PCB 153	70 ± 10	57 ± 14	82 ± 48	13,2	34,4	+	57 ± 11	81 ± 46	13,	30	+	4,85		3,040			
PCB 138	61 ± 7,5	53 ± 13	86 ± 40	8,3	30,0	+	53,4 ± 7,9	87 ± 34	7,9	22	+	4,79		2,443			
PCB 180	63 ± 7,5	53 ± 13	84 ± 40	10,6	30,0	+	56,9 ± 6,1	90 ± 32	6,7	19	+	1,61		2,543			

Wyniki przeprowadzonej analizy statystycznej uzyskanych zbiorów danych pomiarowych, przedstawionych w tabeli 17, dotyczących porównania efektywności procesu ekstrakcji związków z grupy PCB za pomocą rozpuszczalnika wspomaganego przez wytrząsanie przy zastosowaniu różnych rozpuszczalników i różnej krotności ekstrakcji, gdy jako substancję wzorcową stosowano mieszaninę 6 związków z grupy PCB znaczonej izotopowo (**technika B**) mogą być podstawą do stwierdzenia, że:

- w przypadku pojedynczej ekstrakcji (24 h) oraz ekstrakcji dziesięciokrotnej (24 x 10 h) wspomaganego przez wytrząsanie, kiedy stosowano różne rozpuszczalniki, wartości bliższe wartościom odniesienia uzyskano stosując zarówno dichlorometan, jak i toluen podczas ekstrakcji, przy czym dla wszystkich zastosowanych rozpuszczalników otrzymano wyniki zgodne z wartością odniesienia,
- tylko w przypadku stosowania heksanu jako rozpuszczalnika podczas ekstrakcji uzyskano wyniki różniące się statystycznie istotnie od wartości odniesienia (PCB 101, 180);
- zwiększenie liczby cykli ekstrakcyjnych do 10 nie wpływa znacząco na oszacowanie poziomu zawartości analitów w badanej próbce,
- w przypadku, gdy podczas ekstrakcji jako rozpuszczalnik stosowano zarówno dichlorometan, jak i toluen, stwierdzono, że $t_{\text{obliczone}} < t_{\text{krytyczne}}$, zatem uzyskane wartości nie różnią się między sobą w sposób statystycznie istotny, a więc porównywane metody nie różnią się pod względem dokładności.

W przypadku porównania dokładności dwóch technik ekstrakcji, na podstawie danych zestawionych w tabeli 17 stwierdzono, że jeżeli podczas ekstrakcji jako rozpuszczalnik stosowano heksan, to wówczas $t_{\text{obliczone}} > t_{\text{krytyczne}}$ aż dla sześciu z siedmiu analitów, a zatem uzyskane wartości różnią się między sobą w sposób statystycznie istotny, dlatego też porównywane techniki ekstrakcji różnią się między sobą pod względem dokładności.

Tabela 18. Wyniki analizy statystycznej zbiorów wyników pomiarowych uzyskanych na etapie obliczania błędu systematycznego procesu ekstrakcji analitów z grupy PCB z próbek osadów przy wykorzystaniu różnych rozpuszczalników DICHLOROMETAN/TOLEN/HEKSAN w trakcie 1- i 10- krotnej ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika wspomaganego przez wytrząsanie („-” – brak błędu systematycznego, „+” - błąd systematyczny)

Technika ekstrakcji		Rozpuszczalnik	Równanie regresji liniowej ($y = bx + a$)		Błąd systematyczny stały			Błąd systematyczny zmienny					
			a	b	S_a	t obciążone	t krytyczne ($\alpha = 0,05; f = 3$)	$t_{ob1} < t_{kr}$	S_b	t obciążone	t krytyczne ($\alpha = 0,05; f = 3$)	$t_{ob1} < t_{kr}$	
Ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika wspomaganego przez wytrząsanie	technika A	jedenkrotna	dichlorometan	0,027	1,292	2,072	0,013	3,182	-	0,058	5,034	3,182	+
			toluen	0,602	1,241	1,841	0,327		-	0,049	4,918		+
			heksan	6,211	1,774	10,575	0,587		-	0,167	4,635		+
		dziesięciokrotna	dichlorometan	0,733	1,349	4,543	0,161		-	0,131	2,664		-
			toluen	2,222	1,382	11,423	0,195		-	0,367	1,041		-
			heksan	10,371	1,745	11,870	0,874		-	0,377	1,976		-
				a	b	S_a	t obciążone	t krytyczne ($\alpha = 0,05; f = 5$)	$t_{ob1} < t_{kr}$	S_b	t obciążone	t krytyczne ($\alpha = 0,05; f = 5$)	$t_{ob1} < t_{kr}$
	technika B	jedenkrotna	dichlorometan	1,547	1,109	1,260	1,246	2,571	-	0,061	1,787	2,571	-
			toluen	0,209	1,153	1,176	0,177		-	0,079	1,937		-
			heksan	2,605	1,146	2,263	1,151		-	0,059	2,475		-
		dziesięciokrotna	dichlorometan	0,953	1,085	1,731	0,551		-	0,041	2,073		-
			toluen	1,519	1,070	1,524	0,997		-	0,036	1,944		-
			heksan	3,524	1,102	2,742	1,285		-	0,069	1,478		-

Na podstawie danych zestawionych w tabeli 18 można stwierdzić, że:

- wyniki **nie obciążone błędem systematycznym stałym** uzyskano w przypadku **jedenkrotnej i dziesięciokrotnej ekstrakcji** za pomocą rozpuszczalnika wspomaganego przez wytrząsanie stosując jako rozpuszczalnik podczas ekstrakcji zarówno dichlorometan, toluen, jak i heksan i to w obydwu przypadkach, gdy stosowano jako substancje wzorcowe mieszaninę 2 oraz 6 związków z grupy PCB znaczonej izotopowo;
- wyniki **nie obciążone błędem systematycznym zmiennym** uzyskano w przypadku **jedenkrotnej i dziesięciokrotnej ekstrakcji** za pomocą rozpuszczalnika wspomaganego przez wytrząsanie stosując jako rozpuszczalnik podczas ekstrakcji zarówno dichlorometan, toluen, jak i heksan, w przypadku, gdy jako substancje wzorcowe stosowano mieszaninę 6 związków z grupy PCB znaczonej izotopowo (technika B);
- wyniki **obciążone błędem systematycznym zmiennym** w przypadku **jedenkrotnej ekstrakcji** za pomocą rozpuszczalnika wspomaganego przez wytrząsanie stosując jako rozpuszczalnik podczas ekstrakcji dichlorometan i toluen są **zanizone ($b > 1$)** w przypadku, gdy stosowano jako substancje wzorcowe mieszaninę 2 (technika A) związków z grupy

PCB znaczonych izotopowo; oznaczone stężenie analitów w badanych próbkach osadów należałoby zatem pomnożyć o wyznaczoną wartość mnożnika poprawkowego ($t_{obliczone}$);

- wyniki uzyskane podczas jednokrotnej ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika wspomaganej przez wytrząsanie, stosując jako rozpuszczalnik podczas ekstrakcji dichlorometan lub toluen, zarówno w przypadku, gdy stosowano jako substancje wzorcowe mieszaninę 2 (technika A) związków z grupy PCB znaczonych izotopowo różnią się w sposób statystycznie istotny od wartości odniesienia, zatem biorąc powyższe pod uwagę można stwierdzić, że **jednokrotna ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika jest niewystarczająca** do ekstrakcji analitów z grupy PCB z próbek osadów w przypadku stosowania tej mieszaniny wzorcowej, bardziej odpowiednią techniką do ekstrakcji tych związków jest dziesięciokrotna ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika wspomagana przez wytrząsanie, stosując podczas procesu ekstrakcji zarówno dichlorometan, toluen, jak i heksan.

W dalszej części rozprawy doktorskiej zostanie przedyskutowany problem wiązania się analitów z osadem.

4.2.2. BADANIE WYDAJNOŚCI PROCESU EKSTRAKЦИИ ANALITÓW Z GRUPY PCB Z PRÓBEK OSADÓW Z WYKORZYSTANIEM EKSTRAKЦИИ ZA POMOCĄ ROZPUSZCZALNIKA WSPOMAGANEJ ULTRADŹWIĘKAMI

W tabeli 19 zestawiono wyniki pomiarów uzyskane w trakcie badań łącznie z wynikami analizy statystycznej analitów z grupy PCB w próbkach osadów dla ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika (**dichlorometan, toluen, heksan**) wspomaganej ultradźwiękami: **20 i 40 minut**, wykorzystując jako substancję wzorcową mieszaninę 2 związków znaczonych izotopowo (**technika A**), natomiast w tabeli 20 zestawiono wyniki uzyskane w przypadku stosowania mieszaniny 6 związków znaczonych izotopowo jako substancji wzorcowej (**technika B**). Wyniki różniące się statystycznie istotnie zaznaczono w tabelach 19 - 20 kolorem żółtym. Przeprowadzono od 4 do 6 równoległych analiz dla każdego uzyskanego ekstraktu rozpuszczalnikowego. Natomiast w tabeli 21 zestawiono wyniki analizy statystycznej uzyskane podczas obliczania błędu systematycznego procesu ekstrakcji analitów z grupy PCB z próbek osadów przy wykorzystaniu różnych rozpuszczalników w trakcie 20 i 40 minutowej ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika wspomaganej ultradźwiękami.

Tabela 19. Wyniki porównawczych badań efektywności procesu ekstrakcji analitów z grupy PCB z próbek przy wykorzystaniu różnych rozpuszczalników DICHLOROMETAN/ TOLUEN/ HEKSAN w trakcie 20 i 40 minutowej ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika wspomaganego ultradźwiękami – **technika A** ($t_{krytyczne}$ – wartość krytyczna testu t - Studenta, $t_{obliczone}$ – wartość obliczona testu t - Studenta, $F_{krytyczne}$ - wartość krytyczna testu F - Snedecora, $F_{obliczone}$ – wartość obliczona testu F – Snedecora, „+” wynik zgodny z wartością odniesienia; „-”, wynik niezgodny z wartością odniesienia)

rozpuszczalnik		DICHLOROMETAN														
		ekstrakcja UAE 20 minut					ekstrakcja UAE 40 minut					ekstrakcja 20 i 40 minut				
analit	wartość certyfikowana ± standardowa niepewność [ng/g]	n = 4			$ X_{ozn} - X_{adn} $	$2\sqrt{U^2_{(ozn)} + U^2_{(adn)}}$	$\frac{ X_{ozn} - X_{adn} }{2\sqrt{U^2_{(ozn)} + U^2_{(adn)}}} <$	n = 4		$ X_{ozn} - X_{adn} $	$2\sqrt{U^2_{(ozn)} + U^2_{(adn)}}$	$\frac{ X_{ozn} - X_{adn} }{2\sqrt{U^2_{(ozn)} + U^2_{(adn)}}} <$	Test F - Snedecora		Test t - Studenta	
		wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]				poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	$f_1=3, f_2=3; \alpha=0,05$ $F_{obliczone}$				F krytyczne	$f=6, \alpha=0,05$ $t_{obliczone}$	$t_{krytyczne}$	
PCB 28	23,3 ± 3,4	15,7 ± 8,2	67 ± 20	7,6	18	+	16,6 ± 6,4	71 ± 20	6,7	19	+	1,64	9,28	0,211	2,447	
PCB 52	29,2 ± 4,5	20,2 ± 7,8	69 ± 22	9,0	18	+	20,4 ± 7,3	70 ± 22	8,8	23	+	1,14				0,037
PCB 101	28,1 ± 3,8	19 ± 5,5	68 ± 22	9,1	13	+	17,5 ± 6,6	62 ± 18	11	20	+	1,45				0,349
PCB 118	12,2 ± 1,6	7,4 ± 6,6	61 ± 12	4,8	14	+	6,5 ± 7,1	53 ± 15	5,7	16	+	1,16				0,186
PCB 153	70 ± 10	46 ± 19	65 ± 54	24	43	+	47 ± 15	67 ± 54	23	50	+	1,46				0,933
PCB 138	61 ± 7,5	41 ± 12	67 ± 42	20	28	+	44 ± 15	72 ± 38	17	43	+	1,54				0,340
PCB 180	63 ± 7,5	48 ± 16	76 ± 38	15	35	+	49 ± 15	77 ± 44	14	43	+	1,23				0,917
rozpuszczalnik		TOLUEN														
		ekstrakcja UAE 20 minut					ekstrakcja UAE 40 minut					ekstrakcja 20 i 40 minut				
analit	wartość certyfikowana ± standardowa niepewność [ng/g]	n = 4			$ X_{ozn} - X_{adn} $	$2\sqrt{U^2_{(ozn)} + U^2_{(adn)}}$	$\frac{ X_{ozn} - X_{adn} }{2\sqrt{U^2_{(ozn)} + U^2_{(adn)}}} <$	n = 4		$ X_{ozn} - X_{adn} $	$2\sqrt{U^2_{(ozn)} + U^2_{(adn)}}$	$\frac{ X_{ozn} - X_{adn} }{2\sqrt{U^2_{(ozn)} + U^2_{(adn)}}} <$	Test F - Snedecora		Test t - Studenta	
		wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]				poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	$f_1=3, f_2=3; \alpha=0,05$ $F_{obliczone}$				F krytyczne	$f=6, \alpha=0,05$ $t_{obliczone}$	$t_{krytyczne}$	
PCB 28	23,3 ± 3,4	15,5 ± 7,2	67 ± 20	7,8	16	+	16,4 ± 7,0	70 ± 20	6,9	20	+	1,06	9,28	0,319	2,447	
PCB 52	29,2 ± 4,5	20,9 ± 8,1	72 ± 22	8,3	19	+	20,4 ± 7,8	70 ± 24	8,8	24	+	1,05				0,644
PCB 101	28,1 ± 3,8	22,3 ± 8,0	79 ± 22	5,8	18	+	14,1 ± 5,7	50 ± 20	14	19	+	1,97				1,608
PCB 118	12,2 ± 1,6	8,0 ± 4,3	66 ± 10	4,2	9,2	+	4,5 ± 8,0	37 ± 18	7,7	17	+	3,45				0,771
PCB 153	70 ± 10	45 ± 17	64 ± 52	25	39	+	44 ± 13	63 ± 48	26	47	+	1,76				0,244
PCB 138	61 ± 7,5	46 ± 14	75 ± 42	15	37	+	46 ± 12	75 ± 38	15	39	+	1,27				0,631
PCB 180	63 ± 7,5	43 ± 16	68 ± 44	20	35	+	45 ± 15	71 ± 42	18	43	+	1,14				0,584
rozpuszczalnik		HEKSAN														
		ekstrakcja UAE 20 minut					ekstrakcja UAE 40 minut					ekstrakcja 20 i 40 minut				
analit	wartość certyfikowana ± standardowa niepewność [ng/g]	n = 4			$ X_{ozn} - X_{adn} $	$2\sqrt{U^2_{(ozn)} + U^2_{(adn)}}$	$\frac{ X_{ozn} - X_{adn} }{2\sqrt{U^2_{(ozn)} + U^2_{(adn)}}} <$	n = 4		$ X_{ozn} - X_{adn} $	$2\sqrt{U^2_{(ozn)} + U^2_{(adn)}}$	$\frac{ X_{ozn} - X_{adn} }{2\sqrt{U^2_{(ozn)} + U^2_{(adn)}}} <$	Test F - Snedecora		Test t - Studenta	
		wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]				poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	$f_1=3, f_2=3; \alpha=0,05$ $F_{obliczone}$				F krytyczne	$f=6, \alpha=0,05$ $t_{obliczone}$	$t_{krytyczne}$	
PCB 28	23,3 ± 3,4	14,2 ± 7,5	61 ± 22	9,1	16,5	+	15,1 ± 6,2	65 ± 18	8,2	14	+	1,46	9,28	0,226	2,447	
PCB 52	29,2 ± 4,5	19,1 ± 6,1	65 ± 24	10,1	15,2	+	20,6 ± 5,8	71 ± 24	8,6	15	+	1,11				0,024
PCB 101	28,1 ± 3,8	16,1 ± 8,3	57 ± 18	12,0	18,3	+	18,3 ± 5,5	65 ± 20	9,8	13	+	2,28				0,462
PCB 118	12,2 ± 1,6	6,9 ± 4,7	57 ± 14	5,3	9,9	+	6,7 ± 6,5	55 ± 17	5,5	13	+	1,96				0,049
PCB 153	70 ± 10	31 ± 18	44 ± 54	39,2	41,2	+	33 ± 19	47 ± 50	37	43	+	1,01				0,406
PCB 138	61 ± 7,5	35 ± 14	58 ± 38	26,3	31,8	+	35 ± 12	57 ± 42	26	28	+	1,34				0,064
PCB 180	63 ± 7,5	33 ± 12	52 ± 44	30,3	28,3	+	32 ± 16	51 ± 42	31	35	+	1,79				0,870

Na podstawie wyników analizy statystycznej uzyskanych zbiorów danych pomiarowych, zestawionych w tabeli 19, dotyczących porównania efektywności procesu ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika wspomaganego ultradźwiękami związków z grupy PCB przy zastosowaniu różnych rozpuszczalników i różnej krotności ekstrakcji, gdy jako substancję wzorcową stosowano mieszaninę 2 związków (metoda A) z grupy PCB znaczonych izotopowo można stwierdzić, że:

- w przypadku ekstrakcji wspomaganego ultradźwiękami, wartości bliższe wartościom odniesienia uzyskano stosując jako rozpuszczalnik dichlorometan oraz toluen podczas ekstrakcji zarówno 20, jak i 40 minutowej, przy czym dla wszystkich zastosowanych rozpuszczalników otrzymano wyniki zgodne z wartością odniesienia,
- zwiększenie czasu ekstrakcji do 40 minut nie wpływa znacząco na oznaczanie analitów.

Natomiast w przypadku porównania dokładności dwóch technik ekstrakcji (na podstawie danych przedstawionych w tabeli 19), stwierdzono, że dla każdego rozpuszczalnika i każdej techniki ekstrakcji uzyskano następującą zależność $t_{obliczone} < t_{krytyczne}$. oznacza ona, że uzyskane wartości nie różnią się między sobą w sposób statystycznie istotny, a zatem porównywane techniki ekstrakcji nie różnią się pod względem dokładności.

Tabela 20. Wyniki porównawczych badań efektywności procesu ekstrakcji analitów z grupy PCB z próbek przy wykorzystaniu różnych rozpuszczalników DICHLOROMETAN/ TOLUEN/ HEKSAN w trakcie 20 i 40 minutowej ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika wspomaganego ultradźwiękami – **technika B** (t

krytyczne – wartość krytyczna testu t - Studenta, t obliczone – wartość obliczona testu t - Studenta, F krytyczne - wartość krytyczna testu F - Snedecora, F obliczone – wartość obliczona testu F – Snedecora, „+” wynik zgodny z wartością odniesienia; „-”, wynik niezgodny z wartością odniesienia)

rozpuszczalnik		DICHLOROMETAN													
		ekstrakcja UAE 20 minut					ekstrakcja UAE 40 minut					ekstrakcja 20 i 40 minut			
		n = 4			X _{kon} - X _{kadl}	$\frac{2\sqrt{U^2_{(kon)} + U^2_{(kadl)}}}{2\sqrt{U^2_{(kon)} + U^2_{(kadl)}}}$	n = 4			X _{kon} - X _{kadl}	$\frac{2\sqrt{U^2_{(kon)} + U^2_{(kadl)}}}{2\sqrt{U^2_{(kon)} + U^2_{(kadl)}}}$	Test F - Snedecora		Test t - Studenta	
analit	wartość certyfikowana ± standardowa niepewność [ng/g]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]			poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	X _{kon} - X _{kadl}	$\frac{2\sqrt{U^2_{(kon)} + U^2_{(kadl)}}}{2\sqrt{U^2_{(kon)} + U^2_{(kadl)}}}$			f ₁ =3, f ₂ =3; α=0,05 F obliczone	F krytyczne	f=6, α=0,05 t obliczone	t krytyczne
PCB 28	23,3 ± 3,4	17,2 ± 4,9	74 ± 16	6,1	12	+	18,2 ± 4,4	78 ± 16	5,1	11	+	1,27	5,19	0,323	2,262
PCB 52	29,2 ± 4,5	23,4 ± 8,6	80 ± 24	5,8	19	+	23,9 ± 4,9	82 ± 20	5,3	13	+	3,04			
PCB 101	28,1 ± 3,8	23,9 ± 8,8	85 ± 24	4,2	19	+	24,8 ± 4,5	88 ± 20	3,3	12	+	3,93			
PCB 118	12,2 ± 1,6	9,5 ± 6,5	78 ± 15	2,7	13	+	10,0 ± 5,3	82 ± 12	2,2	11	+	1,49			
PCB 153	70 ± 10	53 ± 15	75 ± 50	17	36	+	56 ± 13	79 ± 48	14	33	+	1,30			
PCB 138	61 ± 7,5	47 ± 13	79 ± 40	14	30	+	49 ± 11	79 ± 38	12	27	+	1,38			
PCB 180	63 ± 7,5	53 ± 10	83 ± 36	11	25	+	53 ± 10	84 ± 36	11	25	+	1,21			
rozpuszczalnik		TOLUEN													
		ekstrakcja UAE 20 minut					ekstrakcja UAE 40 minut					ekstrakcja 20 i 40 minut			
		n = 4			X _{kon} - X _{kadl}	$\frac{2\sqrt{U^2_{(kon)} + U^2_{(kadl)}}}{2\sqrt{U^2_{(kon)} + U^2_{(kadl)}}}$	n = 4			X _{kon} - X _{kadl}	$\frac{2\sqrt{U^2_{(kon)} + U^2_{(kadl)}}}{2\sqrt{U^2_{(kon)} + U^2_{(kadl)}}}$	Test F - Snedecora		Test t - Studenta	
analit	wartość certyfikowana ± standardowa niepewność [ng/g]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]			poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	f ₁ =3, f ₂ =3; α=0,05 F obliczone	F krytyczne			f=6, α=0,05 t obliczone	t krytyczne		
PCB 28	23,3 ± 3,4	17,7 ± 6,5	76 ± 18	5,6	15	+	18,4 ± 6,0	79 ± 18	4,9	14	+	1,19	5,19	0,167	2,262
PCB 52	29,2 ± 4,5	23,4 ± 8,4	80 ± 24	5,8	19	+	23,2 ± 8,3	79 ± 24	6,0	19	+	1,03			
PCB 101	28,1 ± 3,8	23,6 ± 8,1	84 ± 22	4,5	18	+	22,9 ± 7,3	82 ± 22	5,2	17	+	1,25			
PCB 118	12,2 ± 1,6	9,1 ± 6,3	75 ± 16	3,1	13	+	9,8 ± 5,1	81 ± 12	2,4	11	+	1,52			
PCB 153	70 ± 10	52 ± 18	74 ± 54	18	41	+	55,0 ± 9,2	78 ± 44	15	27	+	1,13			
PCB 138	61 ± 7,5	49 ± 11	80 ± 38	12	27	+	51,9 ± 8,7	85 ± 34	9,4	23	+	1,66			
PCB 180	63 ± 7,5	50 ± 11	78 ± 38	14	27	+	52,7 ± 9,0	83 ± 34	11	23	+	1,55			
rozpuszczalnik		HEKSAN													
		ekstrakcja UAE 20 minut					ekstrakcja UAE 40 minut					ekstrakcja 20 i 40 minut			
		n = 4			X _{kon} - X _{kadl}	$\frac{2\sqrt{U^2_{(kon)} + U^2_{(kadl)}}}{2\sqrt{U^2_{(kon)} + U^2_{(kadl)}}}$	n = 4			X _{kon} - X _{kadl}	$\frac{2\sqrt{U^2_{(kon)} + U^2_{(kadl)}}}{2\sqrt{U^2_{(kon)} + U^2_{(kadl)}}}$	Test F - Snedecora		Test t - Studenta	
analit	wartość certyfikowana ± standardowa niepewność [ng/g]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]			poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	f ₁ =3, f ₂ =3; α=0,05 F obliczone	F krytyczne			f=6, α=0,05 t obliczone	t krytyczne		
PCB 28	23,3 ± 3,4	17,0 ± 9,3	73 ± 24	6,3	20	+	17,0 ± 5,1	73 ± 19	6,3	12	+	3,28	5,19	0,004	2,262
PCB 52	29,2 ± 4,5	21 ± 11	72 ± 9,4	8,2	24	+	22,0 ± 6,1	75 ± 22	7,2	15	+	2,98			
PCB 101	28,1 ± 3,8	20 ± 11	72 ± 26	8,1	23	+	20 ± 11	72 ± 26	8,1	23	+	1,09			
PCB 118	12,2 ± 1,6	8,4 ± 6,0	69 ± 15	3,8	12	+	8,6 ± 4,6	70 ± 12	3,6	9,7	+	1,71			
PCB 153	70 ± 10	51 ± 18	74 ± 54	19	41	+	52 ± 17	74 ± 52	18	39	+	1,20			
PCB 138	61 ± 7,5	46 ± 15	74 ± 42	15	34	+	47 ± 13	77 ± 40	14	30	+	1,36			
PCB 180	63 ± 7,5	48 ± 14	75 ± 42	16	32	+	49 ± 11	77 ± 38	14	27	+	1,57			

Wyniki przeprowadzonej analizy statystycznej uzyskanych zbiorów danych pomiarowych, zestawione w tabeli 20, które dotyczą porównania efektywności procesu ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika wspomaganej ultradźwiękami związków z grupy PCB przy zastosowaniu różnych rozpuszczalników i różnej krotności ekstrakcji, gdy jako substancję wzorcową stosowano mieszaninę 6 związków (**technika B**) z grupy PCB znaczonych izotopowo mogą być podstawą do stwierdzenia, że:

- w przypadku ekstrakcji wspomaganej ultradźwiękami, wartości bliższe wartościom odniesienia uzyskano stosując jako rozpuszczalnik dichlorometan oraz toluen podczas ekstrakcji zarówno 20, jak i 40 minutowej, przy czym dla wszystkich zastosowanych rozpuszczalników otrzymano wyniki zgodne z wartością odniesienia,
- zwiększenie czasu ekstrakcji do 40 minut nie wpływa znacząco na oszacowanie poziomu zawartości analitów w badanej próbce,

W przypadku porównania dokładności dwóch technik ekstrakcji, stwierdzono, że dla każdego rozpuszczalnika i każdej techniki ekstrakcji uzyskano zależność $t_{obliczone} < t_{krytyczne}$, co znaczy, że uzyskane wartości nie różnią się między sobą w sposób statystycznie istotny, a zatem porównywane techniki ekstrakcji nie różnią się pod względem dokładności.

Tabela 21. Wyniki analizy statystycznej zbiorów wyników pomiarowych uzyskanych na etapie obliczania błędu procesu ekstrakcji analitów z grupy PCB z próbek osadów przy wykorzystaniu różnych rozpuszczalników DICHLOROMETAN/TOLEN/ HEKSAN w trakcie 20 i 40 minutowej ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika wspomaganego ultradźwiękami („-” – brak błędu systematycznego, „+” - błąd systematyczny)

Technika ekstrakcji		Rozpuszczalnik	Równanie regresji liniowej ($y = bx + a$)		Błąd systematyczny stały			Błąd systematyczny zmienny					
			a	b	S_a	$t_{obliczone}$	$t_{krytyczne}$ ($\alpha = 0,05; f = 3$)	$t_{obl} < t_{kr}$	S_b	$t_{obliczone}$	$t_{krytyczne}$ ($\alpha = 0,05; f = 3$)	$t_{obl} < t_{kr}$	
Ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika wspomaganego ultradźwiękami	technika A	20 minut	dichlorometan	1,623	1,400	2,623	0,619	3,182	-	0,082	4,878	3,182	+
			toluen	0,744	1,459	3,197	0,233		-	0,100	4,590		+
			heksan	4,480	2,049	5,894	0,760		-	0,241	4,353		+
		40 minut	dichlorometan	3,276	1,313	2,487	1,317		-	0,075	4,173		+
			toluen	5,419	1,311	3,512	1,543		-	0,111	2,801		+
			heksan	7,278	2,107	5,873	1,239		-	0,235	4,710		+
			a	b	S_a	$t_{obliczone}$	$t_{krytyczne}$ ($\alpha = 0,05; f = 5$)	$t_{obl} < t_{kr}$	S_b	$t_{obliczone}$	$t_{krytyczne}$ ($\alpha = 0,05; f = 5$)	$t_{obl} < t_{kr}$	
	technika B	20 minut	dichlorometan	0,144	1,267	1,991	0,073	2,571	-	0,054	4,944	2,571	+
			toluen	0,844	1,308	1,570	0,538		-	0,044	7,000		+
			heksan	1,167	1,211	0,807	1,446		-	0,024	8,792		+
		40 minut	dichlorometan	0,510	1,242	1,513	0,337		-	0,040	6,050		+
			toluen	0,603	1,211	1,412	0,427		-	0,037	5,703		+
			heksan	1,196	1,293	0,860	1,391		-	0,025	11,720		+

Na podstawie danych zestawionych w tabeli 21 można stwierdzić, że:

- wyniki obciążone błędem systematycznym zmiennym uzyskano w przypadku zarówno **20, jak i 40 minutowej ekstrakcji** za pomocą rozpuszczalnika wspomaganego ultradźwiękami stosując jako rozpuszczalnik podczas ekstrakcji dichlorometan, toluen oraz heksan
- wyniki obciążone błędem systematycznym zmiennym są **zaniżone ($b > 1$)** i zarówno, gdy jako substancje wzorcowe stosowano mieszaninę 2 oraz 6 związków z grupy PCB znaczonych izotopowo; oznaczone stężenie analitów w badanych próbkach osadów należałoby zatem pomnożyć o wyznaczoną wartość mnożnika poprawkowego ($t_{obliczone}$);
- z punktu widzenia błędu systematycznego wyniki uzyskane podczas ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika wspomaganego ultradźwiękami (20 i 40 minut) zarówno w przypadku, gdy stosowano jako substancje wzorcowe mieszaninę 2 oraz 6 związków z grupy PCB znaczonych izotopowo **różnią się w sposób statystycznie istotny** od wartości

odniesienia, co wskazywałoby, że ta technika ekstrakcji nie jest techniką odpowiednią do ekstrakcji związków z grupy PCB z próbek osadów dennych.

4.2.3. BADANIE WYDAJNOŚCI PROCESU EKSTRAKЦИИ ANALITÓW Z GRUPY PCB Z PRÓBEK OSADÓW Z WYKORZYSTANIEM EKSTRAKЦИИ ZA POMOCĄ ROZPUSZCZALNIKA W APARACIE SOXHLETA

W tabeli 22 zestawiono wyniki oznaczeń zawartości analitów z grupy PCB w próbkach osadów dla ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika (**dichlorometan, toluen, heksan**) w **aparacie Soxhleta**, wykorzystując jako substancję wzorcową mieszaninę 6 związków znaczonej izotopowo (**technika B**). Wyniki różniące się w sposób statystycznie istotny zaznaczono kolorem żółtym. Przeprowadzono po cztery równoległe analizy dla każdego uzyskanego ekstraktu rozpuszczalnikowego. Natomiast w tabeli 23 zestawiono wyniki analizy statystycznej uzyskane podczas obliczania błędu systematycznego procesu ekstrakcji analitów z grupy PCB z próbek osadów przy wykorzystaniu różnych rozpuszczalników w trakcie 24 godzinnej ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika w aparacie Soxhleta.

Wyniki przeprowadzonej analizy statystycznej uzyskanych zbiorów danych pomiarowych (zestawionych w tabeli 22), dotyczących porównania efektywności procesu ekstrakcji związków z grupy PCB za pomocą rozpuszczalnika w aparacie Soxhleta przy zastosowaniu różnych rozpuszczalników mogą być podstawą do stwierdzenia, że:

- w przypadku ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika w aparacie Soxhleta, wartości bliższe wartościom odniesienia uzyskano stosując jako rozpuszczalnik zarówno dichlorometan, jak i toluen,
- w przypadku ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika w aparacie Soxhleta, gdy jako rozpuszczalnik wykorzystywano dichlorometan wyniki statycznie różniące się od wartości odniesienia uzyskano dla dwóch analitów (PCB 101, 138).

Technika ta rekomendowana jest przez Agencję Ochrony Środowiska Stanów Zjednoczonych (*US EPA*) do izolacji związków z grupy PCB z próbek osadów (metoda 3540 C, 3541) traktowana jest jako technika odniesienia w licznych laboratoriach.

Tabela 23. Wyniki analizy statystycznej zbiorów wyników pomiarowych uzyskanych na etapie obliczania błędu systematycznego procesu ekstrakcji analitów z grupy PCB z próbek osadów przy wykorzystaniu różnych rozpuszczalników DICHLOROMETAN/TOLEN/HEKSAN w trakcie 24 godzinnej ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika w aparacie

Technika ekstrakcji		Rozpuszczalnik	Równanie regresji liniowej ($y = bx + a$)		Błąd systematyczny stały			Błąd systematyczny zmienny				
			a	b	S_a	t obliczone	t krytyczne ($\alpha = 0,05; f = 5$)	t obliczone	S_b	t obliczone	t krytyczne ($\alpha = 0,05; f = 5$)	t obliczone < t kr
Ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika w aparacie Soxhleta	24 godziny	dichlorometan	3,322	0,952	6,380	0,521	2,571	-	0,142	0,338	2,571	-
		toluen	2,293	0,934	5,745	0,391		-	0,124	0,532		-
		heksan	2,683	1,073	4,562	0,588		-	0,112	0,651		-

Soxhleta („-” – brak błędu systematycznego, „+” - błąd systematyczny)

Na podstawie danych zestawionych w tabeli 24 można stwierdzić, że:

- uzyskane wyniki **nie są obciążone żadnym błędem systematycznym** zarówno wtedy gdy stosowano jako rozpuszczalnik podczas ekstrakcji dichlorometan, toluen, jak i w przypadku, gdy stosowano heksan; zatem ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika w aparacie Soxhleta jest odpowiednią techniką do ekstrakcji związków z grupy PCB z próbek osadów dennych.

Tabela 22. Wyniki porównawczych badań efektywności procesu ekstrakcji analitów z grupy PCB z próbek przy wykorzystaniu różnych rozpuszczalników DICHLOROMETAN/ TOLUEN/ HEKSAN w trakcie 24 godzinnej ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika w aparacie Soxhleta ($t_{krytyczne}$ – wartość krytyczna testu t - Studenta, $t_{obliczone}$ – wartość obliczona testu t - Studenta, $F_{krytyczne}$ - wartość krytyczna testu F - Snedecora, $F_{obliczone}$ – wartość obliczona testu F – Snedecora, „+” wynik zgodny z wartością odniesienia; „-”, „-” wynik niezgodny z wartością odniesienia)

rozpuszczalnik		DICHLOROMETAN					TOLUEN					HEKSAN				
		Ekstrakcja w aparacie Soxhleta					Ekstrakcja w aparacie Soxhleta					Ekstrakcja w aparacie Soxhleta				
		n = 4			$X_{kzn} - X_{sdnl}$	$2\sqrt{U^2_{(kzn)} + U^2_{(kznl)}}$	$X_{kzn} - X_{sdnl}$ < $2\sqrt{U^2_{(kzn)} + U^2_{(kznl)}}$	n = 3			$X_{kzn} - X_{sdnl}$	$2\sqrt{U^2_{(kzn)} + U^2_{(kznl)}}$	$X_{kzn} - X_{sdnl}$ < $2\sqrt{U^2_{(kzn)} + U^2_{(kznl)}}$	n = 4		
analit	wartość certyfikowana ± standardowa niepewność [ng/g]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]				poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]				wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]
PCB 28	23,3 ± 3,4	26,2 ± 5,8	112 ± 18	2,9	13,4	+	27,3 ± 3,7	117 ± 17	4,0	10	+	22,9 ± 1,2	98 ± 15	0,4	7,2	+
PCB 52	29,2 ± 4,5	29,4 ± 1,2	101 ± 18	0,2	9,3	+	25,78 ± 0,68	88 ± 18	3,4	9,1	+	23,2 ± 2,4	79 ± 18	6,0	10	+
PCB 101	28,1 ± 3,8	25,18 ± 0,33	90 ± 18	2,9	7,6	+	26,1 ± 3,4	93 ± 18	2,0	10	+	25,5 ± 3,1	91 ± 17	2,6	9,8	+
PCB 118	12,2 ± 1,6	12,8 ± 2,8	105 ± 4,6	0,6	6,4	+	11,8 ± 2,4	96 ± 9	0,4	5,8	+	9,95 ± 0,85	82 ± 3,0	2,3	3,6	+
PCB 153	70 ± 10	79,8 ± 7,3	114 ± 21	10	24,8	+	65,3 ± 3,9	93 ± 20	4,9	22	+	70,0 ± 6,1	100 ± 21	0,2	23	+
PCB 138	61 ± 7,5	47,4 ± 2,2	77 ± 15	14	15,6	+	73,8 ± 3,1	120 ± 15	12,5	16	+	49,9 ± 9,0	81 ± 17	11	23	+
PCB 180	63 ± 7,5	57,2 ± 6,4	90 ± 16	6,4	19,7	+	55,4 ± 6,9	87 ± 17	8,2	20	+	49,4 ± 2,1	76 ± 15	14	16	+

Tabela 24. Wyniki porównawczych badań efektywności procesu ekstrakcji analitów z grupy PCB z próbek przy wykorzystaniu różnych rozpuszczalników DICHLOROMETAN/ TOLUEN/ HEKSAN w trakcie ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika przy podwyższonej temperaturze i ciśnieniu ($t_{krytyczne}$ – wartość krytyczna testu t - Studenta, $t_{obliczone}$ – wartość obliczona testu t - Studenta, $F_{krytyczne}$ - wartość krytyczna testu F - Snedecora, $F_{obliczone}$ – wartość obliczona testu F – Snedecora, „+” wynik zgodny z wartością odniesienia; „-”, wynik niezgodny z wartością odniesienia)

rozpuszczalnik		DICHLOROMETAN														
		ekstrakcja ASE: 2 cykle					ekstrakcja ASE: 5 cykli					ekstrakcja ASE: 2 i 5 cykli				
analit	wartość certyfikowana ± standardowa niepewność [ng/g]	n = 5		$ X_{kon} - X_{odn} $	$2\sqrt{U^2_{(kon)} + U^2_{(odn)}}$	$\frac{ X_{kon} - X_{odn} }{2\sqrt{U^2_{(kon)} + U^2_{(odn)}}} <$	n = 5		$ X_{kon} - X_{odn} $	$2\sqrt{U^2_{(kon)} + U^2_{(odn)}}$	$\frac{ X_{kon} - X_{odn} }{2\sqrt{U^2_{(kon)} + U^2_{(odn)}}} <$	Test F - Snedecora		Test t - Studenta		
		wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]				wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]				$f_1=4, f_2=4;$ $\alpha=0,05$ $F_{obliczone}$	$F_{krytyczne}$	$f=8,$ $\alpha=0,05$ $t_{obliczone}$	$t_{krytyczne}$	
PCB 28	23,3 ± 3,4	19,9 ± 8,1	85 ± 22	3,4	18	+	20,5 ± 5,6	88 ± 18	2,9	13	+	2,12	6,39	0,131	2,306	
PCB 52	29,2 ± 4,5	21,2 ± 7,1	73 ± 22	8,0	17	+	21,5 ± 6,6	74 ± 22	7,0	16	+	1,19				0,066
PCB 101	28,1 ± 3,8	22,4 ± 4,8	80 ± 19	5,7	12	+	23,2 ± 7,0	83 ± 20	4,1	16	+	2,13				0,210
PCB 118	12,2 ± 1,6	9,1 ± 2,5	75 ± 8,6	3,1	5,9	+	9,2 ± 3,2	76 ± 10	2,7	7,2	+	1,61				0,079
PCB 153	70 ± 10	56 ± 12	80 ± 46	14	31	+	64 ± 22	91 ± 30	16	48	+	3,23				0,713
PCB 138	61 ± 7,5	49 ± 15	80 ± 42	12	34	+	55 ± 15	91 ± 21	8,3	34	+	1,07				0,666
PCB 180	63 ± 7,5	52,3 ± 7,9	82 ± 34	11	22	+	52,6 ± 6,5	83 ± 16	10	20	+	1,45				0,070
rozpuszczalnik		TOLUEN														
		ekstrakcja ASE: 2 cykle					ekstrakcja ASE: 5 cykli					ekstrakcja ASE: 2 i 5 cykli				
analit	wartość certyfikowana ± standardowa niepewność [ng/g]	n = 4		$ X_{kon} - X_{odn} $	$2\sqrt{U^2_{(kon)} + U^2_{(odn)}}$	$\frac{ X_{kon} - X_{odn} }{2\sqrt{U^2_{(kon)} + U^2_{(odn)}}} <$	n = 5		$ X_{kon} - X_{odn} $	$2\sqrt{U^2_{(kon)} + U^2_{(odn)}}$	$\frac{ X_{kon} - X_{odn} }{2\sqrt{U^2_{(kon)} + U^2_{(odn)}}} <$	Test F - Snedecora		Test t - Studenta		
		wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]				wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]				$f_1=3, f_2=4;$ $\alpha=0,05$ $F_{obliczone}$	$F_{krytyczne}$	$f=7,\alpha=0,05$ $t_{obliczone}$	$t_{krytyczne}$	
PCB 28	23,3 ± 3,4	20,3 ± 3,9	87 ± 8	3,0	10	+	20,4 ± 8,3	88 ± 11	2,9	17,9	+	4,54	6,59	0,030	2,365	
PCB 52	29,2 ± 4,5	21,6 ± 4,4	74 ± 10	7,6	13	+	22,2 ± 8,5	76 ± 12	7,0	19,2	+	3,70				0,146
PCB 101	28,1 ± 3,8	21,2 ± 7,5	76 ± 11	6,9	17	+	24 ± 12	85 ± 14	4,1	25,2	+	2,77				0,424
PCB 118	12,2 ± 1,6	8,3 ± 3,2	68 ± 5,5	3,9	7,2	+	9,5 ± 6,8	78 ± 8,3	2,7	14,0	+	4,54				0,345
PCB 153	70 ± 10	53 ± 11	76 ± 23	17	30	+	54 ± 19	77 ± 28	16,2	42,9	+	2,94				0,067
PCB 138	61 ± 7,5	50 ± 16	81 ± 22	11	35	+	53 ± 15	87 ± 21	8,3	33,5	+	1,15				0,363
PCB 180	63 ± 7,5	52 ± 12	81 ± 19	11	28	+	53 ± 13	83 ± 20	10,3	30,0	+	1,30				0,137
rozpuszczalnik		HEKSAN														
		ekstrakcja ASE: 2 cykle					ekstrakcja ASE: 5 cykli					ekstrakcja ASE: 2 i 5 cykli				
analit	wartość certyfikowana ± standardowa niepewność [ng/g]	n = 5		$ X_{kon} - X_{odn} $	$2\sqrt{U^2_{(kon)} + U^2_{(odn)}}$	$\frac{ X_{kon} - X_{odn} }{2\sqrt{U^2_{(kon)} + U^2_{(odn)}}} <$	n = 5		$ X_{kon} - X_{odn} $	$2\sqrt{U^2_{(kon)} + U^2_{(odn)}}$	$\frac{ X_{kon} - X_{odn} }{2\sqrt{U^2_{(kon)} + U^2_{(odn)}}} <$	Test F - Snedecora		Test t - Studenta		
		wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]				wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]				$f_1=4, f_2=4$ $\alpha=0,05$ $F_{obliczone}$	$F_{krytyczne}$	$f=8,$ $\alpha=0,05$ $t_{obliczone}$	$t_{krytyczne}$	
PCB 28	23,3 ± 3,4	23,3 ± 6,8	18,8 ± 5,7	4,5	13,3	+	19,8 ± 3,0	85 ± 7,3	3,5	9,1	+	3,71	6,39	0,367	2,306	
PCB 52	29,2 ± 4,5	29,2 ± 9,0	21,0 ± 6,2	8,2	15,3	+	21,5 ± 5,5	74 ± 11	7,7	14,2	+	1,30				0,115
PCB 101	28,1 ± 3,8	28,1 ± 7,6	20,7 ± 7,1	7,4	16,1	+	21,5 ± 6,0	77 ± 10	6,6	14,2	+	1,39				0,188
PCB 118	12,2 ± 1,6	12,2 ± 3,2	8,1 ± 3,8	4,1	8,2	+	8,4 ± 3,1	69 ± 4,3	3,8	7,0	+	1,43				0,133
PCB 153	70 ± 10	70 ± 20	51 ± 16	19,2	37,7	+	51 ± 14	72 ± 24	19,2	34,4	+	1,31				0,0141
PCB 138	61 ± 7,5	61 ± 15	50 ± 10	11,3	25,0	+	50,0 ± 6,3	82 ± 16	11,3	19,6	+	2,49				0,0408
PCB 180	63 ± 7,5	63 ± 15	50 ± 12	13,3	28,3	+	53 ± 10	83 ± 18	10,3	25,0	+	1,36				0,396

4.2.4. BADANIE WYDAJNOŚCI PROCESU EKSTRAKЦИИ ANALITÓW Z GRUPY PCB Z PRÓBEK OSADÓW Z WYKORZYSTANIEM EKSTRAKЦИИ ZA POMOCĄ ROZPUSZCZALNIKA PRZY PODWYŻSZONEJ TEMPERATURZE I CIŚNIENIU

W tabeli 24 zestawiono wyniki pomiarów uzyskane w trakcie badań łącznie z wynikami analizy statystycznej analitów z grupy PCB w próbkach osadów dla ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika (**dichlorometan, toluen, heksan**) w **aparacie Soxhleta**, wykorzystując jako substancję wzorcową mieszaninę 6 związków znaczonej izotopowo (**metoda B**). Wyniki różniące się w sposób statystycznie istotny zaznaczono kolorem żółtym. Przeprowadzono po pięć równoległych analiz dla każdego uzyskanego ekstraktu rozpuszczalnikowego. Natomiast w tabeli 25 zestawiono wyniki analizy statystycznej zbiorów wyników pomiarowych uzyskanych na etapie obliczania błędu systematycznego procesu ekstrakcji analitów z grupy PCB z próbek osadów przy wykorzystaniu różnych rozpuszczalników w trakcie ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika przy podwyższonej temperaturze i ciśnieniu.

Tabela 25. Wyniki analizy statystycznej zbiorów wyników pomiarowych uzyskanych na etapie obliczania błędu systematycznego procesu ekstrakcji analitów z grupy PCB z próbek osadów przy wykorzystaniu różnych rozpuszczalników DICHLOROMETAN/TOLEN/HEKSAN w trakcie 24 godzinnej ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika przy podwyższonej temperaturze i ciśnieniu („-” – brak błędu systematycznego, „+” - błąd systematyczny)

Technika ekstrakcji		Rozpuszczalnik	Równanie regresji liniowej ($y = bx + a$)		Błąd systematyczny stały			Błąd systematyczny zmienny				
			a	b	S_a	t obliczone	t krytyczne ($\alpha = 0,05; f = 5$)	$t_{obli} < t_{kr}$	S_b	t obliczone	t krytyczne ($\alpha = 0,05; f = 5$)	$t_{obli} < t_{kr}$
Ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika w PPPP podwyższonej temperaturze i ciśnieniu	2 cykle	dichlorometan	1,057	1,218	1,272	0,831	2,571	-	0,034	6,411	2,571	+
		toluen	1,106	1,237	1,790	0,618		-	0,049	4,837		+
		heksan	1,423	1,267	2,082	0,683		-	0,058	4,603		+
	5 cykli	dichlorometan	3,327	1,072	1,921	1,731		-	0,047	1,532		-
		toluen	0,108	1,214	2,311	0,047		-	0,061	3,508		+
		heksan	1,062	1,247	2,712	0,392		-	0,075	3,293		+

Wyniki przeprowadzonej analizy statystycznej mogą być podstawą do następujących wniosków:

- w przypadku ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika przy podwyższonej temperaturze i ciśnieniu, wartości bliższe wartościom odniesienia uzyskano stosując jako rozpuszczalnik zarówno dichlorometan, jak i toluen, przy czym dla wszystkich zastosowanych rozpuszczalników otrzymano wyniki zgodne z wartością odniesienia,
- zwiększenie liczby cykli ekstrakcyjnych do pięciu nie wpływa znacząco na oszacowanie poziomu zawartości analitów w badanej próbce.

Porównując dokładności dwóch technik ekstrakcji, stwierdzono, że dla każdego rozpuszczalnika i każdej techniki ekstrakcji uzyskano zależność $t_{\text{obliczone}} < t_{\text{krytyczne}}$, to znaczy, że uzyskane wartości nie różnią się między sobą w sposób statystycznie istotny, a zatem porównywane techniki ekstrakcji nie różnią się pod względem dokładności.

Na podstawie danych zestawionych w tabeli 25 można stwierdzić, że:

- wyniki obciążone błędem systematycznym zmiennym w przypadku **jednokrotnej ekstrakcji** za pomocą rozpuszczalnika wspomaganego przez wytrząsanie stosując jako rozpuszczalnik podczas ekstrakcji zarówno dichlorometan, toluen, jak i heksan są **zaniżone**

($b > 1$); oznaczone stężenie analitów w badanych próbkach osadów należałoby zatem pomnożyć o wyznaczoną wartość mnożnika poprawkowego ($t_{\text{obliczone}}$);

- z punktu widzenia błędu systematycznego wyniki uzyskane podczas ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika przy podwyższonej temperaturze i ciśnieniu (2 cykle, 5 cykli) różnią się w sposób statystycznie istotny od wartości odniesienia, zatem ta technika ekstrakcji nie jest odpowiednią techniką do ekstrakcji związków z grupy PCB z próbek osadów dennych.

4.2.5. PODSUMOWANIE

Na rysunku 14 przedstawiono w postaci wykresów słupkowych wyniki oznaczeń zawartości analitów z grupy PCB w próbkach osadów uzyskanych w wyniku zastosowania 7 różnych technik ekstrakcji, stosując jako rozpuszczalnik dichlorometan, toluen, heksan.

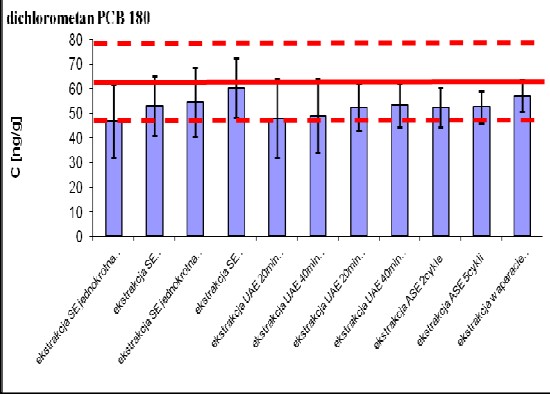
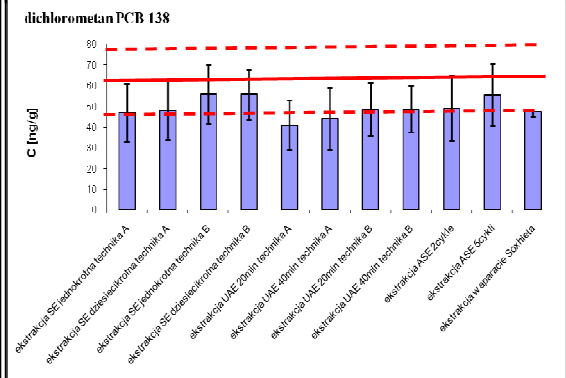
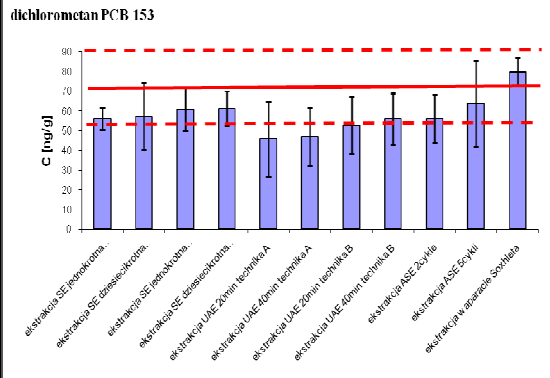
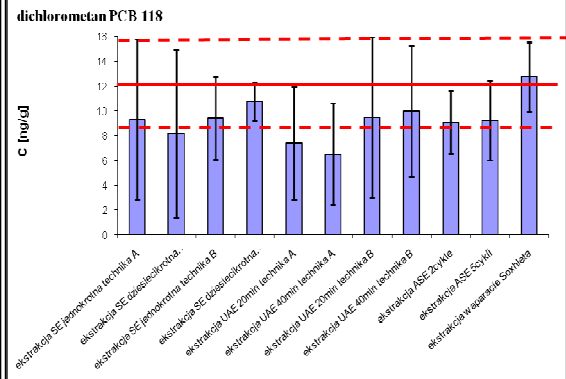
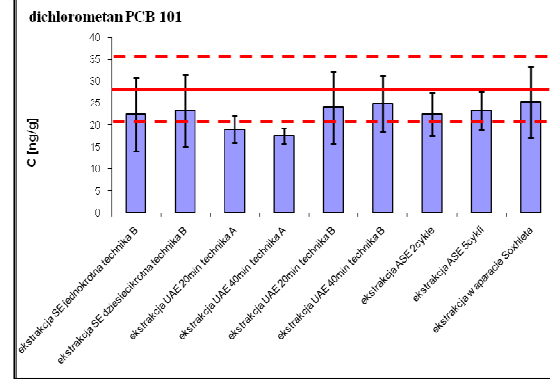
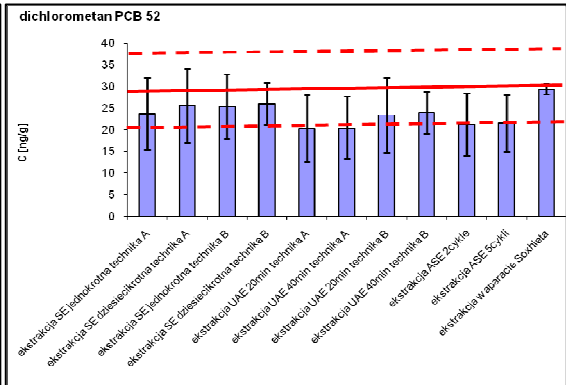
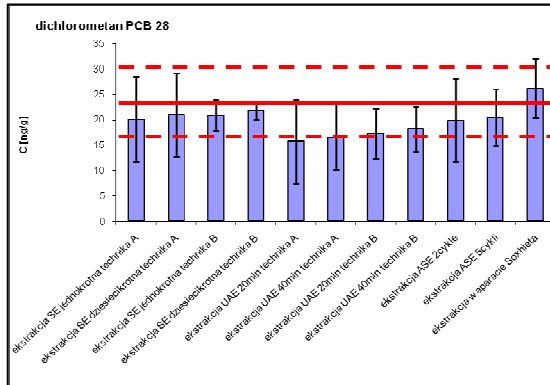
Podsumowując, na podstawie przedstawionych danych można stwierdzić, że:

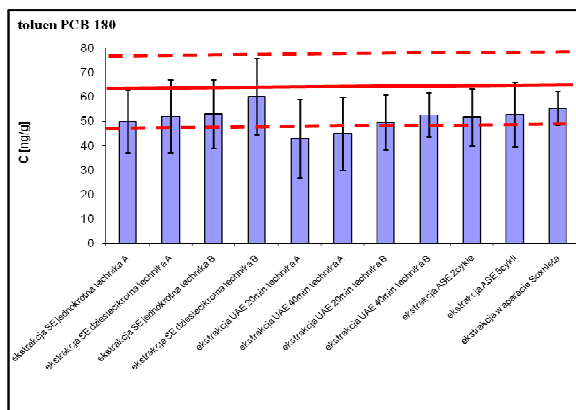
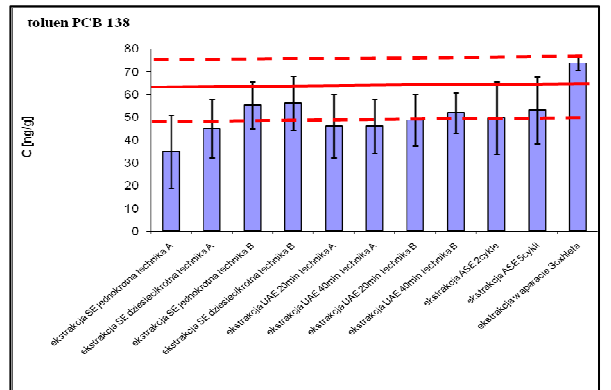
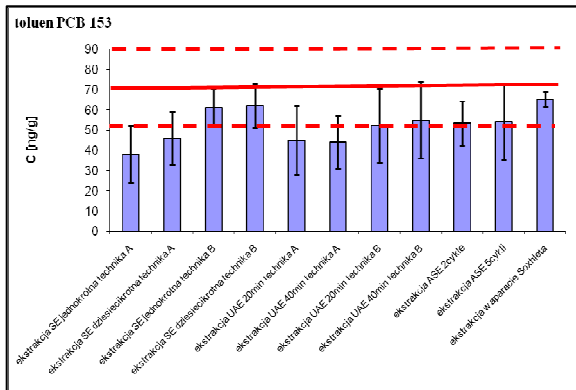
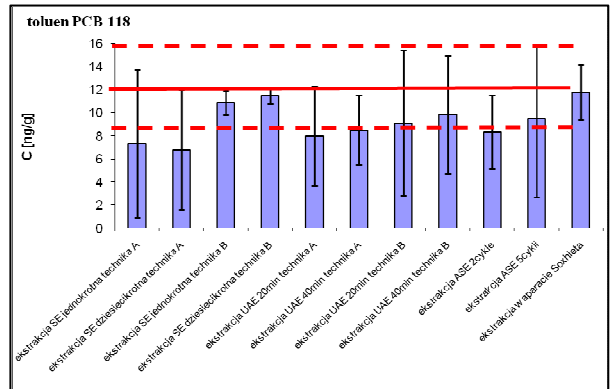
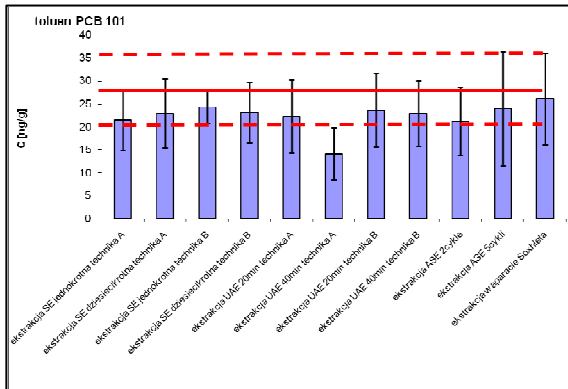
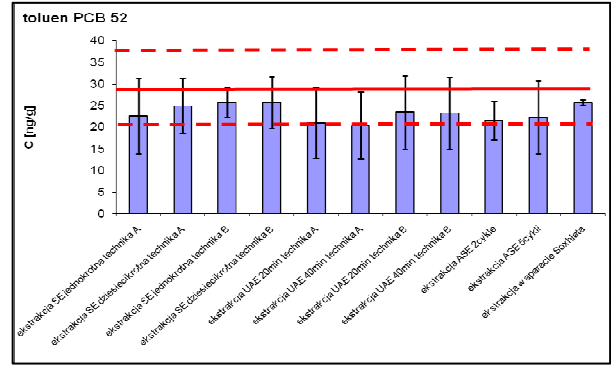
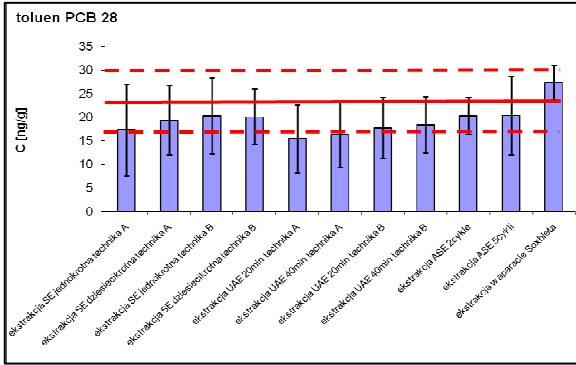
- najbardziej odpowiednim rozpuszczalnikiem do ekstrakcji związków z grupy PCB z próbek osadów dennych jest dichlorometan i toluen,

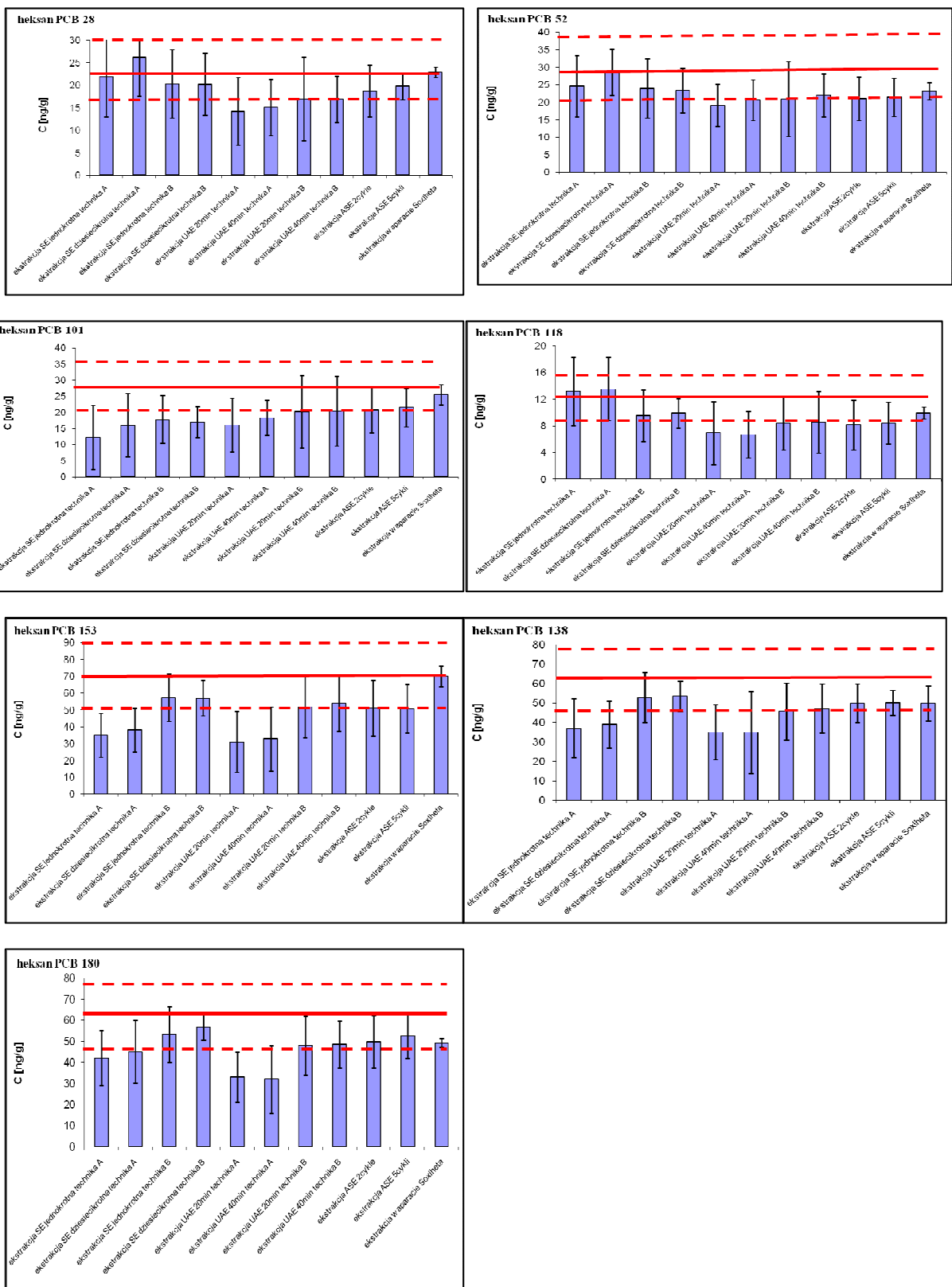
- wyniki najbliższe wartościom odniesienia uzyskano stosując ekstrakcję za pomocą rozpuszczalnika wspomaganą wytrząsaniem, gdy jako substancję wzorcową stosowano mieszaninę 6 związków z grupy PCB znaczonych izotopowo (**technika B**),

- czas ekstrakcji wynoszący 24 godziny jest optymalnym czasem prowadzenia procesu ekstrakcji analitów z grupy PCB z próbek osadów.

Parametry takie umożliwiają uzyskanie wyników dokładnych charakteryzujących się precyzją akceptowalną dla analizy śladowej.







Rysunek 14. Porównanie wyników oznaczeń analitów z grupy PCB w próbkach osadów uzyskanych w wyniku zastosowania 7 różnych technik ekstrakcji z wykorzystaniem DICHLOROMETANU/ TOLUENU/ HEKSANU jako ekstrahenta

4.3. OKREŚLENIE CZASU KONTAKTU SUBSTANCJI WZORCOWYCH Z MATRYCĄ OSADU, UMOŻLIWIĄCEGO ODTWORZENIE NATURALNEGO CHARAKTERU WIĄZANIA. PRÓBA OKREŚLENIA WPLYWU ZJAWISKA STARZENIA OSADÓW NA PRECYZJĘ I DOKŁADNOŚĆ OZNACZEŃ

W tabeli 26 przedstawiono wyniki oznaczania zawartości analitów z grupy PCB w próbkach osadów dla jednokrotnej ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika (**dichlorometanu**) wspomaganą przez wytrząsanie i wykorzystaniu mieszaniny 6 związków znaczonej izotopowo (**technika B**). Przeprowadzono po cztery równoległe analizy dla każdego uzyskanego ekstraktu rozpuszczalnikowego. Natomiast w tabeli 27 zestawiono zbiory danych pomiarowych stanowiących podstawę do następujących wniosków:

- dla wszystkich „przypadków” otrzymano wyniki zgodne z wartością odniesienia, co oznacza, że czas kontaktu substancji wzorcowej z matrycą osadu nie wpływa na uzyskiwane wyniki pomiarów;

Sposób wprowadzenia substancji wzorcowych do próbki osadu powinien pozwolić na odpowiednią ich dyspersję oraz umożliwić odtworzenie naturalnego charakteru wiązań między analitem a składnikami matrycy próbki osadu. Odtworzenie sposobu wiązania wzorców z matrycą osadu jest kluczowym elementem poprawności dalszych etapów procedury analitycznej i wykorzystania w trakcie obliczeń wartości odniesienia towarzyszącej substancji wzorcowej. Związane jest to ze zjawiskiem zwanym „starzeniem” osadów, które jest procesem długotrwałym i polega na przemieszczeniu się związków z grupy polichlorowanych bifenyli (na drodze dyfuzji) w głąb materii organicznej. Substancje wzorcowe, które nie podlegają temu zjawisku ulegają ekstrakcji w inny sposób niż anality. Wydajność ekstrakcji substancji wzorcowej jest wówczas wyższa od wydajności ekstrakcji oznaczanych związków z grupy PCB, co z kolei może powodować zaniżanie wyników oznaczeń. Rozwiązaniem tego problemu mogłoby być odstawienie osadu po etapie dodania substancji wzorcowych na określony czas, umożliwiający odtworzenie naturalnego charakteru wiązania substancji wzorcowych z matrycą osadu w sposób analogiczny do wiązania oznaczanych związków.

- zwiększenie czasu kontaktu substancji wzorcowej z matrycą osadu do 6 miesięcy nie wpływa znacząco na uzyskane wyniki.

W tym miejscu należałoby powrócić do braku statystycznie istotnych różnic w wydajności jednokrotnej i dziesięciokrotnej ekstrakcji związków z grupy polichlorowanych bifenyli. Sytuację tę można wyjaśnić biorąc pod uwagę źródła pochodzenia tych związków w osadach. Dostają się one do środowiska wodnego głównie poprzez:

- a) transport atmosferyczny – zaadsorbowane na zewnętrznych powierzchniach cząstek stałych,
- b) ścieki i wody spływne – w formie rozpuszczonej w fazie organicznej (drobne kropelki materii organicznej o charakterze fazy olejowej zawieszzone w fazie wodnej),
 - zaabsorbowane w głębszych strukturach osadu, podlegają zjawisku „starzenia się”.

Biorąc powyższe pod uwagę, dopuszczalne są dwie możliwości interpretacji otrzymanych wyników. Pierwsza sugeruje, że ksenobiotyki, te w badanym materiale odniesienia, są zlokalizowane raczej na powierzchni cząstek osadu. Dodane wzorce wiążą się z warstwą powierzchniową w sposób podobny jak oryginalne analizy. Jednokrotna ekstrakcja pozwala odzyskać zarówno analizy, jak i wzorce ze zbliżoną wydajnością, bowiem rozpuszczalnik jest w stanie uwolnić analizy zaadsorbowane na powierzchni osadu. Natomiast w drugim przypadku zakłada się, że rozpuszczalnik podczas jednokrotnej ekstrakcji nie jest w stanie dotrzeć do głębszych warstw osadu i wyprzeć zaadsorbowane w jego wnętrzu analizy (związki z grupy PCB, które uległy starzeniu). Przy ekstrakcji 10 – krotnej istnieje możliwość dotarcia do głębszych warstw w cząstkach osadu. Jeżeli rozpuszczalnik podczas procesu ekstrakcji docierałby do głębszych struktur osadu, wówczas różnice w wynikach między pojedynczą ekstrakcją a dziesięciokrotną powinny być znacznie wyraźniejsze, a tak nie jest.

Wyniki tego doświadczenia sugerują, że związki z grupy PCB dostały się do analizowanego osadu w podobny sposób jak związki z grupy WWA, czyli poprzez transport atmosferyczny są zaadsorbowane głównie na powierzchni cząstek osadu.

Tabela 26. Wyniki porównawczych badań określających czas umożliwiającego odtworzenie naturalnego charakteru wiązania substancji wzorcowych z matrycą osadu w trakcie jednokrotnej ekstrakcji za pomocą dichlorometanu wspomaganą przez wytrząsanie ($t_{\text{krytyczne}}$ – wartość krytyczna testu t - Studenta, $t_{\text{obliczone}}$ – wartość obliczona testu t - Studenta, $F_{\text{krytyczne}}$ - wartość krytyczna testu F - Snedecora, $F_{\text{obliczone}}$ – wartość obliczona testu F – Snedecora, „+” wynik zgodny z wartością odniesienia; „-”, wynik niezgodny z wartością odniesienia)

rozpuszczalnik		DICHLOROMETAN					TOLUEN					HEKSAN				
		1 dzień					1 miesiąc					6 miesięcy				
		n = 4					n = 3					n = 4				
analit	wartość certyfikowana ± standardowa niepewność [ng/g]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	$ X_{\text{ozn}} - X_{\text{adm}} $	$2 \sqrt{U^2 \frac{U^2}{(X_{\text{ozn}})^2} + U^2 \frac{U^2}{(X_{\text{adm}})^2}}$	$ X_{\text{ozn}} - X_{\text{adm}} < 2 \sqrt{U^2 \frac{U^2}{(X_{\text{ozn}})^2} + U^2 \frac{U^2}{(X_{\text{adm}})^2}}$	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	$ X_{\text{ozn}} - X_{\text{adm}} $	$2 \sqrt{U^2 \frac{U^2}{(X_{\text{ozn}})^2} + U^2 \frac{U^2}{(X_{\text{adm}})^2}}$	$ X_{\text{ozn}} - X_{\text{adm}} < 2 \sqrt{U^2 \frac{U^2}{(X_{\text{ozn}})^2} + U^2 \frac{U^2}{(X_{\text{adm}})^2}}$	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	$ X_{\text{ozn}} - X_{\text{adm}} $	$2 \sqrt{U^2 \frac{U^2}{(X_{\text{ozn}})^2} + U^2 \frac{U^2}{(X_{\text{adm}})^2}}$	$ X_{\text{ozn}} - X_{\text{adm}} < 2 \sqrt{U^2 \frac{U^2}{(X_{\text{ozn}})^2} + U^2 \frac{U^2}{(X_{\text{adm}})^2}}$
		$f_1=3, f_2=3; \alpha=0,05$ $F_{\text{obliczone}}$	$F_{\text{krytyczne}}$	$F=6, \alpha=0,05$ $t_{\text{obliczone}}$	$t_{\text{krytyczne}}$	$f_1=3, f_2=3; \alpha=0,05$ $F_{\text{obliczone}}$	$F_{\text{krytyczne}}$	$F=6, \alpha=0,05$ $t_{\text{obliczone}}$	$t_{\text{krytyczne}}$	$f_1=3, f_2=3; \alpha=0,05$ $F_{\text{obliczone}}$	$F_{\text{krytyczne}}$	$F=6, \alpha=0,05$ $t_{\text{obliczone}}$	$t_{\text{krytyczne}}$			
PCB 28	23,3 ± 3,4	20,3 ± 2,2	87 ± 14	3,0	8,1	+	23,6 ± 5,2	101 ± 18	0,3	12	+	23,8 ± 6,2	102 ± 18	0,5	14	+
PCB 52	29,2 ± 4,5	23,1 ± 1,9	79 ± 18	6,1	9,8	+	22,5 ± 2,0	77 ± 18	6,7	10	+	22,1 ± 2,7	76 ± 18	7,1	11	+
PCB 101	28,1 ± 3,8	21,5 ± 2,6	77 ± 18	6,6	9,2	+	21 ± 6,2	74 ± 20	7,1	15	+	21,8 ± 2,8	78 ± 16	6,3	9,4	+
PCB 118	12,2 ± 1,6	13,9 ± 1,6	72 ± 8,8	1,7	4,5	+	12,6 ± 4,0	103 ± 11	0,4	8,6	+	10,5 ± 1,9	86 ± 8,2	1,7	5,0	+
PCB 153	70 ± 10	53,5 ± 9,3	76 ± 44	17	27	+	67 ± 10	95 ± 2,1	3,2	28	+	66 ± 11	94 ± 46	4,2	30	+
PCB 138	61 ± 7,5	49,5 ± 8,9	81 ± 36	12	23	+	57 ± 10	93 ± 38	4,3	25	+	53 ± 10	86 ± 38	8,3	25	+
PCB 180	63 ± 7,5	54,5 ± 8,0	86 ± 34	9,1	22	+	52 ± 8,5	82 ± 36	12	23	+	54 ± 10	85 ± 36	9,6	25	+
		1dzień i 1 miesiąc					1 dzień i 6 miesięcy					1 miesiąc i 6 miesięcy				
		Test F - Snedecora		Test t - Studenta			Test F-Snedecora		Test t - Studenta			Test F - Snedecora		Test t – Studenta		
		$f_1=3, f_2=3; \alpha=0,05$ $F_{\text{obliczone}}$		$F_{\text{krytyczne}}$			$f_1=3, f_2=3; \alpha=0,05$ $F_{\text{obliczone}}$		$F_{\text{krytyczne}}$			$f_1=3, f_2=3; \alpha=0,05$ $F_{\text{obliczone}}$		$F_{\text{krytyczne}}$		
PCB 28		6,25	19,16	1,183	2,571		7,69	9,28	1,064	2,447		1,28	9,55	0,039	2,511	
PCB 52		1,30		0,401		2,13	0,575		1,64		0,191					
PCB 101		6,66		0,214		1,19	0,166		5,46		0,303					
PCB 118		7,14		1,782		1,47	1,379		5,00		0,950					
PCB 153		1,39		1,766		1,33	1,779		1,03		0,055					
PCB 138		1,55		1,028		1,35	0,488		1,16		0,528					
PCB 180		1,27		0,404		1,51	0,028		1,20		0,330					

W przypadku porównania dokładności różnych metod określających odtworzenie naturalnego charakteru wiązania substancji wzorcowych z matrycą osadu stwierdzono, że dla każdego analitu uzyskano zależność $t_{\text{obliczone}} < t_{\text{krytyczne}}$, oznacza to, że uzyskane wartości nie różnią się między sobą w sposób statystycznie istotny, a zatem porównywany czas pozostawienia substancji wzorcowej w próbce osadu nie wpływa na uzyskanie wyników bliższym wartościom odniesienia.

Tabela 27. Wyniki analizy statystycznej zbiorów danych pomiarowych uzyskanych na etapie obliczania błędu systematycznego w trakcie badania dotyczącego porównywania czasu pozostawienia substancji wzorcowej w próbce osadu przy wykorzystaniu jednokrotnej ekstrakcji za pomocą dichlorometanu wspomaganą przez wytrząsanie („-” – brak błędu systematycznego, „+” - błąd systematyczny)

Technika ekstrakcji	Czas kontaktu substancji wzorcowej z matrycą osadu	Równanie regresji liniowej ($y=bx+a$)		Błąd systematyczny stały				Błąd systematyczny zmienny			
		a	b	S_a	$t_{\text{obliczone}}$	$t_{\text{krytyczne}}$	$t_{\text{obl}} < t_{\text{kr}}$	S_b	$t_{\text{obliczone}}$	$t_{\text{krytyczne}}$	$t_{\text{obl}} < t_{\text{kr}}$
jednokrotna ekstrakcja za pomocą dichlorometanu wspomaganą wytrząsaniem	1 dzień	0,831	1,219	2,293	0,362	($\alpha = 0,05; f = 3$) 3,182	-	0,061	3,565	($\alpha = 0,05; f = 3$) 3,182	+
	1 miesiąc	2,267	1,066	3,455	0,656	($\alpha = 0,05; f = 2$) 4,303	-	0,083	0,786	($\alpha = 0,05; f = 2$) 4,303	-
	6 miesięcy	2,402	1,077	2,741	0,876	($\alpha = 0,05; f = 3$) 3,182	-	0,067	1,158	($\alpha = 0,05; f = 3$) 3,182	-

Na podstawie danych zestawionych w tabeli 27 można stwierdzić, że:

- wyniki obciążone błędem systematycznym zmiennym w przypadku, gdy czas kontaktu substancji wzorcowej z matrycą osadu wynosił 1 dzień są **zaniżone ($b > 1$)**; uzyskaną wartość analitów w badanych próbkach osadów należałoby zatem pomnożyć o wyznaczoną wartość mnożnika poprawkowego ($t_{\text{obliczone}}$);

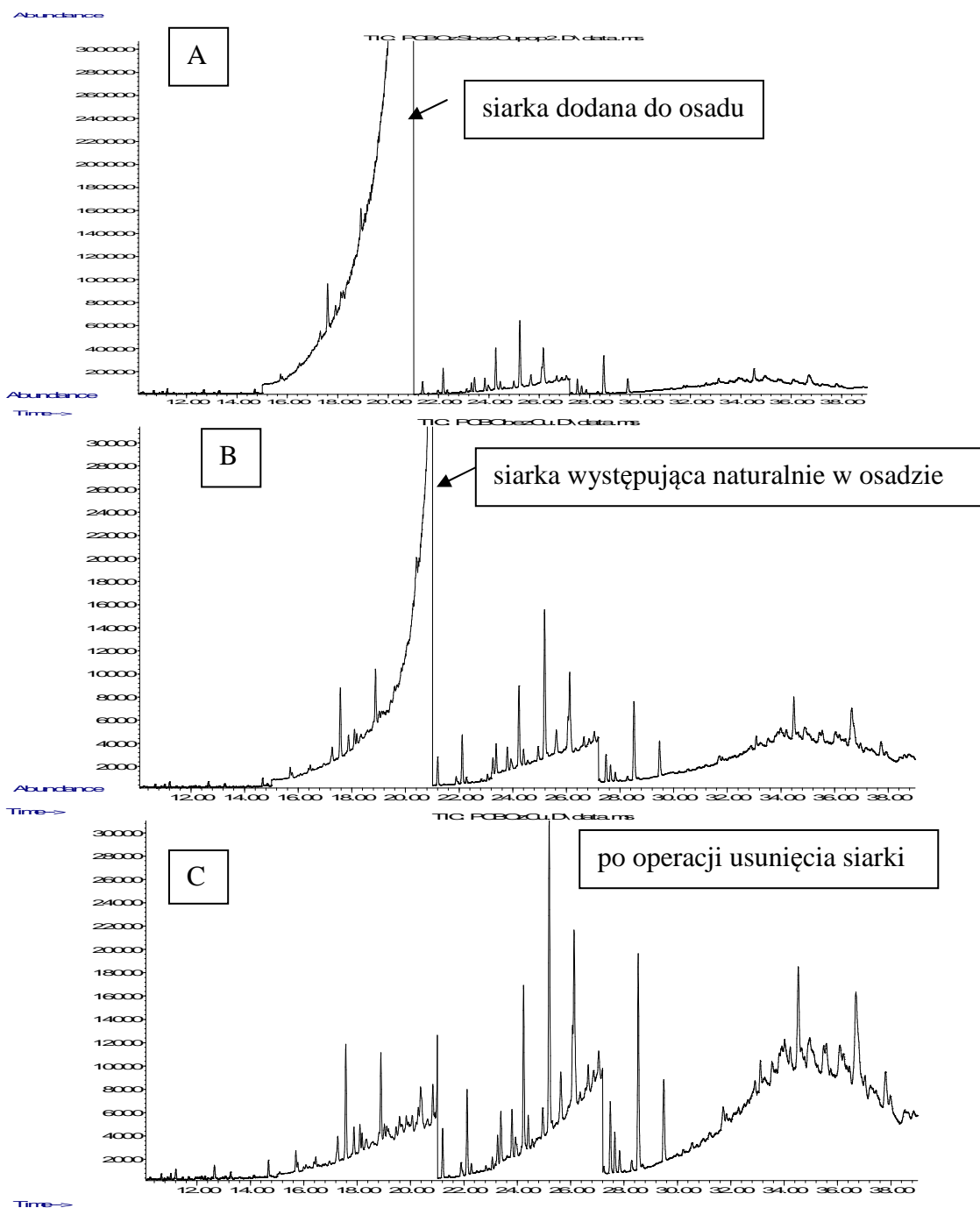
4.4. SIARKA W OSADACH DENNYCH

Analiza chromatograficzna jest końcowym etapem procesu analitycznego i powinna zapewniać rozdzielenie mieszaniny na poszczególne indywidualne tak, aby uzyskany chromatogram dawał możliwie dużą ilość informacji o charakterze jakościowym i ilościowym w odniesieniu do składu próbki. Niestety siarka elementarna wchodząca w skład osadów dennych sprawia wiele problemów analitycznych. Obecność siarki

w ekstrakcie rozpuszczalnikowym, którego próbki były poddawane oznaczeniom chromatograficznym utrudnia, a czasem wręcz uniemożliwia właściwą interpretację chromatogramu (chromatograficzny pik siarki maskuje piki innych związków obecnych w próbce), co sprawia, że pojawiają się rozbieżności w otrzymywanych wynikach, w konsekwencji może to prowadzić do błędnej interpretacji wyników i fałszywej oceny ryzyka środowiskowego. Chromatogramy przedstawione na rysunku 15, uzyskane podczas analizy ekstraktu rozpuszczalnikowego otrzymanego z próbki osadu zawierającego związki z grupy PCB mogą być traktowane jako dowód potwierdzający powyższą tezę. Na rysunku 15 A przedstawiono chromatogram z dodatkiem siarki uzyskany przed usunięciem siarki elementarnej z ekstraktu, na rysunku 15 B przedstawiono chromatogram uzyskany przed usunięciem siarki elementarnej z ekstraktu, natomiast na rysunku 15 C przedstawiono chromatogram uzyskany po usunięciu siarki z ekstraktu na warstwie sproszkowanej miedzi, wcześniej aktywowanej.

Na rysunku 16 przedstawiono w postaci wykresów słupkowych wyniki oznaczania zawartości związków z grupy PCB w próbkach osadów, natomiast na rysunku 17 przedstawiono wyniki oznaczania zawartości związków z grupy WWA w próbkach osadów uzyskane podczas analizy próbek ekstraktów rozpuszczalnikowych surowych lub, które były poddane różnym operacjom oczyszczania w celu usunięcia z nich siarki elementarnej.

Analiza danych przedstawionych na rysunkach 16 i 17 może być podstawą do stwierdzenia, że wyniki najbliższe wartościom odniesienia uzyskano, gdy próbki osadów oczyszczano na kolumnie zawierającej warstwę sproszkowanej, wcześniej aktywowanej miedzi. Uzyskane wyniki badań potwierdziły tezę, że obecność siarki w ekstrakcie rozpuszczalnikowym wpływa negatywnie na oznaczanie związków z grupy WWA i PCB w próbkach osadów, w związku z czym przed analizą chromatograficzną należy usuwać siarkę elementarną z ekstraktów rozpuszczalnikowych. Wyniki badań opublikowano w pracy pt. „**Removal of sulfur from a solvent extract**”, która została przyjęta do druku w czasopiśmie: Trends in Analytical Chemistry i która stanowi załącznik 1 rozprawy doktorskiej.

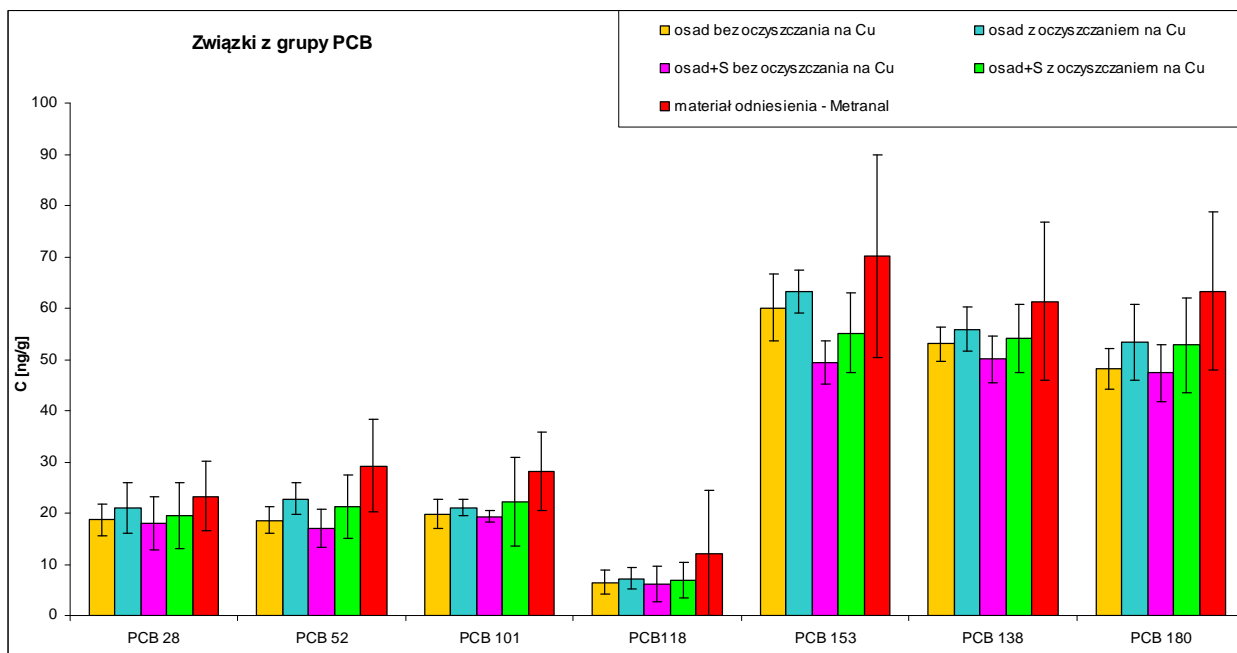


Rysunek 15. Chromatogramy uzyskane podczas analizy ekstraktu rozpuszczalnikowego otrzymanego z próbki osadu zawierającego związki z grupy PCB:

A chromatogram **próbki osadu z dodatkiem siarki** otrzymany w wyniku analizy próbki ekstraktu rozpuszczalnikowego **przed operacją usunięcia** siarki elementarnej z ekstraktu,

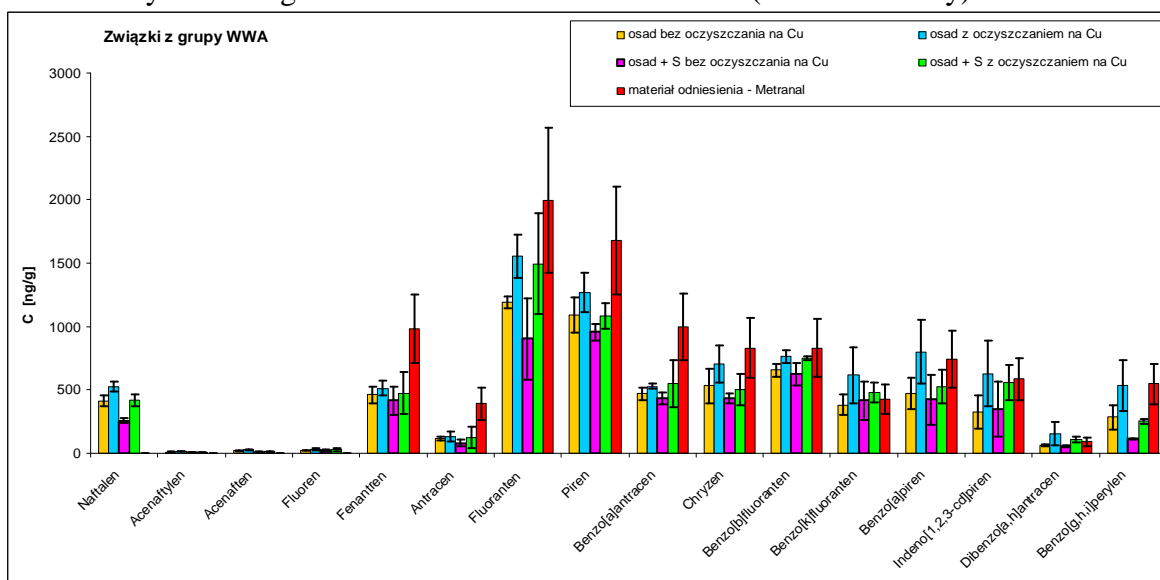
B chromatogram próbki osadu (**bez dodatku siarki**) otrzymany w wyniku analizy próbki ekstraktu rozpuszczalnikowego **przed operacją usunięcia** siarki elementarnej ekstraktu,

C chromatogram próbki osadu (**bez dodatku siarki**) otrzymany w wyniku analizy próbki ekstraktu rozpuszczalnikowego **po operacji usunięcia siarki** na warstwie sproszkowanej miedzi



Rysunek 16. Porównanie wyników oznaczeń zawartości związków z grupy PCB w próbkach osadów uzyskanych podczas analizy ekstraktów rozpuszczalnikowych:

1. nie oczyszczonych na warstwie miedzi (kolor żółty),
2. oczyszczonych na warstwie miedzi (kolor niebieski),
3. z dodatkiem siarki, ale nie oczyszczonych na warstwie miedzi (kolor różowy),
4. z dodatkiem siarki i oczyszczonych na warstwie miedzi (kolor zielony),
5. certyfikowanego materiału odniesienia – Metranal (kolor czerwony).



Rysunek 17. Porównanie wyników oznaczeń zawartości związków z grupy WWA w próbkach osadów uzyskanych podczas analizy ekstraktów rozpuszczalnikowych:

1. nie oczyszczonych na warstwie miedzi (kolor żółty),
2. oczyszczonych na warstwie miedzi (kolor niebieski),
3. z dodatkiem siarki, ale nie oczyszczonych na warstwie miedzi (kolor różowy),
4. z dodatkiem siarki i oczyszczonych na warstwie miedzi (kolor zielony),
5. certyfikowanego materiału odniesienia – Metranal (kolor czerwony).

4.5. ROZWÓJ METOD ANALITYCZNYCH – DOSTĘPNOŚĆ WZORCÓW ZNACZONYCH IZOTOPOWO

Rozwój procedur analitycznych związany jest z próbami rozwiązania licznych problemów, które pojawiają się podczas oznaczania związków z grupy WWA i PCB w próbkach osadów dennych. W ciągu ostatnich lat coraz większą rolę w analityce odgrywają substancje znaczone izotopowo, przede wszystkim węglem $^{13}\text{C}_{12}$, deuterem $^2\text{H}_1$ oraz chlorem $^{37}\text{Cl}_{17}$ [164]. Możliwość zastosowania związków znaczonych izotopowo w charakterze wzorców wewnętrznych podczas wieloetapowej procedury oznaczania tych związków przyczyniła się do poprawy precyzji pomiarów, a tym samym do poprawy wiarygodności uzyskiwanej informacji analitycznej. Ponadto dzięki możliwości wykorzystania spektrometrii mas sprzężonej z chromatografią gazową lub cieczową wykorzystywanie związków znaczonych izotopowo w analityce środowiskowej jest coraz powszechniejsze. Jednakże, żeby wykorzystywanie substancji znaczonych izotopowo w praktyce analitycznej było coraz powszechniejsze istotne jest zwrócenie uwagi na to, aby [171]:

- były dostępne izotopowo znaczone analogi analitów (o odpowiedniej czystości oraz trwałości),
- było możliwe odmierzenie ilości substancji wzorcowej z zadawalającą dokładnością i precyzją oraz z możliwie niską niepewnością,
- był osiągnięty stan równowagi pomiędzy analitem i jego izotopowo znaczone odpowiednikiem,
- dodatek substancji wzorcowej do badanej próbki nie powodował zmian w składzie matrycy,
- sposób wprowadzania substancji wzorcowej do badanej próbki zapewniał odtworzenie naturalnego charakteru wiązania się analitu z matrycą.

Niestety problemem jest ograniczona dostępność substancji wzorcowych (dostępne są głównie dla związków z grupy polichlorowanych bifenyli, dibenzodioksyn, dibenzofuranów oraz wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych), brak natomiast takich wzorców dla pestycydów i mykotoksyn. Wadą jest również ich dość wysoka cena (np. 3 ml roztwór wzorcowy mieszaniny 7 związków z grupy PCB $^{13}\text{C}_{12}$: 28, 52, 101, 118, 153, 138, 180, 209 w nonanie kosztuje 1450 \$) [172]. Jednakże w ciągu ostatnich lat cena wzorców znaczonych deuterem znacznie spadła (np. 1,2 ml roztwór wzorcowy naftalenu znaczone deuterem w izooktanie kosztuje obecnie 99 \$), dlatego związki z grupy WWA znaczone deuterem są dużo bardziej popularne w rutynowych

analizach próbek środowiskowych, między innymi ze względu na fakt, iż związki z grupy WWA znaczone węglem ^{13}C są znacznie droższe.

W latach 1997 - 2000 pracownicy Katedry Chemii Analitycznej uczestniczyli w realizacji projektu „Odra”, którego celem było monitorowanie rzeki Odry w poszczególnych jej odcinkach w celu określenia wpływu stopnia uprzemysłowienia, urbanizacji i rozmieszczenia terenów rolniczych na stan czystości wód powierzchniowych w dorzeczu tej rzeki. W ramach programu prowadzono badania oznaczania zawartości zanieczyszczeń z grupy WWA i PCB w próbkach wody rzecznej i osadów dennych [103]. Po zakończeniu realizacji projektu „Odra”, próbki zliofilizowanych osadów umieszczono w lodówce w temperaturze 4°C w szklanych fiolkach zamkniętych szczelnie za pomocą korków z podkładką wykonaną z teflonu.

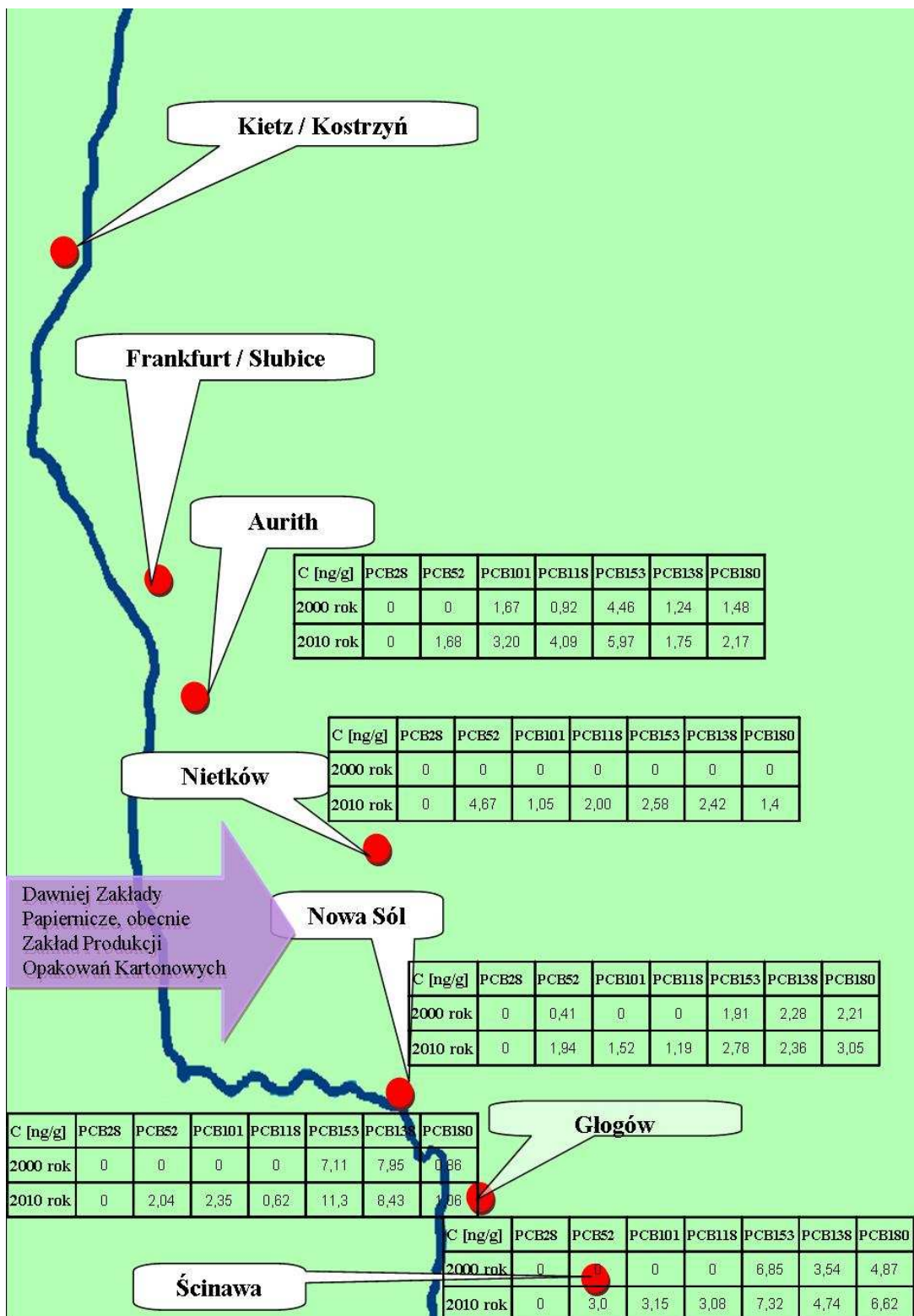
Próbki pobrane w trakcie realizacji projektu „Odra” zostały wykorzystane powtórnie do badań w ramach programu badawczego pracy doktorskiej. Wyniki uzyskane w trakcie programu badawczego realizowanego w ramach Międzynarodowego Programu Badań Dorzecza Odry, podczas których jako substancję wzorcową wykorzystywano PCB 209 (dekachlorobifenyl - związek, który swoją budową chemiczną i właściwościami różni się od oznaczanych związków, mimo iż należy do tej samej grupy związków) porównano z wynikami uzyskanymi przy zastosowaniu techniki spektrometrii mas rozcieńczenia izotopowego, gdy jako substancje wzorcowe stosowano mieszaninę 6 związków z grupy PCB znaczonych za pomocą izotopu $^{13}\text{C}_{12}$: PCB 28, 52, 101, 153, 138, 180 (izotopy posiadają te same właściwości chemiczne, natomiast różnią się jedynie nieznacznie właściwościami fizycznymi np. gęstością, temperaturą wrzenia i topnienia w porównaniu do właściwości nieznakowanych izotopowo analogów [166]).

Wyniki oznaczania zawartości analitów z grupy PCB w próbkach osadów dennych z rzeki Odry przeprowadzone w roku 2000 (w trakcie realizacji projektu IOP) oraz w roku 2010 (w trakcie realizacji badań związanych z pracą doktorską) przedstawiono na rysunkach 18 - 20.

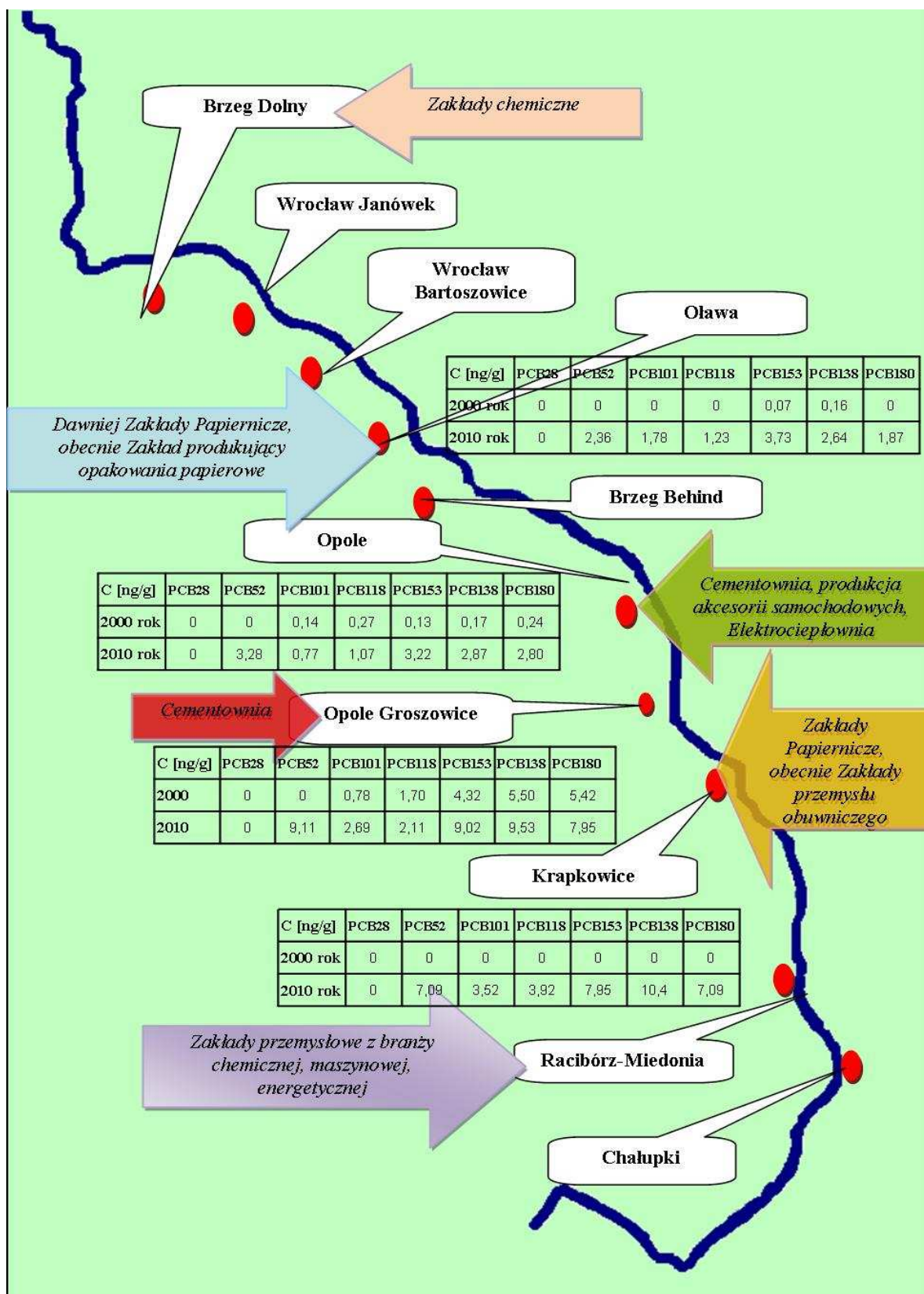
Na podstawie danych przedstawionych na rysunkach można stwierdzić, że stężenie sumy związków z grupy PCB w badanych próbkach jest bardzo zróżnicowane. W osadach pobranych w górnym odcinku rzeki, a mianowicie od Chałupek do Oławy, stężenie związków z grupy PCB jest wyższe w porównaniu do stężenia związków z grupy PCB w próbkach osadów dennych pochodzących z miejsc pobierania próbek zlokalizowanych na obszarze dolnego odcinka rzeki Odry. Górny odcinek rzeki Odry znajduje się na terenie Śląska, a więc niewątpliwie na terenie charakteryzującym się wysokim poziomem

antropopresji, co w istotny sposób wpływa na poziom zanieczyszczenia osadów związkami z grupy PCB. Pewien wkład w zanieczyszczenie górnego odcinka Odry mają także awarie po stronie czeskiej, o których informuje co pewien czas prasa. Na wyniki oznaczonych stężeń związków z grupy PCB w tym obszarze, najprawdopodobniej miała wpływ powódź, jaka nawiedziła w lipcu 1997 roku południową i zachodnią Polskę. Sugerowano wówczas [140], iż przemieszczanie się tych zanieczyszczeń w środowisku wodnym odbywa się poprzez fazę rozpuszczoną, a szybkość ich transportu wzdłuż rzeki jest związana z szybkością przepływu wody rzecznej. Głównym źródłem przedostawania się tych zanieczyszczeń do rzeki są zrzuty ścieków z usytuowanych w pobliżu brzegu rzeki Odry licznych zakładów przemysłowych, a przede wszystkim z zakładów celulozowo - papierniczych, gdzie związki te powstają podczas procesów produkcyjnych (przede wszystkim bielenia pulpy drzewnej). Ponadto zanieczyszczenia te mogą dostawać się do środowiska rzecznoego wskutek przypadkowych wycieków substancji chemicznych z wysypisk odpadów przemysłowych, a także wraz z transportem atmosferycznym.

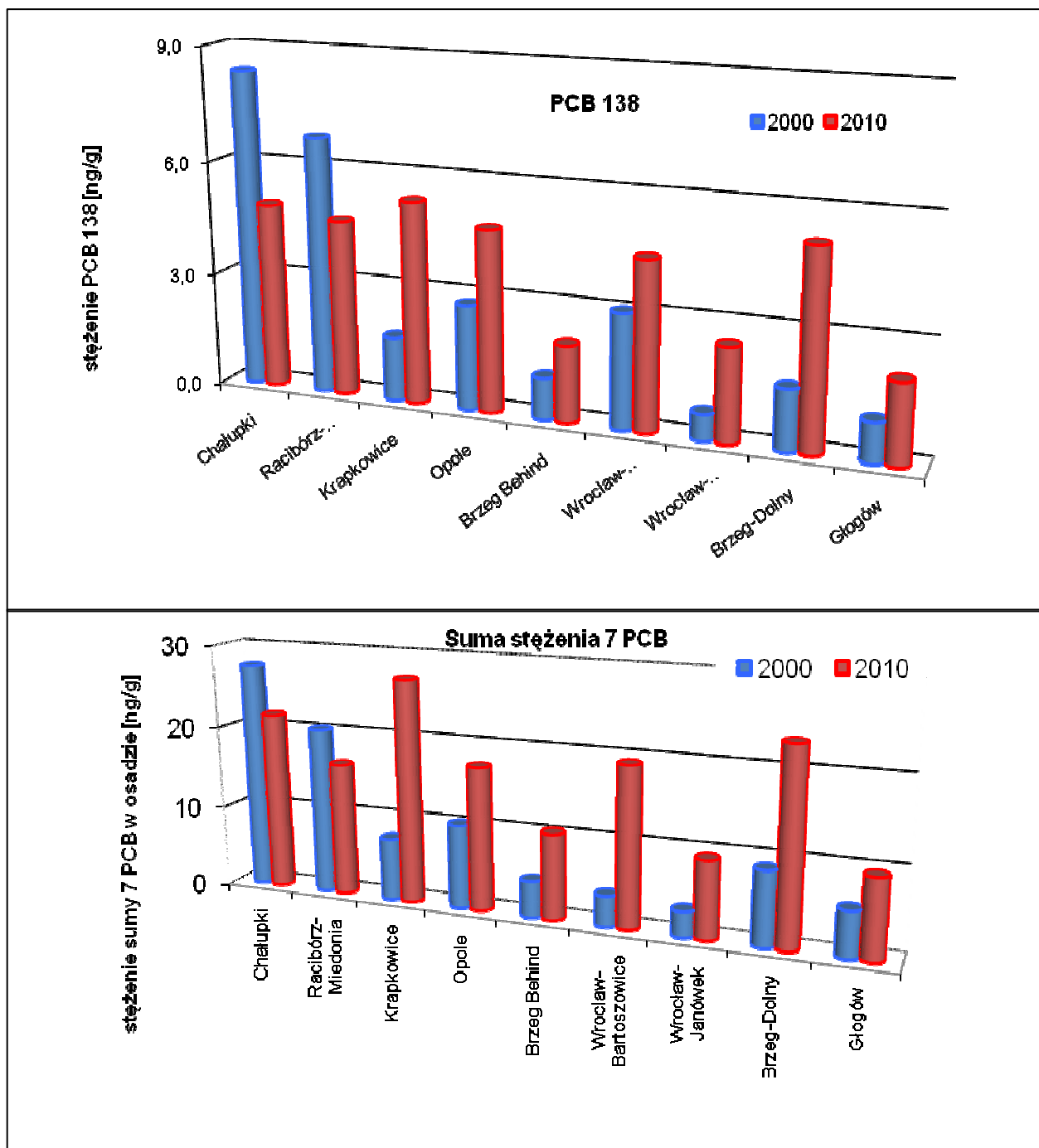
Analizując wyniki uzyskane w trakcie badań prowadzonych w roku 2010 stosując technikę spektrometrii mas rozcieńczenia izotopowego można stwierdzić, że oznaczona zawartość związków z grupy PCB w próbkach osadów, gdy jako substancję wzorcową stosowano PCB 209, jest w wielu miejscowościach dużo niższa, lub nawet poniżej granicy oznaczalności, w porównaniu z wynikami badań, gdy jako substancję wzorcową zastosowano mieszaninę izotopowo znaczonych związków z grupy PCB. W pierwszym przypadku, do próbki dodaje się substancję inną od substancji oznaczanych (ale należącą do tej samej grupy związków, co substancje oznaczane), w związku z czym ulega ona innym procesom na różnych etapach procedury niż anality, więc uzyskane wyniki mogą nie być miarodajne. W drugim przypadku natomiast, dodawana do próbki substancja wzorcowa charakteryzuje się takimi samymi właściwościami fizykochemicznymi, co anality, podlega więc analogicznym procesom na wszystkich etapach procedury. Jeśli nastąpi utrata analitu, to straty wzorca (analitu znakowanego izotopowo) będą tego samego rzędu (proporcjonalnie do zawartości), gdyż ulega on takim samym przemianom, co analit [4]. Porównanie wyników obu procedur analitycznych wskazuje, iż zastosowanie techniki IDMS wpływa na obniżenie granicy oznaczalności stosowanej procedury analitycznej.



Rysunek 18. Stężenia poszczególnych związków z grupy PCB w próbkach osadów pobranych z miejscowości położonych wzdłuż dolnego odcinka rzeki Odry.



Rysunek 19. Stężenia poszczególnych związków z grupy PCB w próbkach osadów pobranych z miejscowości położonych wzdłuż górnego odcinka rzeki Odry.



Rysunek 20. Porównanie wyników stężeń związków z grupy PCB uzyskanych w badaniach przeprowadzanych w roku 2000 i 2010 w próbkach osadów powierzchniowych pobranych w dorzeczu rzeki Odry: jednego ze związków - PCB 138 (rysunek górny) oraz sumy 7 związków z grupy PCB (rysunek dolny).

4.6. ANALIZA PRÓBEK RZECZYWISTYCH

Głównym celem analizy próbek rzeczywistych było określenie źródeł pochodzenia i transportu związków z grupy PCB w środowisku wodnym. Do badań wykorzystano dwa rejony, z których pochodziły próbki osadów dennych:

- osady w rzece Odra,
- osady w Zatoce Gdańskiej.

Związki z grupy PCB powstają wskutek syntezy chemicznej i w związku z tym w środowisku występują głównie w mieszaninach o różnej zawartości poszczególnych związków należących do tej klasy. Określenie źródła pochodzenia tych związków w środowisku nie jest więc takie proste. Spowodowane jest to również tym, że związki z grupy PCB mogą dostawać się do środowiska z wielu różnych źródeł, włączając w to wypadki i wycieki z instalacji przemysłowych, zrzuty ścieków (przede wszystkim z zakładów zajmujących się produkcją papieru) oraz w wyniku spalania odpadów w miejskich lub przemysłowych spalarniach. Ponadto w przypadku określenia pochodzenia związków z grupy PCB w środowisku brak jest niestety odpowiednich wskaźników, które wskazywałyby na źródło ich pochodzenia, tak jak jest to możliwe w przypadku związków z grupy WWA. Jednakże, posiadając dane na temat pochodzenia związków z grupy WWA poprzez porównanie i poszukiwanie wzajemnych korelacji można spróbować określić prawdopodobne źródło pochodzenia związków grupy PCB.

4.6.1. STUDIUM PRZYPADKU: OSADY W RZECE ODRA

Jak już wspomniano, wzdłuż rzeki Odry zlokalizowanych jest wiele punktów zrzutu ścieków, ale też wody rzeki Odry przemierzają tereny, na których zlokalizowane są źródła emisji związków do atmosfery, stąd znajdujące się w osadach związki z grupy WWA oraz PCB mogą być różnego pochodzenia.

Główne źródło emisji związków z grupy WWA do środowiska stanowią procesy spalania. Do środowiska wodnego wprowadzane są one poprzez fazę gazową (powietrze) w postaci zaadsorbowanej na cząstkach pyłu, który opadając osadza się przede wszystkim na powierzchni cząstek tworzących osad denny. Stosunkowo niewielka część tych związków jest wprowadzana do wód wraz ze ściekami. Ważnym źródłem ich pochodzenia w środowisku wodnym są także rozlewy ropy naftowej (lub jej produktów). Związki te nie występują w środowisku w postaci pojedynczych związków – zawsze tworzą mieszaniny wieloskładnikowe. Skład ilościowy i jakościowy tych mieszanin zależy od rodzaju

materiału spalanego oraz warunków, w jakich zachodzi proces spalania. Ze względu na różnice we właściwościach fizykochemicznych mogą one podlegać różnorodnym przemianom chemicznym, biologicznym i fotochemicznym w środowisku, co powoduje, że są one niebezpieczne dla żywych organizmów. W związku z tym możliwość określenia źródeł pochodzenia tych związków w środowisku, szczególnie w obszarach o różnorodnych źródłach zanieczyszczeń, pozwala na uzyskanie informacji o naturze różnych materiałów, które są źródłem tych związków (np. ropa), czy procesów, w których one powstają (np. spalanie). Określenie źródeł pochodzenia zanieczyszczeń pozwala także „śledzić” losy toksycznych związków w środowisku. Uzyskane wiadomości mogą być podstawą do stawiania hipotezy, co do przebiegu zjawisk zachodzących w środowisku oraz dają narzędzie do podjęcia działań o charakterze administracyjnym i pozwalają rozsądzać w kwestiach spornych dotyczących zanieczyszczenia środowiska. W literaturze można znaleźć informacje o różnych metodach identyfikowania źródeł pochodzenia związków z grupy WWA w oparciu o stosunki poszczególnych związków. W tabeli 28 przedstawiono charakterystyczne wartości liczbowe różnych wskaźników molekularnych wykorzystywanych do określenia źródła pochodzenia związków z grupy WWA.

Tabela 28. Charakterystyczne wartości liczbowe wskaźników molekularnych wykorzystywanych do określenia źródła pochodzenia (spalanie / przeróbka ropy naftowej) związków z grupy WWA

Wskaźnik	źródła pochodzenia		Literatura
	Spalanie	Przeróbka ropy naftowej	
naftalen/fenantren	> 1	< 1	174
fenantren/antracen	< 10	> 10	175
	< 10	> 15	176
antracen/(antracen+fenantren)	> 0,1	< 0,1	177
benzo[a]antracen/chryzen	> 1	< 1	178
	> 0,9	< 0,4	
benzo[a]antracen/(benzo[a]antracen + chrysen)	> 0,2	< 0,2	179
fluoranten/piren	> 1	< 1	175
fluoranten/(piren+fluoranten)	0,4 ÷ 0,5 spalanie ciekłych paliw kopalnych > 0,5 spalanie traw, węgla i drewna	< 0,4	180
ΣmMF/Fen	< 2 < 1 < 1	> 2 > 2 > 1	175, 176, 181
1,7-dMF/(1,7-dMF+2,6-dMF)	~ 0,45 spalanie ciekłych paliw kopalnych 0,7 ÷ 0,9 spalanie drewna	0,45 ÷ 0,7 ropa naftowa, olej łupkowy, węgiel bitumiczny, kerogen	179, 182

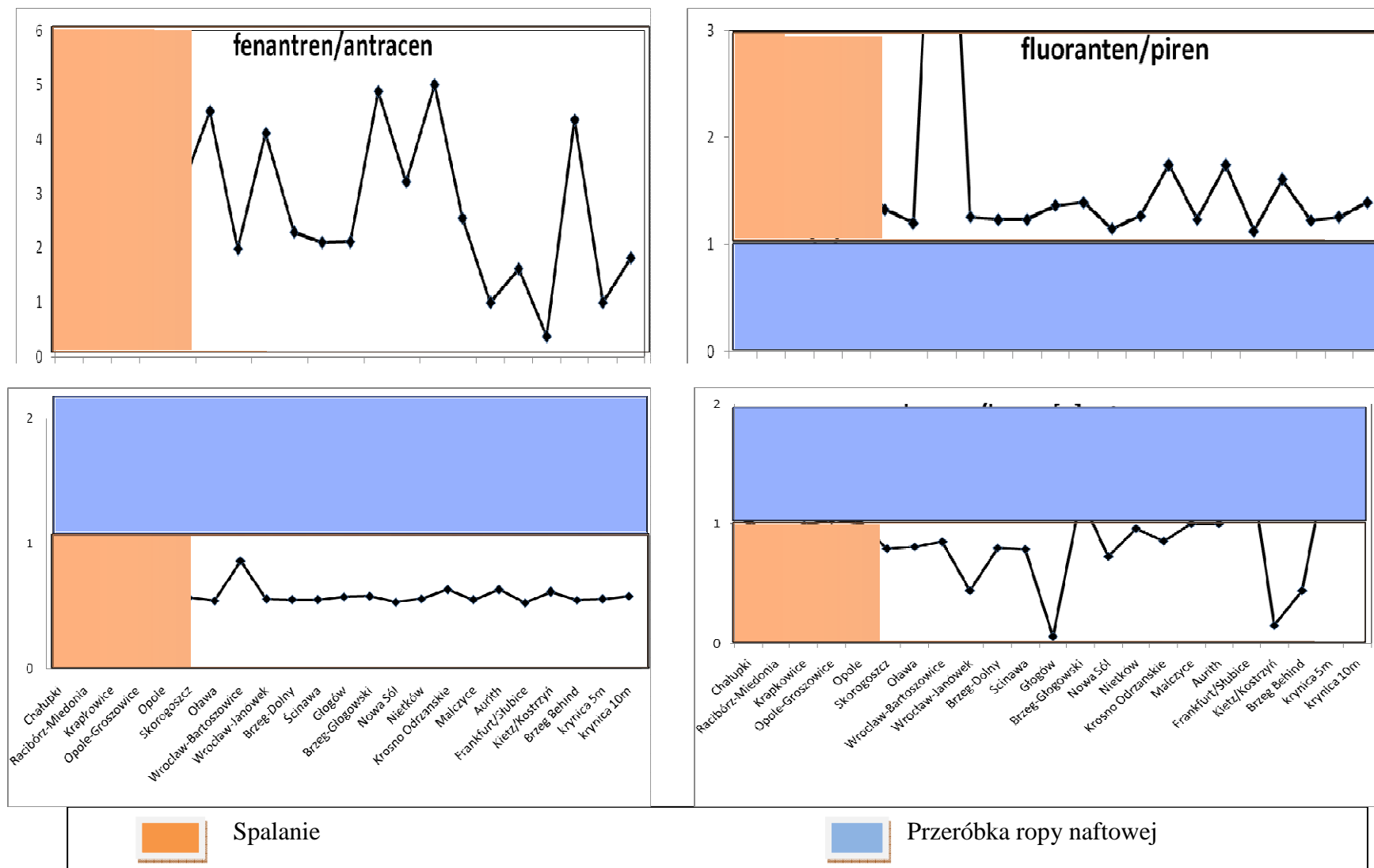
Tabela 28. Cd.

4,5-MF/ΣmMF	Wysokie wartości	Bardzo niskie wartości	180
LMW/HMW LMW= Σ (Naf+Acy+Ace+Fl+Fen+Ant+Fluo+Pir+B[a]Ant+Chy) HMW = Σ (B[b+k]Fl+B[a]Pir+IDP+DB[ah]Ant+B[ghi]Pir)	< 1	> 1	183

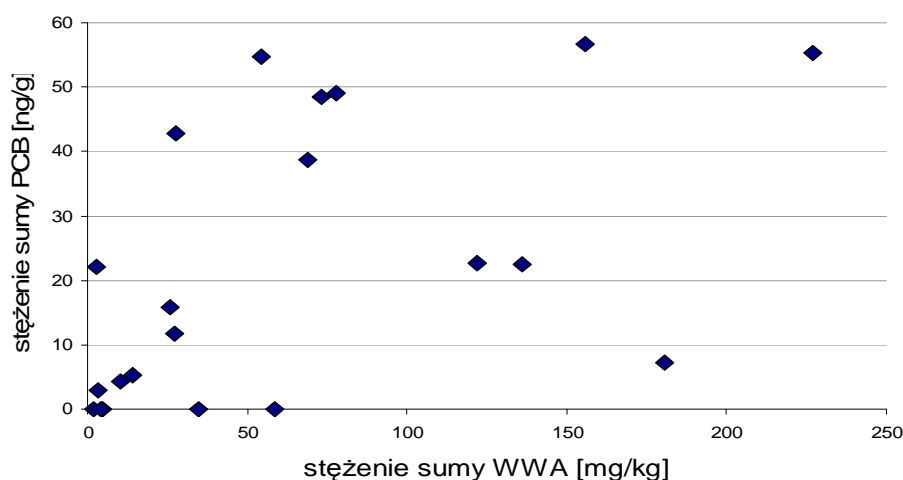
W celu identyfikacji dominujących źródeł pochodzenia związków z grupy WWA w próbkach osadów pobranych w dorzeczu rzeki Odry wyznaczono stosunki stężeń wybranych węglowodorów. Uzyskane wartości liczbowe stosunków stężeń Fen/Ant w badanych osadach były zdecydowanie niższe od przyjętego progu 10, co według informacji literaturowych jest charakterystyczne dla źródeł spalania. Podobne wnioski uzyskano analizując pozostałe stosunki stężeń (rysunek 21). Uzyskane wyniki badań analizowanych stosunków związków z grupy WWA wskazują więc, iż głównym źródłem zanieczyszczeń osadów w dorzeczu rzeki Odry związkami z grupy WWA jest depozycja atmosferyczna zanieczyszczeń pochodzących z procesów spalania z gospodarstw domowych i zakładów przemysłowych. Są jednak pewne miejsca (Chałupki, Racibórz - Miedonia), w których wyniki wskazują, że źródłem tych zanieczyszczeń są oprócz depozycji atmosferycznej także procesy petrogeniczne (wycieki ropy naftowej).

W przypadku związków z grupy PCB w próbkach osadów pobranych w dorzeczu rzeki Odry zaobserwowano znikomą korelację między zawartością związków z grupy WWA i PCB (rysunek 22) oraz stwierdzono, że w pobliżu miejscowości w których znajdują się zakłady papiernicze bądź zakłady chemiczne lub też miejskie składowisko odpadów komunalnych (w Opolu) stężenie tych związków w środowisku jest wyższe (rysunek 23).

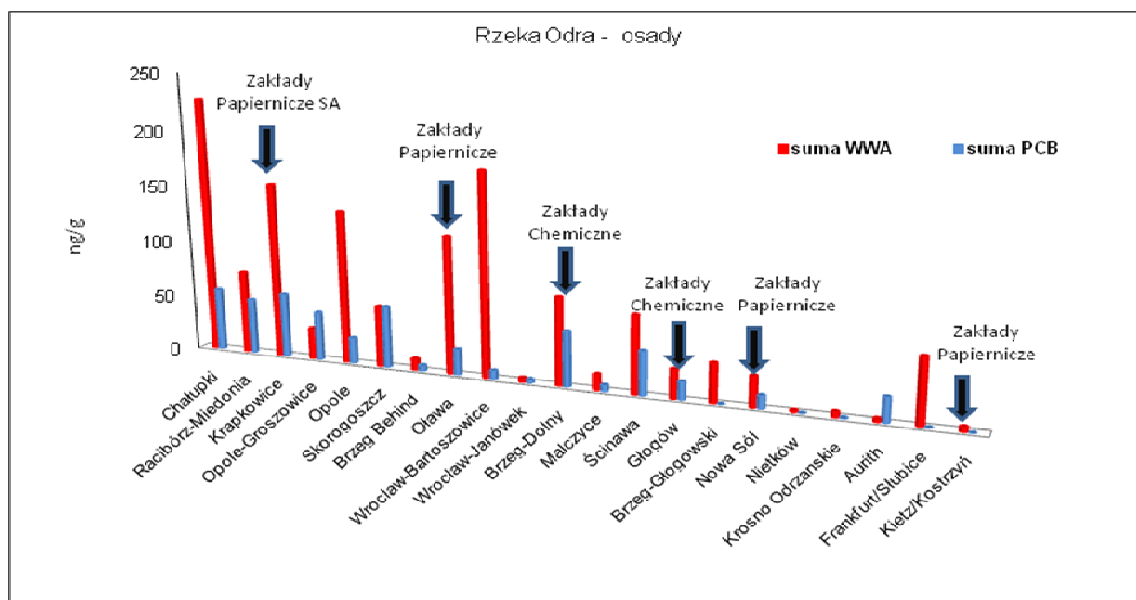
Może to sugerować, że w regionie przemysłowym związki z grupy PCB emitowane są do środowiska przede wszystkim wraz ze ściekami, zaś na odcinku od Chałupek do miejscowości Racibórz - Miedonia, ich obecność związana jest z awariami zdarzającymi się w przeszłości po stronie czeskiej.



Rysunek 21. Oszacowane wartości liczbowe stosunków stężeń wybranych węglowodorów aromatycznych: Fenantren/Antracen; Chryzen/B[a]Antracen; Fluoranten/Piren; Fluoranten/(Fluoranten + Piren) w dorzeczu rzeki Odry.



Rysunek 22. Zależność pomiędzy sumą stężeń analitów z grupy WWA (Σ WWA), a sumą stężeń analitów z grupy (Σ PCB) w badanych próbkach osadów pobranych w dorzeczu rzeki Odry.



Rysunek 23. Zawartość sumy stężeń analitów z grupy WWA (Σ WWA) i sumy stężeń analitów z grupy (Σ PCB) w badanych próbkach osadów pobranych w dorzeczu rzeki Odry.

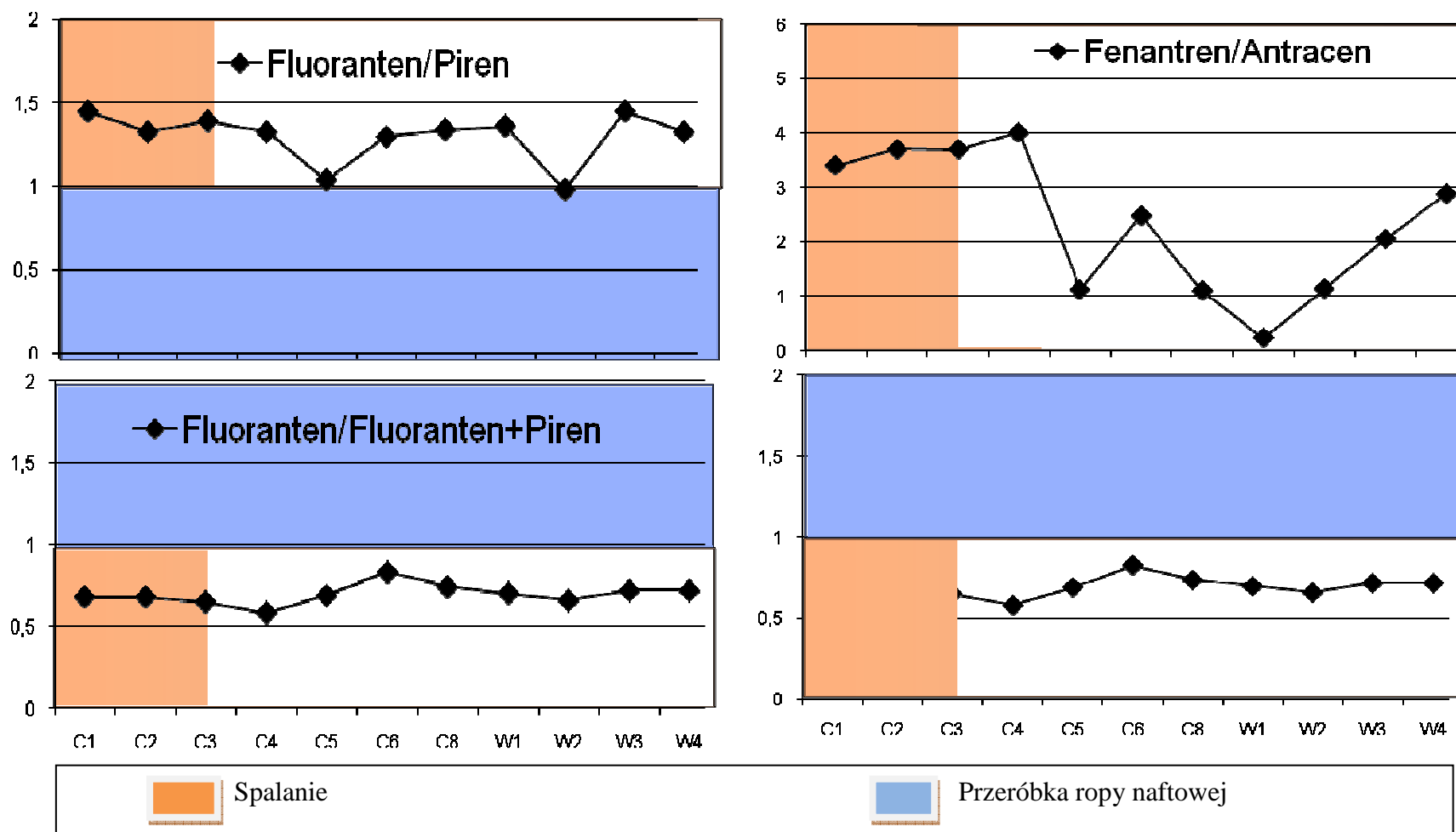
4.6.2. STUDIUM PRZYPADKU ZANIECZYSZCZONYCH OSADÓW W ZATOCE GDAŃSKIEJ

Większość terytorium Polski leży w obszarze dorzeczy dwóch największych w Polsce rzek: Wisły (54 % powierzchni kraju) oraz Odry (34 % powierzchni kraju), które odprowadzają swoje wody do Morza Bałtyckiego wpływając na jego stan ekologiczny. Powszechnie uważa się, że najbardziej zanieczyszczonym obszarem polskich wód

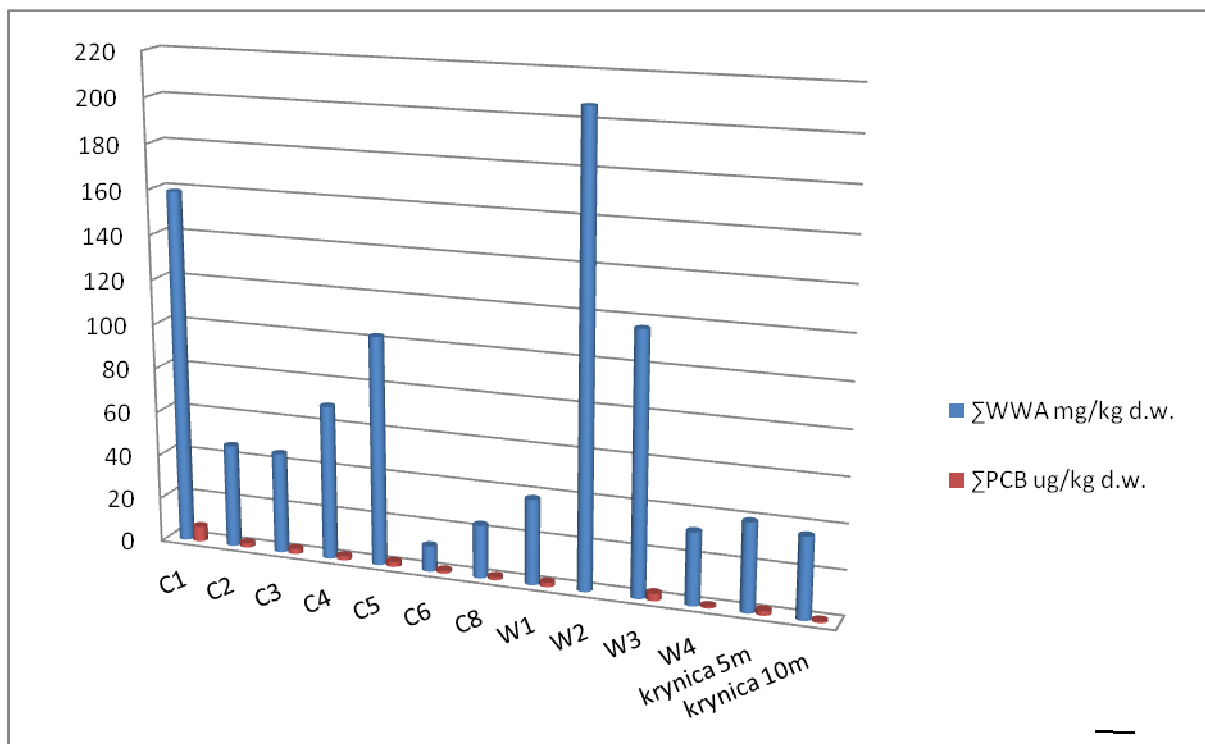
przybrzeżnych są wody Zatoki Gdańskiej, do których znaczny ładunek zanieczyszczeń wprowadzany jest wraz z wodami rzeki Wisły [173]. Pojawiają się także opinie, że to przede wszystkim strona polska odpowiedzialna jest za zanieczyszczenie tego akwenu. W Zatoce Gdańskiej szczególnie dużym problemem jest występowanie związków z grupy trwałych zanieczyszczeń organicznych, dlatego też określenie źródeł pochodzenia tych związków w rejonie Zatoki pozwoliłoby wskazać „winowajcę” odpowiedzialnego za zanieczyszczenie i, w kolejnym kroku, podjąć racjonalne działania zaradcze.

W trakcie analizy próbek osadów, pobranych z Zatoki Gdańskiej w miejscu zatopienia pochodzącego z II wojny światowej wraku statku s/s „Stuttgart” zalegającego u wejścia do portu w Gdyni, zaobserwowano, że wartości liczbowe stosunków stężeń Fen/Ant w badanych osadach były zdecydowanie niższe od przyjętego progu 10, a wartości liczbowe stosunków stężeń Chy/B[a]Ant były niższe od 1, co według wskaźników literaturowych jest charakterystyczne dla źródeł spalania. Pozostałe wskaźniki, przedstawione na rysunku 24 również wskazują, że związki z grupy WWA w rejonie statku s/s „Stuttgart” pochodzą z procesów spalania. Uzyskane wyniki badań analizowanych wartości liczbowych stosunków stężeń wybranych związków z grupy WWA mogą wskazywać, iż źródłem zanieczyszczeń osadów dennych tymi związkami w rejonie badanego wraku jest depozycja atmosferyczna. W rejonie tym dominują wiatry zachodnie. Zatem można domniemywać, że osady Zatoki Gdańskiej znacząco wzbogaca w związki z grupy WWA, bliskość silnie zurbanizowanego obszaru Trójmiasta oraz terenu Kaszub z dominującymi paleniskami domowymi. Ponadto silny wpływ spalania może wynikać również z pożarów jakie miały miejsce na statku przed i w trakcie zatapiania go oraz na skutek zastosowania metody pirotechnicznej do wydobywania części wraku.

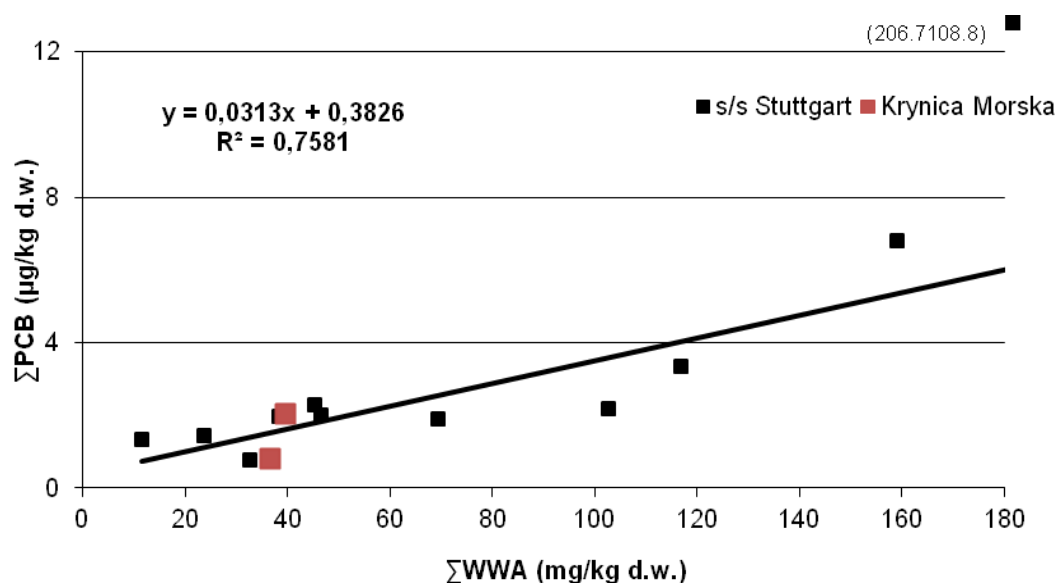
Natomiast w przypadku określania źródeł pochodzenia związków z grupy PCB zaobserwowano, że występowały one tylko w osadach powierzchniowych i w warstwie powierzchniowej rdzeni, co raczej wskazuje na to, iż źródłem tych związków nie jest wyciek z badanej jednostki (rysunek 25), a zmienność ich stężenia wykazuje ścisłą zależność od stężenia związków z grupy WWA (rysunek 26).



Rysunek 24. Oszacowane wartości liczbowe stosunków stężeń wybranych węglowodorów aromatycznych: Fenantren/Antracen; Chryzen/B[a]Antracen; Fluoranten/Piren; Fluoranten/(Fluoranten + Piren) w rejonie lokalizacji wraku s/s „Stuttgart”.

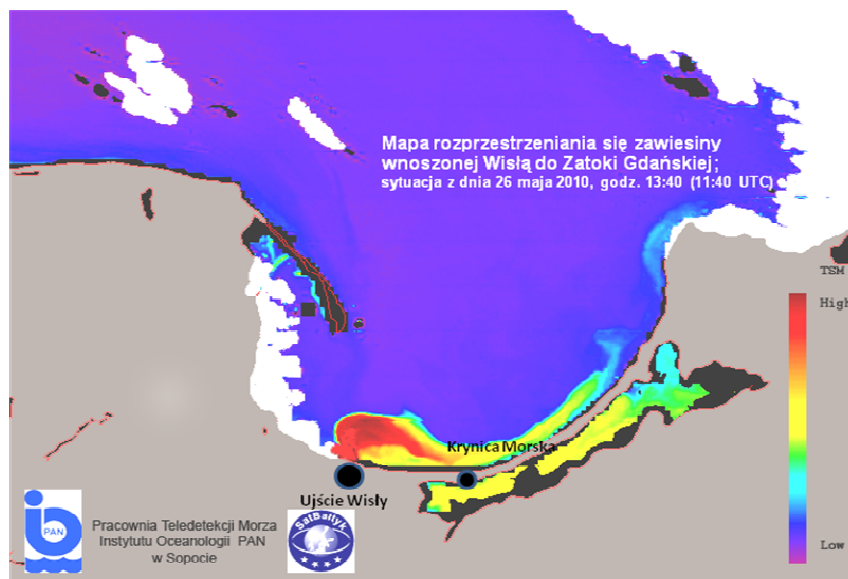


Rysunek 25. Zawartość sumy stężeń analitów z grupy WWA (Σ WWA) i sumy stężeń analitów z grupy (Σ PCB) w badanych próbkach osadów powierzchniowych zebranych w rejonie z Zatoki Gdańskiej oraz w próbkach osadów powierzchniowych zebranych w okolicach Krynicy Morskiej.



Rysunek 26. Zależność pomiędzy sumą stężeń analitów z grupy WWA (Σ WWA), a sumą stężeń analitów z grupy (Σ PCB) w badanych próbkach osadów powierzchniowych zebranych w rejonie z Zatoki Gdańskiej oraz w próbkach osadów powierzchniowych zebranych w okolicach Krynicy Morskiej.

Wrak s/s „Stuttgart” położony jest u wyjścia z portu w Gdyni, obszar ten nie jest zasilany wodami z rzeki Wisły. Interesującym było pytanie: czy związki z grupy WWA i PCB, znajdujące się w osadach zalegających w obszarze gdzie wody rzeki Wisły wpływają do Zatoki Gdańskiej, będą miały podobne źródło pochodzenia jak te zlokalizowane w pobliżu wraku s/s „Stuttgart”? Jako miejsce pobierania próbek wybrano rejon Krynicy Morskiej, ponieważ tamten obszar zasilany jest wodami rzeki Wisły (rysunek 27).



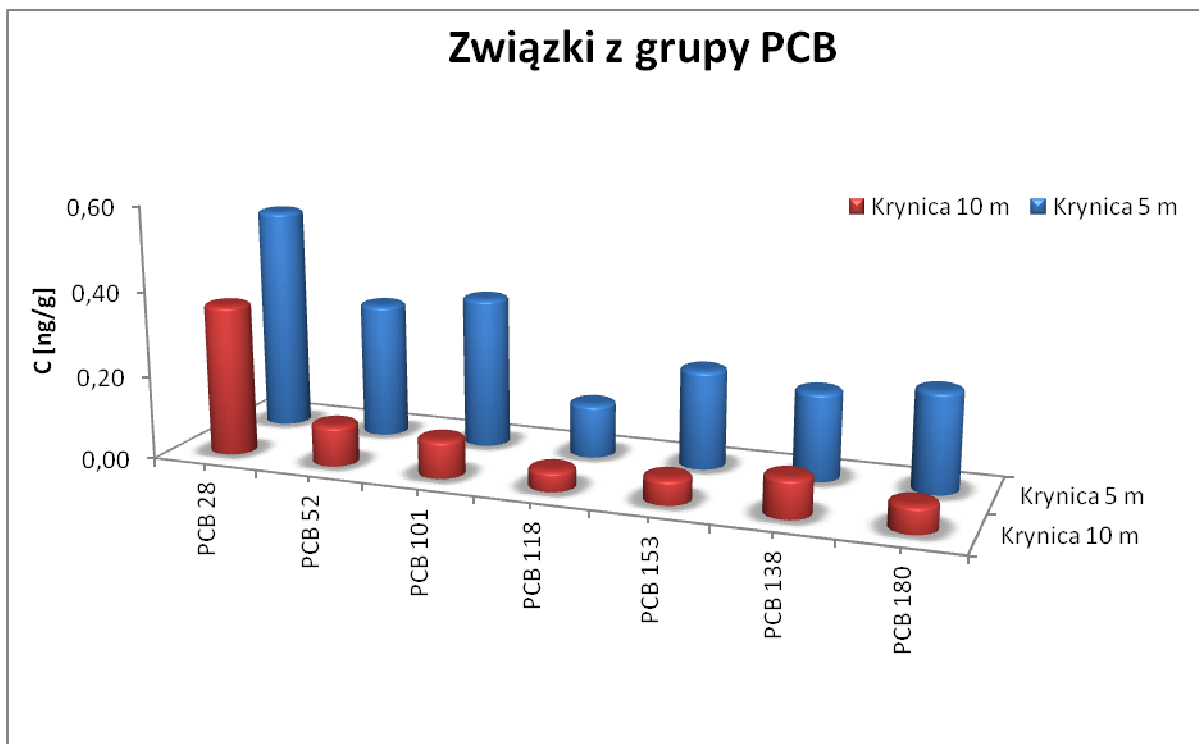
Rysunek 27. Mapa rozprzestrzeniania się zawiesiny wnoszonej przez rzekę Wisłę do Zatoki Gdańskiej.

W celu potwierdzenia bądź zaprzeczenia tej tezy wykorzystano próbki pobrane z okolic Krynicy Morskiej, zgodnie z opisem przedstawionym w punkcie 3.10.2. rozprawy doktorskiej.

W próbkach osadów powierzchniowych pobranych z głębokości wody 5 m zawartość związków z grupy PCB wynosi 0,13 – 0,53 ng/g, natomiast zawartość związków z grupy WWA wynosi 0 – 7,63 ng/g. Z kolei zawartość związków z grupy PCB w próbkach osadów powierzchniowych pobranych z głębokości wody 10 m wynosi 0,05 – 0,36 ng/g, a związków z grupy WWA 0 – 5,49 ng/g. Na rysunkach 28 i 29 przedstawiono w postaci odpowiednich wykresów słupkowych wyniki oznaczeń zawartości analitów z grupy WWA oraz z grupy PCB w próbkach osadów pobranych z różnych głębokości wody w rejonie Krynicy Morskiej.

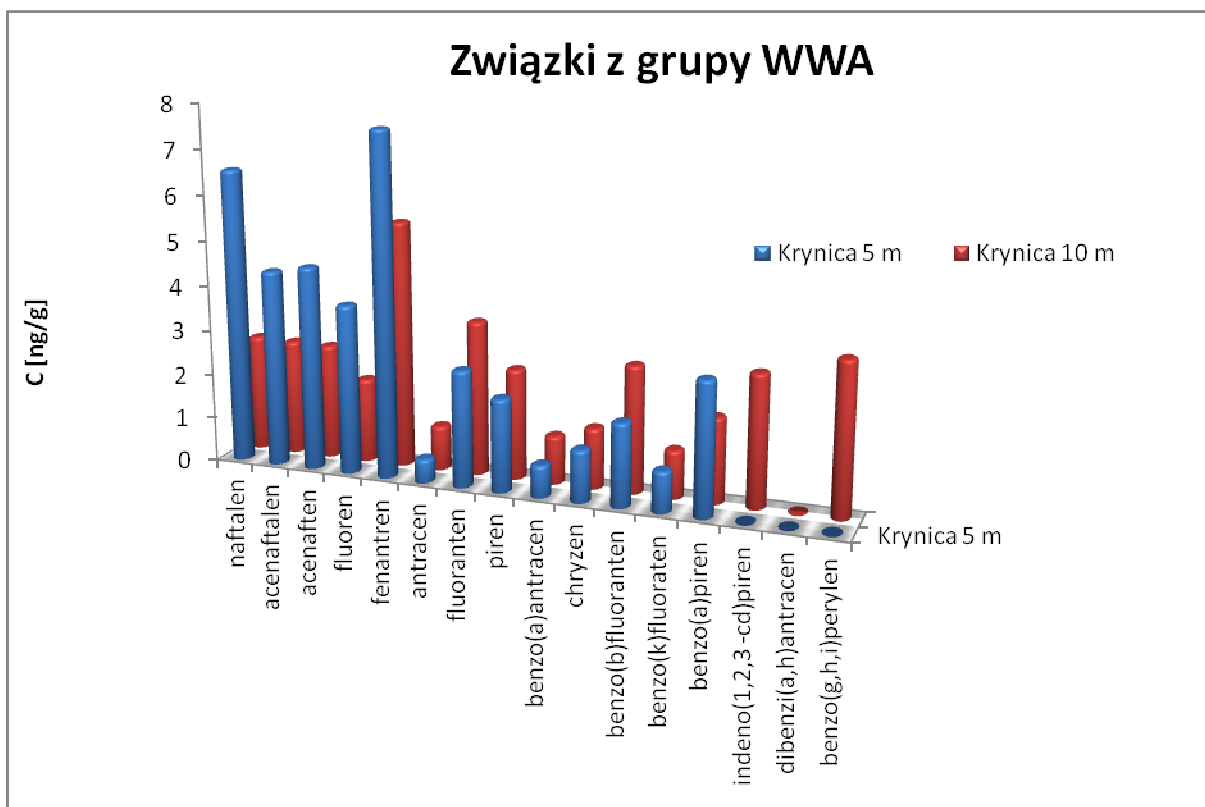
Na podstawie danych przedstawionych na rysunkach można stwierdzić, że w próbkach osadów zebranych z głębokości 5 m zawartość związków zarówno z grupy PCB,

jak i WWA jest nieznacznie wyższa w porówniu z zawartością tychże związków pobranych z głębokości 10 m.



Rysunek 28. Porównanie zawartości związków z grupy PCB w próbkach osadów pobranych z różnych głębokości wody.

Słodkie wody Wisły wpływają do słonych wód Zatoki Gdańskiej, z którymi się mieszają. Słodkie wody utrzymują się w powierzchniowej warstwie i przemieszczają w kierunku wschodnim (zgodnie z występującymi tu najczęściej kierunkami wiatrów). Dominującym źródłem pochodzenia związków z grupy PCB, jak i WWA, mogą być więc zrzuty ścieków z punktów zlokalizowanych wzdłuż rzeki Wisły.



Rysunek 29. Porównanie zawartości związków z grupy WWA w próbkach osadów pobranych z różnych głębokości wody.

Analizując dane przedstawione na rysunku 26, można zaobserwować iż wyniki oznaczania związków z grupy WWA i PCB w rejonie Krynicy Morskiej wpisują się w zależność obserwowaną dla próbek pobranych wokół wraku s/s „Stuttgart”. Może to sugerować, że związki z grupy PCB, w badanym osadzie, pochodzą z emisji z obszarów miejskich i dostają się do środowiska wodnego, wraz ze związkami z grupy WWA, które są zaadsorbowane na cząstkach stałych [184] i docierają do środowiska wodnego w wyniku depozycji atmosferycznej. Podobne sugestie można znaleźć w pracach innych autorów [173, 185], którzy stwierdzają, że związki z grupy PCB pochodzą z procesów spalania i do osadów Zatoki Gdańskiej dostały się w wyniku transportu atmosferycznego.

Wsparcie tej tezy są wyniki modelowych badań przeprowadzone w ramach programu badawczego środowiska Zatoki Gdańskiej i dorzecza rzeki Wiły opisanego w rozprawie doktorskiej [58], które doprowadziły do stwierdzenia, że atmosferyczny transport związków grupy PCB jest istotniejszą drogą ich dostarczenia do wód Zatoki Gdańskiej niż ich transport wraz z wodami rzeki Wisły. Przy czym, w przypadku PCB 28 transport atmosferyczny jest istotniejszy niż w przypadku PCB 180.

4.7. PODSUMOWANIE

Wyniki badań modelowych ukierunkowanych na ocenę efektywności różnych technik ekstrakcji analitów z grupy PCB z próbek materiału odniesienia METRANAL 2 z dodatkiem odpowiedniej ilości roztworu wzorcowego zawierającego związki znaczone izotopowo mogą być podstawą do następujących wniosków:

✓ Najbardziej odpowiednimi rozpuszczalnikami do ekstrakcji związków z grupy PCB z próbek osadów dennych są dichlorometan oraz toluen.

Dichlorometan jest rozpuszczalnikiem o najwyższej polarności (spośród stosowanych), charakteryzuje się dużą siłą elucji, która pozwala na łatwe wnikanie w głąb porowatych struktur badanego materiału i zapewnia szybkie uwolnienie zaadsorbowanych w jego wnętrzu analitów. Porównywalnie efektywnym pod względem uwalniania analitów z osadu był toluen. Toluenu charakteryzuje się płaską strukturą hybrydyzacji (sp^2) atomów węgla. Cząsteczki toluenu mogą więc łatwiej (w porównaniu z innymi rozpuszczalnikami) wnikać w głąb porowatych struktur badanego osadu i uwolnić zaadsorbowane tam anality. Heksan okazał się być najmniej efektywnym rozpuszczalnikiem, najprawdopodobniej z powodu małej polarności i słabej siły elucji, tzn. że może on wnikać do wnętrza osadu, ale efektywność uwalniania analitów jest mniejsza.

Kierując się przesłankami wynikającymi z zasad zielonej chemii, należałoby wybrać toluen jako rozpuszczalnik wykorzystywany podczas procesu ekstrakcji, gdyż jest on bardziej przyjazny dla środowiska niż dichlorometan. Jednakże toluen charakteryzuje się dość wysoką temperaturą wrzenia ($111\text{ }^{\circ}\text{C}$) i uważany jest za związek „trudno lotny” w porównaniu do dichlorometanu, którego temperatura wrzenia wynosi $40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dlatego podczas etapu odparowywania nadmiaru rozpuszczalnika w strumieniu azotu, który w przypadku stosowania toluenu trwa dużo dłużej niż w przypadku stosowania dichlorometanu zużywa się więcej mediów (energii elektrycznej, gazu obojętnego – N_2 do odparowywania rozpuszczalnika). Ponadto, DCM można odzyskiwać poprzez wymrażanie par, czyli odparowywanie nadmiaru rozpuszczalnika powinno odbywać się w układzie zamkniętym. Dokładność oznaczeń zarówno, gdy podczas ekstrakcji wykorzystywano dichlorometan, jak i toluen jest podobna. Natomiast jeśli weźmie się pod uwagę czas trwania jednego cyklu analitycznego, to w przypadku stosowania dichlorometanu jako rozpuszczalnika czas całej procedury oznaczania analitów jest trzy razy krótszy.

W związku z powyższym, pomimo iż dichlorometan uważany jest za mniej przyjazny dla środowiska, jednak ze względu na krótszy czas trwania cyklu analitycznego, a także koszt przeprowadzenia analizy (2,5l butelka dichlorometanu kosztuje około 266 zł, natomiast 2l toluenu to wydatek rzędu 253 zł) można **polecać stosowanie dichlorometanu do ekstrakcji związków z grupy PCB z próbek osadów dennych.**

✓ **Zwiększenie czasu przebywania próbki** w wytrząsarce, w łaźni ultradźwiękowej, aparacie Soxhleta, celce ASE **nie wpływa znacząco na uzyskanie wyników bliższych wartościom odniesienia.**

✓ **Czas kontaktu substancji wzorcowej z matrycą osadu wpływa na odtworzenie naturalnego charakteru wiązania substancji wzorcowych z matrycą próbki.**

Zazwyczaj substancje wzorcowe dodawane są do próbki osadu w pierwszym etapie procedury analitycznej (przed etapem izolacji i oczyszczania). W związku z czym, czas ich wiązania z matrycą osadu jest stosunkowo krótki. Natomiast analizy w próbce obecne są przez dłuższy czas (miesiące, a nawet lata), dlatego też mogą wiązać się one znacznie silniej z matrycą niż substancje wzorcowe (proces starzenia się osadu), które dodawane są do próbki krótko przed analizą. Przeprowadzone badania wskazują, że w badanym osadzie związki z grupy PCB związane są w taki sposób, że stosowany w procedurze analitycznej 24 - godzinny kontakt dodanych substancji wzorcowych pozwalał uzyskać precyzyjne wyniki.

✓ **Obecność siarki w ekstrakcie rozpuszczalnikowym utrudnia oznaczenie** związków z grupy WWA i PCB w próbkach osadów, ponieważ siarka koeluuje z oznaczanymi analitami, a ponadto stwarza problemy techniczne, takie jak np. osadzanie się w kolumnie chromatograficznej bądź w komorze detektora, dlatego też w przypadku oznaczania tych związków należałoby usunąć siarkę z ekstraktu rozpuszczalnikowego przed wykonaniem analizy chromatograficznej.

W wyniku przeprowadzonych oznaczeń zawartości związków z grupy PCB w próbkach rzeczywistych stwierdzono, że:

✓ Zastosowanie techniki spektrometrii masa rozcieńczenia izotopowego wpływa na obniżenie granicy oznaczalności stosowanej procedury analitycznej.

✓ W przypadku związków z grupy WWA łatwo jest określić źródło ich pochodzenia w oparciu o stosunki odpowiednich związków. Natomiast w przypadku związków z grupy PCB nie można jednoznacznie wnioskować o ich źródle pochodzenia. Na podstawie

aktualnego stanu wiedzy można jednak, dysponując zarówno stężeniami związków z grupy WWA, jak i stężeniami związków z grupy PCB domniemywać źródła pochodzenia związków z grupy PCB w środowisku, poprzez porównanie lub poszukiwanie odpowiedniej korelacji pomiędzy zawartością związków z grupy WWA i PCB.

✓ Korelacja pomiędzy stężeniami związków z grupy WWA i PCB w warstwie powierzchniowej osadów pobranych w rejonie Zatoki Gdańskiej oraz Krynicy Morskiej może wskazywać, że zanieczyszczenia z grupy PCB dostają się do środowiska morskiego Zatoki Gdańskiej przede wszystkim w wyniku depozycji atmosferycznej. Taki scenariusz potwierdzają badania innych autorów.

✓ Głównym źródłem zanieczyszczeń osadów w dorzeczu rzeki Odry związkami z grupy WWA jest depozycja atmosferyczna. Są jednak pewne miejsca, dla których wyniki wskazują, że źródłem tych zanieczyszczeń są procesy petrogeniczne (wycieki ropy naftowej). W przypadku związków z grupy PCB głównym źródłem zanieczyszczeń są zrzuty ścieków, przede wszystkim z zakładów przemysłowych.

LITERATURA

- [1] K.C. Jones, P. de Voogt, *Environ. Pollut.*, **100** (1999) 209
- [2] C. Basheer, J. P. Obbard, H. K. Lee, *J. Chrom. A*, **1068** (2005) 221
- [3] L. Chrysikou, P. Gemenetzi, A. Kouras, E. Manoli, E. Terzi, C. Samara, *Environ. Internat.*, **34** (2008) 210
- [4] A. Mechlińska, L. Wolska, J. Namieśnik, *Trends Anal. Chem.*, **29** (2010) 820.
- [5] Y. F. Li, T. Harner, L. Liu, Z. Zhang, N. Q. Ren, H. Jia, J. Ma, E. Sverko, *Environ. Sci. Technol.*, **44** (2010) 2784
- [6] M. D. Erickson, R. G. Kaley II, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **18** (2011) 135.
- [7] A. Oren, Z. Aizenshtat, B. Chefetz, *Environ. Pollut.*, **141** (2006) 265.
- [8] M. Koblizkova, P. Ruzickova, P. Cupr, J. Komprda, I. Holoubek, J. Klanova, *Environ. Sci. Technol.*, **43** (2009) 3588.
- [9] J. Falandysz, Polichlorowane bifenyle (PCBs) w środowisku: chemia, analiza, toksyczność, stężenia i ocena ryzyka, Fundacja Rozwoju Uniwersytetu Gdańskiego, Gdańsk, 1999.
- [10] J. Bojra, D. M. Taleon, J. Auresenia, S. Gallardo, *Process Biochem.*, **40** (2005) 1999.
- [11] D. Mackay, W. Y. Shiu, K. C. Ma, Illustrated handbook of physical – chemical properties and environmental fate for organic chemicals, vol. I, II; B. Raton, A. Arbor (pub.), London, Tokyo, 1992.
- [12] V. Lang, *J. Chromatogr.*, **595** (1992) 1.
- [13] D.G. Muir, P. Howard, *Environ. Sci. Technol.*, **40** (2006) 7157.
- [14] R. Encinar, P. Rodríguez - González, J.I. García Alonso, A. Sanz-Medel, *Trends Anal. Chem.*, **22** (2003) 108.
- [15] I. Bojakowska, T. Gliwicz, *Prz. Geol.*, **53** (2005) 649.
- [16] R. Gioia, S. Eckhardt, K. Breivik, F. M. Jaward, A. Prieto, L. Nizzetto, K. C. Jones, *Environ. Sci. Technol.*, **45** (2011) 1349.
- [17] M. Koblizkova, P. Ruzickova, P. Cupr, J. Komprda, I. Holoubek, J. Klanova, *Environ. Sci. Technol.*, **43** (2009) 3588.
- [18] P. Oleszczuk, *Biotechnologia 1*, **76** (2007) 9.
- [19] M. Radziejewicz, A. Kaczmarczyk, E. Niemirycz, *Pol. J. Environ. Studies*, **13** (2004) 203
- [20] http://ks.ios.edu.pl/files/TZOw_srodowisku.pdf
- [21] <http://manhaz.cyf.gov.pl>
- [22] J. Ościk, Adsorpcja, PWN, Warszawa, 1979.
- [23] P. W. Atkins, Podstawy chemii fizycznej, PWN, Warszawa, 2001.
- [24] K. Pigoń, Z. Ruziewicz, Chemia fizyczna, PWN, Warszawa, 1980.
- [25] A. Mechlińska, M. Gdaniec-Pietryka, L. Wolska, J. Namieśnik, *Trends Anal. Chem.*, **28** (2009) 466.
- [26] <http://www.chem.ug.edu.pl>
- [27] R. P. Schwarzenbach, P. M. Gschwend, D. M. Imboden, Environmental Organic Chemistry, Wiley & Sons Inc, 2nd Ed, New York, 2002
- [28] www.pg.gda.pl/chem/CEEAM/Dokumenty/CEEAM_ksiazka_polska/Rozdzialy/rozdzial_030
- [29] B. Żukowska, J. Pacyna, J. Namiernik, *Ecol. Chem. and Eng.*, **14** (2007) 199.
- [30] G. Cornelissen, Ö. Gustafsson, T. D. Bucheli, M. T. O. Jonker, A. A. Koelmans, P. C. M. Van Noort, *Environ. Sci. Technol.*, **39** (2005) 6881.
- [31] A. J. King, J. W. Readman, J. L. Zhou, *Mar. Pollut. Bull.*, **48** (2004) 229.
- [32] C. Munz, P. V. Roberts, *Environ. Sci. Technol.*, **20** (1986) 830.
- [33] M. Jaroniec, R. Madey, *Elsevire*, **59** (1988) 351.

- [34] U. Ghosh, J. R. Zimmerman, R. G. Luthy, *Environ. Sci. Technol.*, **37** (2003) 2209.
- [35] S. J. Stangroom, J. N. Lester, C. D. Collins, *Environ. Technol.*, **21** (2000) 845.
- [36] R. D. Holbrook, N. G. Love, J. T. Novak., *Environ. Sci. Technol.*, **38** (2004) 4987.
- [37] M. T. O. Jonker , A. A. Koelmans, *Environ. Sci. Technol.*, **36** (2002) 3725.
- [38] P. Oleszczuk P., *Ecol. Chem. And Eng.*, **14** (2007) 65.
- [39] P. C. M Van Noort, G. Cornelissen, T. E. M. Ten Hulscher, B. A. Vrind, H. Rigterink, A. Belford, *Water Research*, **37** (2003) 2317.
- [40] E. M. Murphy, J. M. Jachara, S. C. Smith, *Environ. Sci. Technol.*, **24** (1990) 1507.
- [41] M. T. O. Jonker, *Environ. Sci. Technol.*, **34** (2000) 1620.
- [42] W. R. Reevesa, T. J. McDonald, L. Cizmas, K. C. Donnelly, *Sci. Total Environ.*, **332** (2004) 183.
- [43] R. E. Countway, M. R. Dickhut, A. E. Canuel, *VA Estuary Organic Geochem.*, **34** (2003) 209.
- [44] A. Accardi - Dey, P. M. Gschwend, *Environ. Sci. Technol.*, **36** (2002) 21.
- [45] E. J. Leboeuf, W. J. Weber, *Environ. Sci. Technol.* **31** (1997) 1697.
- [46] J. Namieśnik, J. Łukasiak, Z. Jamrógiewicz, *Pobieranie próbek środowiskowych do analizy*”, PWN, Warszawa, 1995.
- [47] R. J. Law, J. L. Biscaya, *Marine Pollut. Bulletin*, **29** (1994) 235.
- [48] J. Namieśnik, B. Zygmunt, M. Biziuk, M. Wiergowski, L. Torres, *Pol. J. Environ. Stud.*, **5** (1996) 5.
- [49] Ł. Dąbrowski, M. Biziuk, J. Gaca, *Ekol. i Technika*, **5/6** (1996) 49.
- [50] D. J. McMillin, J. C. Mens, *J. Chromatogr. A*, **754** (1996) 169.
- [51] R. J. Woodhead, R. J. Law, P. Matthiessen, *Maine Pollut. Bulletin*, **38** (1999) 773.
- [52] W. Huang, P. Peng, Z. B. Yu, J. Fu, *Appl. Geochem.*, **18** (2003) 955.
- [53] W. J. Weber, F. A. DiGiano, *Process Dynamics in Environmental Systems*, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, inc., New York, 1996.
- [54] J. J. Griffen, E. D. Goldberg, *Morphologies and Origin of Elemental Carbon in the Environment*, *Science*, **206**, 563, 1979
- [55] A. Kubatova, B. Jansen, J. F. Vaudoisot, S. B. Hawthorne, *J. Chromatogr. A*, **975** (2002) 175.
- [56] E. Bjořklund, T. Nilsson, S. Bøwadt, K. Pilorz, L. Mathiasson, S. B. Hawthorne, *J. Biochem. Biophys. Methods*, **43** (2000) 295.
- [57] W. J. Weber, W. Huang, E. J. LeBoeuf, *Colloid Surface A*, **151** (1999) 167.
- [58] B. Xing, J. Pignatello, B. Gigliotti, *Environ. Sci. Technol.*, **30** (1996) 2432.
- [59] W. J. Weber, P. M. McGinley, L. E. Katz, *Environ. Sci. Technol.*, **26** (1992) 1955.
- [60] W. Huang, T. M. Young, M. A. Schlautman, H. Yu, W. Weber, *Environ. Sci. Technol.*, **31** (1997) 1703.
- [61] W. Huang, W. J. Weber, *Environ. Sci. Technol.*, **31** (1997) 2562.
- [62] B. Xing, J. J. Pignatello, *Environ. Sci. Technol.*, **31** (1997) 792.
- [63] S. Kanehashi, K. Nagai, *J. Membrane Sci.*, **253** (2005) 117.
- [64] W. J. Weber, W. Huang, *Environ. Sci. Technol.*, **30** (1996) 88.
- [65] W. J. Weber , W. Huang, *Environ. Sci. Technol.*, **32** (1998) 3549.
- [66] P. M. McGinley, L. E. Katz, W. J. Weber, *Environ. Sci. Technol.*, **27** (1993) 1524.
- [67] E. J. Leboeuf, W. J. Weber, *Environ. Sci. Technol.*, **34** (2000) 3632.
- [68] Z. Zbytniewski, B. Buszewski, *Pol. J. Environ. Stud.*, **11** (2002) 179.
- [69] W. J. Weber, W. Huang, H. Yu, *J. Contam. Hydrol.*, **31** (1998) 149.
- [70] R. G. Luthy, G. R. Aiken, M. L. Brusseau, S. D. Cunningham, P. M. Gschwend, J. J. Pignatello, M. Reinhard, S. J. Traina, W. J. Weber., J. C. Westall, *Environ. Sci. Technol.*, **31** (1997) 3341.
- [71] M. Alexander, *Environ. Sci. Technol.*, **29** (1995) 2713.

- [72] M. M. Rahman, E. Worch, *Chemosphere*, **61** (2005) 1419.
- [73] M. M. Rahman, F. Amiri, E. Worch E., *Water Res.*, **37** (2003) 4673.
- [74] A. A. Ahmed, D. Chen, *J. Environ. Sci. Health A*, **41** (2006) 1.
- [75] E. Worch, *J. Contam. Hydrol.*, **68** (2004) 97.
- [76] www.books.google.com/books?hl=pl&lr=&id=TGRmfTrsPTQC&oi=fnd&pg=PR11&dq=diffusion&ots=7DTTAfC5Bq&sig=9D7FTX6pfZyjLCwHF11YRgYB6MI#PPA69,M1
- [77] T. B. Boving, P. Grathwohl, *J. Contam. Hydrol.*, **53** (2001) 85.
- [78] P. M. McGinley, L. E. Katz, W. J. Weber, P. M. McGinley, L. E. Katz, *Water Res.*, **32** (1996) 3571.
- [79] S. Wu, P. M. Gschwend, *Environ. Sci. Technol.*, **20** (1986) 717.
- [80] S. Wu, P. M. Gschwend, *Water Resour. Res.*, **24** (1998) 1373.
- [81] W. P. Ball, P. V. Roberts, *Environ. Sci. Technol.*, **25** (1991) 1237.
- [82] P. Grathwohl, M. Reinhard, *Environ. Sci. Technol.*, **27** (1993) 2360.
- [83] J. Farrell, M. Reinhard, *Environ. Sci. Technol.*, **28** (1994) 63.
- [84] H. Rugner, S. Kleineidam, P. Grathwohl, *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 1645, 1999
- [85] C. J. Werth, M. Reinhard, *Environ. Sci. Technol.*, **31** (1997) 697.
- [86] R. K. Borówka, *Stud. Lim. Tel.*, 1 (2007) 33.
- [87] J. Bojakowska, T. Gliwicz, K. Małecka, Wyniki geochemicznych badań osadów wodnych polski w latach 2003 – 2005, Warszawa, 2006.
- [88] J. W. Talley, U. Ghosh, S. G. Tucker, J. S. Furey, R. G. Luthy, *Environ. Sci. Technol.*, **36** (2002) 477.
- [89] C. Cuypers, T. Grotenhuis, K. G. J. Nierop, E. M. Franco, A. Jager, W. Rulkens, *Chemosphere*, **48** (2002) 919.
- [90] G. Cornelissen, G. D. Breedveld, S. Kalaitzidis, K. Christanis, A. Kibsgaard, A. M. Oen, *Environ. Sci. Technol.*, **40** (2006) 1197.
- [91] A. A. Koelmans, B. Meulman, T. Meijer, M. Y. O. Jonker, *Environ. Sci. Technol.*, **43** (2009) 736.
- [92] J. Kwiatkowska, *Inż. Ochr. Środ.*, **10** (2007) 71.
- [93] J. Pempkowiak, Kwasy humusowe. Fizyczne, biologiczne i chemiczne badania morskich osadów dennych, J. Bolałek (red), Wydawnictwo Uniwersytetu Gdańskiego, Gdańsk (2010) 473 - 477.
- [94] P. C. M. Van Noort, G. Cornelissen, T. E. M. Hulscher, B. A. Vrind, H. Rigterink, A. Belford, *Water Research*, **37** (2003) 2317.
- [95] J. Walter, W. J. Weber, W. Huang, E. J. LeBoeuf, *Colloids and surfaces A*, **151** (1999) 167.
- [96] M. Schoone, M. W. I. Schmidt, I. Kögel-Knabner, *Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.*, **85** (1997) 345.
- [97] B. Chefetz, A. P. Deshmukh, P. G. Hatcher, *Environ. Sci. Technol.*, **34** (2000) 2925.
- [98] G. A. C. Ehlers, A. P. Loibner, *Environ. Pollut.*, **141** (2006) 494.
- [99] S. P. J. Van Leeuwen, J. de Boer, *J. Chromatogr. A*, **1186** (2008) 161.
- [100] A. Beyer, M. Biziuk, *Ecol. Chem. Eng.*, 14 (2007) 35.
- [101] Namieśnik J., Jamrógiewicz Z., Pilarczyk M., Torres L., Przygotowanie próbek środowiskowych do analizy, WNT, Warszawa, 2000.
- [102] R. Fuoco, A. Ceccarini, Methods for the determination of Polychlorobiphenyls (PCBs) in water, in Handbook of Water Analysis, 102, Marcel Dekker Inc., 655, 2000.
- [103] K. Galer, Specjacja fizyczna WWA I PCB w środowisku rzeki – nowe procedury analityczne, rozprawa doktorska, Gdańsk, 2000.
- [104] Z. Frankowski, M. Graniczny, B. Juszkievicz-Bednarczyk, R. Kramarska, Z. Pruszek, P. Przedziecki, M. Szmytkiewicz, M.W, J. Zachowicz, Zasady

- dokumentowania geologiczno - inżynierskich warunków posadowienia obiektów budownictwa morskiego i zabezpieczeń brzegu morskiego, Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa (2009) 105 – 110.
- [105] D. Wojcieszak, H. Piekarek – Jankowska, *Metody pobierania próbek morskich osadów dennych. Fizyczne, biologiczne i chemiczne badania morskich osadów dennych*, J. Bolałek (red.), Wydawnictwo Uniwersytetu Gdańskiego, Gdańsk (2010) 19 - 27.
- [106] M. C. Vagi, A. S. Petsa, M. N. Kostopoulou, M. K. Karamanoli, T. D. Lekkas, *Desalin.*, **210** (2007) 145.
- [107] L. Wolska, *J. Chromatogr. A*, **959** (2002) 173.
- [108] A. Mechlińska, L. Wolska, J. Namieśnik, *Anal. Lett.*, **43** (2010) 1149.
- [109] J. Castro-Jiménez, G. Deviller, M. Ghiani, R. Loos, G. Mariani, H. Skejo, G. Umlauf, J. Wollgast, T. Laugier, K. Héas-Moisán, F. Léauté, C. Munsch, C. Tixier, J. Tronczyński, *Environ. Pollut.*, **156** (2008) 123.
- [110] N. L. Howell, M. P. Suarez, H. S. Rifai, L. Koenig, *Chemosphere*, **70** (2008) 593.
- [111] S. Ayris, G. C. Currado, D. Smith, S. Harrad, S., *Chemosphere*, **35** (1997) 905.
- [112] X. Nie, C. Lan, T. Wei, Y. Yang, *Mar. Pollut. Bull.*, **50** (2005) 537 – 546.
- [113] S. Bowadt, L. Mazas, D. J. Miller, S. B. Hawthorne, *J. Chromatogr. A*, **785** (1997) 205.
- [114] G. Cornelissen, M. Mquist, I. Groth, O. Gustafsson, *Environ. Sci. Technol.*, **38** (2004) 3674.
- [115] M. E. Aydin, A. Tor, S. Özcan, *Anal. Chim. Acta*, **577** (2006) 232.
- [116] K. A. Jang, A. Li, *Chemosphere*, **44** (2004) 1439.
- [117] F. Samara, C. W. Tsai, D. S. Aga, *Environ. Pollut.*, **139** (2006) 489.
- [118] H. Petterson, J. Axelman, D. Broman, *Chemosphere*, **38** (1999) 1025.
- [119] T. Sato, T. Todoroki, K. Shimoda, A. Terada, M. Hosomi, *Chemosphere*, **80** (2010) 184.
- [120] I. J. Barnabas, J. R. Dean, W. R. Tomlinson, S. P. Owen, *Anal. Chem.*, **67** (1995) 2064.
- [121] Y. Yang, D. J. Miller, S. B. Hawthorne, *J. Chromatogr. A*, **800** (1998) 257.
- [122] M. Xie, Z. Y. Yang, L. J. Bao, E. Y. Zeng, *J. Chromatogr. A* **1216** (2009) 4553.
- [123] X. Wang, Y. Zhang, R. F. Chen, *Marine Pollut. Bulletin*, **42** (2001) 1139.
- [124] D. B. Banjoo, P. K. Nelson, *J. Chromatogr. A*, **1066** (2005) 9.
- [125] R. Doong, Y. Lin., *Water Res.*, **38** (2004) 1733 .
- [126] L. Wolska, *J. Chromatogr. A*, **959** (2002) 173.
- [127] O. P. Heemken, N. Theobald, B.W. Wenclawiak, *Anal. Chem.*, **69** (1997) 2171.
- [128] S. Bowadt, L. Mazas, D. J. Miller, S. B. Hawthorne, *J. Chromatogr. A*, **785** (1997) 205.
- [129] S. Ayris, G. C. Currado, D. Smith, S. Harrad, *Chemosphere*, **35** (1997) 905.
- [130] S. McGroddy, J. W. Farrington, P. Gschwend, *Environ. Sci. Technol.*, **30** (1996) 172.
- [131] K. Galer, L. Wolska, J. Namieśnik, *Chem. Inż. Ekol.*, **8** (2001) 825.
- [132] D. Martens, M. Gfrerer, T. Wenzl, A. Zhang, B.M. Gawlik, K.W. Schramm, E. Lankmayr, A. Kettrup, *Anal. Bioanal. Chem.*, **372** (2002) 562.
- [133] N. Itoh, M. Numata, Y. Aoyagi, T. Yarita, *Anal. Chim. Acta*, **612** (2008) 44.
- [134] N. Itoh, M. Numata, Y. Aoyagi, T. Yarita, *J. Chromatogr. A*, **1138** (2007) 26.
- [135] M. Krauss, W. Wilcke, *Chemosphere*, **59** (2005) 1507.
- [136] Y. Yang, S. Bowadt, S.B. Hawthorne, D.J. Miller, *Anal. Chem.*, **67** (1995) 4571.
- [137] S. Sporning, S. Bøwadt, B. Svensmark, E. Björklund, *J. Chromatogr. A*, **1090** (2005) 1.

- [138] K. Gazda, Oznaczanie wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych. Fizykochemiczne metody kontroli zanieczyszczeń środowiska, J. Namieśnik, Z. Jamrógiewicz, (red.); Wydaw. Naukowo Techniczne, Warszawa (1998) 251-263.
- [139] L. Wolska, Zeszyty Naukowe Politechniki Gdańskiej nr 57, Gdańsk, 2008.
- [140] N. Fidalgo - Used, E. Blanco-Gonzalez, A. Sanz-Medel, A., *Anal. Chim. Acta*, **590** (2007) 1.
- [141] D. Martens, M. Gfrerer, T. Wenzl, A. Zhang, B. M. Gawlik, K. W. Schramm, E. Lamkmayr, A. Kettrup, *Anal. Bioanal. Chem.*, **67** (1995) 4571.
- [142] E. Mangas, M. T. Vaquero, L. Comellas, F. Broto – Puig, *Chemosphere*, 36 (1998) 61.
- [143] M. Krauss, W. Wilcke, *Environ. Poll.*, **122** (2003) 75.
- [144] J. K. Jang, A. Li, A., *Chemosphere*, **44** (2001) 1439.
- [145] A. Jaouen - Madoulet, A. Abarnou, A. M. Le Guellec, V. Loizeau, F. Leboulenger, *J. Chromatogr. A*, **886** (2000) 153.
- [146] P. Navarro, E. Cortazar, L. Bartolome, M. Deusto, J. C. Raposo, O. Zuloaga, G. Arana, N. Etxebarria, *J. Chromatogr. A*, **1128** (2006) 10.
- [147] D. Muir, E. Sperko, *Anal. Bioanal. Chem.*, **386** (2006) 769.
- [148] P. Schubert, I. Fernandez - Escobar, E. Rosenberg, J. P. Bayona, *J. Chromatogr. A*, **810** (1998) 245.
- [149] L. A. Komarnisky, R. J. Christopherson, T. K. Basu, *Nutrition*, **19** (2003) 54.
- [150] B. Lalere, J. Szpunar, H. Budzinski, P. Garrigues, O. F. X. Donard, *Analyst*, **120** (1995) 2665.
- [151] L. M. Smith, D. L. Stalling, J. L. Johnson, *Anal. Chem.*, **56** (1984) 1830.
- [152] S. Jensen, L. Renberg, L. Reutergardh, *Anal. Chem.*, **49** (1977) 316.
- [153] O. F. X. Donard, B. Larere, F. Martin, R. Lobinski, *Anal. Chem.*, **67**(1995) 4250.
- [154] D. F. Goerlitz, L. M. Law, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **6** (1971) 9.
- [155] P. Schubert, I. Fernandez - Escobar, E. Rosenberg, J. M. Bayona, *J. Chromatogr. A*, **810** (1998) 245.
- [156] I. Fernandez - Escobar, M. Gibert, A. Messeguer, J. M. Bayona, *Anal. Chem.*, **70** (1998) 3703.
- [157] A. Wasik, B. Radke, J. Bolałek, J. Namieśnik, *Chemosphere*, **68** (2007) 1.
- [158] P. Konieczka, J. Namieśnik, Walidacja procedur analitycznych. W: Ocena i kontrola jakości wyników pomiarów analitycznych, P. Konieczka i J. Namieśnik (red.), WNT, Warszawa, 2007.
- [159] M. Gdaniec, L. Wolska, J. Namieśnik, *Trends Anal. Chem.*, **26** (2007) 1005.
- [160] L. Wolska, M. Gdaniec-Pietryka, P. Konieczka, J. Namieśnik, *Talanta*, **78** (2009) 730.
- [161] L. O. Kjeller, J. Fresenius, *Anal. Chem.*, **361** (1998) 791.
- [162] P. Baumard, H. Budzinski, *Analysis*, **25** (1997) 246.
- [163] M. Gdaniec, L. Wolska, J. Namieśnik, *Chem. Inż. Ekol.*, **12** (2005) 455.
- [164] J. Meija, Z. Mester, *Anal. Chim. Acta*, **607** (2008) 115.
- [165] M. Stargent, C. Harrington, R. Harte, Guidelines for Achieving High Accuracy in Isotope Dilution Mass Spectrometry (IDMS), Royal Society of Chemistry, 2002.
- [166] J. Hoefs, Stable isotope geochemistry, Springer, Göttingen, 2009.
- [167] K. Bester, H. Beernaert, A. Bernreuther, S. Harbeck, P. Konieczka, T. P. J. Linsinger, I. Mertens, H. Schimmel, B. Sejerøe-Olsen, J. Pauwels, G. de Porter, *Anal. Bioanal. Chem.*, **374** (2002) 305.
- [168] T. J. Quinn, *Metrologia*, **34** (1997) 61.
- [169] N. Itoh, M. Numata, Y. Aoyagi, T. Yaritam, *Anal. Sciences*, **24** (2008) 1193.
- [170] J. L. Zhou, K. Maskaoui, *Environ. Pollut.*, **121** (2003) 269.

- [171] <http://www.pg.gda.pl/~wasia/ROZMAITOSCI/IDMS.pdf>
- [172] <http://www.lgcstandards.com>
- [173] B. Żukowska, Modele migracji trwałych zanieczyszczeń organicznych w środowisku, rozprawa doktorska, Gdańsk, 2005.
- [174] K. Ravindra, R. Sokhi, R. Van Grieken, *Atmos. Environ.*, **42** (2008) 2895.
- [175] H. Budzinski, I. Jones, J. Bellocq, C. Pierard, P. Garrigues., *Mar. Chem.*, **58** (1997) 85.
- [176] J. Readman, G. Filmann, I. Tolosa, J. Bartocci, J. Villeneuve, C. Catinni, L. Mee, *Mar. Pollut. Bull.*, **44** (2002) 48.
- [177] M. Tsapakis, E. Stephanou, I. Karakassis, *Mar. Chem.*, **80** (2003) 283.
- [178] A. King, J. Readman, J. Zhou, *Mar. Pollut. Bull.*, **48** (2004) 229.
- [179] M. Yunker, S. M. Backus, E.G. Pannatier, D.S. Jeffries, R.W. Macdonald, *Estuarine Coastal Shelf Sci.*, **55** (2002) 1.
- [180] M. Yunker, R. Macdonald, R. Vingarzan, R. Mitchell, D. Goyette, S. Sylvestre, *Org. Geochem.*, **33** (2002) 489.
- [181] M. Zakaria, H. Takada, H. Tsutsumi, K. Ohno, J. Hamada, E. Kouno, H. Kumata, *Environ. Sci. Technol.*, **36** (2002) 1907.
- [182] B. Benner, S. Wise, L. Currie, G. Klouda, D. Klinedinst, R. Zweidinger, R. Stevens, C. Lewis, *Environ. Sci. Technol.*, **29** (1995) 2382.
- [183] K. Hornbuckle, L. Robertson, *Environ. Sci. Technol.*, **44** (2010) 2749.
- [184] A. Mechlińska, M. Gdaniec-Pietryka, L. Wolska, J. Namieśnik, *Trends Anal. Chem.*, **28** (2009) 466.
- [185] J. Rogowska, L. Wolska, J. Namieśnik, *Sci. Total Environ.*, **408** (2010) 5775.

STRESZCZENIE

W pracy przedstawiono wyniki badań dotyczących optymalizacji metodyki oznaczania związków z grupy PCB w próbkach osadów dennych wykorzystując:

- ✓ rozpuszczalniki różniące się siłą elucji, polarnością, temperaturą wrzenia oraz toksycznością: dichlorometan, toluen, heksan.
- ✓ techniki ekstrakcji związków z grupy PCB z próbek osadów, różniące się m.in czasem ekstrakcji oraz „czynnikiem” wspomagającym ekstrakcję:
 - ekstrakcję za pomocą rozpuszczalnika wspomaganą wytrząsaniem,
 - ekstrakcję za pomocą rozpuszczalnika wspomaganą ultradźwiękami,
 - ekstrakcję za pomocą rozpuszczalnika w aparacie Soxhleta,
 - ekstrakcję za pomocą rozpuszczalnika przy podwyższonej temperaturze i ciśnieniu (aparat do prowadzenia przyspieszonej ekstrakcji firmy Dionex).

W wyniku przeprowadzonych badań określono optymalne warunki prowadzenia procesu izolacji tych toksycznych związków z osadów. Opracowany tok postępowania zapewnił możliwość przeprowadzenia badań porównawczych zawartości związków z grupy PCB w próbkach rzeczywistych osadów pobranych w latach 1997 - 2000 w trakcie realizacji międzynarodowego programu badania dorzecza rzeki Odry (IOP), podczas których jako substancję wzorcową wykorzystywano PCB 209 z wynikami uzyskanymi przy zastosowaniu techniki spektrometrii mas rozcieńczenia izotopowego, stosując jako substancję wzorcową mieszaninę 6 związków z grupy PCB znaczonych za pomocą izotopu $^{13}\text{C}_{12}$.

Ponadto podjęto próbę określenia wpływu zjawiska „starzenia” osadów oraz określenia czasu umożliwiającego odtworzenie charakteru wiązania substancji wzorcowych z matrycą osadu.

Sprawdzono także, czy obecność siarki w ekstrakcie rozpuszczalnikowym, zawierającym związki z grupy WWA i PCB „sprawia” problemy analityczne, czyli czy utrudnia właściwą interpretację chromatogramów oraz czy prowadzi to do rozbieżności w uzyskanych wynikach.

W pracy przedstawiono również analizę próbek rzeczywistych, w celu określenia źródeł pochodzenia i transportu związków z grupy PCB w osadach dennych (rzeka Odra oraz Zatoka Gdańska).

ABSTRACT

In the work there are presented results of studies devoted to optimizing methodology of determining PCB group analytes in the bottom sediment samples with the application of:

- solvents with differentiated elution strength, polarity, boiling temperature and toxicity: dichloromethane, toluene, hexane;
- extraction technique of PCB group analytes from the sediment samples differing among others with the extraction time and with, so called, “factor” assisting the extraction:
 - o shaking assisted solvent extraction,
 - o ultrasounds assisted solvent extraction,
 - o Soxhlet solvent extraction,
 - o elevated temperature and pressure solvent extraction (the Dionex apparatus for conducting fastened extraction).

As a result of studies conducted the optimal conditions of running extraction processes of isolation of these toxic chemical from the sediments have been determined. The elaborated course of proceeding ensures ability of conducting the comparative studies on the PCB group analytes content in the real sediment samples collected from 1997 till 2000 within the framework of the project of studying the Odra River basin (IOP) when PCB 209 has been used as a reference substance with the results of studies gathered with applying isotope dilution mass spectroscopy with the mixture of 6 analytes from the PCB group marked with the $^{13}\text{C}_{12}$ isotope.

What is more, an attempt has been made to determine the effect of phenomena of sediments aging and assessing time enabling replacement of the character of standard substances binding to the sediment matrix.

The content of sulphur in the solvent extract containing the PCB and PAH chemicals has been also checked in order to check its influence on proper interpretation of the chromatograms and if it results in divergences in the results obtained.

In the work the results of real samples analysis are also given in order to determine sources of origin and transport of PCB group chemicals in the bottom sediments (the Odra River and the Gdansk Gulf).

DOROBEK NAUKOWY

Publikacje:

1. Agata Mechlińska, Monika Gdaniec-Pietryka, Lidia Wolska, Jacek Namieśnik, Sorption of PAHs and PCBs on geosorbents – evolution of models, *Trends Anal. Chem.* **28** (2009) 466.
2. Marek Tobiszewski, Agata Mechlińska, Bogdan Zygmunt, Jacek Namieśnik, Green Analytical Chemistry in sample preparation for determination of trace organic pollutants, *Trends Anal. Chem.* **28** (2009) 943.
3. Agata Mechlińska, Lidia Wolska, Jacek Namieśnik, Comparison of different extraction techniques of polychlorinated biphenyls from sediments samples, *Anal. Lett.* **43** (2010) 1149.
4. Agata Mechlińska, Lidia Wolska, Jacek Namieśnik, The effect of adding a standard on the result of determination of polychlorinated biphenyls in bottom sediment samples, *Talanta* **82** (2010) 627.
5. Marek Tobiszewski, Agata Mechlińska, Jacek Namieśnik, Analytical Chemistry - Theory and Practice, *Chem. Society Rev.* **39** (2010) 2869.
6. Agata Mechlińska, Lidia Wolska, Jacek Namieśnik, Isotope - labeled substances in analysis of persistent organic pollutants in environmental samples, *Trends Anal. Chem.* **29** (2010) 820.
7. Agata Mechlińska, Lidia Wolska, Jacek Namieśnik, Rola związków znaczących izotopowo w analityce środowiskowej, *Analityka* **1** (2010) 14.
8. Lidia Wolska, Agata Mechlińska, Justyna Rogowska, Jacek Namieśnik, Sources and fate of PAHs and PCBs in the marine environment - *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.* (w druku)
9. Agata Mechlińska, Lidia Wolska, Jacek Namieśnik, Rola związków znaczących izotopowo w analityce środowiskowej, *Analityka* **1** (2011) 13.
10. Monika Gdaniec-Pietryka, Agata Mechlińska, Lidia Wolska, Jacek Namieśnik, Remobilization of PCB's from sediments – wysłany do czasopisma *Microchimica Acta* (w recenzji)
11. Agata Mechlińska, Lidia Wolska, Inga Czarzbon, Jacek Namieśnik, Comparison of different techniques for extracting Polychlorinated Biphenyls from bottom sediment samples using Isotope Dilution Mass Spectrometry. – wysłany do czasopisma *Talanta* (w recenzji)

Rozdziały w monografiach i podręcznikach akademickich:

1. Marek Tobiszewski, Agata Mechlińska, Jacek Namieśnik, Handbook of Green Analytical Chemistry, chapter: Sample preparation, Royal Society of Chemistry (w druku)

2. Justyna Rogowska, Agata Mechlińska, Lidia Wolska, Jacek Namieśnik, Analytics of PAHs and PCBs in Aquatic Ecosystems, Encyclopedia of Environmental Management, Jorgensen S.E. (Eds), Taylor & Francis, NY, USA (w druku)

Wystąpienia konferencyjne ustne:

1. Agata Mechlińska, Lidia Wolska, Jacek Namieśnik, Wpływ etapu ekstrakcji na wyniki oznaczania analitów z grupy polichlorowanych bifenyli z próbek osadów dennych, materiały 52 Zjazd PTChem i SITPChem, 12-16.09.2009, Łódź, str. 175.

2. Agata Mechlińska, Lidia Wolska, Jacek Namieśnik, Speciation of PCB's and PAH's on the aquatic ecosystem, materiały 5th conference on separation and related techniques by Nordic Separation Science Society, 26-29.08.2009, University of technology, Tallinn, Estonia, str. 50.

3. Agata Mechlińska, Lidia Wolska, Jacek Namieśnik, Optymalizacja parametrów procesu izolacji organicznych zanieczyszczeń z uwzględnieniem formy ich występowania w środowisku wodnym, materiały Sesja Sprawozdawcza Studium Doktoranckiego przy Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej, 21-22.09.2009, Gdańsk, str. 38.

4. Lidia Wolska, Agata Mechlińska, Justyna Rogowska, Jacek Namieśnik, Źródła emisji i drogi transportu w środowisku związków z grupy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych i polichlorowanych bifenyli, materiały VIII Polska Konferencja Chemii Analitycznej 04-09.07.2010, Kraków, str. 276.

5. Agata Mechlińska, Lidia Wolska, Jacek Namieśnik, Ocena efektywności różnych technik ekstrakcji związków z grupy polichlorowanych bifenyli z próbek osadów dennych z wykorzystaniem techniki spektrometrii mas rozcieńczenia izotopowego, materiały Sesja Sprawozdawcza Studium Doktoranckiego przy Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej, 27-28.09.2010, Gdańsk, str. 55.

6. Agata Mechlińska, Lidia Wolska, Jacek Namieśnik, Speciation of PCB's and PAH's in aquatic ecosystems, materiały 5th Analytica, 15-17.09.2010, Szanghaj, China, str. 16.

7. Agata Mechlińska, Lidia Wolska, Jacek Namieśnik, Speciation of PCB's and PAH's in aquatic ecosystems, materiały The International Conference on Analytical Sciences and Life Science, 7-8.04.2011, Ho Chi Minh City, Vietnam, str. 81

8. Agata Mechlińska, Lidia Wolska, Jacek Namieśnik, Ocena efektywności różnych technik ekstrakcji związków z grupy polichlorowanych bifenyli z próbek osadów dennych z wykorzystaniem techniki spektrometrii mas rozcieńczenia izotopowego, materiały Sesja Sprawozdawcza Studium Doktoranckiego przy Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej, 22-23.09.2011, Gdańsk, str. 60.

Referaty, komunikaty i postery (opublikowane w materiałach konferencyjnych):

1. Agata Mechlińska, Monika Gdaniec-Pietryka, Lidia Wolska, Jacek Namieśnik, Hot water as alternative for organic solvents used in process of PCBs and PAHs extraction from sediment, materiały 51th Polish Chemical Society and Polish Association of Chemical Engineers Congress, 7-11.09.2008, Opole, Polska, str. 113.

3. Agata Mechlińska, Monika Gdaniec - Pietryka, Lidia Wolska, Jacek Namieśnik, Comparison of currently used extraction technique with a modern technique - hot water extraction for isolation of PCBs and PAHs from sediment, materiały 14th International Symposium on Separation Science: "New achievements in chromatography", 30.09 - 3.10.2008, Primošten, Chorwacja, str. 84.

4. Agata Mechlińska, Lidia Wolska, Justyna Rogowska, Jacek Namieśnik, Oznaczanie analitów z grupy polichrowanych bifenyli w próbkach osadów dennych z wykorzystaniem techniki spektrometrii mas rozcieńczenia izotopowego, materiały VIII Polska Konferencja Chemii Analitycznej, 04-09.07.2010, Kraków, str. 194.

5. Justyna Rogowska, Błażej Kudłak, Lidia Wolska, Agata Mechlińska, Jacek Namieśnik, Wpływ zanieczyszczeń pochodzących z wraków na jakość środowiska morskiego (na przykładzie wraku s/s „Stuttgart”), materiały VIII Polska Konferencja Chemii Analitycznej, 04-09.07.2010, Kraków, str. 376.

Nagrody:

1. Nagroda Komitetu Organizacyjnego VIII Polskiej Konferencji Chemii Analitycznej, 04-09.07.2010, Kraków w konkursie „Najlepszy plakat”.

2. Nominacja do Nagrody III Europejskiego Kongresu Kobiet im. Marii Skłodowskiej – Curie.

Przyznane stypendia:

1. Stypendium naukowe z Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej, projekt „MISTRZ” 2009/2010

2. Stypendium za wyróżniający się dorobek naukowy z Własnego Funduszu Stypendialnego Rektora PG w latach akademickich 2009/2010 oraz 2010/2011.

3. Stypendium doktoranckie za osiągnięcia naukowe ze środków projektu „Rozwój interdyscyplinarnych studiów doktoranckich na Politechnice Gdańskiej w zakresie nowoczesnych technologii” w ramach projektu z Funduszy strukturalnych POKL (Projekt POKL.04.01.01-00-368/09) przyznane w roku akademickim 2009/2010 oraz 2010/2011.

4. Stypendium naukowe z Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej za osiągnięcia naukowe, program „START” 2011/2012.

ZAŁĄCZNIK 1

POLITECHNIKA GDAŃSKA
WYDZIAŁ CHEMICZNY
KATEDRA CHEMII ANALITYCZNEJ

Rozprawa doktorska

**OPTIMALIZACJA PARAMETRÓW PROCESU IZOLACJI
ORGANICZNYCH ZANIECZYSZCZEŃ Z OSADÓW
DENNYCH Z UWZGLĘDNIENIEM FORMY ICH
WYSTĘPOWANIA W ŚRODOWISKU WODNYM**

mgr inż. Agata Mechlińska

Promotorzy:

dr hab. Lidia Wolska
prof. dr hab. inż. Jacek Namieśnik

GDAŃSK 2011

Składam serdeczne podziękowania

Pani dr hab. Lidii Wolskiej oraz
Panu prof. dr hab. inż. Jackowi Namieśnikowi
za poświęcony mi czas,
przekazaną wiedzę,
wszechstronną i życzliwą pomoc,
wsparcie,
cierpliwość,
wrozumiałość .

Pani dr hab. inż. Bożenie Zabiegale,
Panu dr hab. inż. Piotrowi Konieczce oraz
Panu inż. Wacławowi Janickiemu
za przekazaną wiedzę,
życzliwą pomoc oraz
cenne wskazówki podczas wykonywania badań.

Łukaszowi za wrozumiałość, cierpliwość, wsparcie i uśmiech.

Mamie za wsparcie i wiarę we mnie.

Pani mgr inż. Justynie Rogowskiej oraz
Panu dr inż. Błażejowi Kudłakowi
za pomoc i owocne dyskusje.

Pracownikom i Doktorantom
za miłą i serdeczną atmosferę pracy.

SPIS SKRÓTÓW I AKRONIMÓW	6
WSTĘP	8
I. CZĘŚĆ TEORETYCZNA	9
1.1. POLICHROWANE BIFENYLE – TYPOWE ZANIECZYSZCZENIA OSADÓW DENNYCH.....	9
1.1.2. POLICHLOROWANE BIFENYLE - BUDOWA	11
1.1.3. AKTY PRAWNE DOTYCZĄCE TRWAŁYCH ZANIECZYSZCZEŃ ORGANICZNYCH W ŚRODOWISKU	11
1.1.4. POLICHLOROWANE BIFENYLE – ŹRÓDŁA EMISJI.....	13
1.2. PROCES SORPCJI – PODSTAWY TEORETYCZNE ZJAWISKA.....	15
1.2.1. MODELE SORPCJI KSENOBIOTYKÓW W ŚRODOWISKU WODNYM.....	18
1.2.2. WPŁYW BUDOWY GEOCHEMICZNEJ OSADÓW NA PRZEBIEG PROCESU SORPCJI ZWIĄZKÓW Z GRUPY TZO.....	23
1.3. KRYTYCZNY PRZEGLĄD METODYK OZNACZANIA ANALITÓW Z GRUPY PCB W PRÓBKACH OSADÓW	27
1.3.1. ETAP POBIERANIA, TRANSPORTU I PRZECHOWYWANIA PRÓBEK	29
1.3.2. ETAP IZOLACJI / WZBOGACANIA ANALITÓW	31
II. CEL PRACY	43
III. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	45
3.1. ODCZYNNIKI	45
3.2. STOSOWANA APARATURA LABORATORYJNA.....	46
3.3. PRZYGOTOWYWANIE NACZYŃ SZKLANYCH UŻYWANYCH PODCZAS BADAŃ.....	47
3.4. DOBÓR WARUNKÓW PROWADZENIA ANALIZY CHROMATOGRAFICZNEJ...47	
3.4.1. JONY CHARAKTERYSTYCZNE DLA OZNACZANYCH ZWIĄZKÓW Z GRUPY PCB	48
3.4.2. SPOSÓB OBLICZENIA ILOŚCI ANALITÓW W PRÓBCE EKSTRAKTU ROZPUSZCZALNIKOWEGO WPROWADZANEGO DO KOLUNY CHROMATOGRAFICZNEJ.....	48
3.5. PROCEDURA PRZYGOTOWANIA KOLUMIENIEK EKSTRAKCYJNYCH (SPE) DO OCZYSZCZANIA EKSTRAKTÓW	50
3.5.1. KOLUMIENKI DO SPE (DOSTĘPNE HANDLOWO).....	50
3.5.2. KOLUMIENKI EKSTRAKCYJNE PRZYGOTOWYWANE WE WŁASNYM ZAKRESIE	50
3.5.3. PRZYGOTOWANIE PIASKU (jako wypełniacza celki ekstrakcyjnej).....	51
3.6. KALIBRACJA UKŁADU GC-MS.....	51
3.6.1. WYZNACZENIE KRZYWYCH KALIBRACYJNYCH.....	51
3.6.2. WYZNACZANIE LINIOWOŚCI	52
3.6.2.1. ZAKRES LINIOWOŚCI PROCEDURY ANALITYCZNEJ	52
3.6.3. OBLICZANIE WARTOŚCI LICZBOWEJ GRANICY WYKRYWALNOŚCI I OZNACZONOŚCI	53
3.6.3.1. OBLICZANIE WARTOŚCI LICZBOWEJ GRANICY WYKRYWALNOŚCI I OZNACZONOŚCI DLA UKŁADU GC – MS.....	53
3.6.3.2. OBLICZANIE WARTOŚCI LICZBOWEJ GRANICY WYKRYWALNOŚCI I OZNACZALNOŚCI PROCEDURY ANALITYCZNEJ.....	53
3.6.4. OBLICZANIE WARTOŚCI LICZBOWEJ BŁĘDU SYSTEMATYCZNEGO ..	54
3.7. OCENA EFEKTYWNOŚCI PROCESU EKSTRAKCJI WYBRANYCH ZWIĄZKÓW Z GRUPY PCB Z PRÓBEK OSADÓW DENNYCH.....	55

3.7.1. BADANIE WYDAJNOŚCI EKSTRAKCJI ANALITÓW Z GRUPY PCB Z PRÓBEK OSADÓW Z WYKORZYSTANIEM EKSTRAKCJI ZA POMOCĄ ROZPUSZCZALNIKA WSPOMAGANĄ PRZEZ WYTRZĄSANIE.....	57
3.7.2. BADANIE WYDAJNOŚCI PROCESU EKSTRAKCJI ANALITÓW Z GRUPY PCB Z PRÓBEK OSADÓW Z WYKORZYSTANIEM EKSTRAKCJI ZA POMOCĄ ROZPUSZCZALNIKA WSPOMAGANĄ ULTRADŹWIĘKAMI.....	58
3.7.3. BADANIE WYDAJNOŚCI PROCESU EKSTRAKCJI ANALITÓW Z GRUPY PCB Z PRÓBEK OSADÓW Z WYKORZYSTANIEM EKSTRAKCJI ZA POMOCĄ ROZPUSZCZALNIKA W APARACIE SOXHLETA	59
3.7.4. BADANIE WYDAJNOŚCI PROCESU EKSTRAKCJI ANALITÓW Z GRUPY PCB Z PRÓBEK OSADÓW Z WYKORZYSTANIEM EKSTRAKCJI ZA POMOCĄ ROZPUSZCZALNIKA PRZY PODWYŻSZONEJ TEMPERATURZE I CIŚNIENIU....	61
3.8. OKREŚLENIE CZASU UMOŻLIWIAJĄCEGO ODTWORZENIE NATURALNEGO CHARAKTERU WIĄZANIA SUBSTANCJI WZORCOWYCH Z MATRYCĄ OSADU.	61
PRÓBA OKRESLENIA WPŁYWU ZJAWISKA „STARZENIA” OSADÓW NA PRECYZJĘ I DOKŁADNOŚĆ OZNACZEŃ	61
3.9. SIARKA W OSADACH DENNYCH.....	62
3.10. ANALIZA PRÓBEK RZECZYWISTYCH.....	62
3.10.1. STUDIUM PRZYPADKU: OSADY W RZECIE ODRA.....	63
3.10.2. STUDIUM PRZYPADKU ZANIECZYSZCZONYCH OSADÓW W ZATOCE GDAŃSKIEJ	63
IV. WYNIKI I ICH OMÓWIENIE	66
4.1. WALIDACJA METODYKI ANALITYCZNEJ.....	66
4.1.1. WYZNACZENIE KRZYWYCH KALIBRACYJNYCH.....	66
4.1.2. WYZNACZANIE LINIOWOŚCI.....	67
4.1.2.1. ZAKRES LINIOWOŚCI PROCEDURY ANALITYCZNEJ	67
4.1.3. OBLICZANIE WARTOŚCI LICZBOWEJ GRANICY WYKRYWALNOŚCI I OZNACZONOŚCI	68
4.1.3.1. OBLICZANIE WARTOŚCI LICZBOWEJ GRANICY WYKRYWALNOŚCI I OZNACZONOŚCI DLA UKŁADU GC – MS.....	68
4.1.3.2. OBLICZANIE WARTOŚCI LICZBOWEJ GRANICY WYKRYWALNOŚCI I OZNACZONOŚCI PROCEDURY ANALITYCZNEJ	68
4.2. OCENA EFEKTYWNOŚCI PROCESU EKSTRAKCJI WYBRANYCH ZWIĄZKÓW Z GRUPY PCB Z PRÓBEK OSADÓW DENNYCH.....	70
4.2.1. WYNIKI BADANIA WYDAJNOŚCI EKSTRAKCJI ANALITÓW Z GRUPY PCB Z PRÓBEK OSADÓW Z WYKORZYSTANIEM EKSTRAKCJI ZA POMOCĄ ROZPUSZCZALNIKA WSPOMAGANEJ PRZEZ WYTRZĄSANIE.....	71
4.2.2. BADANIE WYDAJNOŚCI PROCESU EKSTRAKCJI ANALITÓW Z GRUPY PCB Z PRÓBEK OSADÓW Z WYKORZYSTANIEM EKSTRAKCJI ZA POMOCĄ ROZPUSZCZALNIKA WSPOMAGANEJ ULTRADŹWIĘKAMI.....	77
4.2.3. BADANIE WYDAJNOŚCI PROCESU EKSTRAKCJI ANALITÓW Z GRUPY PCB Z PRÓBEK OSADÓW Z WYKORZYSTANIEM EKSTRAKCJI ZA POMOCĄ ROZPUSZCZALNIKA W APARACIE SOXHLETA	83
4.2.4. BADANIE WYDAJNOŚCI PROCESU EKSTRAKCJI ANALITÓW Z GRUPY PCB Z PRÓBEK OSADÓW Z WYKORZYSTANIEM EKSTRAKCJI ZA POMOCĄ ROZPUSZCZALNIKA PRZY PODWYŻSZONEJ TEMPERATURZE I CIŚNIENIU....	87
4.2.5. PODSUMOWANIE.....	88
4.3. OKREŚLENIE CZASU KONTAKTU SUBSTANCJI WZORCOWYCH Z MATRYCĄ OSADU, UMOŻLIWIAJĄCEGO ODTWORZENIE NATURALNEGO	

CHARAKTERU WIĄZANIA. PRÓBA OKREŚLENIA WPŁYWU ZJAWISKA STARZENIA OSADÓW NA PRECYZJĘ I DOKŁADNOŚĆ OZNACZEŃ.....	93
4.4. SIARKA W OSADACH DENNYCH.....	96
4.5. ROZWÓJ METOD ANALITYCZNYCH – DOSTĘPNOŚĆ WZORCÓW ZNACZONYCH IZOTOPOWO.....	100
4.6. ANALIZA PRÓBEK RZECZYWISTYCH.....	106
4.6.1. STUDIUM PRZYPADKU: OSADY W RZECE ODRA.....	106
4.6.2. STUDIUM PRZYPADKU ZANIECZYSZCZONYCH OSADÓW W ZATOCE GDAŃSKIEJ	110
LITERATURA	120
STRESZCZENIE	126
ABSTRACT	127
DOROBEK NAUKOWY	128

SPIS SKRÓTÓW I AKRONIMÓW

Skrót/Akronim	Termin w języku angielskim	Termin w języku polskim
Ace	Acenaphtene	Acenaften
Acy	Acenaphtylene	Acenaftylen
AICS	<i>Inventory of Chemical Substances</i>	Spis substancji chemicznych
Ant	<i>Anthracene</i>	Antracen
ASE	<i>Accelerated Solvent Extraction</i>	Przyspieszona ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika
B[a]Ant	<i>Benzo(a)anthracene</i>	Benzo [a] antarcen
B[a]Pie	<i>Benzo(a)pyrene</i>	Benzo [a] piren
B[b]Fl	<i>Benzo(b)fluoranthene</i>	Benzo [b] fluoranten
B[ghi]Pir	<i>Benzo(g,h,i)perylene</i>	Benzo [g,h,i] perylen
B[k]Fl	<i>Benzo(k)fluorathene</i>	Benzo [k] fluoraten
Chy	<i>Chrysene</i>	Chryzen
CRM	<i>Certified Reference Material</i>	Certyfikowany materiał odniesienia
CSA	<i>The Controlled Substances Act</i>	Akt o kontroli istniejących substancji chemicznych
DB[ah]Ant	<i>Dibenzi(a,h)anthracene</i>	Dibenzi [a,h] antracen
DDT	<i>Dichlorodifenylotrichloroetan</i>	Dichlorodifenylotrichloroetanu
DF – FPDM	<i>Dispersed Flow, Film and Particle Diffusion Model</i>	Model rozproszonego przepływu i dyfuzji jednowarstwowej i cząsteczkowej
DF – FPDM	<i>Dispersed Flow, Film and Particle Diffusion Model</i>	Model rozproszonego przepływu i dyfuzji jednowarstwowej i cząsteczkowej
dMF	-	dimetylofenantren
DMM	<i>Dual Mode Model</i>	Dwucząsteczkowy model sorpcyjny
DRDM	<i>Dual Reactive Domain Model</i>	Model dwóch domen reaktywnych
DRM	<i>Distributed Reactivity Model</i>	Model reaktywnego podziału
DSL	<i>Domestic Substances List</i>	Lokalna lista substancji chemicznych
DCM	<i>Dichloromethane</i>	Dichlorometan
DMDO	<i>Dimethyldioxirane</i>	Dimetylodioksiran
ECD	<i>Electron Capture Detector</i>	Detektor wychwytu elektronów
EINCES	<i>European Inventory of Existing Commercial Chemical Substances</i>	Europejski wykaz substancji chemicznych dostępnych w handlu
ELINCS	<i>European List of Notified Chemical Substances</i>	Europejski wykaz notyfikowanych substancji chemicznych
ELISA	<i>Enzyme Linked Immunenzym</i>	Test immunoanalityczny
FBE	<i>Fluidized – Bed Extraction</i>	Ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika ze złoża fluidalnego
Fen	<i>Phenantrene</i>	Fenantren
Fl	<i>Fluorene</i>	Fluoren
Fluo	<i>Fluoranthene</i>	Fluoranten
GC - MS	<i>Gas chromatography - mass spectrometry</i>	Chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrią mas
GPC	<i>Gel Permeation Chromatography</i>	Chromatografia żelowa (wykluczania)
HCB	<i>Hexachlorobenzene</i>	Heksachlorobenzen
HMW	<i>High mass weight</i>	Suma stężeń związków z grupy WWA większej masy cząsteczkowej
HOC	<i>Hydrophobic Organic Compounds</i>	Hydrofobowe zanieczyszczenia organiczne
HRMS	<i>High Resolution Mass Spectrometry</i>	Wysokorozdzielcza spektrometria mas
HSDM	<i>Homogeneous Solid Diffusion Model</i>	Jednorodny, stały model dyfuzji

IDMS	<i>Isotopic Dilution Mass Spectrometry</i>	Technika spektrometrii mas rozcieńczenia izotopowego
IDP	<i>Indeno(1,2,3 -cd)pyrene</i>	Indeno(1,2,3 -cd)piren
LMW	<i>Low mass weight</i>	Suma stężeń związków z grupy WWA o mniejszej masie cząsteczkowej
LOD	<i>Limit of detection</i>	Granica wykrywalności
LOQ	<i>Limit of quantification</i>	Granica oznaczalności
LRM	<i>Laboratory Reference Material</i>	Laboratoryjny materiał odniesienia
MAE	<i>Microwave assisted extraction</i>	Ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika wspomagana promieniowaniem mikrofalowym
MDL	<i>Method Detection Limit</i>	Granica wykrywalności procedury analitycznej
mMF	-	monometylofenantren
MQL	<i>Method Quantification Limit</i>	Granica oznaczalności procedury analitycznej
MSDPE	<i>Matrix solid-phase dispersion extraction</i>	Ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika z próbki zmieszanej z wypełniaczem
NLP	<i>European No-longer Polymer List</i>	Lista substancji typu „No Longer Polimer” („już nie polimer”)
PAH	<i>Polyaromatic Hydrocarbons</i>	Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA)
PCB	<i>Polichlorinated Biphenyls</i>	Polichlorowane bifenyle
PDR	<i>Phase - Distribution Relationship</i>	Model podziału międzyfazowego
Pir	Pyrene	Piren
POP	<i>Persistent Organic Pollutants</i>	Trwałe zanieczyszczenia organiczne (TZO)
R	<i>Coefficient of determination</i>	Współczynnik determinacji
REACH	<i>Registration, Evaluation and Authorization of Chemicals</i>	Rejestracja, ocena, udzielanie zezwoleń i ograniczeń handlu i stosowania niektórych chemikaliów
RM	<i>Reference Material</i>	Materiał odniesienia
SE	<i>Shaking extraction</i>	Ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika wspomagana wytrząsaniem
SFE	<i>Supercritical-Fluid Extraction</i>	Ekstrakcja za pomocą płynu w stanie nadkrytycznym
SIM	<i>Selected Ion Monitoring</i>	Tryb pracy spektrometru mas: monitorowanie wybranych jonów
SOM	<i>Soil Organic Matter</i>	Stała materia organiczna
SRM	<i>Standard Reference Material</i>	Standardowy materiał odniesienia
SWE	<i>Subcritical Water Extraction</i>	Ekstrakcja z zastosowaniem wody w stanie podkrytycznym
TBA	<i>Tetrabutyl Ammonium Sulfate</i>	Siarczan tetrabutylamoniowy
TSCA	<i>Toxic Substances Control Act</i>	Akt o kontroli substancji toksycznych
UAE	<i>Ultrasound-assisted extraction</i>	Ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika wspomagana promieniowaniem ultradźwiękowym
US EPA	Environmental Protection Agency United States	Agencja ochrony środowiska Stanów Zjednoczonych
USA	United States of America	Stany Zjednoczone Ameryki
QCM	<i>Quality Control Material</i>	Materiał do kontroli jakości
ZSRR	-	Związek Socjalistycznych Republik Radzieckich

WSTĘP

Od wielu już lat obserwuje się wzrost intensywności antropopresji w różnych regionach geograficznych świata. Zanieczyszczenia emitowane ze źródeł związanych z poszczególnymi przejawami działalności człowieka sprawiają, że konieczne są działania na rzecz ochrony poszczególnych elementów środowiska, w tym także odpowiednie zabiegi remediacyjne. Jednakże, aby takie działania można było podjąć, konieczne jest rozpoznanie poziomu zanieczyszczenia poszczególnych elementów środowiska nieożywionego, jak i bioty. Zanieczyszczeniami, które niewątpliwie przyczyniły się do pogorszenia stanu środowiska są związki zaliczane do grupy trwałych organicznych zanieczyszczeń (TZO) [1]. Do grupy tej należą między innymi: polichlorowane bifenyle, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, dioksyne, furany, chlorofenole, heksachlorobenzen (*HCB*) oraz niektóre pestycydy (aldryna, chlordan, dieldryna, dichlorodifenzlotrichloroetan (*DDT*), endryna, heptachlor, mirex i toksafen) [2, 3]. Są to substancje chemiczne, które zanieczyszczają środowisko w sposób trwały. Poprzez środowisko dostają się do żywności, i dalej do organizmów zwierząt i ludzi. Nie są one wydalane z organizmu i bardzo powoli ulegają rozkładowi, kumulują się natomiast w organizmach, co w efekcie powoduje choroby zarówno u zwierząt, jak i ludzi [4].

Efektorem wielu badań ekotoksykologicznych, wystąpienia szeregu katastrof ekologicznych oraz w wyniku licznych doniesień naukowych systematycznie wzrasta świadomość pro-środowiskowa u coraz szerszych kręgów społecznych. Z tego też powodu zagrożenie stwarzane dla człowieka poprzez związki z grupy PCB uznano za jedno z najbardziej znaczących. W rezultacie stało się to przyczyną zaniechania ich stosowania i produkcji oraz podjęcia działań mających na celu unieszkodliwienie uprzednio wyprodukowanych i wprowadzonych do środowiska związków z grupy PCB.

Opracowanie odpowiednich metodyk umożliwiających rutynowe monitorowanie stanu środowiska stało się więc wyzwaniem dla chemików analityków. Przy wyborze odpowiedniej procedury analitycznej istotna jest nie tylko precyzja, dokładność, selektywność, wykrywalność, odtwarzalność, ale także ograniczenie pracy – i czasochłonności postępowania analitycznego, jak również jego kosztów. Istotne jest również ograniczenie zużycia rozpuszczalników w postępowaniu analitycznym i redukcja ilości wytwarzanych odpadów mogących stanowić poważne obciążenie dla środowiska.

Coraz więcej uwagi zwraca się również na możliwość określenia źródeł pochodzenia związków z grupy TZO w środowisku, szczególnie w obszarach

o różnorodnych źródłach zanieczyszczeń. Uzyskana wiedza pozwala bowiem na uzyskanie informacji o naturze różnych materiałów, które są źródłem tych związków (np. ropa), czy procesów w których one powstają (np. spalanie). Określenie źródeł pochodzenia zanieczyszczeń pozwala także „śledzić” losy tych toksycznych związków w środowisku, co z kolei pozwala stawiać hipotezy, co do przebiegu zjawisk zachodzących w środowisku oraz daje narzędzie do podjęcia działań o charakterze administracyjnym. Pozwala także rozsądzać w kwestiach spornych dotyczących zanieczyszczenia środowiska.

Istnieje, zatem konieczność poszukiwania nowych rozwiązań metodycznych oraz sposobów określania źródeł zanieczyszczeń, które wprowadzone do praktyki analitycznej umożliwiłyby wypełnienie tej luki informacyjnej.

I. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

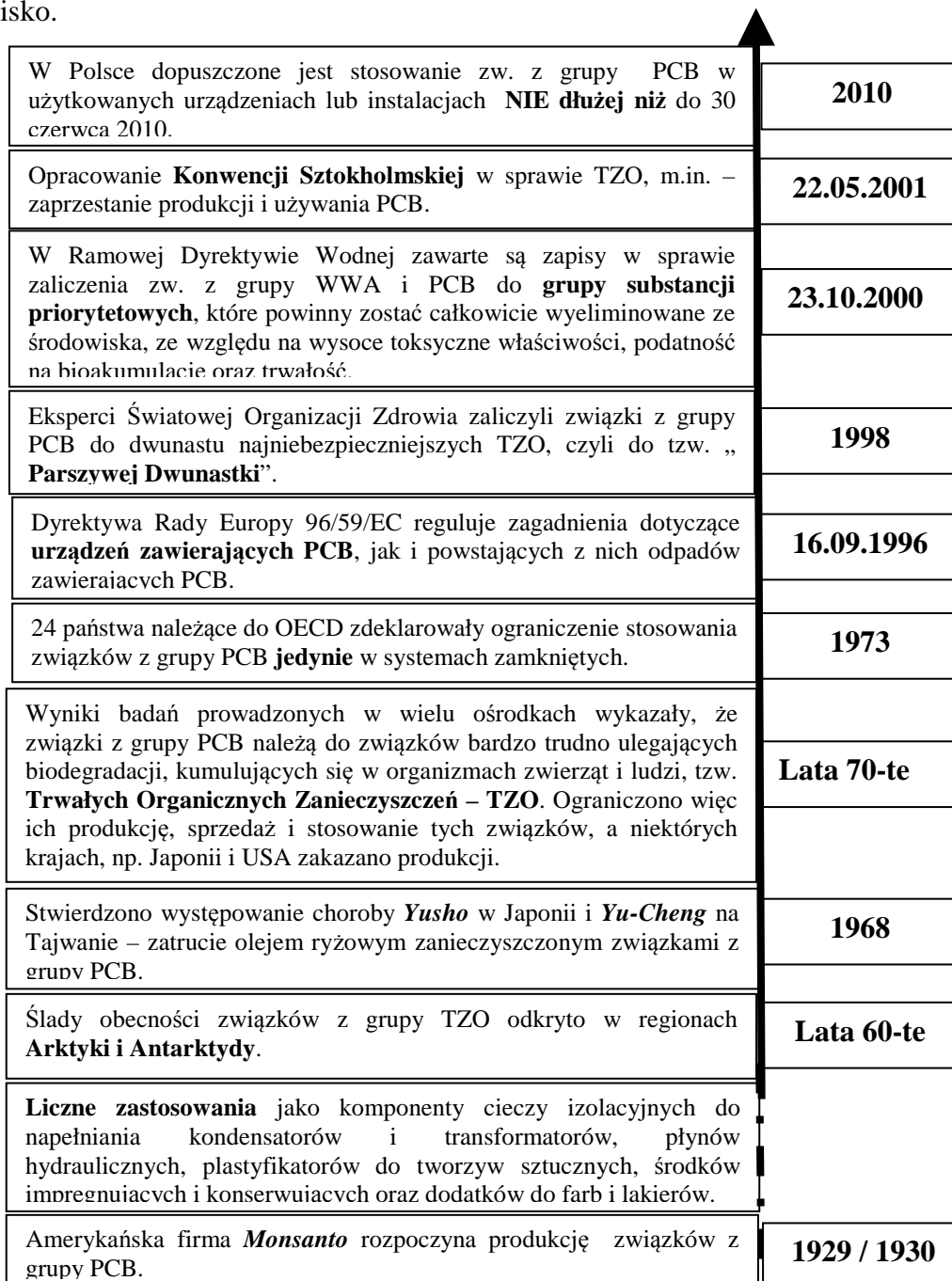
1.1. POLICHROWANE BIFENYLE – TYPOWE ZANIECZYSZCZENIA OSADÓW DENNYCH

Produkcję związków z grupy PCB na skalę przemysłową rozpoczęła na przełomie 1929 i 1930 roku amerykańska firma *Monsanto*. W ciągu następných dekad związki te były szeroko stosowane głównie jako ciekłe izolatory w dużych transformatorach kondensatorach, jako komponenty płynów hydraulicznych, plastyfikatorów do tworzyw sztucznych, środków impregnujących i konserwujących oraz dodatki do farb i lakierów [5, 6]. Naukowcy i specjaliści z *Monsanto* zapewniali o absolutnej nieszkodliwości tych związków, jednak jak przekonano się kilka lat później były to doniesienia nieprawdziwe. Wkrótce bowiem wykryto je w pobliżu biegunów, czyli w miejscach, w których nigdy nie były używane. Okazało się wówczas, że związki te charakteryzują się [6 – 8]:

- dużą zdolnością do przemieszczania się (wraz z wiatrem, deszczem i prądami oceanicznymi) na duże odległości,
- wysoką stabilnością, czyli odpornością na degradację fizyczną, chemiczną i biologiczną;
- zdolnością do bioakumulacji, czyli gromadzenia się w tkankach i narządach organizmów żywych;
- zróżnicowanym okresem półtrwania w glebie, osadach dennych, powietrzu i biocie;
- właściwościami toksycznymi, w tym także zdolnością do wywoływania odległych skutków toksycznych (mutagenność, kancerogenność) czy wpływaniem na płód w różnych stadiach rozwoju;

- właściwościami endokrynnymi.

Również w Polsce przez pewien czas produkowano produkty zawierające związki z grupy PCB - *Clophen* w Ząbkowicach Śląskich oraz *Tarnol* - w Zakładach Azotowych w Tarnowie (łącznie poniżej 1 tys. Ton). Przede wszystkim jednak importowano te preparaty m.in. z Czechosłowacji (*Delor*), ZSRR (*Sovol*) i Francji (*Pyralene*, *Phenochlor*) [9]. Na rysunku 1 przedstawiono kilka istotnych zdarzeń, które spowodowały zwiększenie świadomości ludzi w sprawie negatywnych skutków działania związków z grupy PCB na środowisko.



Rysunek 1. Najważniejsze wydarzenia, które spowodowały zwiększenie świadomości ludzi w sprawie negatywnych skutków działania związków z grupy PCB na środowisko.

1.1.2. POLICHLOROWANE BIFENYLE - BUDOWA

Związki z grupy PCB zbudowane są z dwóch pierścieni benzenowych, połączonych mostkiem bifenylowym. Są one syntetycznymi związkami chemicznymi, które otrzymywano w bezpośredniej reakcji bifenyłu z chlorem, uzyskując mieszaniny kongenerów o składzie zależnym od proporcji chloru i bifenyłu oraz warunków przeprowadzanej syntezy. Teoretycznie więc związki te mogą występować w formie 209 kongenerów, różniących się liczbą i usytuowaniem atomów chloru w cząsteczce bifenyłu [10].

Parametry te decydują o tempie i kierunkach przemian metabolicznych, toksyczności oraz o sile wiązania się z matrycą osadu. Wraz ze zmianą liczby atomów chloru w cząsteczce zmieniają się właściwości fizykochemiczne związku, a mianowicie wraz ze wzrostem liczby atomów chloru w cząsteczce staje się ona bardziej hydrofobowa, mniej lotna i zwykle mniej podatna na biodegradację [11]. Pod względem usytuowania atomów chloru w cząsteczce bifenyłu, a więc pod względem budowy, związki z grupy PCB można podzielić na dwie grupy [12], co przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Budowa związków z grupy PCB.

<i>Budowa płaska (planarna)</i>		<i>Budowa nieplanarna</i>
<ul style="list-style-type: none"> • brak lub obecność jednego atomu chloru w pozycji orto, • dioksynopodobne związki z grupy PCB 		<ul style="list-style-type: none"> • conajmniej dwie pozycje orto zajęte przez atomy chloru, • bardziej podatne na akumulację ze względu na brak przeszkody sterycznej
związki z grupy PCB „non – orto”	związki z grupy PCB „mono – orto”	związki z grupy PCB „di – orto”
PCB 77, PCB 126, PCB 169.	PCB 105, PCB 156.	PCB 138, PCB 153, PCB 180.

1.1.3. AKTY PRAWNE DOTYCZĄCE TRWAŁYCH ZANIECZYSZCZEŃ ORGANICZNYCH W ŚRODOWISKU

Przełomowym momentem w badaniach związków z grupy TZO w środowisku stało się opublikowanie w 1962 przez Rachel Carson monografii pt. ” Silent Spring ” [1, 13], która spotkała się z dużym zainteresowaniem społeczeństwa. Autorka zwracała w niej szczególną uwagę na zagrożenia związane z obecnością w środowisku związków zawierających w cząsteczce atomy chloru. Autorka udokumentowała niekorzystny wpływ stosowania środka owadobójczego - DDT na środowisko oraz zdrowie ludzi.

Wraz z pojawieniem się detektora wychwyty elektronów (*ECD*) możliwe stało się oznaczanie niektórych związków należących do grupy TZO, np. pestycydów chloroorganicznych, czy polichlorowanych bifenyli w próbkach środowiskowych na bardzo niskich poziomach stężeń. Począwszy od 1970 roku w Ameryce Północnej, Europie Zachodniej i Japonii stosowanie wielu pestycydów chloroorganicznych zostało zakazane, a stosowanie polichlorowanych bifenyli zostało ograniczone.

Dowodem wzrostu świadomości i zrozumienia problemów jakie stwarza obecność związków chloroorganicznych w środowisku są akty prawne ustanawiane przez kolejne państwa począwszy od 1970 roku (tabela 2).

Tabela 2. Akty prawne i ich charakterystyka.

Nazwa aktu prawnego	KRAJ wprowadzenia	ROK wprowadzenia	Dodatkowe wyjaśnienia
Akt o kontroli istniejących substancji chemicznych (<i>CSA</i>)	USA	1970	Nakłada na przemysł farmaceutyczny obowiązek ścisłej kontroli sprzedaży: narkotyków, stymulantów, leków antydepresyjnych, halucynogennych, sterydów anabolicznych oraz substancji chemicznych używanych do nielegalnej produkcji substancji kontrolowanych.
Akt o kontroli istniejących substancji chemicznych	Japonia	1973	Kontrola produkcji i importu substancji chemicznych, które mogą mieć wpływ na środowisko i ludzi.
Akt o kontroli istniejących toksycznych substancji (<i>TSCA</i>)	USA	1976	Kontrola wprowadzania nowych lub już istniejących chemikaliów.
Spis substancji chemicznych (<i>AICS</i>)	Australia	1979	Wykaz wszystkich chemikaliów przemysłowych stosowanych w Australii od 1 stycznia 1977 do 28 lutego 1990. Oprócz tego zawiera nowe oceny chemikaliów i korekty.
Akt o kontroli istniejących substancji chemicznych	Europa	1981	Kontrola wprowadzania nowych lub już istniejących chemikaliów.
Europejski wykaz substancji chemicznych dostępnych w handlu (<i>EINCES</i>)	Europa	-	Wykaz obejmujący substancje znajdujące się na rynku europejskim pomiędzy 1 stycznia 1971 r. a 18 września 1981 r. (zawiera ponad 100 106 substancji).
Europejski wykaz notyfikowanych substancji chemicznych (<i>ELINCS</i>)	Europa	-	Europejski Wykaz Notyfikowanych Substancji Chemicznych, zgłoszonych i wprowadzonych do Unii Europejskiej po 18 września 1981 roku (zawiera ponad 3267 substancji).
Lista substancji typu No Longer Polymer („już nie polimer”) (<i>NLP</i>)	Europa	-	Lista substancji typu No Longer Polymer („już nie polimer”), które znajdowały się w obrocie na rynku UE pomiędzy 18 września 1981 roku a 31 października 1993, nie figurujące w wykazie <i>EINECS</i> .
Lokalna lista substancji chemicznych (<i>DSL</i>)	Canada	1986	Kontrola wprowadzania nowych lub już istniejących chemikaliów.
Rejestracja, ocena, udzielanie zezwoleń i ograniczeń handlu i stosowania niektórych chemikaliów (<i>REACH</i>)	Unia Europejska	2006	Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady dotyczące bezpiecznego stosowania chemikaliów, poprzez ich rejestrację i ocenę oraz w niektórych przypadkach udzielanie zezwoleń i ograniczenia handlu oraz stosowania niektórych chemikaliów.

Międzynarodowe działania mające na celu przeciwdziałanie negatywnym skutkom obecności związków z grupy TZO w środowisku uwieńczone zostały podpisaniem 22 maja 2001 roku Konwencji Sztokholmskiej [1, 14]. W umowie tej, zakazano produkcji i użytkowania substancji z grupy TZO. Niestety, zakaz produkcji i obrotu handlowego związkami z grupy TZO nie zlikwidował istniejącego niebezpieczeństwa. Miliony ton związków chloroorganicznych w tym związków z grupy PCB, nadal bowiem krąży w środowisku, kumulując się w osadach dennych, odkładając w tkance tłuszczowej organizmów żywych i przenosząc się wzdłuż łańcucha pokarmowego.

1.1.4. POLICHLOROWANE BIFENYLE – ŹRÓDŁA EMISJI

Wszechobecność związków z grupy PCB w środowisku można próbować wyjaśnić występowaniem różnorodnych źródeł ich emisji. Do środowiska związki te mogą być uwalniane podczas [15]:

- spalania węgla w elektrowniach,
- utylizacji termicznej,
- spalania węgla kamiennego i drewna w sektorze mieszkaniowym i komunalnym.

Ponadto obecność tych ksenobiotyków w środowisku może być spowodowana [16]:

- wyciekami z pojazdów i maszyn,
- wyciekami z uszkodzonych wymienników ciepła i transformatorów,
- migracją ze składowisk odpadów,
- emisją zanieczyszczeń z niektórych procesów technologicznych (np. bielenie papieru),
- nielegalnym spalaniem w paleniskach domowych różnych materiałów sztucznych.

Z przedstawionych źródeł emisji związków z grupy PCB wynika, zatem że przedostają się one praktycznie do wszystkich ekosystemów, w których pozostają przez lata, bardzo trudno ulegając przemianom w procesach biodegradacji, fotolizy, utleniania, czy redukcji [17]. Po wprowadzeniu do środowiska wodnego (faza wodna, zawiesina, osad) mogą natomiast ulec [18]:

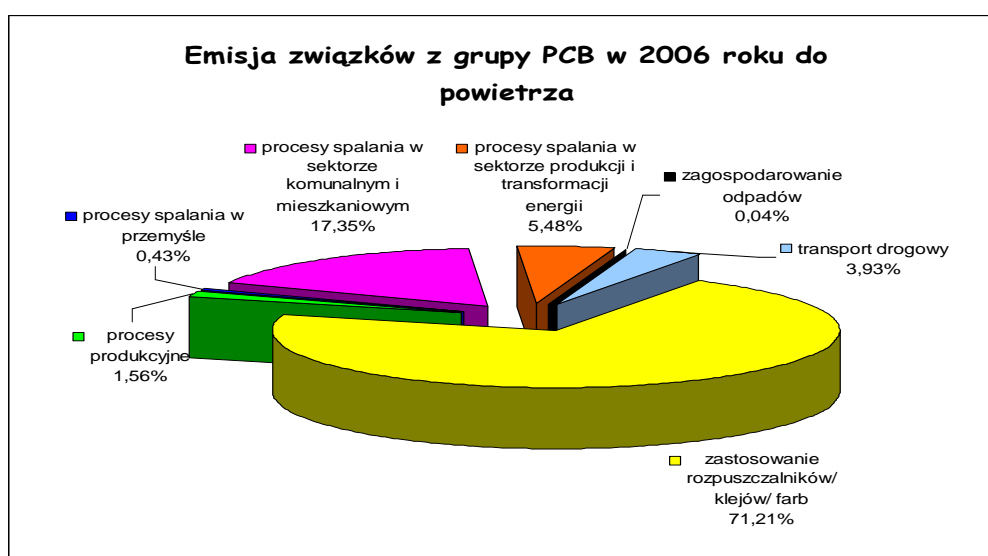
- adsorpcji na powierzchni cząstek zawieszonych w wodzie,
- adsorpcji na powierzchni osadu,
- procesom sorpcji i/lub bioakumulacji w organizmach wodnych,
- biowzmacnianiu w poszczególnych elementach łańcucha pokarmowego
- depozycji w osadach dennych.

Stężenia związków z grupy polichlorowanych bifenyli w poszczególnych typach próbek środowiskowych przedstawiono w tabeli 3 [19].

Tabela 3. Stężenia związków z grupy PCB w różnych typach próbek środowiskowych.

Typ próbki środowiskowej	stężenie
Powietrze	0,1 – 20 ng / m ³
Woda	0,001 – 908 ng / l
Osad	1,1 – 6000 µg / kg (suchej masy)
Plankton	0,01 – 20 mg / kg
Bezkręgowce	0,01 -10 mg / kg
Ryby	0,01 – 25 mg / kg
Ptasie jaja	0,1 – 500 mg / kg
Ludzka tkanka tłuszczowa	0,1 – 10 mg / kg

W 2006 roku dominującym źródłem emisji związków z grupy PCB, były urządzenia elektroenergetyczne (kondensatory wypełnione dielektrykiem z dodatkiem polichlorowanych bifenyli) z których pochodziło ponad 71 % całkowitej emisji krajowej tych związków. Do innych istotnych źródeł emisji związków z grupy PCB należały procesy spalania w sektorze komunalnym i mieszkaniowym (17,4 % emisji krajowej), procesy spalania w sektorze wytwarzania i transformacji energii (5,5 % emisji krajowej), transport drogowy (3,9 %) oraz procesy produkcyjne (1,6 %). Informacje dotyczące udziału poszczególnych sektorów w krajowej emisji związków z grupy PCB przedstawiono na rysunku 2 [20].



Rysunek 2. Źródła emisji związków z grupy PCB w Polsce w 2006 roku.

Ostatecznym miejscem depozycji związków z grupy PCB w środowisku jest gleba/osady denne. W wyniku przemieszczania się w poszczególnych etapach łańcucha pokarmowego ulegają one bioakumulacji w tkankach i narządach organizmów żywych.

1.2. PROCES SORPCJI – PODSTAWY TEORETYCZNE ZJAWISKA

Wiedza o tym, w jaki sposób należy prowadzić monitoring, organizować procesy remediacyjne, dokonywać oceny potencjalnych niebezpiecznych oddziaływań, podejmować decyzje odnośnie dopuszczania do użytku nowych związków chemicznych oraz ustalanie priorytetów dla procesów remediacyjnych zależy przede wszystkim od znajomości losu środowiskowego możliwie szerokiej gamy ksenobiotyków wprowadzonych do środowiska. Dlatego poznanie zjawisk zachodzących na granicy faz (woda - osad) lub w ich wnętrzu jest niezbędne do opisanie losu tych toksycznych substancji w środowisku. O losie substancji chemicznych w środowisku wodnym decydują następujące procesy [21]:

- transport rozpuszczonych w wodzie substancji (w wyniku przepływu strumienia wody w rzekach, morzach, oceanach i innych zbiornikach wodnych),
- transport zanieczyszczeń zaabsorbowanych na cząstkach materii zawieszonych,
- transport zanieczyszczeń w osadach dennych,
- transformacja zanieczyszczeń obejmująca takie procesy jak sorpcja, parowanie, utlenianie się, jonizacja, rozpuszczanie, hydroliza, fotoliza, utlenianie i redukcja,
- biologiczne takie jak biodegradacja, biokoncentracja i bioakumulacja.

Termin „sorpcja” [22] należy traktować jako ogólną nazwę dla procesów polegających na pochłanianiu powierzchniowym (adsorpcja) i objętościowym (absorpcja) przez fazę stałą (sorbent) - bez rozróżniania mechanizmów tych procesów. Adsorpcja jest jednym z podstawowych zjawisk powierzchniowych. Jest to proces zmiany stężenia (substancji w stanie ciekłym lub roztworze) lub ciśnienia (w fazie gazowej) pojawiające się na granicy pomiędzy dwiema fazami – gazową i ciekłą, ciekłą i stałą, gazową i stałą oraz pomiędzy nie mieszającymi się cieczami.

Najczęściej, za pomocą terminu adsorpcja określa się proces wiązania substancji gazowej na powierzchni substancji ciekłej lub stałej, lub też proces wiązania substancji ciekłej na powierzchni substancji stałej. Adsorpcja jest samorzutnym procesem egzotermicznym.

Może mieć ona charakter:

- fizyczny (adsorpcja fizyczna);
- chemiczny (chemisorpcja)

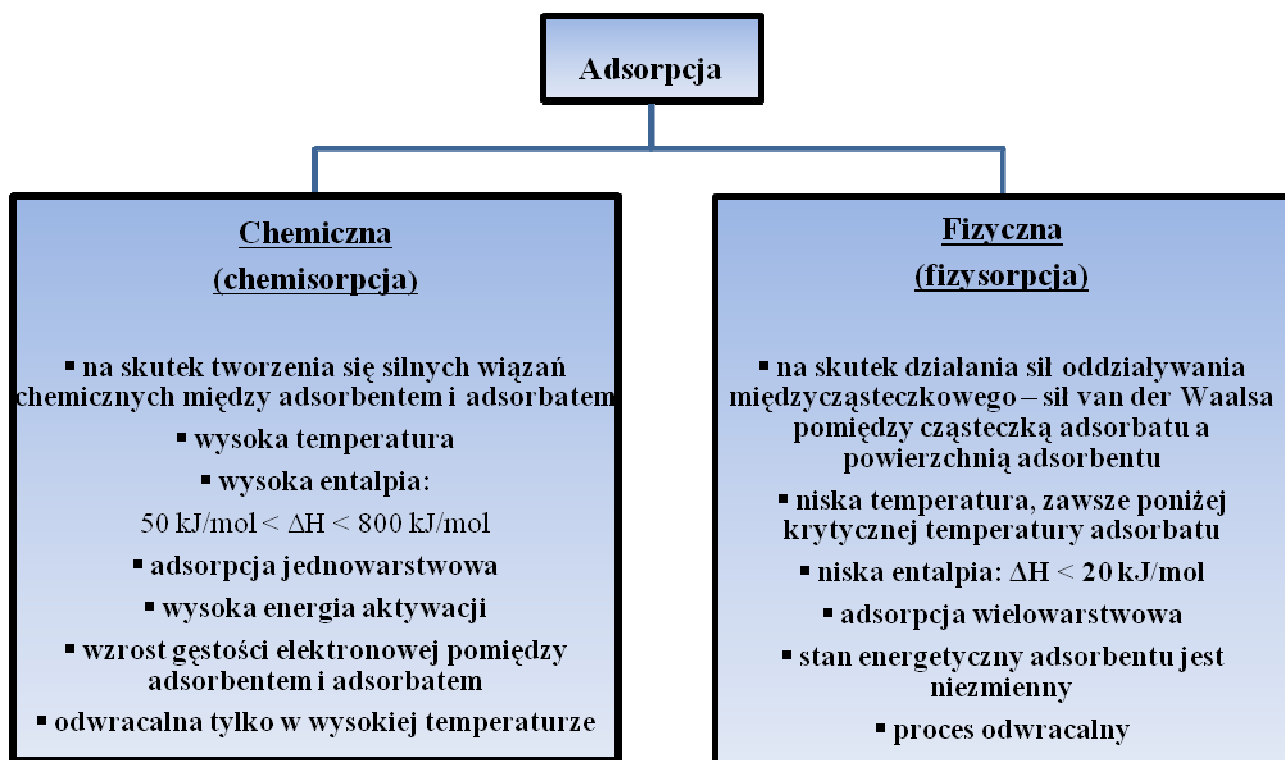
Podstawowe informacje o wyżej wymienionych zjawiskach sorpcyjnych przedstawiono schematycznie na rysunku 3.

Ilość zaadsorbowanej substancji zależy zarówno od właściwości adsorbentu, jak i adsorbentu, od stężenia adsorbentu w otaczającej fazie, od ciśnienia i temperatury [18].

Zazwyczaj czynna jest jedynie część powierzchni adsorbentu, czyli tzw. centra aktywne, które mogą stanowić:

- ściany mikrokrystalitów,
- defekty sieciowe,
- granice faz (w przypadku adsorbentów złożonych).

Niektóre sorbenty charakteryzują się kilkoma rodzajami centrów, z których jedne są zdolne do adsorpcji jednych, inne – do adsorpcji innych związków [22, 23].



Rysunek 3. Podstawowe informacje o dwóch typach zjawisk sorpcyjnych zachodzących na powierzchni ciała stałego.

Ilościowe ujęcie procesu adsorpcji jest zagadnieniem trudnym, toteż nie ma jednej, ogólnej teorii, która opisuje przebieg tego zjawiska. Dla scharakteryzowania przebiegu procesu sorpcji danej substancji korzysta się z izoterm adsorpcji. Są to krzywe

przedstawiające zależność ilości zaadsorbowanej substancji (w przeliczeniu na jednostkę masy adsorbenta) od ciśnienia adsorbatu, gdy jest on gazem, lub od jego stężenia molowego, gdy jest składnikiem cieczy [25].

Eksperymentalnie dowiedziono, że izotermy sorpcji mogą przyjmować bardzo różny kształt, w zależności od oddziaływań między sorbatem, a sorbentem [26].

W najprostszym przypadku zależność stężenia sorbatu od sorbentu jest stała w całym zakresie stężeń. Można wówczas mówić o izotermie liniowej. Odnosi się do sytuacji, kiedy dominującym typem oddziaływań jest zjawisko podziału ksenobiotyku pomiędzy homogeniczną fazę stałą i/ lub kiedy centra adsorpcji nie są całkowicie zajęte [23, 24].

Drugi typ izotermy występuje, gdy przy coraz wyższych stężeniach sorbatu, jest coraz mniej dostępnych miejsc oddziaływań. Dzieje się tak albo na skutek całkowitego wypełnienia centrów aktywnych, albo, gdy pozostałe centra nie są wystarczająco uprzywilejowane [23, 24].

W granicznych przypadkach wszystkie miejsca aktywne zostają zajęte i nie jest już możliwa dalsza sorpcja [23, 24]. Oczywiście, w przypadku gleb lub osadów występuje więcej niż jeden rodzaj aktywnej powierzchni. Dlatego też, ogólna izoterma sorpcji odzwierciedla “nałożenie się” poszczególnych mechanizmów procesów sorpcji.

Podsumowując, można stwierdzić, że w zależności od ilości i składu sorbentu oraz od chemicznej natury sorbatu może występować jednocześnie kilka mechanizmów procesu sorpcji. Dlatego też izotermy opisujące zjawisko sorpcji mogą przybierać zróżnicowane kształty [26].

Na etapie opracowywania i weryfikacji modeli należy wziąć pod uwagę fakt, że te same związki mogą zachowywać się w zróżnicowany sposób, gdy [26]:

- (a) otoczone są cząsteczkami wody i innymi jonami;
- (b) są zaadsorbowane na powierzchni osadu;
- (c) są włączone do struktury osadu.

Zjawisko sorpcji może w znaczący sposób wpływać na los środowiskowy zanieczyszczeń. Transport substancji chemicznych w środowisku wodnym różni się znacząco od rozprzestrzeniania się tych samych związków w stałych materiałach porowatych (gleba, osady). Co więcej, transport danego związku w tych mediach, jest silnie uzależniony od możliwości wiązania się z różnymi komponentami fazy stałej. Silne wiązanie zanieczyszczeń z osadem może w dużym stopniu ograniczyć dostępność danej substancji dla organizmów żywych (biodostępność) oraz w znaczącym stopniu wpłynąć na

zmniejszenie podatności na biodegradację. Zanieczyszczenia mogą być również związane z matrycą porowatą i wówczas chronione są przed wpływem światła. Skutkiem, czego nie ulegają procesom fotodegradacji czy degradacji termicznej. Również biodostępność danego związku, a tym samym możliwość jego biotransformacji i jego możliwego wpływu toksykologicznego, są silnie zależne od intensywności sorpcji. Rozważać należy również takie sytuacje, gdzie związki chemiczne znajdujące się w strukturze medium stałego nigdy nie wejdą w reakcję z czynnikami utleniającymi, takimi jak np. rodniki ($\cdot\text{OH}$), które znajdują się w roztworze. Ze względu na występujące różnice (np. pH, warunki redoks) pomiędzy poszczególnymi fazami danego układu (faza stała i faza wodna), pojawiające się reakcje chemiczne (np. hydroliza) mogą mieć inny zasięg i nasilenie [18]. W związku z czym tak istotne jest zrozumienie procesów wymiany zachodzących na granicy faz ciecz – ciało stałe, zanim będzie można przystąpić do badania wpływu innych czynników na los i rozprzestrzenianie się związków chemicznych w środowisku.

Częściej występuje sytuacja [27], w której w danym systemie, pewne kombinacje oddziaływań prowadzą do przyłączenia cząsteczki danego ksenobiotyku do powierzchni fazy stałej. W przypadku cząsteczek, które nie uległy procesowi jonizacji istnieje możliwość opuszczania roztworu wodnego, poprzez penetrację (podział) w głąb naturalnej materii organicznej, obecnej w układzie. Ponadto, taka nie zjonizowana forma może w pewnym stopniu zastępować cząsteczki wody tuż przy powierzchni mineralnej. Dominują przy tym oddziaływania dyspersyjne i polarne. Oczywiście, inne typy oddziaływań (np. między grupą karbonylową sorbentu a grupą aminową w sorbacie) także mogą występować w trakcie wiązania cząsteczek ksenobiotyków. Powoduje to, że procesy sorpcji składają się z szeregu mechanizmów, które działają w tym samym czasie i z różną intensywnością. Intensywność ta zależy od właściwości związku chemicznego i rodzaju sorbentu.

1.2.1. MODELE SORPCJI KSENOBIOTYKÓW W ŚRODOWISKU WODNYM

Zjawisko podziału danej substancji chemicznej pomiędzy osad i fazę wodną jest zagadnieniem bardzo złożonym i dalekim od ostatecznego wyjaśnienia. Liczne zjawiska i mechanizmy występujące naturalnie w środowisku, wpływające na proces adsorpcji substancji chemicznej w osadzie nie mogą być idealnie odtworzone w warunkach laboratoryjnych [21]. Dlatego, aby zrozumieć procesy zachodzące w środowisku oraz aby określić pod względem jakościowym i ilościowym rozprzestrzenianie się i zachowanie

związków chemicznych w środowisku opracowywane są i weryfikowane różne modele opisowe bądź modele prognostyczne [28, 29].

W pierwszym podejściu głównym celem jest jak najlepsze dopasowanie wyników uzyskanych w trakcie badań eksperymentalnych do wyników otrzymanych na wyjściu z modelu. Natomiast, zastosowanie modelu prognostycznego ma na celu uzyskanie informacji o sposobie funkcjonowania układu rzeczywistego. Model opisowy charakteryzuje mechanizmy na poziomie molekularnym. Obecnie, większym zainteresowaniem badaczy cieszą się modele prognostyczne [28, 29].

W tabeli 4 zestawiono informacje o różnych typach modeli opisujących proces transportu trwałych zanieczyszczeń organicznych w osadach dennych [30 – 85].

Tabela 4. Ogólna charakterystyka modeli opisujących proces transportu trwałych zanieczyszczeń organicznych w osadach dennych.

Modele równowagowe			
MODELE LINIOWE PROCESU SORPCJI	<p>Procesy transportu zanieczyszczeń w osadach dennych można podzielić na dwie grupy:</p> <p>Procesy dyfuzji:</p> <p>a) sorpcja związku chemicznego z wody na powierzchnię cząstek osadu dennego i desorpcja zachodząca w przeciwnym kierunku;</p> <p>b) sorpcja z wody do materii zawieszonyj w kolumnie wody,</p> <p>c) absorpcja ksenobiotyków przez organizmy żywe (np. poprzez skrzelą ryb) i podążanie danego związku tym samym szlakiem co tlen pobierany z wody.</p>		<p>Procesy związane z przepływem medium, z którym związany jest związek chemiczny:</p> <p>a) osadzanie się związku chemicznego związanego z materią zawieszoną, która opada w kolumnie wody na dno,</p> <p>b) odbicie od dna osadu i powtórne tworzenie się zawiesiny związku chemicznego w wodzie.</p>
	Nazwa modelu	Opis modelu	Równanie opisujące model
	Henry'ego	<p>Model oparty o zjawisko podziału zanieczyszczeń pomiędzy osad i wodę. Opisywany jest pojedynczym parametrem – współczynnikiem podziału substancji związanej z zawiesiną i substancji w postaci rozpuszczonej (K_d)</p>	$q = K_d \cdot C_e$ <p>q – ilość związku zaadsorbowanego przez glebę/osad [mg/kg] K_d – wartość liczbowa współczynnika podziału [dm³/kg osadu] C_e – stężenie związku pozostającego w roztworze w stanie równowagi z osadem [mg/dm³]</p>
	Langmuira	<p>Model zakłada, że powierzchnia adsorbentu zawiera ustaloną liczbę miejsc aktywnych dla adsorbowanych cząsteczek i że każde takie miejsce może być obsadzone tylko przez jedną cząsteczkę sorbatu. Wiązanie z adsorbentem może mieć charakter chemiczny bądź fizyczny, musi natomiast być dostatecznie silne, aby zaadsorbowane cząsteczki nie przemieszczały się po powierzchni sorbentu. Stan nasycenia odpowiada obsadzeniu wszystkich centrów aktywnych. Na powierzchni adsorbentu powstaje wówczas jedna warstwa, a cząsteczki adsorbentu nie oddziałują już wzajemnie na sobie wewnątrz warstwy. Monomolekularna warstwa adsorpcyjna jest tym elementem, który kontroluje działanie sił adsorpcyjnych i w efekcie końcowym uniemożliwia powstanie następnej warstwy zaadsorbowanego sorbatu.</p>	$q = (\Theta \cdot b \cdot C_e) / (1 + b \cdot C_e)$ <p>Θ – maksymalna pojemność sorpcji (ułamek zajętych miejsc aktywnych) b – parametr zależny od energii określający oddziaływanie substancja rozpuszczona – powierzchnia C_e – stężenie związku pozostającego w roztworze w stanie równowagi [mg/dm³]</p>
Freundlicha	<p>Model opisuje proces adsorpcji na powierzchniach heterogenicznych (energetycznie niejednorodnych) oraz na powierzchniach adsorbentów mikroporowatych. Zakłada, że równocześnie oddziałują różne typy miejsc aktywnych i są one zróżnicowane zarówno pod względem ich ilości, jak i entalpii swobodnej. Dodatkowo w przypadku tego modelu zakłada się, że w wyniku procesu sorpcji mogą występować warstwy wielomolekularne</p>	$q_e = K_f \cdot C_e^n$ <p>q_e – zawartość analitu w fazie stałej w stanie równowagi [μg/g] C_e – zawartość analitu w fazie ciekłej w stanie równowagi [μg/l] K_f – wartość liczbowa współczynnika podziału, odpowiada konkretnej kombinacji adsorbent - adsorbat; określa zdolność sorpcyjną adsorbenta n – stała Freundlicha</p>	

Tabela 4. Cd.

Modele kompozytowe		
Nazwa modelu	Opis modelu	
MODELE LINIOWE PROCESU SORPCJI	Model reaktywnego podziału (DRM)	<p>Model rozszerzony o założenia dotyczące budowy osadów. W tym przypadku, przyjmuje się, że cząstki adsorbentu mają zróżnicowany dostęp do różnych obszarów osadu, a proces wiązania się z powierzchnią może zachodzić w oparciu o różne mechanizmy. Podstawą modelu jest założenie, że gleby i osady są traktowane jako heterogeniczne mieszaniny aktywnych organicznych i nieorganicznych składników o różnych właściwościach. Każdy składnik osadu czy gleby wnosi swój własny udział w osiągnięciu równowagi sorpcyjnej. Ostateczna izoterma sorpcji jest sumą izoterm dla poszczególnych składników i opisywana jest za pomocą równania Freundlicha. W modelu założono również, że materię organiczną tworzą dwie fazy:</p> <ul style="list-style-type: none"> - amorficzna, rozległa, miękka i plastyczna frakcja węglowa, tzw. frakcja węgla miękkiego, zawierająca materię humusową, - skondensowana, twarda, szklista frakcja węglowa, tzw. frakcja węgla twardego, zawierająca kerogen i cząstki węglowe (cząstki koksu, sadzy i węgla kamiennego).
	Dwucząsteczkowy model sorpcyjny (DMM)	<p>Model zakłada, że związki z grupy SOM stanowią mieszaninę frakcji gumowej i szklistej. Każda frakcja ma obszar, w którym zanieczyszczenia ulegają rozkładowi, a ponadto frakcja szklista posiada „dziury”, w których pojawiają się dodatkowe oddziaływania. „Dziury” określane są jako mikroprzepaść lub otwór o średnicy rzędu jednego nanometra, który otoczony jest przez makrocząstki, których konfiguracje są twarde i sztywne przez odpowiednio długi czas. W przypadku braku zanieczyszczeń, „dziury” najprawdopodobniej wypełnione są wodą albo małymi cząstkami organicznymi. Na specyficzność sorpcji wpływa:</p> <ul style="list-style-type: none"> - ilość „dziur”, - rozmiar, - własności steryczne i elektronowe „dziur”. <p>W przypadku tego modelu proces sorpcji zachodzi w oparciu o dwa mechanizmy:</p> <ul style="list-style-type: none"> - zjawisko podziału pomiędzy dwie fazy, - proces wypełniania „dziur” zanieczyszczeniami. $q_e = S(D) + S(H) = \sum \frac{Q_{\max} b C_e}{1 + b C_e} + K_p C_e$ <p> q_e – zawartość analitu w stanie równowagi w fazie stałej [mg/g] C_e – zawartość analitu w stanie równowagi w fazie ciekłej [mg/ml] Q_{\max} – stała pojemności dla każdej „dziury” [ml/g] b – współczynnik nachylenia izoterm sorpcji K_p – wartość liczbową współczynnika sorpcji, reprezentująca wszystkie dostępne dla zanieczyszczeń obszary </p>
	Model podziału międzyfazowego (PDR)	<p>Model ten oparty jest na założeniu istnienia trzech odrębnych części składowych (domen) osadu:</p> <ol style="list-style-type: none"> I. „odsłoniętej” powierzchni nieorganicznej, II. amorficznej materii organicznej, III. skondensowanej materii organicznej, <p>Jednakże wkład „nieodsłoniętej” powierzchni nieorganicznej w proces całkowitej sorpcji jest tak niewielki, że może zostać pominięty.</p>

Tabela 4. Cd.

	Model dwóch domen reaktywnych (DRDM)	<p>Model ten wyróżnia w materii organicznej dwa obszary, które wyraźnie różnią się przebiegiem procesu sorpcji:</p> <p>a) obszar amorficzny i miękki</p> <ul style="list-style-type: none"> - proces sorpcji przebiega szybko według izotermi liniowej, - nie występuje rywalizacja o centra aktywne na powierzchni sorbentu między analitami, <p>w trakcie licznych badań stwierdzono, że:</p> <ul style="list-style-type: none"> ❖ równocześnie zachodzące procesy sorpcji i desorpcji prowadzą do nieodwracalnego uwięzienia analitów wewnątrz porów skondensowanego obszaru SOM, czego konsekwencją jest powolny przebieg procesu desorpcji, ❖ gromadzenie hydrofobowych zanieczyszczeń organicznych następuje przede wszystkim na powierzchni geosorbentów węglowych, ❖ proces gromadzenia (magazynowania) związków z grupy TZO zachodzi w wyniku procesu adsorpcji na powierzchni mikroprzestrzeni i w mikroporach minerałów węglowych, ❖ związki chemiczne, które są zmagazynowane na / w powierzchni matrycy są niedostępne dla mikroorganizmów, roślin i zwierząt. <p>b) obszar skondensowany i twardy.</p> <ul style="list-style-type: none"> - proces sorpcji przebiega powoli według izotermi nieliniowej, - występuje rywalizacja o miejsca aktywne między analitami, 						
MODELE NIELINIOWE PROCESU SORPCJI		<p>W przypadku modeli opartych na założeniu, że przebieg procesu sorpcji, zgodny jest z nieliniowym przebiegiem izotermi adsorpcji, mechanizm transportu zanieczyszczeń między ruchomym (ruchome nośniki, m.in.. rozpuszczalna materia organiczna, cząstki koloidalne, mikroorganizmy) i nieruchomym (osad) obszarem do opisu zjawisk można wykorzystać prawo dyfuzji Ficka. Wyróżnia się dwa podstawowe rodzaje dyfuzji:</p> <p>a) dyfuzja śledzona (tracer diffusion) to proces mikroskopowy polegający na chaotycznym ruchu pojedynczej ("śledzonej") cząsteczki.</p> <p>b) dyfuzja chemiczna to proces makroskopowy obejmujący makroskopowe ilości materii (lub energii), zwykle opisywany równaniem dyfuzji i prowadzący do wyrównywania stężenia (lub temperatury) każdej z dyfundujących substancji w całym układzie.</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 20%;">Nazwa modelu</th> <th>Opis modelu</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="background-color: #FFA500; text-align: center;"> Pierwszorzędowy, dwu obszarowy model przenoszenia masy </td> <td>Zakłada, że proces sorpcji przebiegającej powoli (stan równowagi zostaje osiągnięty w ciągu kilkunastu miesięcy lub lat) to proces obejmujący procesy dyfuzji między ruchomymi (ruchome nośniki, m.in.. rozpuszczalna materia organiczna, cząstki koloidalne, mikroorganizmy) i nieruchomymi regionami (cząstki osadu). W trakcie licznych badań stwierdzono brak zależności między wartością liczbową współczynnika przenikania masy i wartością liczbową odpowiedniego współczynnika dyfuzji przez / na powierzchni (lub porach) osadu (wody). Współczynnik przenikania masy zależy od szybkości przepływu strumienia wody, podczas gdy współczynnik dyfuzji nie zależy.</td> </tr> <tr> <td style="background-color: #FFA500; text-align: center;"> Model przenoszenia masy uzupełniony o moduł odpowiedzialny za dyfuzję wewnątrzcząsteczkową Model rozproszonego przepływu, jednowarstwowej i cząsteczkowej dyfuzji (DF – FPDM) </td> <td> <p>Model ten, oparto na dwóch równaniach dyfuzji:</p> <ul style="list-style-type: none"> - zewnętrznej (dyfuzja jednowarstwowa), - wewnętrznej (dyfuzja przez pory, i / lub dyfuzja powierzchniowa). <p>Z powodu uwzględniania wielu różnych procesów – dyfuzję jednowarstwową, dyfuzję przez pory, powierzchniową dyfuzję oraz dyspersję, model ten jest bardzo skomplikowany i bardzo rzadko wykorzystywany.</p> <p>Model składa się z dwóch różnych elementów (podmodeli). Pierwszą część stanowi lokalny model równowagi, który może być wykorzystany do opisu transportu i rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń trudno rozpuszczalnych w wodzie w efekcie dyspersyjnego przepływu (DF – LEM) nazywany także równaniem adwekcji - dyspersji lub równaniem konwekcji - dyspersji. Natomiast drugi element to nierównowagowy model adwekcji-dyspersji, który umożliwia wyróżnienie dwóch obszarów:</p> <ul style="list-style-type: none"> - ruchomego (ruchome nośniki, m.in.. rozpuszczalna materia organiczna, cząstki koloidalne, mikroorganizmy) - nieruchomego (cząstki osadu), gdzie rozprzestrzenianie zanieczyszczeń jest opisywane za pomocą procesów dyfuzji (HSDEM) – jednorodny, stały model dyfuzji. </td> </tr> </tbody> </table>	Nazwa modelu	Opis modelu	Pierwszorzędowy, dwu obszarowy model przenoszenia masy	Zakłada, że proces sorpcji przebiegającej powoli (stan równowagi zostaje osiągnięty w ciągu kilkunastu miesięcy lub lat) to proces obejmujący procesy dyfuzji między ruchomymi (ruchome nośniki, m.in.. rozpuszczalna materia organiczna, cząstki koloidalne, mikroorganizmy) i nieruchomymi regionami (cząstki osadu). W trakcie licznych badań stwierdzono brak zależności między wartością liczbową współczynnika przenikania masy i wartością liczbową odpowiedniego współczynnika dyfuzji przez / na powierzchni (lub porach) osadu (wody). Współczynnik przenikania masy zależy od szybkości przepływu strumienia wody, podczas gdy współczynnik dyfuzji nie zależy.	Model przenoszenia masy uzupełniony o moduł odpowiedzialny za dyfuzję wewnątrzcząsteczkową Model rozproszonego przepływu, jednowarstwowej i cząsteczkowej dyfuzji (DF – FPDM)	<p>Model ten, oparto na dwóch równaniach dyfuzji:</p> <ul style="list-style-type: none"> - zewnętrznej (dyfuzja jednowarstwowa), - wewnętrznej (dyfuzja przez pory, i / lub dyfuzja powierzchniowa). <p>Z powodu uwzględniania wielu różnych procesów – dyfuzję jednowarstwową, dyfuzję przez pory, powierzchniową dyfuzję oraz dyspersję, model ten jest bardzo skomplikowany i bardzo rzadko wykorzystywany.</p> <p>Model składa się z dwóch różnych elementów (podmodeli). Pierwszą część stanowi lokalny model równowagi, który może być wykorzystany do opisu transportu i rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń trudno rozpuszczalnych w wodzie w efekcie dyspersyjnego przepływu (DF – LEM) nazywany także równaniem adwekcji - dyspersji lub równaniem konwekcji - dyspersji. Natomiast drugi element to nierównowagowy model adwekcji-dyspersji, który umożliwia wyróżnienie dwóch obszarów:</p> <ul style="list-style-type: none"> - ruchomego (ruchome nośniki, m.in.. rozpuszczalna materia organiczna, cząstki koloidalne, mikroorganizmy) - nieruchomego (cząstki osadu), gdzie rozprzestrzenianie zanieczyszczeń jest opisywane za pomocą procesów dyfuzji (HSDEM) – jednorodny, stały model dyfuzji.
Nazwa modelu	Opis modelu							
Pierwszorzędowy, dwu obszarowy model przenoszenia masy	Zakłada, że proces sorpcji przebiegającej powoli (stan równowagi zostaje osiągnięty w ciągu kilkunastu miesięcy lub lat) to proces obejmujący procesy dyfuzji między ruchomymi (ruchome nośniki, m.in.. rozpuszczalna materia organiczna, cząstki koloidalne, mikroorganizmy) i nieruchomymi regionami (cząstki osadu). W trakcie licznych badań stwierdzono brak zależności między wartością liczbową współczynnika przenikania masy i wartością liczbową odpowiedniego współczynnika dyfuzji przez / na powierzchni (lub porach) osadu (wody). Współczynnik przenikania masy zależy od szybkości przepływu strumienia wody, podczas gdy współczynnik dyfuzji nie zależy.							
Model przenoszenia masy uzupełniony o moduł odpowiedzialny za dyfuzję wewnątrzcząsteczkową Model rozproszonego przepływu, jednowarstwowej i cząsteczkowej dyfuzji (DF – FPDM)	<p>Model ten, oparto na dwóch równaniach dyfuzji:</p> <ul style="list-style-type: none"> - zewnętrznej (dyfuzja jednowarstwowa), - wewnętrznej (dyfuzja przez pory, i / lub dyfuzja powierzchniowa). <p>Z powodu uwzględniania wielu różnych procesów – dyfuzję jednowarstwową, dyfuzję przez pory, powierzchniową dyfuzję oraz dyspersję, model ten jest bardzo skomplikowany i bardzo rzadko wykorzystywany.</p> <p>Model składa się z dwóch różnych elementów (podmodeli). Pierwszą część stanowi lokalny model równowagi, który może być wykorzystany do opisu transportu i rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń trudno rozpuszczalnych w wodzie w efekcie dyspersyjnego przepływu (DF – LEM) nazywany także równaniem adwekcji - dyspersji lub równaniem konwekcji - dyspersji. Natomiast drugi element to nierównowagowy model adwekcji-dyspersji, który umożliwia wyróżnienie dwóch obszarów:</p> <ul style="list-style-type: none"> - ruchomego (ruchome nośniki, m.in.. rozpuszczalna materia organiczna, cząstki koloidalne, mikroorganizmy) - nieruchomego (cząstki osadu), gdzie rozprzestrzenianie zanieczyszczeń jest opisywane za pomocą procesów dyfuzji (HSDEM) – jednorodny, stały model dyfuzji. 							

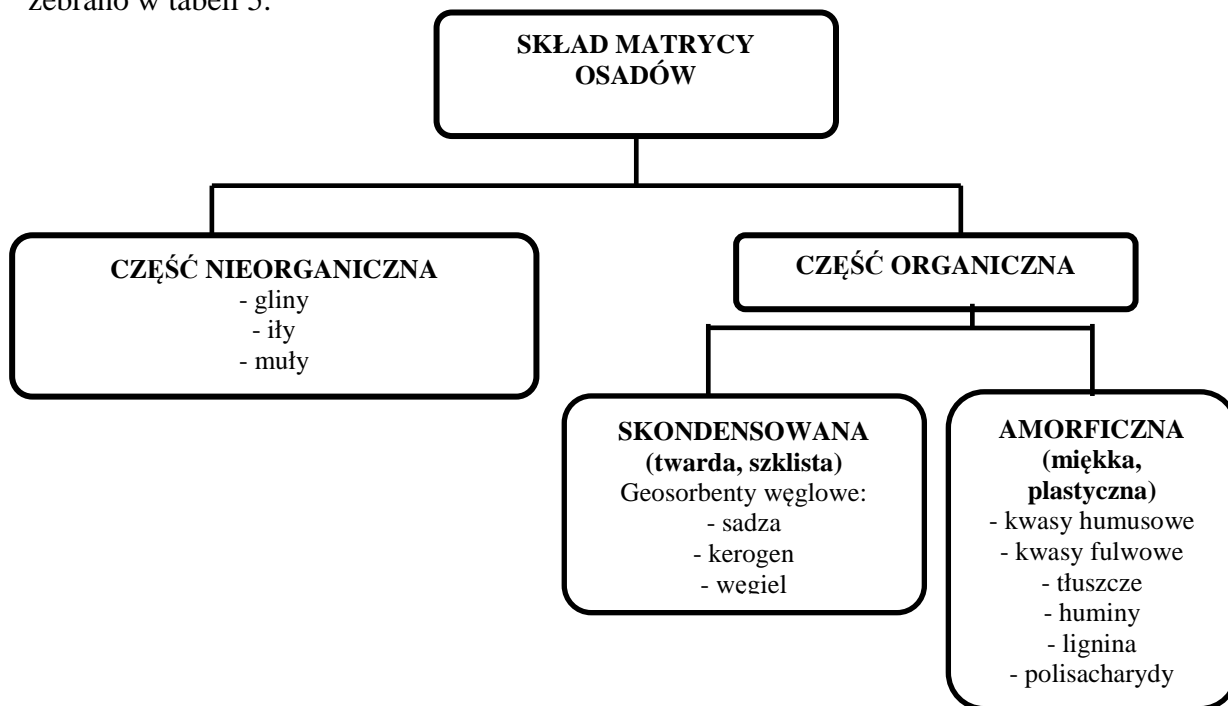
1.2.2. WPŁYW BUDOWY GEOCHEMICZNEJ OSADÓW NA PRZEBIEG PROCESU SORPCJI ZWIĄZKÓW Z GRUPY TZO

Osady denne to niezastąpione „naturalne archiwa”, które pozwalają śledzić przemiany zachodzące w środowisku zarówno w skali lokalnej, jak i regionalnej, a także dostarczać wielu cennych informacji o przyczynach tych zmian [86]. Ze względu na wielokrotnie wyższe stężenia substancji szkodliwych w osadach, w porównaniu do ich zawartości w wodzie, analiza chemiczna osadów umożliwia wykrywanie i obserwację zmian w ich zawartości nawet przy stosunkowo niewielkim stopniu zanieczyszczenia środowiska [87]. Z tego względu badania osadów w pobliżu różnych punktowych możliwych ognisk zanieczyszczenia np. poniżej miejsc zrzutu ścieków, czy składowisk odpadów są niezastąpione w kontroli wpływu tych ognisk zanieczyszczenia na stan środowiska.

Niewątpliwie na przebieg procesu sorpcji związków z grupy TZO w osadach wpływa budowa osadu. Matryca osadów dennych złożona jest z dwóch podstawowych części:

- nieorganicznej, której składnikami są gliny, iły, muły;
- części organicznej.

Część organiczną można z kolei podzielić na dwie fazy: amorficzną (miękką, plastyczną) i skondensowaną (twardą, szklaną) [88 - 92]. Szczegółową klasyfikację składników matrycy osadów przedstawiono na rysunku 4, natomiast informacje służące do charakterystyki faz pochodzenia organicznego, które występują w osadach dennych zebrano w tabeli 5.

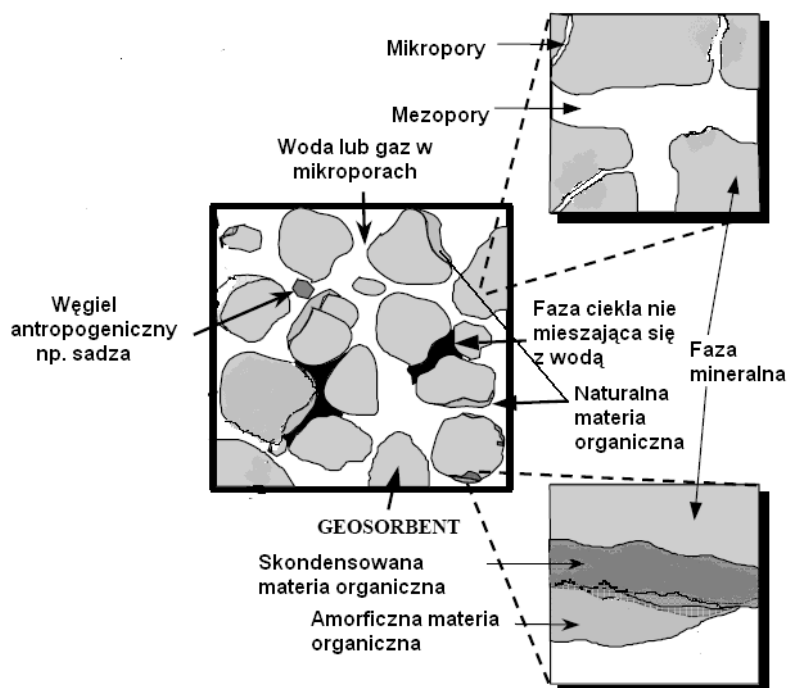


Rysunek 4. Klasyfikacja składników stanowiących matrycę osadów dennych

Tabela 5. Charakterystyka faz pochodzenia organicznego występujących w osadach dennych.

	RODZAJ FAZY	
	AMORFICZNA (miękka, plastyczna)	SKONDENSOWANA (twarda, szklista)
SKŁAD FAZY	Naturalna materia organiczna: kwasy humusowe i fulwowe, białka, tłuszcze, huminy, lignina, polisacharydy.	Geosorbenty węglowe: sadza, węgiel, kerogen.
MIEJSCA AKTYWNE UCZESTNICZĄCE W PROCESIE SORPCJI	Aktywne grupy funkcyjne m.in.: -OH, -COOH, -NH ₂ , -OCH ₃ , =NH.	Rozbudowana powierzchnia, stabilne pory, liczne struktury aromatyczne.
SILA ODDZIAŁYWAŃ Z HYDROFOBOWYMI ZANIECZYSZCZENIAMI	Słaba	Duża
CHARAKTERYSTYKA	- produkt degradacji martwych organizmów (alg, roślin, zwierząt), zawiera również odchody zwierząt, które osiadły na cząstkach osadu, - trójwymiarowa struktura polimerowa składająca się ze złożonej mieszaniny makromolekuł pochodzenia biologicznego (polisacharydy, lipidy, proteiny, celuloza itp.) oraz produktów ich degradacji chemicznej i biologicznej (kwasy humusowe i fulwowe, huminy).	- powstaje w wyniku niecałkowitego spalania biomasy i paliw (różne rodzaje węgla) lub jest produktem biochemicznego i geochemicznego przeobrażenia substancji pochodzenia roślinnego i zwierzęcego podczas tworzenia się skał osadowych (kerogen) - mniej polarna i bardziej aromatyczna - tworzy się w wyniku przemian pewnej części frakcji amorficznej
TYP ODDZIAŁYWAŃ ZE ZW. Z GRUPY TZO	Absorpcja – oddziaływania słabsze.	Adsorpcja – oddziaływania silniejsze.

Gleba i osad denny, nazywane niekiedy geosorbentami, to złożone układy, w których oddziaływania z zanieczyszczeniami organicznymi zależą od właściwości oraz budowy geosorbentów [89]. Pojęcie „geosorbenty” [70] stosowane jest do określenia materiałów o wysokiej zawartości węgla pierwiastkowego, rozwiniętej strukturze porowatej i dużej powierzchni właściwej. Dzięki tym właściwościom zdolne są do adsorbowania cząstek na/w swojej powierzchni [90, 92]. Na rysunku 5 przedstawiono przykładową budowę geosorbentu oraz możliwe oddziaływania cząsteczki hydrofobowego zanieczyszczenia organicznego z geosorbentem.



Rysunek 5. Schematyczne przedstawienie budowy geosorbentu oraz możliwych oddziaływań cząsteczki hydrofobowego zanieczyszczenia organicznego z geosorbentem [18].

W zależności od rodzaju i siły oddziaływań z sorbentem zanieczyszczenie wykazuje różny zakres dostępności dla (mikro-)organizmów. Geosorbenty składają się z naturalnej materii organicznej oraz materii organicznej pochodzenia antropogenicznego, co w sposób schematyczny przedstawiono na rysunku 6.

Główną frakcją materii organicznej osadów dennych oraz istotny składnik kompleksu rozpuszczonych substancji organicznych wód stanowią substancje humusowe [93]. Substancje humusowe to grupa heterogenicznych (polimolekularnych i polidispersyjnych) substancji organicznych pochodzenia naturalnego (biogenicznego), charakteryzująca się zabarwieniem od żółtego do czarnego, względnie odpornych na biodegradację [98]. Opisywane są one jako skupiska aromatycznych i alifatycznych jednostek kowalencyjnie połączonych ze sobą tzw. mostkami atomów (np. tlenowym -O-, azotowym -N=), posiadających liczne grupy funkcyjne: karboksylowe, fenylowe, metoksyłowe, alkoholowe, aminowe i inne typy ugrupowań przyłączone do części alifatycznej i aromatycznej, które warunkują takie właściwości jak [94 - 96]:

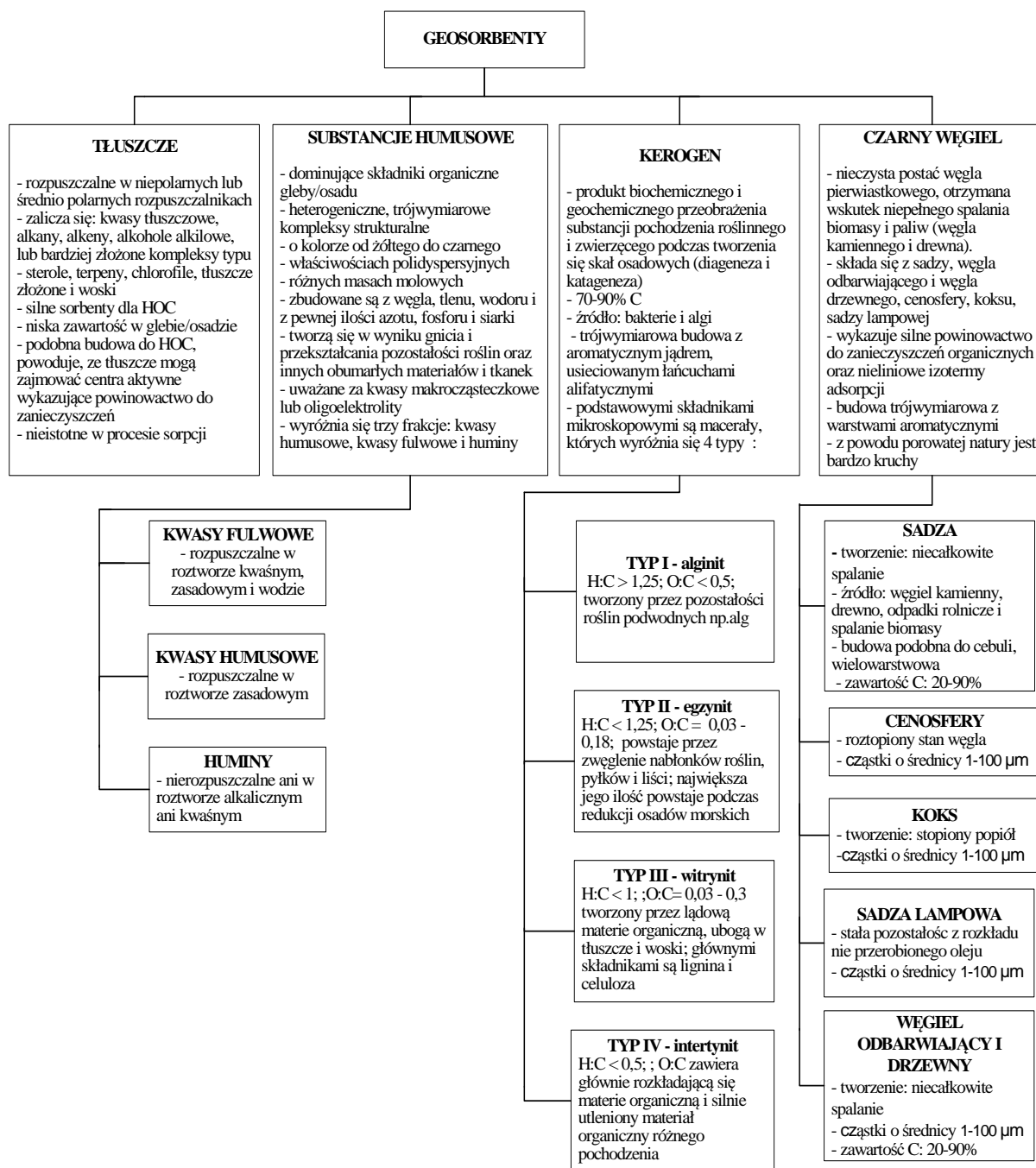
- elektroujemny charakter powierzchni,
- zdolność do wymiany jonowej,
- hydrofilowość,
- dużą pojemność sorpcyjną.

Duża pojemność sorpcyjna substancji humusowych i związana z tym zdolność do zatrzymywania zanieczyszczeń jest bardzo korzystna, dlatego też substancje humusowe obecne w osadach są nośnikami wielu substancji organicznych i nieorganicznych, w tym zanieczyszczeń.

Słabo polarne substancje humusowe charakteryzują się małą wartością liczbową stosunku zawartości tlenu do zawartości węgla oraz przewagą frakcji aromatycznej, wykazują znaczne powinowactwo do hydrofobowych zanieczyszczeń środowiska. Wyniki badań prowadzonych w ostatnich latach [34] wskazują jednak, że nie zawsze polarność substancji humusowych jest czynnikiem determinującym intensywność procesu sorpcji. Zależy ona również od innych właściwości gleby/osadu dennego oraz od rodzaju zanieczyszczeń. W przypadku pirenu zaobserwowano [96] wzrost szybkości procesu sorpcji, wraz ze zmniejszaniem się polarności materii organicznej, podczas gdy dla fenantrenu nie stwierdzono podobnej zależności. Odnotowano również [97], że wzrost intensywności procesu sorpcji pirenu związany jest ze zwiększeniem ilości grup alkilowych na powierzchni materii organicznej. Wcześniej wskazywano raczej na istotniejszą rolę struktur aromatycznych aniżeli struktur alifatycznych w wiązaniu trwałych zanieczyszczeń organicznych z powierzchnią materii organicznej. Częściej jednak obserwuje się sytuację, gdy spadkowi polarności materii organicznej towarzyszy zwiększenie intensywności sorpcji opisywanych związków. Pomimo niejednorodności chemicznej, strukturalnej i molekularnej substancje humusowe wykazują pewne właściwości fizykochemiczne podobne do organicznych polimerów, a mianowicie:

- pęcznienie przy rozpuszczaniu pojedynczych cząsteczek mniej polarnych i nie polarnych,
- zjawisko przejścia do stanu „szklistego”.

Potraktowanie skupisk kwasów humusowych jako polimerów organicznych doprowadziło do wniosków, że substancje humusowe mogą być silnymi sorbentami dla związków z grupy TZO i odgrywać istotną rolę w procesie sorpcji [98].



Rysunek 6. Chemiczny skład geosorbentów węglowych występujących w osadach dennych [18, 70, 89 – 92].

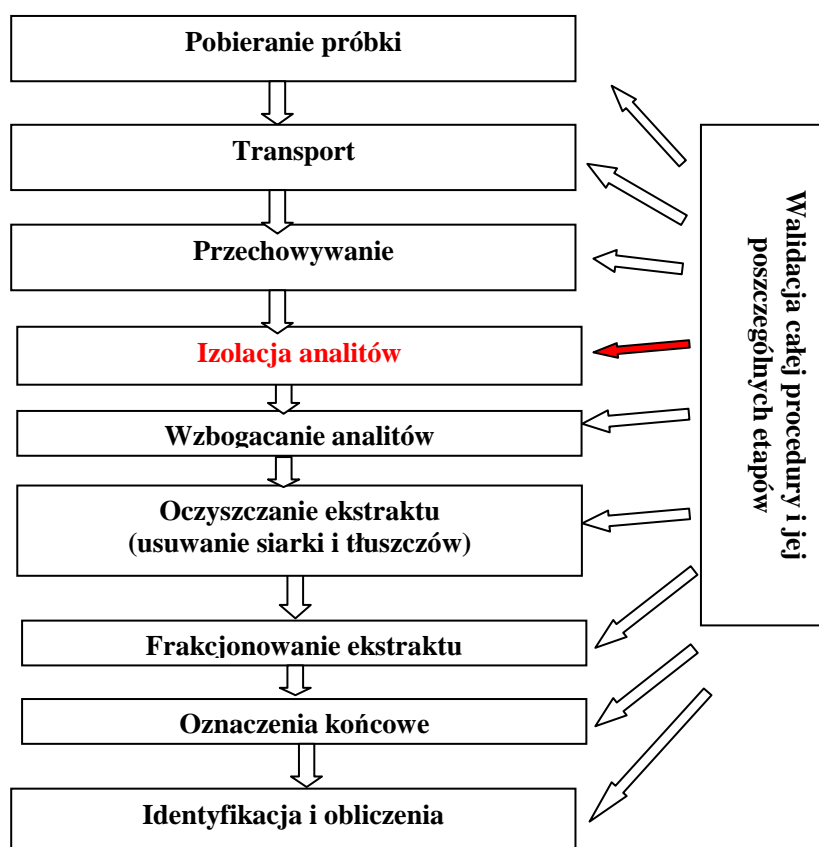
1.3. KRYTYCZNY PRZEGLĄD METODYK OZNACZANIA ANALITÓW Z GRUPY PCB W PRÓBKACH OSADÓW

Badania analityczne ukierunkowane na oznaczanie związków z grupy PCB w próbkach środowiskowych mimo iż prowadzone są od wielu lat przez liczne ośrodki naukowe nie są sprawą łatwą. Wybór odpowiedniej metodyki oznaczania analitów z grupy PCB zależy od wielu czynników, najważniejsze z nich to:

- wybór odpowiedniego rozpuszczalnika (zgodnie z zasadami Zielonej Chemii),

- wybór odpowiedniej substancji wzorcowej,
- zmniejszenie ekspozycji pracowników laboratoriów analitycznych na pary lotnych związków organicznych,
- czas analizy,
- zużycie energii.

Procedury analityczne wykorzystywane do oznaczania zawartości ksenobiotyków z grupy TZO w próbkach środowiskowych zwykle składają się z kilku / kilkunastu etapów [99, 100], co schematycznie przedstawiono na rysunku 7.



Rysunek 7. Ogólny schemat procedur analitycznych oznaczania zawartości ksenobiotyków z grupy TZO w próbkach środowiskowych.

W przypadku analityki specyjnej szczególnego znaczenia nabiera zastosowanie właściwych technik przygotowania próbek. Niewłaściwe postępowanie z próbką na etapie jej wstępnego przygotowania może prowadzić do obciążenia wyniku końcowego analizy błędem, co w efekcie będzie przyczyną utraty części ważnych informacji analitycznych.

Poniżej zostaną przedstawione poszczególne etapy oznaczania związków z grupy PCB w próbkach osadów dennych.

1.3.1. ETAP POBIERANIA, TRANSPORTU I PRZECHOWYWANIA PRÓBEK

Od właściwego przygotowania próbki w sposób znaczący zależy, czy uzyskane wyniki analizy będą miarodajne. W związku z tym, należy stosować się do specjalnych zaleceń na każdym etapie procedury analitycznej, poczynając od etapu pobierania próbki aż po etap oznaczeń końcowych [101].

Dokonując przeglądu rutynowo stosowanych procedur analitycznych pobierania próbek osadów do analizy w celu oszacowania poziomu ich zanieczyszczenia przez związki organiczne należące do grupy PCB, można przedstawić następujące wnioski i zalecenia, co do toku postępowania analitycznego:

- próbki osadów należy pobierać do szklanych naczyń (szkło bromokrzemowe);
- próbki osadów powinny być transportowane w temperaturze 2 ± 4 °C i dostarczone do laboratorium w jak najkrótszym czasie;
- stosowanie naczyń, łączników, przewodów z polietylenu lub polipropylenu (co jest dość powszechne), może być źródłem błędów związanych z:
 - ❖ wymywaniem plastyfikatorów,
 - ❖ gromadzeniem się analitów w porach materiału,
 - ❖ tworzeniem się kolonii bakteryjnej na powierzchni tych materiałów (co może prowadzić do intensyfikacji procesów biodegradacji niektórych związków chemicznych).
- w przypadku konieczności pobierania do analizy próbek osadów o dużej objętości, powinny być wykorzystywane specjalne próbniki typu czerpakowego albo skrzyniowego;
- próbki wody powinny być pobierane z wykorzystaniem urządzeń i naczyń wykonanych z takich materiałów jak: teflon, stal nierdzewna i szkło borokrzemianowe (bez dodatków smarów i olejów w celu uniknięcia wprowadzenia jakichkolwiek zanieczyszczeń) [102];

Wybrane urządzenia do pobierania próbek osadów powierzchniowych oraz rdzeni przedstawiono w tabeli 6.

Ogólną zasadą obowiązującą w przypadku przechowywania próbek osadów jest konieczność jej jak najszybszego jej schłodzenia do temperatury -20°C do $+2^{\circ}\text{C}$, po uprzednim podzieleniu na mniejsze części. Próbki osadów powinno przechowywać się w naczyniach szklanych lub metalowych o odpowiedniej czystości. Wstępna obróbka próbek osadu obejmuje ręczne usuwanie kamieni, resztek roślinnych i innych odpadów, następnie usuwanie wody w procesie suszenia oraz homogenizację próbki poprzez przesiewanie, ucieranie lub mielenie [103].

Tabela 6. Powszechnie stosowane urządzenia do pobierania próbek osadów powierzchniowych oraz rdzeni.

Urządzenie do pobierania próbek	Rodzaj pobieranych próbek	Opis	Literatura
Próbniki czerpakowe	<i>Osady powierzchniowe</i>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Jedne z najczęściej stosowanych urządzeń do pobierania próbek morskich osadów dennych. ▪ Pobieranie próbki z powierzchni dna polega na jej wycięciu z użyciem dwóch łupin stalowych umieszczonych na pojedynczej osi. Łupiny zaciskane są na ogół za pomocą sprężyny lub w sposób hydrauliczny. ▪ Np. Czerpak Van Veen'a, czerpacz Petersena, czerpacz Ponar, czerpacz Ekmana. 	105, 106
Rdzeniówki grawitacyjne	<i>Rdzenie osadów dennych</i>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Pozwala na pobieranie rdzenia osadu przy dowolnej głębokości wody ▪ Ma bardzo szerokie zastosowanie, począwszy od niewielkich rdzeni osadów dennych do badań biologicznych i chemicznych, do odpowiednio większych rdzeni dla badań poprzedzających prace czerpalne – w ramach rozpoznania dna dla projektu budowy przybrzeżnych i pełnomorskich – bądź układanie rurociągów i kabli na dnie morskim. 	105, 106
Rdzeniówki tłokowe	<i>Rdzenie osadów dennych</i>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Pobieranie rdzenia ułatwione jest przez podciśnienie wywołane przez tłok przemieszczający się wewnątrz linera w czasie zagłębiania się rdzeniówki. ▪ Podciśnienie utrzymywane nad pobraną próbką przeciwdziała również jej gubieniu podczas wyciągania próbnika. Zastosowanie tłoka pozwala na zwiększenie jakości próbek pobieranych do badań wytrzymałościowych oraz przy analizie stateczności dna. ▪ Umożliwia również zwiększenie długości pobieranych rdzeni. ▪ Np. Próbnik Beeker'a. 	105, 106
Wibrosondy	<i>Rdzenie osadów dennych</i>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Stosuje się w przypadku, gdy warunki gruntowe są nieodpowiednie dla rdzeniówek grawitacyjnych lub gdy długość uzyskiwanego rdzenia pod wpływem swobodnego spadku jest zbyt mała. ▪ Rdzenie gruntu pobrane za pomocą wibrosondy dostarczą cennych informacji na temat uwarstwienia osadów dennych oraz próbek do badań laboratoryjnych – przede wszystkim klasyfikacyjnych. 	105, 106
Próbniki skrzyniowe	<i>Osady powierzchniowe</i>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Próbką pobierana jest do skrzynki o podstawie okrągłej lub kwadratowej, zagłębiającej się w gruncie pod ciężarem własnym, która jest następnie odcinana i zamykana szczelnie od dołu, co zabezpiecza ją przed uszkodzeniem podczas wyciągania próbnika. ▪ Standardowy próbnik skrzyniowy ma stalową ramę, wewnątrz której znajduje się skrzynka obciążona balastem od 200 do 300 kg, umożliwiającym jej wciśnięcie w dno. ▪ System odcinania i zamykania próbki działa na zasadzie samozwalniacza, gdy cała skrzynka zagłębi się w gruncie. 	105, 106

1.3.2. ETAP IZOLACJI / WZBOGACANIA ANALITÓW

Ekstrakcja analitów z próbek z wykorzystaniem odpowiedniego rozpuszczalnika lub mieszaniny rozpuszczalników jest kluczowym krokiem w przenoszeniu zanieczyszczeń z matrycy pierwotnej do matrycy wtórnej. Zarówno wybór odpowiedniego rozpuszczalnika, jak i wybór techniki ekstrakcji są krytycznymi punktami procedury, od których zależy uzyskanie wiarygodnej informacji analitycznej [106].

Jednak odpowiedź, który rozpuszczalnik, czy też technika ekstrakcji są najbardziej odpowiednie do ekstrakcji związków z grupy PCB jest trudna.

W literaturze można znaleźć informacje na temat wykorzystania wielu różnych rozpuszczalników do ekstrakcji związków z grupy PCB z osadów. Powszechność stosowania dichlorometanu wynika z faktu, że charakteryzuje się on niską temperaturę wrzenia, co sprawia, że skróceniu ulega etap wzbogacania ekstraktu w trakcie procesu odparowywania nadmiaru rozpuszczalnika w strumieniu azotu [105 - 110]. Także stosowanie mieszaniny rozpuszczalników: heksan-aceton (1 +1, v/v) do ekstrakcji związków z grupy PCB jest popularne [111 - 115]. Ponadto w literaturze można znaleźć informacje o stosowaniu w procesie ekstrakcji takich rozpuszczalników bądź mieszanin rozpuszczalników jak:

- dichlorometan - metanol (1+1, v/v) [116],
- dichlorometan – heksan (1+1, v/v) [117],
- toluen [109 ,111,118],
- heksan [109, 119],
- uwodniony eter dimetylowy [120].

Analizując dostępne doniesienia naukowe można stwierdzić, że izolacja związków z grupy PCB z próbek środowiskowych może być przeprowadzona z wykorzystaniem:

- ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika wspomaganą przez:
 - wytrząsanie (SE) [121, 122],
 - promieniowanie ultradźwiękowe (UAE) [123, 124],
 - promieniowanie mikrofalowe (MAE) [125];
- ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika w aparacie Soxhleta [123 - 131],
- ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika ze złoża fluidalnego (FBE) [132];
- ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika przy podwyższonej temperaturze i ciśnieniu (ASE) [133 - 135];
- ekstrakcji za pomocą płynu w stanie nadkrytycznym (SFE) [132];
- ekstrakcji z zastosowaniem wody w stanie podkrytycznym (SWE) [136];
- ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika z próbki zmieszanej z wypełniaczem (MSDPE) [100].

Informacje na temat wybranych metodyk oznaczania związków z grupy PCB w próbkach osadów dennych przedstawiono w tabeli 7.

Tabela 7. Porównanie technik ekstrakcyjnych stosowanych do izolacji analitów z grupy PCB z próbek osadów dennych.

Technika ekstrakcyjna	Krótka charakterystyka	Zalety	Wady	Literatura
<p>EKSTRAKCJA ZA POMOCĄ ROZPUSZCZALNIKA WSPOMAGANA PRZEZ WYTRZĄSIANIE</p>	<p>Najwcześniej stosowana technika ekstrakcji. Wykorzystuje zjawisko podziału analitów pomiędzy ciecz (dobry rozpuszczalnik) a ciało stałe (matryca bądź adsorbent). Mechaniczne wytrząsanie powoduje, że cząsteczki rozpuszczalnika mogą łatwiej (w porównaniu z innymi technikami ekstrakcyjnymi) wnikać w głąb porowatych struktur badanego osadu i uwolnić zaadsorbowane w jego wnętrzu anality.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Łatwość wykonania procesu ekstrakcji; - Brak konieczności stosowania drogiej i skomplikowanej aparatury. 	<ul style="list-style-type: none"> - Brak możliwości automatyzacji; - Długi czas trwania procesu ekstrakcji; - Możliwość powstawania trudnych do rozdzielania emulsji; - Konieczność odparowania rozpuszczalnika, co może spowodować straty części analitów. 	<p>121, 122</p>
<p>EKSTRAKCJA ZA POMOCĄ ROZPUSZCZALNIKA WSPOMAGANA ULTRADŹWIĘKAMI</p>	<p>Umożliwia intensywny kontakt pomiędzy cząsteczkami osadu, a cząsteczkami rozpuszczalnika. Pęcherzyki powstające w procesie kawitacji osiągają wysoką temperaturę wewnętrzną i wysokie ciśnienie, co powoduje rozpad cząsteczek rozpuszczalnika stosowanego do ekstrakcji na mniejsze cząsteczki oraz bardzo szybkie namnażanie się nowych pęcherzyków. Powstałe pęcherzyki rozpuszczalnika zderzają się z cząstkami matrycy osadu ze znaczną prędkością, co z kolei pozwala na łatwe wnikanie rozpuszczalnika w głąb porowatych struktur badanego materiału i zapewnia szybkie uwalnianie zaadsorbowanych w jego wnętrzu analitów. Zjawisko kawitacji zwiększa penetrację rozpuszczalnika w głąb struktury osadu i sprzyja uwalnianiu zalegających tam substancji. Im dłużej osad poddawany jest działaniu kawitacji, tym więcej substancji chloroorganicznych uwalnianych jest do roztworu.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Brak konieczności stosowania drogiej i skomplikowanej aparatury; - Możliwość jednoczesnego ekstrahowania wielu próbek. 	<ul style="list-style-type: none"> - Konieczność stosowania stosunkowo dużych objętości rozpuszczalników; - Po zakończeniu procesu ekstrakcji konieczność manualnego oddzielenia ekstraktu od matrycy próbki (poprzez filtrację lub dekantację), odparowanie nadmiaru rozpuszczalnika i oczyszczenie ekstraktu 	<p>123, 124</p>
<p>EKSTRAKCJA ZA POMOCĄ ROZPUSZCZALNIKA WSPOMAGANA PROMIENIOWANIEM MIKROFALOWYM</p>	<p>Technika ta została zaaprobowana przez Agencję Ochrony Środowiska Stanów Zjednoczonych (US EPA) i jest polecana do ekstrakcji związków organicznych z próbek gleb, osadów i odpadów stałych (metoda 3546). Wykorzystuje zjawisko absorpcji energii mikrofalowej przez cząsteczki związków chemicznych. Proces ten może być prowadzony dwojako:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1) Polega na zastosowaniu rozpuszczalnika absorbującego mikrofałę (o dużej przenikalności elektrycznej). 2) Używamy rozpuszczalnika, który nie absorbuje mikrofałę (o małej przenikalności elektrycznej), a więc nie ulega ogrzaniu. Mikrofałę są absorbowane natomiast przez zawarte w próbce związki o dużej przenikalności elektrycznej, np. woda, która uwalnia ciepło do chłodnego rozpuszczalnika. Rozpuszczalnik dobrany jest w ten sposób, aby umożliwić rozpuszczenie próbki. 	<ul style="list-style-type: none"> - Możliwość jednoczesnego ekstrahowania wielu próbek 	<ul style="list-style-type: none"> - Konieczność stosowania drogiej aparatury; - Możliwość zaistnienia tzw. „efektu pamięci ścianki”; - Po zakończeniu procesu ekstrakcji, konieczność oddzielenia ekstraktu od matrycy próbki 	<p>125, 137</p>

Tabela 7. Cd.

<p>EKSTRAKCJA ZA POMOCĄ ROZPUSZCZALNIKA W APARACIE SOXHLETA</p>	<p>Jedna z najstarszych technik ekstrakcji. Zalecana jest przez Agencję Ochrony Środowiska Stanów Zjednoczonych (<i>US EPA</i>) do izolacji związków z grupy PCB z próbek osadów (metoda 3540 C, 3541). Próbkę umieszczana jest w aparacie, w którym gorący kondensat ekstrahuje substancje organiczne z próbki. Dzięki zamkniętemu obiegowi i destylacji rozpuszczalnika próbkę można ekstrahować wielokrotnie za pomocą świeżych porcji rozpuszczalnika.</p>	<p>- Prosta i nieskomplikowana aparatura</p>	<p>- Długi czas analizy; - Konieczność stosowania dużych ilości rozpuszczalnika.</p>	<p>123 -131</p>
<p>KSTRAKCJA ZA POMOCĄ ROZPUSZCZALNIKA PRZY UŻYCIU APARATU SOXTEC</p>	<p>Istnieje również zautomatyzowana odmiana powyższej techniki opatentowana przez firmę <i>Soxtec</i>, w której ekstrakcja materiału odbywa się w gilzie zanurzonej we wrzącym rozpuszczalniku przez czas kilku minut, natomiast później gilza ta jest unoszona, tak by opary rozpuszczalnika mogły wyekstrahować pozostałą część substancji.</p>	<p>- Skrócenie czasu ekstrakcji (1 - 2 godz.), przy jednoczesnej redukcji zużywanego rozpuszczalnika (40 – 50 ml).</p>	<p>- Wysoki koszt aparatury.</p>	<p>137</p>
<p>EKSTRAKCJA ZA POMOCĄ ROZPUSZCZALNIKA ZE ZŁOŻA FLUIDALNEGO</p>	<p>Próbka gleby/osadu jest umieszczona w gilzie ekstrakcyjnej zabezpieczonej filtrem, zaś rozpuszczalnik znajduje się poniżej próbki w naczyniu ekstrakcyjnym. Blok ogrzewający urządzenie jest włączany w celu odparowania rozpuszczalnika przez filtr, po czym zachodzi kondensacja na elemencie chłodzącym powyżej gilzy z próbką. Pary rozpuszczalnika opadają z powrotem do próbki, a następnie na dno naczynia. Stałe natężenie przepływu par rozpuszczalnika ogrzewa i miesza mieszaninę powodując jej fluidyzację. Zgromadzony rozpuszczalnik jest poddawany następnie wzbogaceniu i poddawany dalszym etapom analizy.</p>	<p>- Prosta i nieskomplikowana aparatura</p>	<p>- Długi czas analizy; - Konieczność stosowania dużych ilości rozpuszczalnika.</p>	<p>132</p>
<p>EKSTRAKCJA ZA POMOCĄ ROZPUSZCZALNIKA PRZY PODWYŻSZONEJ TEMPERATURZE I CIŚNIENIU</p>	<p>Wykorzystywane są właściwości ekstrakcyjne rozpuszczalnika w warunkach podwyższonego ciśnienia (10 – 20 MPa) i podwyższonej temperatury (50 – 200 °C). Podwyższona temperatura może powodować: - rozerwanie silnych oddziaływań pomiędzy analitem i matrycą próbki (sił <i>Van der Waalsa</i> oraz wiązań wodorowych), - zmniejszenie lepkości rozpuszczalników organicznych, co pozwala na lepsze wnikiwanie cząsteczek rozpuszczalnika między cząsteczki matrycy.</p>	<p>- Łatwość obsługi aparatu; - Możliwość automatyzacji procesu ekstrakcji pozwalająca realizować wszystkie etapy procesu w identyczny sposób.</p>	<p>- Wysoki koszt aparatury; - Konieczność oczyszczania ekstraktu przed etapem oznaczeń końcowych.</p>	<p>133 - 135</p>

Tabela 7. Cd.

<p>EKSTRAKCJA ZA POMOCĄ PŁYNU W STANIE NADKRYTYCZNYM</p>	<p>Płyn w stanie nadkrytycznym ma cechy zarówno cieczy, jak i gazu. Posiada zdolność rozpuszczania podobną do cieczy, jednocześnie penetrując matrycę jak gaz, co powoduje szybsze i łatwiejsze uwalnianie analitów. Jako ekstrahent najczęściej wykorzystywany jest czysty ditlenek węgla (warunki krytyczne: Temp. = 30,9 °C, P = 73,8 bar) lub z dodatkiem tzw. modyfikatorów (np. metanolu, acetonu, etanolu czy dichlorometanu). Technika ta od 2007 roku jest zalecana przez Agencję Ochrony Środowiska Stanów Zjednoczonych (<i>US EPA</i>) do izolacji związków z grupy PCB z próbek gleb (metoda 3562).</p>	<p>- Znaczna redukcja ilości zużywanych rozpuszczalników; - Możliwość automatyzacji procesu ekstrakcji pozwalająca realizować wszystkie etapy procesu w identyczny sposób.</p>	<p>- Wysoki koszt aparatury.</p>	<p>132</p>
<p>EKSTRAKCJA Z ZASTOSOWANIEM WODY W STANIE PODKRYTYCZNYM</p>	<p>Ciśnienia wymagane do utrzymania skondensowanego stanu wody wynoszą 15 barów przy 200°C i 85 barów przy 300°C. W temperaturze pokojowej i ciśnieniu otoczenia woda jest polarnym rozpuszczalnikiem z wysoką stałą dielektryczną $\epsilon = 78$, ale wraz ze wzrostem temperatury wartość stałej dielektrycznej zmienia się na bardzo podobną do wartości typowych rozpuszczalników organicznych w temperaturze pokojowej (np. woda przy 220°C $\epsilon = 30$, metanol $\epsilon = 33$; woda $\epsilon = 21$ przy 300°C, etanol $\epsilon = 24$, aceton $\epsilon = 20,7$).</p>	<p>- Zastąpienie toksycznych rozpuszczalników, rozpuszczalnikiem przyjaznym dla środowiska.</p>	<p>- Wysoki koszt aparatury; - Wrażliwość na zmiany ciśnienia i temperatury.</p>	<p>136</p>
<p>EKSTRAKCJA ZA POMOCĄ ROZPUSZCZALNIKA Z PRÓBKĄ ZMIESZANEJ Z WYPEŁNIACZEM</p>	<p>Technika ta pozwala na jednoczesną ekstrakcję i oczyszczenie próbki. Technika ta polega na wykorzystaniu zjawiska podziału związków między dwie fazy: stałą i ciekłą, przy czym w przypadku MSPDE próbkę po homogenizacji miesza się ze stałym sorbentem, a następnie umieszcza się ją w kolumnie i wymywa anality odpowiednio dobranym rozpuszczalnikiem lub mieszaniną rozpuszczalników. Technika ta stosowana jest przede wszystkim do izolacji analitów z grupy PCB z tkanek ryb, pozostałości farmaceutyków z tkanki tłuszczowej i wątroby oraz izolacji pestycydów z warzyw, owoców i tkanek ryb.</p>	<p>- Możliwość przeprowadzenia procesu ekstrakcji w warunkach <i>in situ</i> oraz ograniczenie zużycia dużych objętości rozpuszczalników.</p>	<p>- Duża pracochłonność podczas etapu przygotowywania próbki do izolacji analitów.</p>	<p>100</p>

1.3.3. ETAP OCZYSZCZANIA / FRAKCJONOWANIA EKSTRAKTU

Oczyszczanie uzyskanego ekstraktu rozpuszczalnikowego ma na celu usunięcie składników niepożądanych, które przeszkadzają w identyfikacji i oznaczaniu ilościowym wybranych analitów. Etap ten można pominąć w przypadku oznaczania zanieczyszczeń w próbkach charakteryzujących się stosunkowo prostym składem matrycy i małym ładunkiem materii organicznej [138]. Jednakże próbki osadów dennych, czy zawiesiny, ze względu na bardzo skomplikowaną strukturę fizykochemiczną matrycy, wymagają zastosowania etapu oczyszczania ekstraktu w trakcie których powinny zostać usunięte składniki niepożądane podczas analizy, takie jak [139]:

- ✓ związki wielkocząsteczkowe (np. tłuszcze, woski) o masach molowych rzędu 600 – 1500 g / mol, charakteryzujące się obecnością polarnych grup funkcyjnych, które mogą tworzyć wiązania wodorowe oraz charakteryzujące się małą lotnością; związki o masie cząsteczkowej zbliżonej do masy cząsteczkowej oznaczanych zanieczyszczeń, wymywające się przede wszystkim z uszczelek i przewodów oraz elementów urządzeń wykonanych z tworzyw sztucznych – ftalany, siloksany, a także inne związki koeluujące z analitami: alkilowe pochodne bifenyli, czy pochodne aromatyczne dibenzofuranu;
- ✓ siarka elementarna (S_8), której masa cząsteczkowa wynosi 256 Da, a czas retencji jest zbliżony do czasu retencji związków z grupy WWA i PCB.

Najczęściej stosowaną techniką oczyszczania ekstraktów ze związków wielkocząsteczkowych jest chromatografia cieczowa adsorpcyjna. Ta klasyczna technika jest stosowana zazwyczaj w trybie *off-line*. Polega ona na przesączeniu ekstraktu przez kilka warstw sorbentów, znajdujących się w odpowiednich kolumnkach, zazwyczaj specjalnie przygotowanych do tego celu w danym laboratorium [140]. Najczęściej stosowane sorbenty to: Florisil, tlenek glinu i żel krzemionkowy (sorbenty o charakterze silnie polarnym, które zatrzymują związki wielocząsteczkowe). Po przesączeniu, eluat poddaje się dalszym etapom procedury analitycznej [141 - 144]. W przypadku, gdy w skład matrycy próbki wchodzi tłuszcze, zazwyczaj do ich usuwania stosuje się reakcję utleniania za pomocą stężonego kwasu siarkowego. Metoda ta jest skuteczna w przypadku gdy oznacza się stabilne chemicznie związki, takie jak związki z grupy PCB. Jednakże nie może być ona stosowana w przypadku związków, które charakteryzują się mniejszą trwałością chemiczną, dlatego, że w wyniku traktowania kwasem ulegają przemianom chemicznym [145]. W przypadku związków termostabilnych jednym ze sposobów oczyszczania ekstraktów z

tłuszczów jest saponifikacja, czyli proces rozkładu tłuszczów pod wpływem środków hydrolitycznych. Zwykle jako środki zmydlające stosuje się roztwory KOH lub NaOH w metanolu lub etanolu [146]. Alternatywnym sposobem usuwania tłuszczów może być chromatografia żelowa (*GPC*), wówczas najczęściej stosowanym wypełnieniem kolumnienek jest polistyren - diwinylobenzen (np. bio - kulki SX - 3). Stosowanie tej techniki nie zapewnia jednak możliwości usunięcia wszystkich substancji lipidowych (np. steroli) i dlatego, wymagany jest dodatkowy etap oczyszczania z wykorzystaniem kilku kolumnienek ekstrakcyjnych z różnymi wypełnieniami [99].

Usuwanie z ekstraktów związków o masie cząsteczkowej zbliżonej do masy cząsteczkowej analitów, ale różniących się polarnością realizowane jest poprzez proces frakcjonowania [147]. Ekstrakty dozuje się do kolumnienki w postaci roztworu w rozpuszczalniku niepolarnym, następnie prowadzi się elucję za pomocą rozpuszczalników o wzrastającej polarności. Substancje są eluowane z kolumnienki w kolejności od związków niepolarnych poprzez związki obojętne, aż do związków polarnych [139].

Siarka elementarna stanowi kolejny interferent, który należy usunąć z ekstraktów przed etapem oznaczeń chromatograficznych [148]. Wszechobecność siarki w środowisku sprawia, że może ona wpływać na wyniki oznaczeń zawartości różnorodnych zanieczyszczeń w próbkach środowiskowych (np. polichlorowanych bifenyli, czy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych). Dzieje się tak dlatego, że w przypadku stosowania najbardziej popularnej techniki ekstrakcji wyżej wspomnianych ksenobiotyków jaką jest ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika, również siarka podlega ekstrakcji z matrycy badanej próbki.

Obecność siarki w ekstrakcie rozpuszczalnikowym, którego próbki będą poddawane oznaczeniom chromatograficznym utrudnia, a czasem wręcz uniemożliwia właściwą interpretację chromatogramu (chromatograficzny pik siarki maskuje piki innych związków obecnych w próbce), co sprawia, że pojawiają się rozbieżności w otrzymanyach wynikach, co też może prowadzić do błędnej interpretacji i fałszywej oceny ryzyka środowiskowego [139].

W osadach dennych deponowane są przede wszystkim nieorganiczne formy siarki, czyli siarczany, siarka elementarna oraz siarczki metali. Siarka w postaci elementarnej, jako substancja słabo rozpuszczalna w wodzie, jest najważniejszą formą występującą w osadach. Stanowi ona poważne zagrożenie dla organizmów żywych [149].

W literaturze opisano kilka metod usuwania siarki z ekstraktów i wykorzystano je w procedurach oznaczania trwałych zanieczyszczeń organicznych (*TZO*) [150].

Zastosowanie aktywowanej miedzi [151], siarczynu tetrabutylamoniowego (*TBA*) [152, 153] lub rtęci [154] zapewnia możliwość usunięcia siarki elementarnej, natomiast nie jest możliwe usunięcie w ten sposób siarczków alkilowych, które pozostają w ekstrakcie. Ponadto zastosowanie rtęci nie jest wskazane ze względu na jej toksyczność. Z kolei zastosowanie nasyconego żelu krzemionkowego $AgNO_3$ (*AgNO₃ - impregnated silica gel*) prowadzi do skutecznego usunięcia siarczków alkilowych oraz związków fenylocyny [155]. Utlenienie związków siarki z zastosowaniem dimetylodioksyranu (*DMDO*), a następnie usunięcie produktów tej reakcji metodą adsorpcji z zastosowaniem kolumny wypełnionej złożem Al_2O_3 , wydaje się w chwili obecnej być najbardziej uniwersalnym rozwiązaniem w tym zakresie [156]. Wadą tego rozwiązania jest fakt, że *DMDO* jest niedostępny handlowo na rynku i musi być otrzymany na drodze syntezy w laboratorium [157], co niestety powoduje, że technika ta mimo iż skuteczna jest bardzo rzadko stosowana.

Wśród innych stosowanych popularnych sposobów usuwania siarki można wymienić [139]:

- reakcję z metalami ciężkimi (w tym z jonami Ag^+),
- reakcję z siarczynem sodu (siarczanem sodu IV);
- reakcję z siarczynem tetrabutylamoniowym (*TBA*).

Powszechnie stosowanym sposobem usuwania siarki z ekstraktu jest reakcja z miedzią [139, 151]. Usuwanie siarki z zastosowaniem miedzi można prowadzić trzema sposobami. Pierwszy polega na wykorzystaniu kolumnek wypełnionych miedzią (w postaci proszku bądź granulek) przez które przesącza się ekstrakt. Regenerację złoża miedzi prowadzi się przemywając je kwasem azotowym i płuczając wodą oraz metanolem. W przypadku drugiego rozwiązania dodaje się miedzi w postaci proszku do ekstraktu, a następnie mieszaninę poddaje się działaniu promieniowania ultradźwiękowego. Następnie proszek usuwa się na drodze dekantacji. Trzeci sposób polega na umieszczeniu warstwy aktywowanej miedzi (za pomocą mieszaniny kwasu solnego i wody) na powierzchni sorbentu w kolumnie do ekstrakcji (SPE).

Optymalna ilość miedzi, którą należy użyć, aby efektywnie usunąć siarkę z ekstraktu jest zależna od zawartości siarki w ekstrakcie z badanej próbki, a ta najczęściej jest nieznana. W literaturze brak jest jednak podstawowych informacji na temat optymalnej ilości miedzi koniecznej do oczyszczenia ekstraktu. Optymalizacja procesu usuwania siarki z ekstraktu wymaga ustalenia zależności pomiędzy zawartością siarki i niezbędną ilością czynnika służącego do usuwania siarki z ekstraktu rozpuszczalnikowego.

1.3.4. WALIDACJA POSZCZEGÓLNYCH ETAPÓW LUB CAŁEJ PROCEDURY ANALITYCZNEJ

Każdą nowo opracowaną metodykę analityczną należy poddać walidacji, czyli przeprowadzić proces oceny tej metodyki w celu zapewnienia zgodności ze stawianymi jej wymogami. Walidacja definiuje daną metodykę oraz pozwala określić jej przydatność [158]. Konieczne jest zatem przeprowadzanie walidacji zarówno poszczególnych etapów procedury, jak i całej procedury. Stosuje się do tego celu:

- roztwory wzorcowe zawierające znane stężenia analitów;
- materiały odniesienia różnego typu (*RM, CRM, SRM, LRM, QCM*);
- roztwory wzorcowe zawierające anality znaczone izotopowo.

Te trzy typy narzędzi stosowane są przede wszystkim do:

- walidacji całej procedury;
- sprawdzenia odzysku analitów;
- sprawdzenia stabilności próbki w trakcie transportu i przechowywania;
- sprawdzenie wielkości strat analitów w wyniku procesów adsorpcyjnych (efekt pamięci ścianki).

W tabeli 7 przedstawiono zalety i wady narzędzi wykorzystywanych do walidacji zarówno poszczególnych etapów procedury, jak i całej procedury.

Tabela 7. Podstawowe zalety i wady narzędzi wykorzystywanych do walidacji [4].

	<i>Roztwory wzorcowe zawierające znane stężenia analitów</i>	<i>Materiały odniesienia</i>	<i>Roztwory wzorcowe zawierające anality znakowane izotopowo</i>
zalety	<ul style="list-style-type: none"> - dokładna znajomość stężenia wzorca wewnętrznego; - niski koszt substancji wzorcowych. 	<ul style="list-style-type: none"> - znana, niska wartość niepewności; - dokładna znajomość stężeń składników. 	<ul style="list-style-type: none"> - wzorzec charakteryzuje się takimi samymi właściwościami fizykochemicznymi, co anality, podlega więc analogicznym procesom na wszystkich etapach procedury; - dokładna znajomość stężeń składników; - brak problemów z identyfikacją pików na chromatografii; - do próbki i do roztworów wzorcowych dodaje się taką samą ilość substancji wzorcowej.
wady	<ul style="list-style-type: none"> - do próbki dodaje się substancję inną od substancji oznaczanych, w związku z czym ulega ona innym procesom na różnych etapach procedury w porównaniu do analitów, więc nie można obliczyć odzysku analitów. 	<ul style="list-style-type: none"> - ograniczona dostępność materiałów odniesienia; - stężenia wszystkich składników, w tym składników matrycy, powinny być możliwie zbliżone do stężeń odpowiednich składników w badanej próbce. 	<ul style="list-style-type: none"> - problem z ustaleniem odpowiedniego sposobu wprowadzania substancji wzorcowych do próbki; - niezbędne osiągnięcie stanu równowagi wzorzec – analit; - wysoki koszt wzorców znaczonych izotopowo; - ograniczona dostępność wzorców znaczonych izotopowo.

1.3.4.1. TECHNIKA WZORCA WEWNĘTRZNEGO

Jak już wspomniano procedury analityczne wykorzystywane do oznaczania związków z grupy PCB składają się z kilkunastu etapów. Każdy z etapów stanowi więc potencjalne źródło strat analitów. Źródła strat analitów powinny być więc dobrze poznane i oszacowane [159, 160]. Dlatego w celu „śledzenia” oraz odpowiedniej kontroli strat analitów na każdym etapie procedury należy stosować odpowiednie substancje wzorcowe.

Substancja wzorcowa dodawana do badanej próbki [161, 162] powinna charakteryzować się następującymi właściwościami:

- właściwości fizykochemiczne, chromatograficzne i widma zbliżone do analitu,
- znana struktura chemiczna,
- stabilność chemiczna,
- dostępność w wysokiej czystości,
- nieobecność w próbkach rzeczywistych,
- dostarczać sygnału analitycznego, bez interferencji pochodzących od analitów,
- podobny odzysk podczas etapu przygotowania próbki, jak odzysk analitów.

Sposób wprowadzenia wzorców do próbki, np. gleby/osadu powinien pozwolić na odpowiednią ich dyspersję oraz umożliwić odtworzenie naturalnego charakteru wiązań między analitem a matrycą próbki, ma to bowiem istotne znaczenie dla dokładności oznaczeń [163]. Odtworzenie sposobu wiązania wzorców z matrycą osadu jest kluczowym elementem poprawności dalszych etapów procedury analitycznej i wykorzystania w trakcie obliczeń wartości odniesienia towarzyszącej substancji wzorcowej.

Znanych jest kilka sposobów wprowadzania substancji wzorcowych do próbek stałych [163]. W tabeli 8 zestawiono stosowane sposoby wprowadzania próbki roztworu wzorcowego zawierającego anality lub anality znakowane izotopowo do próbek osadów dennych wraz z komentarzem odnośnie możliwości i ograniczeń, jakie może pociągać za sobą stosowana procedura.

Zatem wzorce powinny być wprowadzane do osadu, który wcześniej zwilżono rozpuszczalnikiem, a następnie powinny być intensywnie wymieszane z próbką. Rozpuszczalnik powinien zapewniać dobre zwilżenie próbki. Następnie rozpuszczalnik powinien być łagodnie odparowywany i w odpowiednim odstępie czasowym (odtworzenie procesu starzenia się osadu) można przystąpić do etapu ekstrakcji [139].

Tabela 8. Zestawienie informacji na temat różnych technik wprowadzania określonej ilości roztworu zawierającego substancje wzorcowe do próbek osadów dennych [4].

Sposób wprowadzenia wzorca wewnętrznego	Uwagi
do ekstraktu przed analizą chromatograficzną	nie uwzględnia się odzysku analitów z osadu i strat w trakcie kolejnych etapów procedury oznaczania analitów z grupy PCB
do ekstraktu przed etapem oczyszczania i frakcjonowania ekstraktu	nie uwzględnia odzysku analitów z osadu
bezpośrednio do suchego osadu	najczęstszy sposób wprowadzania wzorca do próbki osadu, odzysk wzorców wysoki, zależny od użytej techniki izolacji analitów, punktowe wprowadzenie wzorców, które nie pozwala na odtworzenie charakteru wiązania analitów w osadzie
bezpośrednio do mokrego osadu	odzysk wzorców wysoki, zależny od użytej techniki izolacji analitów, punktowe wprowadzenie wzorców, które nie pozwala na odtworzenie charakteru wiązania analitów w osadzie
do osadu zwilżonego za pomocą rozpuszczalnika	jednorodne rozprowadzenie wzorca, wzorce wiążą się z osadem w sposób analogiczny do procesów zachodzących w naturze, odzysk wzorców odpowiada odzyskowi analitów

Najważniejszym kryterium wyboru substancji wzorcowej jest to, aby jak najbardziej „naśladowała” właściwości fizykochemiczne analitów i w związku z tym podlegała analogicznym procesom jak anality podczas wszystkich etapów przygotowania próbki do analizy [163]. Rozwiązaniem okazać się mogą coraz powszechniej wprowadzane do badanych próbek anality znakowane izotopowo w celu kontroli strat analitów w oparciu o tzw. metodę „rozcieńczenia izotopowego”. Substancje wzorcowe znaczone izotopowo przede wszystkim - ^{13}C , ^2H i ^{37}Cl umożliwiają oznaczanie analitów z grupy TZO z dużą precyzją na poziomie śladów (w zakresie od ng/g do fg/g) [164].

1.3.4.2. TECHNIKA SPEKTROMETRII MAS ROZCIEŃCZENIA IZOTOPOWEGO

Pierwsze użycie izotopów w chemii analitycznej jest datowane na okres przedwojenny [165], kiedy to wykorzystano wzbogacony ołów do oznaczania siarczku ołowiu (II) - PbS i do określenia rozpuszczalności chromianu (VI) ołowiu (II) - PbCrO₄. Doświadczenie to stało się później podstawą do przyznania w 1943 roku Hevesy’emu Nagrody Nobla w dziedzinie chemii za jego pracę na temat wykorzystania substancji znaczonej izotopowo w procesach chemicznych.

W 1942 roku po raz pierwszy wykorzystano spektrometr mas do analizy próbek z wykorzystaniem omawianej techniki [166]. Oznaczano skład pierwiastkowy próbek geologicznych. Obszar zastosowania tej techniki w latach 70-tych XX wieku został rozszerzony o możliwości oznaczania związków organicznych w próbkach środowiskowych.

Izotopy, (grec. *Isos* - równy, *topos* - miejsce) to występujące naturalnie w środowisku odmiany tego samego pierwiastka różniące się liczbą neutronów w jądrze [167]. Izotopy posiadają te same właściwości chemiczne, natomiast różnią się nieznacznie właściwościami fizycznymi (np. gęstością, temperaturą wrzenia i topnienia, oporem elektrycznym).

Anality znakowane izotopowo wprowadza się zazwyczaj w pierwszym etapie przygotowywania próbki do analizy. Przechodzą one dokładnie te same etapy, co analit naturalnie występujący w próbce. Można wówczas kontrolować straty powstałe na każdym etapie analizy. Jeśli nastąpi utrata analitu, to straty wzorca (analitu znakowanego izotopowo) będą tego samego rzędu (proporcjonalnie do zawartości), gdyż ulega on takim samym przemianom, co analit. Ze względu na to, iż znana jest masa wzorca wewnętrznego wprowadzanego przed analizą do próbki i po oznaczeniu ekstraktu końcowego, znany jest stopień odzysku analitu, który będzie taki sam dla analitu i substancji wzorcowej.

Stosując technikę spektrometrii mas można oznaczać analit obok wzorca wewnętrznego bez wzajemnego zakłócania sygnału analitycznego, gdyż w przypadku metody spektrometrii mas oznacza się masę jonu analitycznego (fragmentacyjnego i/bądź cząsteczkowego). Masa jonu analitu jest mniejsza niż masa jonu wzorca, gdyż ten ostatni zawiera cięższe atomy węgla/wodoru/chloru. Na rysunku 8 przedstawiono schematycznie zasadę techniki IDMS.

Technikę IDMS można traktować, jako specyficzną odmianę techniki wzorca wewnętrznego. Specyficzność tej techniki polega na tym, że do próbki przed analizą wprowadzana jest znana masa wzorcowego związku chemicznego (lub mieszaniny związków wzorcowych), które charakteryzują się takimi samymi właściwościami fizykochemicznymi, co anality, a jeśli chodzi o masę cząsteczkową to różnią się one od analitu jedynie składem izotopowym [168]. Wprowadzenie techniki *IDMS* do praktyki analitycznej przyczyniło się do poprawy precyzji pomiarów, a tym samym do poprawy wiarygodności uzyskiwanej informacji analitycznej [169]. To z kolei przekłada się na właściwą interpretację i rzeczywistą ocenę ryzyka środowiskowego.

W przypadku oznaczania zawartości substancji nieorganicznych jako substancje wzorcowe stosowane są analogi analitu wzbogacone izotopowo (*isotopically enriched analogues*) [170]. Natomiast w przypadku oznaczania zawartości związków organicznych stosowane są odpowiednio analogi znaczone izotopowo (*isotopically labelled analogues*) [170].

W przypadku stosowania techniki IDMS niezwykle istotne jest zwrócenie uwagi na to, aby [168]:

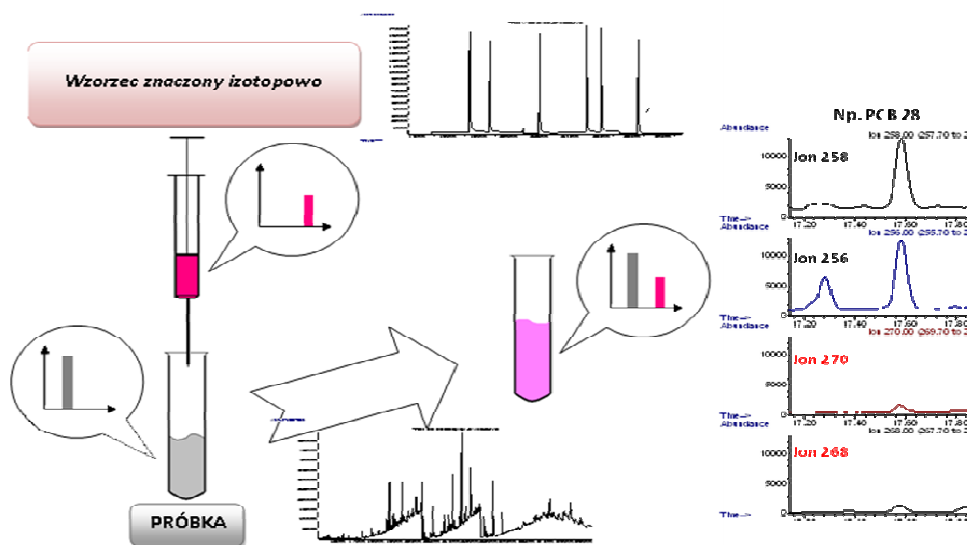
- a) ilość wzorca znaczonego izotopowo dodawanego do próbki była optymalna,
- b) oddziaływanie ze strony otoczenia w trakcie przechowywania i przygotowania próbki do analizy zarówno na analit, jak i na jego izotopowo znaczony odpowiedniki było takie same.

Dokładność tej techniki zależy od [164]:

- ❖ dokładności określenia (odmierzenia) ilości dodawanego wzorca; najczęściej ilość ta jest określana na podstawie pomiaru masy;
- ❖ dokładności (a właściwie precyzji) pomiaru intensywności sygnałów dla badanych jonów masowych.

Związany z dokładnością tzw. odzysk metody nie ma wpływu na wynik pomiaru, gdyż podstawą obliczania wyniku jest wyznaczenie stosunku sygnałów pochodzących od analitów obecnych w próbce i we wzorcu, a ten przy założeniu osiągnięcia stanu równowagi pomiędzy „naturalnie” występującym analitem, a izotopowo znaczonej odpowiednikiem obecnym w dodawanym wzorcu jest stały (i to mimo ewentualnych strat analitów).

Metoda spektrometrii mas rozcieńczenia izotopowego to metoda umożliwiająca uzyskanie wyników z niekwestionowaną precyzją i dokładnością [164]. Metoda ta mimo iż stosunkowo niedawno wprowadzona została do laboratorium uważana jest obecnie jako jednoznaczna metoda do analizy śladowych ilości zanieczyszczeń i została sklasyfikowana przez Międzynarodowe Biuro Miar i Wag jako pierwszorzędowa metoda o najwyższej metrologicznej jakości [168]



Rysunek 8. Graficzne przedstawienie zasady techniki IDMS w przypadku oznaczania zawartości związków organicznych w próbkach osadów dennych.

II. CEL PRACY

Na podstawie informacji zawartych w dostępnych źródłach literaturowych można z całym przekonaniem stwierdzić, że związki z grupy polichlorowanych bifenyli, mimo iż zostały wycofane z użycia, nadal stanowią znaczący element zanieczyszczenia środowiska, stąd są obiektem zainteresowania chemików analityków. Poza problemami związanymi z wyborem odpowiedniego rozpuszczalnika oraz techniki ekstrakcji tych analitów z próbek osadów, drugą istotną grupę stanowią problemy związane ze skutecznym usuwaniem interferentów z ekstraktów rozpuszczalnikowych przed ich analizą chromatograficzną, przede wszystkim siarki elementarnej. Obecność interferentów nie tylko może przyczynić się do zniekształcenia chromatogramu, ale także stwarza problemy techniczne, w związku z czym przed analizą chromatograficzną należy usuwać siarkę elementarną z ekstraktów rozpuszczalnikowych. Uzyskanie miarodajnych wyników uzależnione jest także od:

- doboru odpowiedniej substancji wzorcowej,
- momentu (etapu procedury) wprowadzenia substancji wzorcowych,
- sposobu wprowadzenia substancji wzorcowych,
- czasu kontaktu substancji wzorcowej z matrycą osadu, pozwalającego na odtworzenie naturalnego charakteru wiązania się analitów z matrycą próbki.

Niestety zastosowanie efektywnej techniki izolacji zanieczyszczeń z grupy WWA i PCB, oczyszczanie ekstraktów, a nawet wprowadzenie odpowiednich substancji wzorcowych do badanej próbki to operacje czaso- i pracochłonne. Skutkiem tego jest nie tylko wydłużenie czasu wykonania oznaczenia i podniesienia jego kosztów, ale także możliwość zanieczyszczenia ekstraktu i wystąpienie większych strat analitów.

Badania te, jak wcześniej stwierdzono, stanowią poważne wyzwanie dla analityków i wymagają nowych narzędzi analitycznych. Utrudnienia o charakterze nie tylko technicznym, sprawiają, że problemy metodyczne dalekie są od rozwiązania mimo iż w wielu ośrodkach naukowo - badawczych trwają prace nad opracowaniem nowych bądź modyfikacją już istniejących metodyk analitycznych. W ramach programu badawczego rozprawy doktorskiej podjęto próbę dobrania optymalnych warunków prowadzenia procesu ekstrakcji związków z grupy PCB z próbek osadów dennych. Metodykę oznaczania związków z grupy PCB w próbkach osadów zoptymalizowano biorąc pod uwagę następujące parametry:

- wybór odpowiedniego rozpuszczalnika (zgodnie z zasadami Zielonej Chemii),
- wybór odpowiedniej substancji wzorcowej,
- czas kontaktu substancji wzorcowej z matrycą próbki,
- czas analizy,
- zużycie energii.

W ramach procesu optymalizacji metodyki oznaczania związków z grupy polichlorowanych bifenyli w próbkach osadów dennych zastosowano:

- ✓ rozpuszczalniki różniące się siłą elucji, polarnością, temperaturą wrzenia oraz toksycznością: dichlorometan, toluen, heksan.
- ✓ cztery techniki ekstrakcji związków z grupy PCB z próbek osadów, różniące się m.in czasem ekstrakcji oraz „czynnikiem” wspomagającym ekstrakcję:
 - ekstrakcję za pomocą rozpuszczalnika wspomaganą wytrząsaniem,
 - ekstrakcję za pomocą rozpuszczalnika wspomaganą ultradźwiękami,
 - ekstrakcję za pomocą rozpuszczalnika w aparacie Soxhleta,
 - ekstrakcję za pomocą rozpuszczalnika przy podwyższonej temperaturze i ciśnieniu (aparat do prowadzenia przyspieszonej ekstrakcji firmy Dionex).

W wyniku dobrania optymalnych warunków procesu ekstrakcji związków z grupy PCB z próbek osadów dennych opracowano tok postępowania zapewniający możliwość przeprowadzenia badań porównawczych zawartości związków z grupy PCB w próbkach

rzeczywistych osadów pobranych w latach 1997 - 2000 w trakcie realizacji międzynarodowego programu badania dorzecza rzeki Odry (IOP), podczas których jako substancję wzorcową wykorzystywano PCB 209 z wynikami uzyskanymi przy zastosowaniu techniki spektrometrii mas rozcieńczenia izotopowego, stosując jako substancję wzorcową mieszaninę 6 związków z grupy PCB znaczonych za pomocą izotopu $^{13}\text{C}_{12}$.

Niewątpliwie równie użytecznym „narzędziem” dla analityka, co opracowana procedura analityczna, jest znajomość źródeł pochodzenia i transportu zanieczyszczeń w środowisku, co również stanowiło jeden z etapów zadania badawczego realizowanego w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej. W związku z czym do określenia źródeł pochodzenia zanieczyszczeń z grupy PCB w osadach dennych wykorzystano próbki rzeczywistych osadów powierzchniowych pobranych z rzeki Odry, okolic wraku s/s „Stuttgart” oraz okolic Krynicy Morskiej.

III. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

3.1. ODCZYNNIKI

W trakcie realizowania części doświadczalnej stosowano następujące odczynniki:

- ✓ Materiał odniesienia: osad rzeczny METRANALTM2 (*Analityka – Czechy*),
- ✓ Azot do odparowania nadmiaru rozpuszczalnika z ekstraktów (czystość 99,8% *Oxygen S. C. - Gdańsk - Polska*)
- ✓ Aceton (czystość 99,9 %; *Sigma Aldrich - Niemcy*)
- ✓ Dichlorometan (czystość 99,9 %; *Sigma Aldrich - Niemcy*)
- ✓ Metanol (czystość 99,8 %; *Sigma Aldrich - Niemcy*)
- ✓ Heksan (czystość 97,6 %; *Sigma Aldrich – Niemcy*)
- ✓ Toluen (czystość 99,9 %; *Sigma Aldrich - Niemcy*)
- ✓ n - Pentan (czystość 98 %; *Sigma Aldrich - Niemcy*)
- ✓ Izooktan (czystość 99 %; *Sigma Aldrich – Niemcy*)
- ✓ Miedź sproszkowana (*J.T. Baker - Holandia*)
- ✓ Siarka krystaliczna (*cz.d.a.; P.P.H. Polskie Odczynniki Chemiczne – Gliwice*)

- ✓ Żel krzemionkowy (40 μm , *J.T. Baker - Holandia*)
- ✓ Silanizowana wata szklana (*Alltech Associates – Anglia*)
- ✓ Handlowe kolumnienki do SPE wypełnione żelem krzemionkowym o objętości 3 ml (*J.T. Baker - USA*)
- ✓ Mieszanina wzorcowa 7 związków z grupy PCB w izooktanie (stężenie każdego ze związków 5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ - *Resteck Corporation – USA*)

PCB 28 – 2,4,4' trichlorobifenyl	PCB 138 – 2,2',3,4,4',5' heksachlorobifenyl
PCB 52 - 2,2',5,5' tetrachlorobifenyl	PCB 153 – 2,2',4,4',5,5' heksachlorobifenyl
PCB 101 – 2,2',4,5,5' pentachlorobifenyl	PCB 118 – 2,3',4,4',5' pentachlorobifenyl
PCB 180 - 2,2',3,4,4',5,5' heptachlorobifenyl	
- ✓ Mieszanina wzorcowa 6 związków z grupy PCB znakowanych izotopowo: $^{13}\text{C}_{12}$ w nonanie (stężenie każdego ze związków 10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ w nonanie - *Resteck Corporation – USA*)

PCB 28 – 2,4,4' trichlorobifenyl	PCB 138 – 2,2',3,4,4',5' heksachlorobifenyl
PCB 52 - 2,2',5,5' tetrachlorobifenyl	PCB 153 – 2,2',4,4',5,5' heksachlorobifenyl
PCB 101 – 2,2',4,5,5' pentachlorobifenyl	PCB 180 - 2,2',3,4,4',5,5' heptachlorobifenyl

3.2. STOSOWANA APARATURA LABORATORYJNA

Podczas przeprowadzania badań wykorzystywane były następujące urządzenia oraz elementy wyposażenia analitycznego:

- ✓ Zestaw do odparowania rozpuszczalnika w strumieniu gazu obojętnego (*J.T. Baker-USA*);
- ✓ Strzykawki szklane o objętości 10, 50, 100, 500 μl (*Hamilton - Szwajcaria*);
- ✓ Fiolki do automatycznego podajnika firmy Agilent 1,5 ml, z membranami uszczelniającymi wykonanymi z PTFE oraz nakrętkami z tworzywa sztucznego;
- ✓ Zestaw do prowadzenia ekstrakcji do fazy stałej SPE- 12 G (*J.T. Baker - USA*);
- ✓ Waga elektroniczna WAX 110 (*Radwag - Polska*);
- ✓ Łażnia ultradźwiękowa (*Bandelin Electronic sonore - Niemcy*);
- ✓ Pipety automatyczne o objętości 1 ml, 5 ml (*Labmate - Polska*);
- ✓ Wyrząsarka laboratoryjna (*Elan - Polska*);
- ✓ Chromatograf gazowy Agilent Technologies 7890A sprzężony ze spektrometrem mas (Agilent Technologies 5975C) z jonizacją elektronową, pracujący w trybie monitorowania wybranych jonów (GC – MS – SIM);
- ✓ Kolumna chromatograficzna ZB – 5MS, 30 m x 0,25 mm x 0,25 μm (*Phenomenex – USA*).

3.3. PRZYGOTOWYWANIE NACZYŃ SZKLANYCH UŻYWANYCH PODCZAS BADAŃ

Procedura mycia używanego podczas badań szkła oraz drobnego sprzętu laboratoryjnego obejmowała następujące etapy:

- ✓ płukanie w gorącej wodzie z dodatkiem detergentu (płyn do mycia naczyń);
- ✓ płukanie za pomocą wody destylowanej;
- ✓ płukanie za pomocą dichlorometanu;
- ✓ płukanie za pomocą acetonu;
- ✓ suszenie w suszarce w temp. ok. 150 °C przez 4 godziny.

Strzykawkki wykorzystywane do dozowania próbek roztworów wzorcowych i ekstraktów rozpuszczalnikowych były przed każdym użyciem płukane porcjami dichlorometanu i acetonu.

3.4. DOBÓR WARUNKÓW PROWADZENIA ANALIZY CHROMATOGRAFICZNEJ

Typ kolumny chromatograficznej oraz warunki pracy chromatografu gazowego zostały dobrane w oparciu o dane literaturowe oraz wcześniejsze własne doświadczenia. Podstawowe parametry pracy układu chromatograf gazowy - spektrometr mas wykorzystywanego w badaniach zestawiono w tabeli 9.

Tabela 9. Warunki pracy układu GC-MS firmy Agilent w trakcie prowadzonych badań

System dozowania	Dozownik z podziałem / bez podziału strumienia z automatycznym podajnikiem próbek Agilent Technologies 7683B
Objętość dozowanej próbki	2 µl
Gaz nośny	Hel – 70 kPa
Temperatura złącza	300 °C
Kolumna	ZB – 5MS (30 m; 0,25 mm; 0,25 µm)
Detektor	Agilent Technologies 5975C z jonizacją elektronową pracujący w trybie SIM
System integrujący	MSD ChemStation
Program temperaturowy	40°C do 120°C (40°C/min); do 280°C (5°C/min); 280°C przez 12 min

3.4.1. JONY CHARAKTERYSTYCZNE DLA OZNACZANYCH ZWIĄZKÓW Z GRUPY PCB

Spektrometr mas pracował w trybie monitorowania wybranych jonów (SIM). Do oznaczeń wybrano po dwa charakterystyczne jony fragmentacyjne, co powinno zapewnić możliwość wykrycia analitów z grupy PCB w próbkach ekstraktów rozpuszczalnikowych, kierując się podczas wyboru intensywnością piku jonu fragmentacyjnego (analitycznego), które przedstawiono w tabeli 10. Wybór właśnie dwóch jonów analitycznych spowodowany był wzrostem selektywności oznaczenia (zmniejszeniem błędów wynikających z koelucji).

Tabela 10. Masy i czasy retencji monitorowanych jonów fragmentacyjnych analitów z grupy PCB

	Analit	Masy monitorowanych jonów	Czasy retencji [min]
METODA A	PCB 28 - 2,4,4` trichlorobifenyl	256; 258	20,1
	PCB 52 - 2,2`,5,5` tetrachlorobifenyl	290; 292	21,5
	PCB 101 - 2,2`,4,5,5` pentachlorobifenyl	326; 328	25,0
	PCB 118 - 2,3`,4,4`,5,5` pentachlorobifenyl	326; 328	27,9
	PCB 153 - 2,2,4,4`5,5` heksachlorobifenyl	360; 362	28,3
	PCB 138 - 2,2`,3,4,4`5,5` heksachlorobifenyl	360; 362	29,4
	PCB 180 - 2,2`,3,4,4`,5,5` heptachlorobifenyl	396; 394	31,9
	¹³ C ₁₂ - PCB 28 - 2,4,4` trichlorobifenyl	268; 270	20,1
	¹³ C ₁₂ - PCB 180 - 2,2`,3,4,4`,5,5` heptachlorobifenyl	408; 406	31,9
METODA B	PCB 28 - 2,4,4` trichlorobifenyl	256; 258	17,6
	PCB 52 - 2,2`,5,5` tetrachlorobifenyl	290; 292	18,9
	PCB 101 - 2,2`,4,5,5` pentachlorobifenyl	326; 328	22,1
	PCB 118 - 2,3`,4,4`,5,5` pentachlorobifenyl	326; 328	24,4
	PCB 153 - 2,2,4,4`5,5` heksachlorobifenyl	360; 362	25,2
	PCB 138 - 2,2`,3,4,4`5,5` heksachlorobifenyl	360; 362	26,1
	PCB 180 - 2,2`,3,4,4`,5,5` heptachlorobifenyl	396; 394	28,5
	¹³ C ₁₂ - PCB 28 - 2,4,4` trichlorobifenyl	268; 270	17,6
	¹³ C ₁₂ - PCB 52 - 2,2`,5,5` tetrachlorobifenyl	302; 304	18,9
	¹³ C ₁₂ - PCB 101 - 2,2`,4,5,5` pentachlorobifenyl	338; 340	22,1
	¹³ C ₁₂ - PCB 153 - 2,2,4,4`5,5` heksachlorobifenyl	372; 374	25,2
	¹³ C ₁₂ - PCB 138 - 2,2`,3,4,4`5,5` heksachlorobifenyl	372; 374	26,1
	¹³ C ₁₂ - PCB 180 - 2,2`,3,4,4`,5,5` heptachlorobifenyl	408; 406	28,5

3.4.2. SPOSÓB OBLICZENIA ILOŚCI ANALITÓW W PRÓBCE EKSTRAKTU ROZPUSZCZALNIKOWEGO WPROWADZANEGO DO KOLUNY CHROMATOGRAFICZNEJ

W celu oznaczenia ilościowego poszczególnych związków w badanych próbkach osadów zastosowana została metoda wzorca wewnętrznego. Metoda ta polega na dodaniu do próbki określonej ilości wzorca, który nie jest jednym z oznaczanych związków.

W przypadku badań realizowanych w ramach rozprawy doktorskiej wzorcami wewnętrznymi była mieszanina 6 związków z grupy PCB znaczonych izotopowo, tj. znaczonych za pomocą izotopu $^{13}\text{C}_{12}$:

PCB 28 – 2,4,4` trichlorobifenyl

PCB 52 - 2,2`,5,5` tetrachlorobifenyl

PCB 101 – 2,2`, 4,5,5` pentachlorobifenyl

PCB 138 – 2,2`,3,4,4`,5` heksachlorobifenyl

PCB 153 – 2,2`,4,4`,5,5` heksachlorobifenyl

PCB 180 - 2,2`,3,4,4`,5,5` heptachlorobifenyl

W celu obliczenia ilości analitów w próbkach ekstraktu rozpuszczalnikowego wprowadzanych do kolumny chromatograficznej posłużono się porównaniem wyników pomiarów otrzymanych z dwóch równoległych analiz chromatograficznych:

- analizy próbki badanego ekstraktu rozpuszczalnikowego zawierającego wzorce wewnętrzne w znanej ilości ($C_{^{13}\text{C}_{12}\text{PCB}} = 0,167 \text{ ng} / 2 \mu\text{l}$).
- analizy próbki roztworu wzorcowego zawierającego wzorce wewnętrzne oraz anality w znanej ilości ($C_{^{13}\text{C}_{12}\text{PCB}} = 0,163 \text{ ng} / 2 \mu\text{l}$; $C_{\text{PCBmix}} = 0,163 \text{ ng} / 2 \mu\text{l}$).

W charakterze wzorców wewnętrznych użyto:

- mieszaniny dwóch związków z grupy PCB znaczonych izotopem węgla $^{13}\text{C}_{12}$ PCB: 28, 180 – **technika A**;

- mieszaniny sześciu związków z grupy PCB znaczonych izotopem węgla $^{13}\text{C}_{12}$ PCB: 28, 52, 101, 153, 138, 180 – **technika B**.

Ilość analitów w próbce wprowadzanej do kolumny chromatograficznej obliczono korzystając z zależności /1/:

$$mA^P = mW^P \cdot \frac{pA^P}{pW^P} \cdot \frac{pW^W}{pA^W} \cdot \frac{mA^W}{mW^W}$$

gdzie:

mA^P - masa analitu w próbce ekstraktu,

mA^W - masa analitu w próbce roztworu wzorcowego,

pA^P - powierzchnia analitu w próbce ekstraktu,

pA^W - powierzchnia analitu w próbce roztworu wzorcowego,

mW^P - masa wzorca wewnętrznego w próbce ekstraktu,

mW^W - masa wzorca wewnętrznego w próbce roztworu wzorcowego,

pW^P - powierzchnia wzorca wewnętrznego w próbce ekstraktu,

pW^W - powierzchnia wzorca wewnętrznego w próbce roztworu wzorcowego.

3.5. PROCEDURA PRZYGOTOWANIA KOLUMIENIEK EKSTRAKCYJNYCH (SPE) DO OCZYSZCZANIA EKSTRAKTÓW

Do oczyszczania ekstraktów rozpuszczalnikowych wykorzystano dwa typy kolumniek ekstrakcyjnych:

- kolumnieki ekstrakcyjne do SPE (dostępne handlowo);
- kolumnieki przygotowywane we własnym zakresie.

3.5.1. KOLUMIENKI DO SPE (DOSTĘPNE HANDLOWO)

Kolumnieki ekstrakcyjne handlowe służą do oczyszczenia ekstraktów rozpuszczalnikowych z siarki na złożu miedzi.

W tym celu wykonywano następujące czynności:

- ✓ aktywowanie miedzi:
 - a) przemycie miedzi (HCl : H₂O (1:1), 3 ml);
 - b) przemycie miedzi (woda destylowana, 10 ml – do pH ≈ 7);
 - c) przemycie miedzi (aceton, do sucha).
- ✓ wprowadzenie zaktywowanej miedzi na górną warstwę żelu krzemionkowego
- ✓ przemycie kolumnieki za pomocą dichlorometanu (3ml).

Po etapie przemywania, do kolumnieki wprowadzano próbkę (małymi porcjami) z dodatkiem substancji wzorcowych. Po wprowadzeniu próbki dodawano kolejne porcje rozpuszczalnika tak, aby otrzymać ekstrakt o objętości rzędu 8 ml.

3.5.2. KOLUMIENKI EKSTRAKCYJNE PRZYGOTOWYWANE WE WŁASNYM ZAKRESIE

Kolumnieki przygotowywane we własnym zakresie wykorzystano do frakcjonowania i wstępnego rozdzielania analitów obecnych w próbce ekstraktu.

W tym celu wykonano następujące czynności:

- ✓ umieszczenie na wylocie kolumnieki wykonanej ze szkła silanizowanej waty szklanej
- ✓ przemycie waty szklanej (metanol, 1ml)
- ✓ wypełnienie kolumnieki aktywowanym żelem krzemionkowym (wygrzanym u w suszarce w 140°C przez 8 h w naczyniu szklanym, przykrytym folią aluminiową, ostudzonym w eksykatorze)
- ✓ przemycie kolumnieki za pomocą strumienia suchego pentanu (3 ml)

Po etapie przemywania wprowadzano małymi porcjami strumień ekstraktu z dodatkiem substancji wzorcowych. Po wprowadzeniu całej objętości ekstraktu dodawano kolejne porcje suchego (bezwodnego) pentanu tak, aby otrzymać ekstrakt o objętości rzędu 8 ml.

3.5.3. PRZYGOTOWANIE PIASKU (jako wypełniacza celki ekstrakcyjnej)

W badaniach przeprowadzonych w trakcie realizacji pracy doktorskiej jako wypełnienie celki ekstrakcyjnej zastosowano specjalnie do tego celu przygotowany piasek z plaży. Piasek został zebrany z plaży w Brzeźnie. Po przywiezieniu do laboratorium został on zalewany mieszaniną stężonego kwasu siarkowego (VI) i wody (1:1) i podgrzewany był przez okres 2 godzin. Następnie piasek wielokrotnie przepłukiwano wodą destylowaną aż do uzyskania odczynu wody płuczającej rzędu $\text{pH} \approx 7,0$. Po kolejnej godzinie gotowania w wodzie destylowanej piasek przesypywano do metalowej rynienki i wstawiano do suszarki, w której suszył się 3 dni w temperaturze $110\text{ }^{\circ}\text{C}$. Wysuszony piasek przesiewano przez sito o wielkości oczek $0,75\text{ mm}$, a zebraną frakcję przemywano dodatkowo metanolem (cz.d.a.) w aparacie Soxhleta przez 3 godziny. Tak przygotowany materiał, po wysuszeniu w suszarce w temperaturze $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ przez 24 godziny, był wykorzystywany jako „wypełniacz” w trakcie badań dotyczących wydajności procesu ekstrakcji analitów z grupy PCB z próbek osadów z wykorzystaniem ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika przy podwyższonej temperaturze i ciśnieniu (aparat do prowadzenia przyspieszonej ekstrakcji firmy *Dionex*).

3.6. KALIBRACJA UKŁADU GC-MS

3.6.1. WYZNACZENIE KRZYWYCH KALIBRACYJNYCH

Sporządzono krzywe wzorcowe dla poszczególnych analitów poprzez wyznaczenie zależności pomiędzy powierzchnią piku chromatograficznego dla danej substancji a jej stężeniem w próbce wprowadzanej do urządzenia kontrolno – pomiarowego.

Kalibrację układu GC-MS przeprowadzono dla 7 analitów z grupy PCB: 28, 52, 101, 118, 153, 138. Podstawowe roztwory kalibracyjne sporządzono z dwóch roztworów wzorcowych:

- mieszaniny wzorcowej 6 związków z grupy polichlorowanych bifenyli (PCB 28, 52, 101, 118, 153, 138, 180) o stałej zawartości analitów znaczonego izotopem $^{13}\text{C}_{12}$, równej 0,2 ng w dozowanej próbce – **Ciz**,

- mieszaniny wzorcowej 7 związków z grupy polichlorowanych bifenyli (PCB 28, 52, 101, 118, 153, 138, 180), zawierającej anality w zakresie 0,024 - 0,8 ng każdego z analitów w dozowanej próbce - **Cmix**.

W celu przygotowania roztworu składającego się z mieszaniny wzorcowej 7 związków z grupy PCB (Cmix) użyto wyjściowego roztworu o stężeniu 2 $\mu\text{g/ml}$, z którego następnie sporządzono 5 roboczych roztworów wzorcowych (metodą kolejnych rozcieńczeń), które charakteryzowały się następującymi zawartościami analitu: 0,4 $\text{ng}/\mu\text{l}$; 0,2 $\text{ng}/\mu\text{l}$; 0,1 $\text{ng}/\mu\text{l}$; 0,05 $\text{ng}/\mu\text{l}$; 0,024 $\text{ng}/\mu\text{l}$.

3.6.2. WYZNACZANIE LINIOWOŚCI

Przedział zawartości analitu, dla którego sygnał wyjściowy urządzenia pomiarowego jest proporcjonalny do tej zawartości nazywany jest liniowością. Zakres liniowy wyznaczany jest najczęściej w sposób oparty na wykorzystaniu wykresu kalibracyjnego urządzenia pomiarowego, bądź na podstawie obliczenia wartości współczynnika regresji.

3.6.2.1. ZAKRES LINIOWOŚCI PROCEDURY ANALITYCZNEJ

Kalibrację układu chromatograficznego przeprowadzono w oparciu o krzywą wzorcową. Wyznaczono także liniowość dla metodyki oznaczania zawartości związków z grupy PCB w próbkach osadów dennych z zastosowaniem jednokrotnej ekstrakcji za pomocą dichlorometanu wspomaganą przez wytrząsanie i z wykorzystaniem układu GC - MS na etapie analizy ilościowej i identyfikacji analitów. W tym celu sporządzono serię roztworów wzorcowych wszystkich analitów w próbkach w zakresie stężeń od 0,012 $\text{ng}/\mu\text{l}$ do 0,4 $\text{ng}/\mu\text{l}$. Dla każdego z roztworów przeprowadzono po trzy niezależne równoległe oznaczenia, a uzyskane wyniki (pola powierzchni pików chromatograficznych) uśredniono i na ich podstawie wykreślono odpowiednie krzywe.

3.6.3. OBLICZANIE WARTOŚCI LICZBOWEJ GRANICY WYKRYWALNOŚCI I OZNACZONOŚCI

3.6.3.1. OBLICZANIE WARTOŚCI LICZBOWEJ GRANICY WYKRYWALNOŚCI I OZNACZONOŚCI DLA UKŁADU GC – MS

Granica oznaczalności (*LOQ*) jest definiowana jako najmniejsza ilość lub stężenie substancji możliwe do ilościowego oznaczenia za pomocą danego układu pomiarowego z założoną dokładnością i precyzją. Z kolei granica wykrywalności (*LOD*) jest to najmniejsza zawartość analitu, jaka może zostać wykryta (bez ilościowego jej oznaczenia) za pomocą danego układu pomiarowego.

Istnieje kilka sposobów obliczania (szacowania) wartości granicy wykrywalności i oznaczalności. W niniejszej pracy zastosowano metodę obliczania *LOD* na podstawie odchylenia standardowego zbioru sygnałów i kąta nachylenia krzywej kalibracyjnej. Wartość liczbową tego parametru, charakteryzującego stosowaną technikę analityczną (GC - MS) obliczono z wykorzystaniem zależności opisanej za pomocą równania /1/.

$$LOD = \frac{3,3 \cdot s}{b} \cdot C_{izot} \quad /1/$$

gdzie:

s – odchylenie standardowe współczynnika odpowiedzi spektrometru mas przy najmniejszym stężeniu mieszaniny 7 związków z grupy PCB ($C_{PCB \text{ mix min}} = 0,012 \text{ ng/}\mu\text{l}$),

b – współczynnik kierunkowy krzywej kalibracyjnej,

C_{izot} - stężenie mieszaniny 6 związków z grupy polichlorowanych bifenyli znakowanych izotopowo [ng / ul].

Przy obliczaniu wartości liczbowej granicy oznaczalności (*LOQ*) wykorzystano zależność opisywaną za pomocą równania /2/:

$$LOQ = 3 \cdot LOD \quad /2/$$

3.6.3.2. OBLICZANIE WARTOŚCI LICZBOWEJ GRANICY WYKRYWALNOŚCI I OZNACZALNOŚCI PROCEDURY ANALITYCZNEJ

Granica wykrywalności procedury analitycznej (*MDL*) jest definiowana jako najmniejsza ilość lub stężenie substancji możliwe do wykrycia za pomocą danej metodyki analitycznej z określonym prawdopodobieństwem. Innymi słowy, jest to najmniejsze stężenie analitu, przy którym istnieje pewność jego obecności w próbce. Z kolei wartość liczbowa granicy oznaczalności (*MQL*) to najmniejsza ilość lub stężenie substancji

możliwe do ilościowego oznaczenia daną metodyką analityczną z założoną dokładnością, precyzją i niepewnością.

3.6.4. OBLICZANIE WARTOŚCI LICZBOWEJ BŁĘDU SYSTEMATYCZNEGO

Obliczanie wartości liczbowej błędu systematycznego jest jednym ze sposobów określania poprawności metody analitycznej. Konsekwencją błędu systematycznego jest występowanie dla danej serii pomiarów (metody analitycznej) wyników różniących się od wartości oczekiwanej o daną wartość (dodatnią bądź ujemną), a więc są one albo zaniżone, albo zawyżone. Wyróżnia się dwa rodzaje błędu systematycznego :

- stały,
- zmienny.

Do obliczenia wartości liczbowej błędów systematycznych zastosowano metodę regresji liniowej. W tym celu na podstawie uzyskanych wyników sporządzono wykres liniowy zależności Y (wynik uzyskany z zastosowaniem metody odniesienia) w funkcji X (odpowiadający wynik uzyskany w przypadku zastosowania badanej metody). Weryfikację hipotezy o występowaniu bądź niewystępowaniu błędu systematycznego stałego bądź zmiennego dokonano w oparciu o wyznaczenie parametru t – Studenta, korzystając z zależności /3/ oraz /4/.

- błąd systematyczny stały
$$t_{obl} = \frac{|a|}{s_a} \quad /3/$$

- błąd systematyczny zmienny
$$t_{obl} = \frac{|b-1|}{s_b} \quad /4/$$

gdzie:

a – wyraz wolny,

b – współczynnik kierunkowy prostej,

s_a – odchylenie standardowe wyrazu wolnego,

s_b – odchylenie standardowe współczynnika kierunkowego.

W przypadku, gdy obliczona wartość liczbową parametru t nie przewyższa wartości krytycznej (dla $\alpha = 0,05$ i $f = n - 1$) ($t_{obliczone} < t_{krytyczne}$) stwierdza się, że błędu systematycznego stałego bądź zmiennego nie ma. Jeżeli natomiast obliczona wartość parametru t jest większa niż wartość liczbową odczytana z tablic ($t_{obliczone} > t_{krytyczne}$), wówczas stwierdza się występowanie błędu systematycznego. Wyniki różniące się statystycznie istotnie zaznaczono w tabelach 18, 21, 23, i 25 na kolorowo.

3.7. OCENA EFEKTYWNOŚCI PROCESU EKSTRAKЦИИ WYBRANYCH ZWIĄZKÓW Z GRUPY PCB Z PRÓBEK OSADÓW DENNYCH

W celu zbadania wpływu stosowanych rozpuszczalników na odzysk analitów z grupy PCB w próbkach osadów dennych przygotowano od 4 do 6 próbek certyfikowanego materiału odniesienia, jakim był osad rzeczny METRANAL 2 (ok. 1 g) dla każdej serii.

Schemat procedury oznaczania zawartości związków z grupy PCB z wykorzystaniem ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika wspomaganego przez wytrząsanie (ekstrakcja jednokrotna i dziesięciokrotna), schemat procedury z wykorzystaniem ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika wspomaganego ultradźwiękami (ekstrakcja przez 20 i 40 minut) schemat procedury z wykorzystaniem ekstrakcji w aparacie Soxhleta oraz schemat procedury z wykorzystaniem ekstrakcji w aparacie do przyspieszonej ekstrakcji firmy *Dionex* przedstawiono na rysunku 9.

Ponadto obliczono poprawność metody, porównano uzyskane wyniki z wartością odniesienia oraz porównano precyzję stosowanych metod ekstrakcji.

- poprawność metody

W celu określenia stopnia zgodności między obliczoną wartością średnią uzyskanych wyników oznaczeń a wartością odniesienia wyznaczono poprawność metody, korzystając z równania /5/.

$$P = \frac{x_{ozn}}{x_{odn}} \cdot 100 \% \quad /5/$$

gdzie:

P – poprawność [%]

x_{ozn} – wartość średnia obliczona w trakcie analizy próbek ekstraktów [ng/g],

x_{odn} – wartość certyfikowana [ng/g].

- porównanie wyniku z wartością odniesienia

W celu sprawdzenia czy uzyskana wskutek pomiaru wartość stężenia nie różni się w sposób statystycznie istotny od wartości certyfikowanej (oczekiwanej) zastosowano sposób oparty na porównaniu wartości obliczonych z zależności /7/ i /8/.

$$|x_{ozn} - x_{odn}| \quad /7/$$

$$2\sqrt{u_{(x_{ozn})}^2 + u_{(x_{odn})}^2} \quad /8/$$

gdzie:

x_{ozn} – wartość średnia obliczona w trakcie analizy próbek ekstraktów [ng/g],

x_{odn} – wartość certyfikowana [ng/g],

$u_{(x_{ozn})}$ - względna standardowa niepewność wyznaczenia wartości średniej,

$u_{(x_{odn})}$ - względna standardowa niepewność wartości certyfikowanej.

Przy czym jeżeli zachodzi nierówność /9/:

$$|x_{ozn} - x_{odn}| < 2\sqrt{u_{(x_{ozn})}^2 + u_{(x_{odn})}^2} \quad /9/$$

wówczas wynik uznawany jest za zgodny z wartością odniesienia. W przypadku odwrotnej sytuacji, wynik uznawany jest za niezgodny z wartością odniesienia.

Uzyskane wyniki przedstawiono w tabelach 17, 18, 20, 21, 25 i 27.

- porównanie dokładności dwóch technik ekstrakcji analitów

Do porównania precyzji dwóch metod ekstrakcji zastosowano test t – Studenta. Jednak zanim wykorzystano test t - Studenta sprawdzono, czy obliczone wartości średnie dla serii wyników uzyskanych w przypadku stosowania dwóch porównywanych metod nie różnią się między sobą w sposób statystycznie istotny stosując test F – Snedecora. Na podstawie otrzymanych wartości liczbowych odchylenia standardowego dla dwóch serii wyników obliczono wartość parametru F – Snedecora zgodnie z równaniem /10/, gdy zbiory wyników były równoliczne, natomiast zgodnie z równaniem /11/, gdy zbiory różniły się liczebnością. Przy czym musi być spełniony warunek $F > 1$.

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2} \quad /10/$$

$$F = \frac{\frac{n_1}{n_1-1} s_1^2}{\frac{n_2}{n_2-1} s_2^2} \quad /11/$$

gdzie:

s_1, s_2 – obliczone wartości odchylenia standardowego dla dwóch zbiorów wyników pomiarowych,

n_1, n_2 – liczba wyników dla dwóch zbiorów

Uzyskane wyniki zestawiono w tabelach 16, 17, 19, 20, 24 i 26. W przypadku stwierdzenia, że wartości liczbowe odchyłeń standardowych otrzymanych wyników nie różnią się w sposób statystycznie istotny zastosowano test t – Studenta w celu porównania wartości średnich. Wartość parametru t – Studenta obliczono zgodnie z równaniem /12/, gdy liczności serii były jednakowe, natomiast, gdy porównywane zbiory wyników różniły się licznością, zastosowano równanie /13/.

$$t = \frac{|x_{1sr} - x_{2sr}|}{\sqrt{s_1^2 + s_2^2}} \sqrt{n} \quad /12/$$

$$t = \frac{|x_{1sr} - x_{2sr}|}{\sqrt{(n_1-1)s_1^2 + (n_2-1)s_2^2}} \sqrt{\frac{n_1 n_2 (n_1 + n_2 - 2)}{n_1 + n_2}} \quad /13/$$

gdzie:

x_{1sr}, x_{2sr} – wartości średnie obliczone dla dwóch porównywanych metod [ng/g],

s_1, s_2 – obliczone wartości odchylenia standardowego zbioru wyników, na podstawie których obliczono wartości średnie dla dwóch porównywanych metod,

n – liczba powtórzeń

W przypadku zastosowania testu t – Studenta do porównania precyzji dwóch technik ekstrakcji stwierdzono, że gdy obliczona wartość liczbową parametru t nie przewyższa wartości krytycznej (dla $\alpha = 0,05$ i $f = n_1 + n_2 - 2$) ($t_{obliczone} < t_{krytyczne}$) to uzyskane wyniki nie różnią się między sobą w sposób statystycznie istotny. Jeżeli natomiast obliczona wartość parametru t jest większa niż wartość liczbową odczytana z tablic ($t_{obliczone} > t_{krytyczne}$), wówczas porównywane wartości różnią się między sobą w sposób statystycznie istotny. Wyniki różniące się statystycznie istotnie zaznaczono w tabelach 16, 17, 19, 20, 24 i 26 kolorem żółtym.

3.7.1. BADANIE WYDAJNOŚCI EKSTRAKЦИИ ANALITÓW Z GRUPY PCB Z PRÓBEK OSADÓW Z WYKORZYSTANIEM EKSTRAKЦИИ ZA POMOCĄ ROZPUSZCZALNIKA WSPOMAGANĄ PRZEZ WYTRZĄSIENIE

Celem tego doświadczenia było określenie optymalnego czasu ekstrakcji analitów z grupy PCB z próbek osadów dennych. Próbki osadów ekstrahowano jednokrotnie przez 24 godziny oraz dziesięciokrotnie przez 24 godziny (10 x 24 godz.). Po 24 godzinach

rozpuszczalnik zbierano z nad osadu, po czym osad zalewano kolejną porcją rozpuszczalnika i ekstrahowano przez kolejne 24 godz. W charakterze wzorców wewnętrznych wykorzystano:

- mieszaninę dwóch związków z grupy PCB znaczonej izotopem węgla $^{13}\text{C}_{12}$ PCB: 28, 180 – **technika A**;
- mieszaninę sześciu związków z grupy PCB znaczonej izotopem węgla $^{13}\text{C}_{12}$ PCB: 28, 52, 101, 153, 138, 180 – **technika B**.

3.7.2. BADANIE WYDAJNOŚCI PROCESU EKSTRAKЦИИ ANALITÓW Z GRUPY PCB Z PRÓBEK OSADÓW Z WYKORZYSTANIEM EKSTRAKЦИИ ZA POMOCĄ ROZPUSZCZALNIKA WSPOMAGANĄ ULTRADŹWIĘKAMI

Celem doświadczenia było zbadanie wydajności procesu ekstrakcji analitów z grupy PCB z próbek osadów z wykorzystaniem ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika wspomaganego ultradźwiękami przy 20 i 40 minutowym okresie prowadzenia procesu ekstrakcji oraz przy wykorzystaniu różnych rozpuszczalników: dichlorometanu, toluenu i heksanu. W charakterze wzorców wewnętrznych wykorzystano:

- mieszaninę dwóch związków z grupy PCB znaczonej izotopem węgla $^{13}\text{C}_{12}$ PCB: 28, 180 – **technika A**;
- mieszaninę sześciu związków z grupy PCB znaczonej izotopem węgla $^{13}\text{C}_{12}$ PCB: 28, 52, 101, 153, 138, 180 – **technika B**.

W tabeli 11 przedstawiono informacje o warunkach prowadzenia procesu ekstrakcji.

Tabela 11. Warunki prowadzenia ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika wspomaganego ultradźwiękami

Ekstrahent	DICHLOROMETAN		TOLUEN		HEKSAN	
	20 min	40 min	20 min	40 min	20 min	40 min
Czas przebywania próbki w łaźni ultradźwiękowej	20 min	40 min	20 min	40 min	20 min	40 min

3.7.3. BADANIE WYDAJNOŚCI PROCESU EKSTRAKЦИИ ANALITÓW Z GRUPY PCB Z PRÓBEK OSADÓW Z WYKORZYSTANIEM EKSTRAKЦИИ ZA POMOCĄ ROZPUSZCZALNIKA W APARACIE SOXHLETA

Celem doświadczenia było zbadanie wydajności procesu ekstrakcji analitów z grupy PCB z próbek osadów z wykorzystaniem ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika w aparacie Soxhleta podczas 24 godzinowego procesu ekstrakcji oraz przy wykorzystaniu różnych rozpuszczalników: dichlorometanu, toluenu i heksanu. W charakterze wzorców wewnętrznych wykorzystano mieszaninę sześciu związków z grupy PCB znaczonych izotopem węgla $^{13}\text{C}_{12}$ PCB: 28, 52, 101, 153, 138, 180 – **technika B**.

ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika wspomagana przez wytrząsanie		ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika wspomagana ultradźwiękami		ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika w aparacie Soxhleta		ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika przy podwyższonej temperaturze i ciśnieniu		przygotowanie próbki przed ekstrakcją – etap wprowadzania substancji wzorcowych
1 g osadu + dodatek wzorców ¹³ C ₁₂ : 28, 180 do osadu zwilżonego acetonem; suszenie osadu w temp. pokojowej przez 24 h				1 g osadu + dodatek wzorców ¹³ C ₁₂ : 28, 52, 101, 138, 153, 180 do osadu zwilżonego acetonem; suszenie osadu w temp. pokojowej przez 24 h				
								TECHNIKA B
DICHLOROMETAN / TOLUEN / HEKSAN								rodzaj rozpuszczalnika
5 ml		5 ml		75 ml		20 ml		objętość rozpuszczalnika
temperatura otoczenia		temperatura otoczenia		podwyższona temperatura		125 °C 1500 psi		temperatura ekstrakcji / ciśnienie
- 24 godziny - 10 x godziny		- 20 minut - 40 minut		24 godziny		- 2 cykle - 5 cykli		czas ekstrakcji
Odprowadzenie ekstraktu do 1 ml (w strumieniu azotu)								odparowywanie rozpuszczalnika
Oczyszczanie ekstraktu z wykorzystaniem kolumniek SPE i warstwą aktywowanej miedzi; elucja 8ml dichlorometanu								oczyszczanie ekstraktu
Odprowadzenie ekstraktu do 1 ml (w strumieniu azotu)								odparowywanie rozpuszczalnika
Ekstrakcja suchej pozostałości za pomocą osuszonego pentanu (3x 100 µl) w łaźni ultradźwiękowej – 10 min; frakcjonowanie połączonych ekstraktów (SPE – SiO ₂)								frakcjonowanie ekstraktu
Odprowadzenie ekstraktu do 1 ml (w strumieniu azotu)								odparowywanie rozpuszczalnika
Rozpuszczenie suchej pozostałości (heksan, 30 µl)								
Oznaczenie analitów z grupy PCB (GC- MS)								oznaczenie chromatograficzne

Rysunek 9. Etapy przygotowania próbek osadów dennych przed etapem oznaczania zawartości związków z grupy PCB w uzyskanych ekstraktach

3.7.4. BADANIE WYDAJNOŚCI PROCESU EKSTRAKЦИИ ANALITÓW Z GRUPY PCB Z PRÓBEK OSADÓW Z WYKORZYSTANIEM EKSTRAKЦИИ ZA POMOCĄ ROZPUSZCZALNIKA PRZY PODWYŻSZONEJ TEMPERATURZE I CIŚNIENIU

Celem doświadczenia było zbadanie wydajności procesu ekstrakcji analitów z grupy PCB z próbek osadów z wykorzystaniem ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika w urządzeniu do przyspieszonej ekstrakcji firmy Dionex. W charakterze wzorców wewnętrznych wykorzystano mieszaninę sześciu związków z grupy PCB znaczonych izotopem węgla $^{13}\text{C}_{12}$ PCB: 28, 52, 101, 153, 138, 180 – **technika B**. W tabeli 12 przedstawiono informacje o warunkach prowadzenia procesu ekstrakcji.

Tabela 12. Warunki prowadzenia procesu ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika przy podwyższonej temperaturze i ciśnieniu

Ekstrahent	DICHLOROMETAN		TOLUEN		HEKSAN	
T [°C]	100		150		125	
P [psi]	1500					
wstępne ogrzewanie [min]	1					
ogrzewanie celki ekstrakcyjnej [min]	6					
ekstrakcja statyczna [min]	3					
Płukanie za pomocą porcji świeżego rozpuszczalnika	do 60% objętości odbieralnika					
Ilość cykli ekstrakcyjnych	2	5	2	5	2	5
Czas ekstrakcji [min]	15,5	26,5	17,5	28,5	16,5	27,5

3.8. OKREŚLENIE CZASU UMOŻLIWIAJĄCEGO ODTWORZENIE NATURALNEGO CHARAKTERU WIĄZANIA SUBSTANCJI WZORCOWYCH Z MATRYCĄ OSADU. PRÓBA OKREŚLENIA WPŁYWU ZJAWISKA „STARZENIA” OSADÓW NA PRECYZJĘ I DOKŁADNOŚĆ OZNACZEŃ

W celu określenia czasu umożliwiającego odtworzenie charakteru wiązania substancji wzorcowych z matrycą osadu oraz określenia wpływu zjawiska starzenia osadów na precyzję i dokładność oznaczeń przeprowadzono badania dla modelowych próbek osadów dennych.

Przygotowano po 4 próbki certyfikowanego materiału odniesienia, którym był osad rzeczny METRANAL 2 (próbka rzędu 1 g) dla każdej z trzech serii. Na podstawie informacji podanych przez producenta materiału odniesienia wiadomo, że związki z grupy PCB dostały się do osadu w sposób naturalny.

Do próbek osadów zwilżonych acetonem wprowadzono substancje wzorcowe $^{13}\text{C}_{12}$: 28, 52, 101, 138, 153, 180; a następnie suszono osady w temperaturze pokojowej przez 24

godziny. Próbkę osadów modelowych poddawano procesowi ekstrakcji za pomocą dichlorometanu wspomaganą wytrząsaniem przez 24 godziny (zgodnie z procedurą przedstawioną na rysunku 13), po okresie:

- I seria: 1 dnia
- II seria: 1 miesiąca
- III seria: 6 miesięcy

Do czasu wykonania oznaczenia próbki osadów przechowywano w szklanych fiolkach zamkniętych szczelnie za pomocą korków wykonanych z teflonu umieszczonych w lodówce w temperaturze 4 °C.

3.9. SIARKA W OSADACH DENNYCH

W celu sprawdzenia, czy obecność siarki w ekstrakcie rozpuszczalnikowym, zawierającym związki z grupy WWA i PCB, utrudnia właściwą interpretację chromatogramów oraz prowadzi do rozbieżności w uzyskanych wynikach przygotowano po 3 próbki certyfikowanego materiału odniesienia, którym był osad rzeczny METRANAL 2 (ok. 1 g) dla każdej z czterech serii. Do osadu zwilżonego acetonem wprowadzono jako substancje wzorcowe:

- mieszaninę 6 związków z grupy PCB znaczonych izotopowo: $^{13}\text{C}_{12}$ PCB: 28, 52, 101, 138, 153, 180 w ilości 0,167 ng/g;
- mieszaninę 2 związków z grupy WWA znaczonych izotopowo: naftalen – d8, benzo(a)antracen – d12 w ilości 0,170 ng/g

oraz do sześciu próbek (serii I i II) dodano siarkę krystaliczną (0,003 mg), a następnie wysuszono osady w temperaturze pokojowej przez 24 godziny. Na rysunku 10 przedstawiono schematycznie procedurę oznaczania związków z grupy WWA i PCB w próbkach ekstraktów rozpuszczalnikowych uzyskanych z próbek osadu.

3.10. ANALIZA PRÓBEK RZECZYWISTYCH

Kolejnym celem badawczym realizowanym podczas rozprawy doktorskiej była analiza próbek rzeczywistych. Próbki rzeczywiste wykorzystano w badaniach dotyczących:

- określenia źródeł pochodzenia i transportu związków z grupy PCB w osadach dennych analizując następujące przypadki:

- a) studium osadów z rzeki Odry,
- b) studium zanieczyszczonych osadów z Zatoki Gdańskiej,

- porównania zawartości związków z grupy WWA i PCB w próbkach osadów pobranych w rejonie Krynicy Morskiej na głębokości 5 i 10 metrów.

3.10.1. STUDIUM PRZYPADKU: OSADY W RZECE ODRA

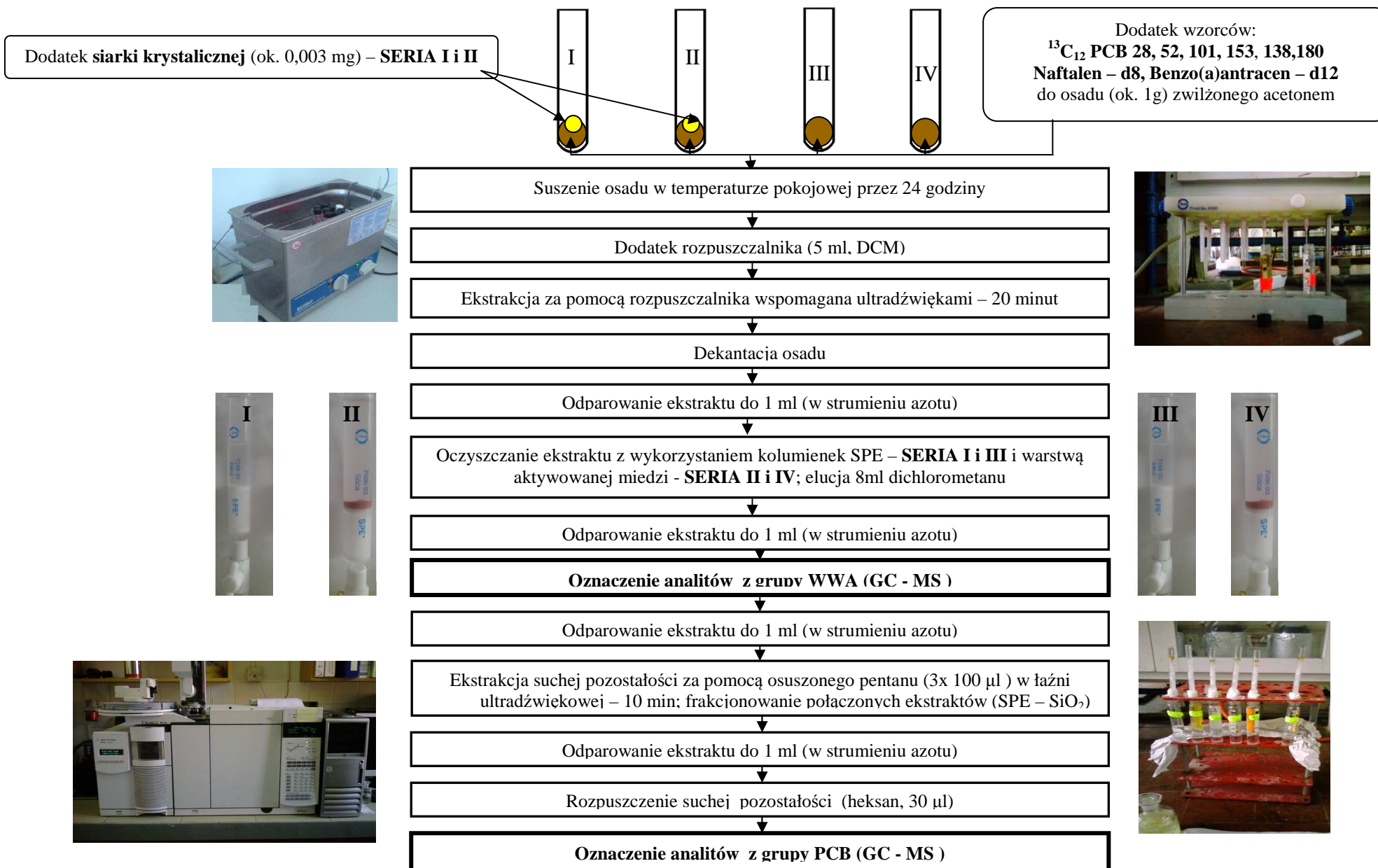
Schemat procedury oznaczania zawartości związków z grupy PCB z wykorzystaniem ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika wspomaganą przez wytrząsanie (ekstrakcja jednokrotna) przedstawiono na rysunku 11. Przeprowadzono dwie równoległe analizy próbek ekstraktu rozpuszczalnikowego uzyskanego z każdego osadu. Próbkę osadów powierzchniowych pobierano za pomocą chwytaka van Veen'a. Przygotowano po 5 próbek w ilości ok. 1 g dla każdej z serii. Do osadu zwilżonego acetonem wprowadzano następujące substancje wzorcowe:

- $^{13}\text{C}_{12}$: 28, 52, 101, 138, 153, 180 w ilości 0,167 ng/g,
- naftalen – d8, benzo(a)antracen – d12 w ilości 0,170 ng/g; a następnie suszono osady w temperaturze pokojowej (przez 24 godziny). Próbkę osadów poddawano procesowi jednokrotnej ekstrakcji za pomocą dichlorometanu wspomaganą wytrząsaniem (przez 24 godziny).

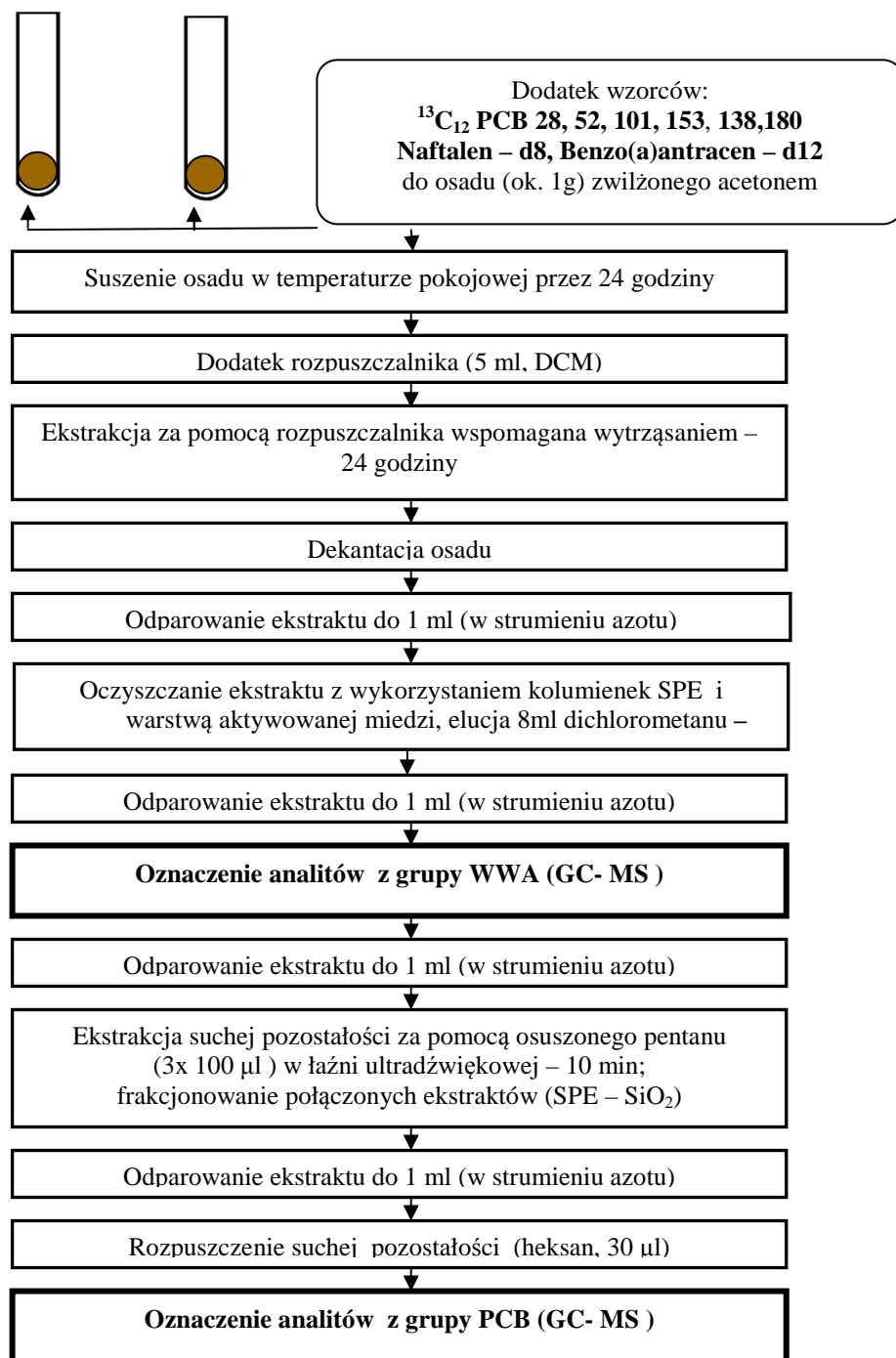
3.10.2. STUDIUM PRZYPADKU ZANIECZYSZCZONYCH OSADÓW Z ZATOKI GDAŃSKIEJ

W ramach programu badawczego związanego z pracą doktorską mgr inż. Justyny Rogowskiej próbki osadów dennych zostały pobrane w pobliżu wraku s/s „Stuttgart” ze statku r/v „IMOR”, należącego do Instytutu Morskiego w Gdańsku, podczas dwóch rejsów, które odbyły się w 2009 i 2010 roku. Pobrano 24 próbek osadów powierzchniowych (C1 - C20, W1 - W4) za pomocą chwytaka van Veen'a. Próbkę osadów dennych pobrane z okolic Krynicy Morskiej zostały pobrane zgodnie z opisem przedstawionym w punkcie 3.10.3. rozprawy doktorskiej. W badaniach wykorzystano procedurę przedstawioną schematycznie na rysunku 11.

Ponadto opracowaną procedurę izolacji związków z grupy WWA i PCB przedstawioną na rysunku 11 wykorzystano do badania zawartości analitów z grupy TZO w próbkach osadów dennych pobranych z okolic Krynicy Morskiej podczas rejsu statku naukowo - badawczego *Oceanograf 2* odbywającego się w ramach współpracy Instytutu Oceanografii Uniwersytetu Gdańskiego z Katedrą Chemii Analitycznej Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej. W badaniach wykorzystano procedurę przedstawioną schematycznie na rysunku 11.



Rysunek 10. Etapy procedury wykorzystywanej w trakcie badania wpływu obecności siarki w ekstraktach rozpuszczalnikowych na wyniki oznaczania związków z grupy WWA i PCB



Rysunek 11. Etapy procedury oznaczania związków z grupy WWA i PCB w osadach dennych pobranych w rejonie Zatoki Gdańskiej i z okolic Krynicy Morskiej

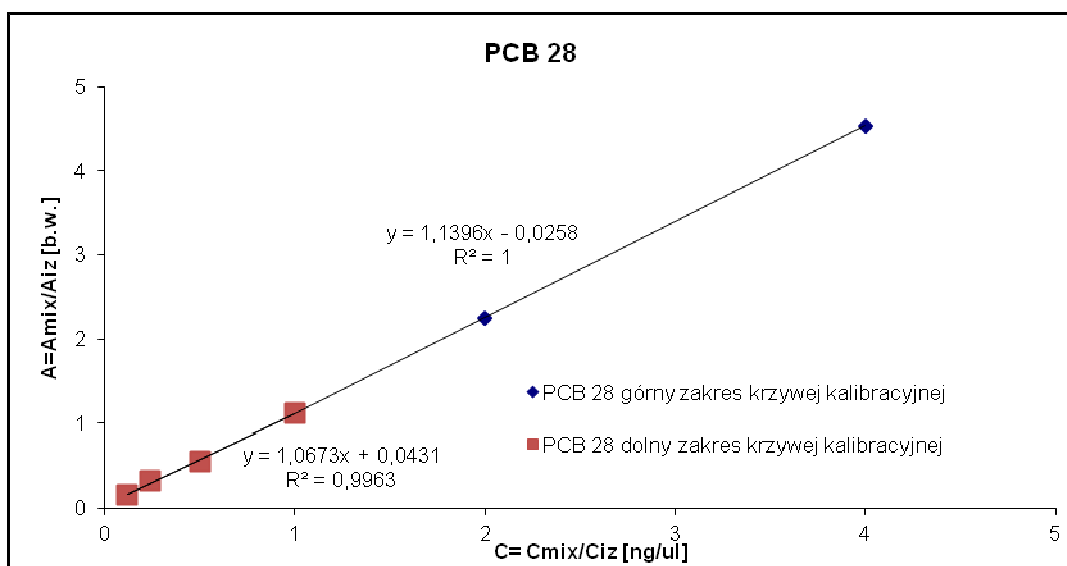
IV. WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

4.1. WALIDACJA METODYKI ANALITYCZNEJ

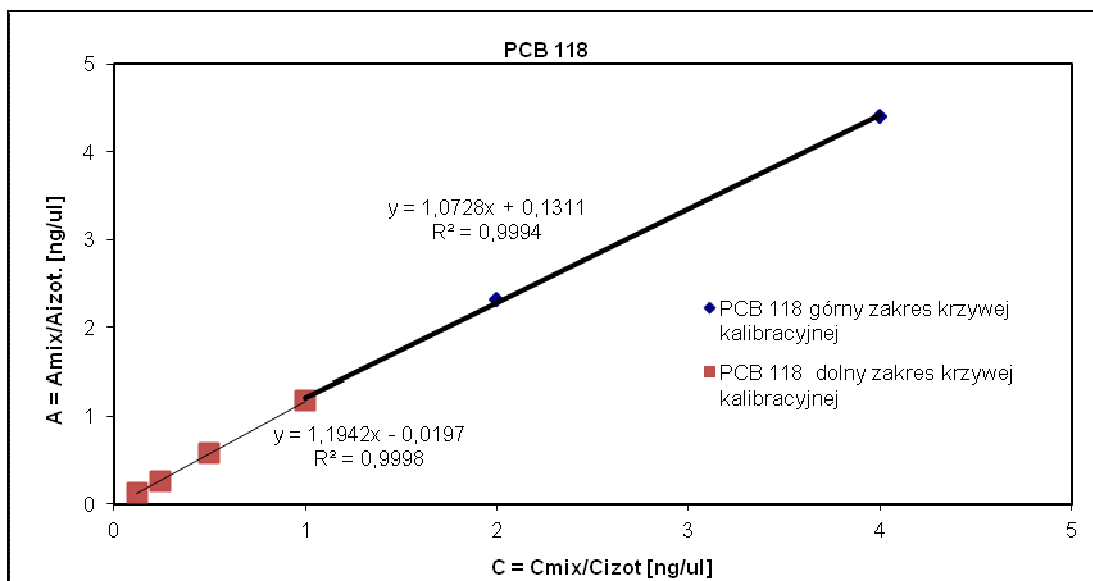
Techniki chromatograficzne są przykładem technik opartych na pomiarze względnym, czyli na porównaniu sygnału detektora uzyskanego dla analitu obecnego w próbce wzorcowej o znanym stężeniu analitu oraz w próbce badanej. Dlatego też, do przeprowadzenia analizy ilościowej badanych związków, konieczne jest sporządzenie krzywej kalibracyjnej. W badaniach wykorzystano metodę wzorca wewnętrznego, gdzie poprzez wyznaczenie zależności pomiędzy stosunkiem powierzchni piku analitu do piku wzorca, a stosunkiem stężenia analitu do stężenia wzorca w roztworach wzorcowych.

4.1.1. WYZNACZENIE KRZYWYCH KALIBRACYJNYCH

Na rysunkach 12 i 13 przedstawiono przykładowe krzywe kalibracyjne dla układu GC – MS uzyskane w trakcie analizy próbek wzorcowych zawierających anality z grupy PCB.



Rysunek 12. Krzywa kalibracyjna układu GC – MS uzyskana w trakcie analizy próbek roztworów wzorcowych zawierających PCB 28.



Rysunek 13. Krzywa kalibracyjna układu GC – MS uzyskana w trakcie analizy próbek roztworów wzorcowych zawierających PCB 118.

Ze względu na fakt, że otrzymane krzywe kalibracyjne nie były liniami prostymi w całym zakresie stężeń analitów w punktach roztworów wzorcowych, konieczny okazał się podział na dwa zakresy pomiarowe, które można było opisać przy pomocy liniowych równań regresji.

Dla analitów z grupy PCB zakresy pomiarowe obejmowały następujące stężenia zawartości analitu w dozowanej próbce:

- 0,012 – 0,1 ng/μl,
- 0,1 – 0,4 ng/μl.

Do kolumny chromatograficznej dozowano próbki roztworów wzorcowych o objętości 2 μl. Na podstawie otrzymanych punktów pomiarowych (z których każdy był średnią z trzech równoległych oznaczeń), sporządzono krzywe kalibracyjne. W tabeli 13 przedstawiono parametry krzywych wzorcowych.

4.1.2. WYZNACZANIE LINIOWOŚCI

4.1.2.1. ZAKRES LINIOWOŚCI PROCEDURY ANALITYCZNEJ

Wartości liczbowe współczynników determinacji (R^2) znajdują się w przedziale 0,998 – 0,999 dla dolnego (I) zakresu pomiarowego krzywej kalibracyjnej, natomiast dla górnego (II) zakresu pomiarowego krzywej kalibracyjnej znajdują się w przedziale 0,999 –

1,000, co świadczy o wysokim skorelowaniu wielkości, a także o liniowości wskazań detektora w badanym zakresie stężeń analitów (tabela 13).

Natomiast wartość liczbowa współczynnika regresji wynosi 0,997 – 0,999 i świadczy o liniowości metody w zakresie stężeń, dla których sporządzono roztwory wzorcowe w celu wyznaczenia wykresu kalibracyjnego.

4.1.3. OBLICZANIE WARTOŚCI LICZBOWEJ GRANICY WYKRYWALNOŚCI I OZNACZONOŚCI

4.1.3.1. OBLICZANIE WARTOŚCI LICZBOWEJ GRANICY WYKRYWALNOŚCI I OZNACZONOŚCI DLA UKŁADU GC – MS

Wartość liczbowa granicy oznaczalności układu GC – MS została wyznaczona na podstawie oznaczania zawartości analitów w roztworach wzorcowych i wynosiła od 0,0017 ng do 0,0052 ng/ μ l (tabela 13). Wartość liczbowa granicy wykrywalności układu GC – MS wynosiła natomiast od 0,0052 ng do 0,016 ng/ μ l. W celu sprawdzenia poprawności wyznaczonej granicy oznaczalności przeanalizowano czy spełnione są dwa warunki:

$$10 \text{ LOD} > c_{\text{mixmin}} \text{ i } \text{LOD} < c_{\text{mixmin}},$$

gdzie:

c_{mixmin} – najmniejsze stężenie mieszaniny 7 związków z grupy polichlorowanych bifenyli w roztworze wzorcowym.

Warunki te zostały spełnione w przypadku każdego z badanych analitów, czyli można stwierdzić, że granice oznaczalności zostały wyznaczone prawidłowo.

4.1.3.2. OBLICZANIE WARTOŚCI LICZBOWEJ GRANICY WYKRYWALNOŚCI I OZNACZONOŚCI PROCEDURY ANALITYCZNEJ

W tabeli 13 zestawiono wartości liczbowe podstawowych parametrów metrologicznych procedury oznaczania zawartości związków z grupy PCB w próbkach osadów dennych. Wartość granicy wykrywalności procedury analitycznej wynosiła od 0,08 do 0,20 ng/g. Natomiast wartość granicy oznaczalności procedury analitycznej wynosiła od 0,026 do 0,3077 ng/g.

Tabela 13. Wartości liczbowe podstawowych parametrów walidacyjnych procedury oznaczania zawartości związków z grupy PCB w próbkach osadów dennych

Analit	Kalibracja						Liniowość		Granica wykrywalności LOD [ng/µl]	Granica oznaczalności LOQ [ng]	Granica wykrywalności metody analitycznej MDL [ng/g]	Granica oznaczalności metody analitycznej MDL [ng/g]	Odtwarzalność	
	Zakres stężeń krzywej kalibracyjnej [ng/µl]		Równanie regresji liniowej ($y = ax + b$)				Współczynnik regresji r						Współczynnik zmienności dla roztworów wzorcowych Cv [%]	
	I	II	a	b	a	b	I	II					I	II
PCB 28	0,012 – 0,1	0,1 – 0,4	1,067	0,043	1,139	-0,025	0,998	1,000	0,0027	0,0080	0,040	0,12	0,67 – 4,0	1,1 – 2,8
PCB 52			1,010	-0,001	1,043	-0,015	0,999	0,999	0,0017	0,0052	0,026	0,08	0,81 – 4,6	1,5 – 2,6
PCB 101			1,008	-0,008	0,967	0,031	0,999	1,000	0,0030	0,0091	0,045	0,14	3,4 – 6,8	0,47 – 1,3
PCB 118			1,194	-0,019	1,072	0,131	0,999	0,999	0,0052	0,016	0,077	0,23	8,3 – 13	2,3 – 9,2
PCB 153			1,089	-0,260	1,073	-0,027	0,998	0,999	0,0046	0,014	0,068	0,20	2,2 – 5,3	3,4 – 4,8
PCB 138			0,885	0,002	0,997	-0,094	0,999	0,999	0,0030	0,0089	0,044	0,13	3,8 – 6,2	4,0 – 12
PCB 180			0,987	-0,009	0,986	-0,004	0,999	1,000	0,0024	0,0071	0,036	0,11	2,8 – 6,5	1,1 – 7,8

4.2. OCENA EFEKTYWNOŚCI PROCESU EKSTRAKCJI WYBRANYCH ZWIĄZKÓW Z GRUPY PCB Z PRÓBEK OSADÓW DENNYCH

Zbadano wpływ stosowanych rozpuszczalników na odzysk analitów z grupy PCB w próbkach osadów dennych, wykorzystując techniki ekstrakcji wymienione w tabeli 14 oraz dodając do próbek osadów różne substancje wzorcowe (technika A oraz technika B).

Tabela 14. Techniki ekstrakcji stosowane podczas badania wpływu różnych rozpuszczalników oraz czasu ekstrakcji na odzysk analitów z grupy PCB z próbek osadów dennych

Technika ekstrakcji	Czas ekstrakcji	Substancje wzorcowe
ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika wspomaganą przez wytrząsanie	- ekstrakcja jednokrotna (24 godziny) - ekstrakcja dziesięciokrotna (10 x 24 godziny)	technika A technika B
ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika wspomaganą ultradźwiękami	- ekstrakcja przez okres 20 minut - ekstrakcja przez okres 40 minut	technika A technika B
ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika w aparacie Soxhleta	- ekstrakcja przez okres 24 godziny	technika B
ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika przy podwyższonej temperaturze i ciśnieniu	- 2 cykle ekstrakcyjne (15,5 – 17,5 minut) - 5 cykli ekstrakcyjnych (26,5 – 28,5 minut)	technika B

Czas to parametr, który może w istotny sposób wpływać na uzyskiwane wyniki. Zbyt krótki czas ekstrakcji uniemożliwia dostateczny kontakt czynnika ekstrahującego z badaną próbką, zaś zbyt długi czas ekstrakcji sprzyja degradacji analitów obecnych w ekstrahowanej próbce, prowadzi do wydłużenia czasu analizy i podnoszenia jej kosztów.

Ekstrakcję przeprowadzono wykorzystując rozpuszczalniki różniące się m.in. temp. wrzenia, polarnością i siłą elucji: dichlorometan, toluen i heksan. W tabeli 15 zestawiono charakterystyczne informacje o stosowanych podczas badań rozpuszczalnikach.

Tabela 15. Charakterystyka rozpuszczalników wykorzystywanych na etapie ekstrakcji analitów

	Dichlorometan	Toluen	Heksan
Temperatura wrzenia [°C]	40	111	69
Polarność	Polarny	Średnio – polarny	Nie – polarny
Hybrydyzacja	sp	sp ²	sp ³
Siła elucji	Niska	Średnia	Wysoka

Ze względu na fakt, że związki pełniące rolę wzorców wewnętrznych powinny posiadać właściwości fizyczne i chemiczne identyczne lub jak najbardziej zbliżone do badanych analitów wybrano trwałe izotopy jako wzorce wewnętrzne do oznaczania

związków z grupy PCB oraz WWA. Związki znaczone izotopowo różnią się od badanych analitów jedynie masą cząsteczkową co powoduje, że na etapie przygotowania próbek do analizy (m.in. oczyszczania) oraz oznaczenia końcowego, zachowują się one identycznie, jak anality. W związku z tym, w przypadku utraty analitu, następuje również strata związku stanowiącego wzorzec wewnętrzny i to dokładnie na tym samym poziomie. Jednocześnie, ze względu na różnice w masach cząsteczkowych, możliwe jest rozdzielenie analitu i jego odpowiednika znaczonego izotopowo przy wykorzystaniu techniki spektrometrii mas.

Wiadomo także, że sposób wprowadzania substancji wzorcowej do próbki istotnie wpływa na uzyskiwane wyniki końcowe oznaczeń analitów, dlatego w trakcie realizacji programu badawczego niniejszej rozprawy doktorskiej wybrano technikę wprowadzania substancji wzorcowej do próbki osadu zwilżonej za pomocą acetonu. Sposób ten zapewnia możliwość jednorodnego rozprowadzenia wzorca na powierzchni osadu. Wprowadzana niewielka ilość substancji wzorcowej (podobna do ilości analitów) wiąże się z osadem (w miarę odparowywania acetonu) w sposób bardzo zbliżony do procesów zachodzących w naturze, co umożliwi odtworzenia charakteru wiązania analitów, a więc odzysk wzorców odpowiada odzyskowi analitów.

4.2.1. WYNIKI BADANIA WYDAJNOŚCI EKSTRAKCJI ANALITÓW Z GRUPY PCB Z PRÓBEK OSADÓW Z WYKORZYSTANIEM EKSTRAKCJI ZA POMOCĄ ROZPUSZCZALNIKA WSPOMAGANEJ PRZEZ WYTRZĄSANIE

Wyniki oznaczania związków z grupy PCB w próbkach osadów dla ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika (**dichlorometan, toluen, heksan**) wspomaganej wytrząsaniem: **jednokrotnej i dziesięciokrotnej**, wykorzystując jako substancje wzorcowe mieszaninę 2 związków z grupy PCB znaczonych izotopowo – **technika A** zestawiono w tabeli 16, natomiast gdy jako substancje wzorcowe stosowano mieszaninę 6 związków znaczonych izotopowo – **technika B** zestawiono w tabeli 17. Wyniki różniące się statystycznie istotnie zaznaczono w tabelach 17 - 18 kolorem żółtym. Przeprowadzono 6 równoległych analiz dla każdego uzyskanego ekstraktu rozpuszczalnikowego. W tabeli 19 zestawiono wyniki analizy statystycznej uzyskane podczas obliczania błędu systematycznego procesu ekstrakcji analitów z grupy PCB z próbek osadów przy wykorzystaniu różnych rozpuszczalników w trakcie 1- i 10- krotnej ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika wspomaganej przez wytrząsanie.

Tabela 16. Wyniki porównawczych badań efektywności procesu ekstrakcji analitów z grupy PCB z próbek przy wykorzystaniu różnych rozpuszczalników DICHLOROMETAN/ TOLUEN/ HEKSAN w trakcie jedno i 10-krotnej ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika wspomaganego przez wytrząsanie - **technika A** ($t_{krytyczne}$ – wartość krytyczna testu t - Studenta, $t_{obliczone}$ – wartość obliczona testu t - Studenta, $F_{krytyczne}$ - wartość krytyczna testu F - Snedecora, $F_{obliczone}$ – wartość obliczona testu F – Snedecora, „+” wynik zgodny z wartością odniesienia; „-”, wynik niezgodny z wartością odniesienia)

rozpuszczalnik		DICHLOROMETAN															
		ekstrakcja jednokrotna					ekstrakcja dziesięciokrotna					ekstrakcja jednokrotna i dziesięciokrotna					
		n = 4			$ x_{korn} - x_{odl} $	$2\sqrt{\frac{u^2}{k_{odn}} + u^2}$	$\frac{ x_{korn} - x_{odl} }{2\sqrt{\frac{u^2}{k_{odn}} + u^2}} <$	n = 4			$ x_{korn} - x_{odl} $	$2\sqrt{\frac{u^2}{k_{odn}} + u^2}$	$\frac{ x_{korn} - x_{odl} }{2\sqrt{\frac{u^2}{k_{odn}} + u^2}} <$	Test F - Snedecora		Test t - Studenta	
analit	wartość certyfikowana ± standardowa niepewność [ng/g]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]				poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]				$f_1=3, f_2=3; \alpha=0,05$ $F_{obliczone}$	$F_{krytyczne}$	$f=6, \alpha=0,05$ $t_{obliczone}$	$t_{krytyczne}$
PCB 28	23,3 ± 3,4	20,1 ± 8,4	86 ± 22	3,2	18	+	20,9 ± 8,2	90 ± 22	2,4	18	+	1,10	9,28	0,138	2,447		
PCB 52	29,2 ± 4,5	23,7 ± 8,3	81 ± 26	5,5	19	+	25,6 ± 8,5	88 ± 22	3,6	19	+	1,05				0,320	
PCB 101	28,1 ± 3,8	19,7 ± 9,8	70 ± 28	8,4	21	+	23,4 ± 4,5	83 ± 24	4,7	12	+	4,74				0,686	
PCB 118	12,2 ± 1,6	9,3 ± 6,5	76 ± 14	2,9	13	+	8,2 ± 6,8	67 ± 12	4,0	14	+	1,10				0,234	
PCB 153	70 ± 10	56 ± 5,4	80 ± 48	14	23	+	57 ± 17	81 ± 48	13	38	+	1,47				0,062	
PCB 138	61 ± 7,5	47 ± 14	77 ± 42	14	32	+	48 ± 14	78 ± 38	13	32	+	1,09				0,020	
PCB 180	63 ± 7,5	47 ± 15	73 ± 40	16	34	+	53 ± 12	83 ± 42	10	28	+	1,54				0,644	
rozpuszczalnik		TOLUEN															
		ekstrakcja jednokrotna					ekstrakcja dziesięciokrotna					ekstrakcja jednokrotna i dziesięciokrotna					
		n = 4			$ x_{korn} - x_{odl} $	$2\sqrt{\frac{u^2}{k_{odn}} + u^2}$	$\frac{ x_{korn} - x_{odl} }{2\sqrt{\frac{u^2}{k_{odn}} + u^2}} <$	n = 4			$ x_{korn} - x_{odl} $	$2\sqrt{\frac{u^2}{k_{odn}} + u^2}$	$\frac{ x_{korn} - x_{odl} }{2\sqrt{\frac{u^2}{k_{odn}} + u^2}} <$	Test F - Snedecora		Test t - Studenta	
analit	wartość certyfikowana ± rozszerzona standardowa niepewność [ng/g]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]				poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]				$f_1=3, f_2=3; \alpha=0,05$ $F_{obliczone}$	$F_{krytyczne}$	$f=6, \alpha=0,05$ $t_{obliczone}$	$t_{krytyczne}$
PCB 28	23,3 ± 3,4	17,3 ± 9,7	74 ± 24	6,0	21	+	19,4 ± 7,5	83 ± 20	3,9	17	+	1,67	9,28	0,343	2,447		
PCB 52	29,2 ± 4,5	22,5 ± 8,7	77 ± 26	6,7	20	+	24,9 ± 6,3	85 ± 22	4,3	16	+	1,91				0,447	
PCB 101	28,1 ± 3,8	21,5 ± 6,6	77 ± 20	6,6	15	+	22,9 ± 7,5	81 ± 22	5,2	17	+	1,30				0,280	
PCB 118	12,2 ± 1,6	7,3 ± 6,4	60 ± 14	4,9	13	+	6,8 ± 5,2	56 ± 13	5,4	11	+	1,51				0,121	
PCB 153	70 ± 10	38 ± 14	55 ± 50	32	34	+	46 ± 13	66 ± 48	24	33	+	1,29				0,844	
PCB 138	61 ± 7,5	35 ± 16	58 ± 44	26	35	+	45 ± 13	73 ± 40	16	30	+	1,50				0,918	
PCB 180	63 ± 7,5	50 ± 13	78 ± 40	13	30	+	52 ± 15	82 ± 42	11	34	+	1,41				0,237	
rozpuszczalnik		HEKSAN															
		ekstrakcja jednokrotna					ekstrakcja dziesięciokrotna					ekstrakcja jednokrotna i dziesięciokrotna					
		n = 4			$ x_{korn} - x_{odl} $	$2\sqrt{\frac{u^2}{k_{odn}} + u^2}$	$\frac{ x_{korn} - x_{odl} }{2\sqrt{\frac{u^2}{k_{odn}} + u^2}} <$	n = 4			$ x_{korn} - x_{odl} $	$2\sqrt{\frac{u^2}{k_{odn}} + u^2}$	$\frac{ x_{korn} - x_{odl} }{2\sqrt{\frac{u^2}{k_{odn}} + u^2}} <$	Test F - Snedecora		Test t - Studenta	
analit	wartość certyfikowana ± standardowa niepewność [ng/g]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]				poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]				$f_1=3, f_2=3; \alpha=0,05$ $F_{obliczone}$	$F_{krytyczne}$	$f=6, \alpha=0,05$ $t_{obliczone}$	$t_{krytyczne}$
PCB 28	23,3 ± 3,4	21,9 ± 8,9	94 ± 22	1,4	19	+	26,2 ± 8,6	112 ± 20	2,9	19	+	1,07	9,28	0,695	2,447		
PCB 52	29,2 ± 4,5	24,7 ± 8,8	85 ± 24	4,5	20	+	28,6 ± 6,6	98 ± 24	0,6	16	+	1,78				0,709	
PCB 101	28,1 ± 3,8	12,2 ± 10	43 ± 22	16	21	+	16,0 ± 9,8	57 ± 18	12,1	21	+	1,55				0,486	
PCB 118	12,2 ± 1,6	13,2 ± 5,1	108 ± 15	1,0	11	+	13,5 ± 4,7	111 ± 18	1,3	10	+	1,18				0,087	
PCB 153	70 ± 10	35 ± 13	50 ± 50	35	33	+	38 ± 13	54 ± 54	32	33	+	1,08				0,299	
PCB 138	61 ± 7,5	37 ± 15	61 ± 42	24	34	+	39 ± 12	64 ± 40	22	28	+	1,46				0,185	
PCB 180	63 ± 7,5	42 ± 13	68 ± 42	21	30	+	45 ± 15	71 ± 38	18	34	+	1,37				0,720	

Wyniki przeprowadzonej analizy statystycznej uzyskanych zbiorów danych pomiarowych, przedstawionych w tabeli 17, dotyczących porównania efektywności procesu ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika wspomaganego przez wytrząsanie związków z grupy PCB przy zastosowaniu różnych rozpuszczalników i różnej krotności ekstrakcji, gdy jako substancje wzorcową stosowano mieszaninę 2 związków z grupy PCB znaczących izotopowo (**technika A**) mogą być podstawą do stwierdzenia, że:

- w przypadku pojedynczej ekstrakcji (24 h) oraz ekstrakcji dziesięciokrotnej (24 x 10 h) wspomaganego przez wytrząsanie, kiedy stosowano różne rozpuszczalniki, wartości bliższe wartościom odniesienia uzyskano stosując dichlorometan, ponadto uzyskane wartości nie różnią się statystycznie istotnie od wartości odniesienia;
- zwiększenie liczby cykli ekstrakcyjnych do 10 nie wpływa znacząco na oznaczane wartości stężeń analitów;

Dokonując porównania dokładności dwóch technik ekstrakcji, na podstawie danych przedstawionych w tabeli 16 stwierdzono, że wartości odchyłeń standardowych nie różnią się w sposób statystycznie istotny. Dlatego też w celu porównania wartości średnich zastosowano test t – Studenta. Dla każdego rozpuszczalnika i każdej techniki ekstrakcji stwierdzono, że $t_{\text{obliczone}} < t_{\text{krytyczne}}$, zatem uzyskane wartości nie różnią się między sobą w sposób statystycznie istotny, a więc porównywane techniki ekstrakcji nie różnią się pod względem dokładności.

Tabela 17. Wyniki porównawczych badań efektywności procesu ekstrakcji analitów z grupy PCB z próbek przy wykorzystaniu różnych rozpuszczalników DICHLOROMETAN/ TOLUEN/ HEKSAN w trakcie jedno i 10-krotnej ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika wspomaganego przez wytrząsanie - **technika B** ($t_{krytyczne}$ – wartość krytyczna testu t - Studenta, $t_{obliczone}$ – wartość obliczona testu t - Studenta, $F_{krytyczne}$ - wartość krytyczna testu F - Snedecora, $F_{obliczone}$ – wartość obliczona testu F – Snedecora, „+” wynik zgodny z wartością odniesienia; „-”, wynik niezgodny z wartością odniesienia)

rozpuszczalnik		DICHLOROMETAN															
		ekstrakcja jednokrotna					ekstrakcja dziesięciokrotna					ekstrakcja jednokrotna i dziesięciokrotna					
		n = 5			$X_{kzn} - X_{odn}$	$2\sqrt{u^2_{kzn} + u^2_{odn}}$	$\frac{ X_{kzn} - X_{odn} }{2\sqrt{u^2_{kzn} + u^2_{odn}}} <$	n = 6			$X_{kzn} - X_{odn}$	$2\sqrt{u^2_{kzn} + u^2_{odn}}$	$\frac{ X_{kzn} - X_{odn} }{2\sqrt{u^2_{kzn} + u^2_{odn}}} <$	Test F - Snedecora		Test t - Studenta	
analit	wartość certyfikowana ± standardowa niepewność [ng/g]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]				poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]				$F_{obliczone}$	$F_{krytyczne}$	$f = 9$, $\alpha = 0,05$	$t_{obliczone}$
PCB 28	23,3 ± 3,4	20,8 ± 3,1	89 ± 15	2,5	9,2	+	21,8 ± 1,7	93 ± 7,1	1,5	7,6	+	3,4	1	0,650	2,226		
PCB 52	29,2 ± 4,5	25,4 ± 7,4	87 ± 24	3,8	13	+	25,9 ± 4,9	89 ± 10	3,3	13	+	2,38		0,147			
PCB 101	28,1 ± 3,8	25,6 ± 5,4	80 ± 18	2,5	13	+	23,3 ± 5,2	83 ± 9,4	4,8	13	+	1,11		0,288			
PCB 118	12,2 ± 1,6	9,4 ± 3,3	77 ± 10	2,8	7,3	+	10,8 ± 1,5	88 ± 4,3	1,4	4,4	+	5,01		0,869			
PCB 153	70 ± 10	61 ± 11	87 ± 46	9,2	30	+	61,2 ± 8,7	87 ± 22	9,0	27	+	1,66		0,037			
PCB 138	61 ± 7,5	56 ± 14	91 ± 42	5,3	32	+	58 ± 12	91 ± 19	3,3	28	+	1,48		0,028			
PCB 180	63 ± 7,5	55 ± 14	86 ± 42	8,6	32	+	60 ± 12	95 ± 19	3,6	30	+	1,42		0,731			
rozpuszczalnik		TOLUEN															
		ekstrakcja jednokrotna					ekstrakcja dziesięciokrotna					ekstrakcja jednokrotna i dziesięciokrotna					
		n = 5			$X_{kzn} - X_{odn}$	$2\sqrt{u^2_{kzn} + u^2_{odn}}$	$\frac{ X_{kzn} - X_{odn} }{2\sqrt{u^2_{kzn} + u^2_{odn}}} <$	n = 6			$X_{kzn} - X_{odn}$	$2\sqrt{u^2_{kzn} + u^2_{odn}}$	$\frac{ X_{kzn} - X_{odn} }{2\sqrt{u^2_{kzn} + u^2_{odn}}} <$	Test F - Snedecora		Test t - Studenta	
analit	wartość certyfikowana ± standardowa niepewność [ng/g]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]				poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]				$F_{obliczone}$	$F_{krytyczne}$	$f = 9$, $\alpha = 0,05$	$t_{obliczone}$
PCB 28	23,3 ± 3,4	20,3 ± 8,1	87 ± 22	3,0	6,8	+	20,1 ± 5,9	86 ± 18	3,2	14	+	1,96		0,044	2,226		
PCB 52	29,2 ± 4,5	25,8 ± 3,4	88 ± 20	3,4	9,0	+	25,7 ± 6,1	88 ± 22	3,5	15	+	3,03		0,027			
PCB 101	28,1 ± 3,8	24,4 ± 3,6	87 ± 16	3,7	7,6	+	23,1 ± 6,7	82 ± 20	5,0	15	+	3,03		0,365			
PCB 118	12,2 ± 1,6	10,9 ± 1,1	89 ± 6,6	1,3	3,2	+	11,5 ± 1,7	94 ± 8,8	0,7	4,7	+	2,58		1,179			
PCB 153	70 ± 10	60,0 ± 9,2	87 ± 44	10	20	+	62 ± 11	88 ± 46	8,2	30	+	1,33		0,165			
PCB 138	61 ± 7,5	55 ± 10	90 ± 36	6,3	15	+	56 ± 12	92 ± 38	5,3	28	+	1,32		0,134			
PCB 180	63 ± 7,5	53 ± 14	84 ± 42	11	15	+	60 ± 16	95 ± 44	3,6	35	+	1,20		0,780			
rozpuszczalnik		HEKSAN															
		ekstrakcja jednokrotna					ekstrakcja dziesięciokrotna					ekstrakcja jednokrotna i dziesięciokrotna					
		n = 5			$X_{kzn} - X_{odn}$	$2\sqrt{u^2_{kzn} + u^2_{odn}}$	$\frac{ X_{kzn} - X_{odn} }{2\sqrt{u^2_{kzn} + u^2_{odn}}} <$	n = 6			$X_{kzn} - X_{odn}$	$2\sqrt{u^2_{kzn} + u^2_{odn}}$	$\frac{ X_{kzn} - X_{odn} }{2\sqrt{u^2_{kzn} + u^2_{odn}}} <$	Test F - Snedecora		Test t - Studenta	
analit	wartość certyfikowana ± standardowa niepewność [ng/g]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]				poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]				$F_{obliczone}$	$F_{krytyczne}$	$f = 9$, $\alpha = 0,05$	$t_{obliczone}$
PCB 28	23,3 ± 3,4	20,3 ± 7,6	87 ± 20	3,0	16,7	+	20,2 ± 4,9	87 ± 16	3,1	12	+	4,65		1,546	2,226		
PCB 52	29,2 ± 4,5	23,0 ± 8,5	82 ± 24	6,2	19,2	+	23,4 ± 6,4	80 ± 22	5,8	16	+	4,20		2,228			
PCB 101	28,1 ± 3,8	17,8 ± 7,4	63 ± 22	10,3	16,6	+	17,6 ± 4,8	60 ± 18	11	12	+	4,34		5,664			
PCB 118	12,2 ± 1,6	9,5 ± 3,9	78 ± 10	2,7	8,4	+	9,9 ± 2,2	81 ± 8,6	2,3	5,4	+	4,76		2,499			
PCB 153	70 ± 10	57 ± 14	82 ± 48	13,2	34,4	+	57 ± 11	81 ± 46	13,	30	+	4,85		3,040			
PCB 138	61 ± 7,5	53 ± 13	86 ± 40	8,3	30,0	+	53,4 ± 7,9	87 ± 34	7,9	22	+	2,443		2,443			
PCB 180	63 ± 7,5	53 ± 13	84 ± 40	10,6	30,0	+	56,9 ± 6,1	90 ± 32	6,7	19	+	1,61		2,543			

Wyniki przeprowadzonej analizy statystycznej uzyskanych zbiorów danych pomiarowych, przedstawionych w tabeli 17, dotyczących porównania efektywności procesu ekstrakcji związków z grupy PCB za pomocą rozpuszczalnika wspomaganego przez wytrząsanie przy zastosowaniu różnych rozpuszczalników i różnej krotności ekstrakcji, gdy jako substancję wzorcową stosowano mieszaninę 6 związków z grupy PCB znaczonej izotopowo (**technika B**) mogą być podstawą do stwierdzenia, że:

- w przypadku pojedynczej ekstrakcji (24 h) oraz ekstrakcji dziesięciokrotnej (24 x 10 h) wspomaganego przez wytrząsanie, kiedy stosowano różne rozpuszczalniki, wartości bliższe wartościom odniesienia uzyskano stosując zarówno dichlorometan, jak i toluen podczas ekstrakcji, przy czym dla wszystkich zastosowanych rozpuszczalników otrzymano wyniki zgodne z wartością odniesienia,
- tylko w przypadku stosowania heksanu jako rozpuszczalnika podczas ekstrakcji uzyskano wyniki różniące się statystycznie istotnie od wartości odniesienia (PCB 101, 180);
- zwiększenie liczby cykli ekstrakcyjnych do 10 nie wpływa znacząco na oszacowanie poziomu zawartości analitów w badanej próbce,
- w przypadku, gdy podczas ekstrakcji jako rozpuszczalnik stosowano zarówno dichlorometan, jak i toluen, stwierdzono, że $t_{\text{obliczone}} < t_{\text{krytyczne}}$, zatem uzyskane wartości nie różnią się między sobą w sposób statystycznie istotny, a więc porównywane metody nie różnią się pod względem dokładności.

W przypadku porównania dokładności dwóch technik ekstrakcji, na podstawie danych zestawionych w tabeli 17 stwierdzono, że jeżeli podczas ekstrakcji jako rozpuszczalnik stosowano heksan, to wówczas $t_{\text{obliczone}} > t_{\text{krytyczne}}$ aż dla sześciu z siedmiu analitów, a zatem uzyskane wartości różnią się między sobą w sposób statystycznie istotny, dlatego też porównywane techniki ekstrakcji różnią się między sobą pod względem dokładności.

Tabela 18. Wyniki analizy statystycznej zbiorów wyników pomiarowych uzyskanych na etapie obliczania błędu systematycznego procesu ekstrakcji analitów z grupy PCB z próbek osadów przy wykorzystaniu różnych rozpuszczalników DICHLOROMETAN/TOLEN/HEKSAN w trakcie 1- i 10- krotnej ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika wspomaganego przez wytrząsanie („-” – brak błędu systematycznego, „+” - błąd systematyczny)

Technika ekstrakcji		Rozpuszczalnik	Równanie regresji liniowej (y = bx + a)		Błąd systematyczny stały			Błąd systematyczny zmienny					
			a	b	S _a	t obliczone	t krytyczne (α = 0,05; f = 3)	t _{ob1} < t _{kr}	S _b	t obliczone	t krytyczne (α = 0,05; f = 3)	t _{ob1} < t _{kr}	
Ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika wspomaganego przez wytrząsanie	technika A	jedenkrotna	dichlorometan	0,027	1,292	2,072	0,013	3,182	-	0,058	5,034	3,182	+
			toluen	0,602	1,241	1,841	0,327		-	0,049	4,918		+
			heksan	6,211	1,774	10,575	0,587		-	0,167	4,635		+
		dziesięciokrotna	dichlorometan	0,733	1,349	4,543	0,161		-	0,131	2,664		-
			toluen	2,222	1,382	11,423	0,195		-	0,367	1,041		-
			heksan	10,371	1,745	11,870	0,874		-	0,377	1,976		-
				a	b	S _a	t obliczone	t krytyczne (α = 0,05; f = 5)	t _{ob1} < t _{kr}	S _b	t obliczone	t krytyczne (α = 0,05; f = 5)	t _{ob1} < t _{kr}
	technika B	jedenkrotna	dichlorometan	1,547	1,109	1,260	1,246	2,571	-	0,061	1,787	2,571	-
			toluen	0,209	1,153	1,176	0,177		-	0,079	1,937		-
			heksan	2,605	1,146	2,263	1,151		-	0,059	2,475		-
		dziesięciokrotna	dichlorometan	0,953	1,085	1,731	0,551		-	0,041	2,073		-
			toluen	1,519	1,070	1,524	0,997		-	0,036	1,944		-
			heksan	3,524	1,102	2,742	1,285		-	0,069	1,478		-

Na podstawie danych zestawionych w tabeli 18 można stwierdzić, że:

- wyniki **nie obciążone błędem systematycznym stałym** uzyskano w przypadku **jedenkrotnej i dziesięciokrotnej ekstrakcji** za pomocą rozpuszczalnika wspomaganego przez wytrząsanie stosując jako rozpuszczalnik podczas ekstrakcji zarówno dichlorometan, toluen, jak i heksan i to w obydwu przypadkach, gdy stosowano jako substancje wzorcowe mieszaninę 2 oraz 6 związków z grupy PCB znaczonej izotopowo;
- wyniki **nie obciążone błędem systematycznym zmiennym** uzyskano w przypadku **jedenkrotnej i dziesięciokrotnej ekstrakcji** za pomocą rozpuszczalnika wspomaganego przez wytrząsanie stosując jako rozpuszczalnik podczas ekstrakcji zarówno dichlorometan, toluen, jak i heksan, w przypadku, gdy jako substancje wzorcowe stosowano mieszaninę 6 związków z grupy PCB znaczonej izotopowo (technika B);
- wyniki **obciążone błędem systematycznym zmiennym** w przypadku **jedenkrotnej ekstrakcji** za pomocą rozpuszczalnika wspomaganego przez wytrząsanie stosując jako rozpuszczalnik podczas ekstrakcji dichlorometan i toluen są **zanizone (b > 1)** w przypadku, gdy stosowano jako substancje wzorcowe mieszaninę 2 (technika A) związków z grupy

PCB znaczonych izotopowo; oznaczone stężenie analitów w badanych próbkach osadów należałoby zatem pomnożyć o wyznaczoną wartość mnożnika poprawkowego ($t_{obliczone}$);

- wyniki uzyskane podczas jednokrotnej ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika wspomaganej przez wytrząsanie, stosując jako rozpuszczalnik podczas ekstrakcji dichlorometan lub toluen, zarówno w przypadku, gdy stosowano jako substancje wzorcowe mieszaninę 2 (technika A) związków z grupy PCB znaczonych izotopowo różnią się w sposób statystycznie istotny od wartości odniesienia, zatem biorąc powyższe pod uwagę można stwierdzić, że **jednokrotna ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika jest niewystarczająca** do ekstrakcji analitów z grupy PCB z próbek osadów w przypadku stosowania tej mieszaniny wzorcowej, bardziej odpowiednią techniką do ekstrakcji tych związków jest dziesięciokrotna ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika wspomagana przez wytrząsanie, stosując podczas procesu ekstrakcji zarówno dichlorometan, toluen, jak i heksan.

W dalszej części rozprawy doktorskiej zostanie przedyskutowany problem wiązania się analitów z osadem.

4.2.2. BADANIE WYDAJNOŚCI PROCESU EKSTRAKЦИИ ANALITÓW Z GRUPY PCB Z PRÓBEK OSADÓW Z WYKORZYSTANIEM EKSTRAKЦИИ ZA POMOCĄ ROZPUSZCZALNIKA WSPOMAGANEJ ULTRADŹWIĘKAMI

W tabeli 19 zestawiono wyniki pomiarów uzyskane w trakcie badań łącznie z wynikami analizy statystycznej analitów z grupy PCB w próbkach osadów dla ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika (**dichlorometan, toluen, heksan**) wspomaganej ultradźwiękami: **20 i 40 minut**, wykorzystując jako substancję wzorcową mieszaninę 2 związków znaczonych izotopowo (**technika A**), natomiast w tabeli 20 zestawiono wyniki uzyskane w przypadku stosowania mieszaniny 6 związków znaczonych izotopowo jako substancji wzorcowej (**technika B**). Wyniki różniące się statystycznie istotnie zaznaczono w tabelach 19 - 20 kolorem żółtym. Przeprowadzono od 4 do 6 równoległych analiz dla każdego uzyskanego ekstraktu rozpuszczalnikowego. Natomiast w tabeli 21 zestawiono wyniki analizy statystycznej uzyskane podczas obliczania błędu systematycznego procesu ekstrakcji analitów z grupy PCB z próbek osadów przy wykorzystaniu różnych rozpuszczalników w trakcie 20 i 40 minutowej ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika wspomaganej ultradźwiękami.

Tabela 19. Wyniki porównawczych badań efektywności procesu ekstrakcji analitów z grupy PCB z próbek przy wykorzystaniu różnych rozpuszczalników DICHLOROMETAN/ TOLUEN/ HEKSAN w trakcie 20 i 40 minutowej ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika wspomaganego ultradźwiękami – **technika A** ($t_{krytyczne}$ – wartość krytyczna testu t - Studenta, $t_{obliczone}$ – wartość obliczona testu t - Studenta, $F_{krytyczne}$ - wartość krytyczna testu F - Snedecora, $F_{obliczone}$ – wartość obliczona testu F – Snedecora, „+” wynik zgodny z wartością odniesienia; „-”, wynik niezgodny z wartością odniesienia)

rozpuszczalnik		DICHLOROMETAN														
		ekstrakcja UAE 20 minut					ekstrakcja UAE 40 minut					ekstrakcja 20 i 40 minut				
analit	wartość certyfikowana ± standardowa niepewność [ng/g]	n = 4			$ X_{ozn} - X_{adn} $	$2\sqrt{U^2_{(ozn)} + U^2_{(adn)}}$	$\frac{ X_{ozn} - X_{adn} }{2\sqrt{U^2_{(ozn)} + U^2_{(adn)}}} <$	n = 4		$ X_{ozn} - X_{adn} $	$2\sqrt{U^2_{(ozn)} + U^2_{(adn)}}$	$\frac{ X_{ozn} - X_{adn} }{2\sqrt{U^2_{(ozn)} + U^2_{(adn)}}} <$	Test F - Snedecora		Test t - Studenta	
		wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]				poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	$f_1=3, f_2=3; \alpha=0,05$ $F_{obliczone}$				F krytyczne	$f=6, \alpha=0,05$ $t_{obliczone}$	$t_{krytyczne}$	
PCB 28	23,3 ± 3,4	15,7 ± 8,2	67 ± 20	7,6	18	+	16,6 ± 6,4	71 ± 20	6,7	19	+	1,64	9,28	0,211	2,447	
PCB 52	29,2 ± 4,5	20,2 ± 7,8	69 ± 22	9,0	18	+	20,4 ± 7,3	70 ± 22	8,8	23	+	1,14				0,037
PCB 101	28,1 ± 3,8	19 ± 5,5	68 ± 22	9,1	13	+	17,5 ± 6,6	62 ± 18	11	20	+	1,45				0,349
PCB 118	12,2 ± 1,6	7,4 ± 6,6	61 ± 12	4,8	14	+	6,5 ± 7,1	53 ± 15	5,7	16	+	1,16				0,186
PCB 153	70 ± 10	46 ± 19	65 ± 54	24	43	+	47 ± 15	67 ± 54	23	50	+	1,46				0,933
PCB 138	61 ± 7,5	41 ± 12	67 ± 42	20	28	+	44 ± 15	72 ± 38	17	43	+	1,54				0,340
PCB 180	63 ± 7,5	48 ± 16	76 ± 38	15	35	+	49 ± 15	77 ± 44	14	43	+	1,23				0,917
rozpuszczalnik		TOLUEN														
		ekstrakcja UAE 20 minut					ekstrakcja UAE 40 minut					ekstrakcja 20 i 40 minut				
analit	wartość certyfikowana ± standardowa niepewność [ng/g]	n = 4			$ X_{ozn} - X_{adn} $	$2\sqrt{U^2_{(ozn)} + U^2_{(adn)}}$	$\frac{ X_{ozn} - X_{adn} }{2\sqrt{U^2_{(ozn)} + U^2_{(adn)}}} <$	n = 4		$ X_{ozn} - X_{adn} $	$2\sqrt{U^2_{(ozn)} + U^2_{(adn)}}$	$\frac{ X_{ozn} - X_{adn} }{2\sqrt{U^2_{(ozn)} + U^2_{(adn)}}} <$	Test F - Snedecora		Test t - Studenta	
		wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]				poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	$f_1=3, f_2=3; \alpha=0,05$ $F_{obliczone}$				F krytyczne	$f=6, \alpha=0,05$ $t_{obliczone}$	$t_{krytyczne}$	
PCB 28	23,3 ± 3,4	15,5 ± 7,2	67 ± 20	7,8	16	+	16,4 ± 7,0	70 ± 20	6,9	20	+	1,06	9,28	0,319	2,447	
PCB 52	29,2 ± 4,5	20,9 ± 8,1	72 ± 22	8,3	19	+	20,4 ± 7,8	70 ± 24	8,8	24	+	1,05				0,644
PCB 101	28,1 ± 3,8	22,3 ± 8,0	79 ± 22	5,8	18	+	14,1 ± 5,7	50 ± 20	14	19	+	1,97				1,608
PCB 118	12,2 ± 1,6	8,0 ± 4,3	66 ± 10	4,2	9,2	+	4,5 ± 8,0	37 ± 18	7,7	17	+	3,45				0,771
PCB 153	70 ± 10	45 ± 17	64 ± 52	25	39	+	44 ± 13	63 ± 48	26	47	+	1,76				0,244
PCB 138	61 ± 7,5	46 ± 14	75 ± 42	15	37	+	46 ± 12	75 ± 38	15	39	+	1,27				0,631
PCB 180	63 ± 7,5	43 ± 16	68 ± 44	20	35	+	45 ± 15	71 ± 42	18	43	+	1,14				0,584
rozpuszczalnik		HEKSAN														
		ekstrakcja UAE 20 minut					ekstrakcja UAE 40 minut					ekstrakcja 20 i 40 minut				
analit	wartość certyfikowana ± standardowa niepewność [ng/g]	n = 4			$ X_{ozn} - X_{adn} $	$2\sqrt{U^2_{(ozn)} + U^2_{(adn)}}$	$\frac{ X_{ozn} - X_{adn} }{2\sqrt{U^2_{(ozn)} + U^2_{(adn)}}} <$	n = 4		$ X_{ozn} - X_{adn} $	$2\sqrt{U^2_{(ozn)} + U^2_{(adn)}}$	$\frac{ X_{ozn} - X_{adn} }{2\sqrt{U^2_{(ozn)} + U^2_{(adn)}}} <$	Test F - Snedecora		Test t - Studenta	
		wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]				poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	$f_1=3, f_2=3; \alpha=0,05$ $F_{obliczone}$				F krytyczne	$f=6, \alpha=0,05$ $t_{obliczone}$	$t_{krytyczne}$	
PCB 28	23,3 ± 3,4	14,2 ± 7,5	61 ± 22	9,1	16,5	+	15,1 ± 6,2	65 ± 18	8,2	14	+	1,46	9,28	0,226	2,447	
PCB 52	29,2 ± 4,5	19,1 ± 6,1	65 ± 24	10,1	15,2	+	20,6 ± 5,8	71 ± 24	8,6	15	+	1,11				0,024
PCB 101	28,1 ± 3,8	16,1 ± 8,3	57 ± 18	12,0	18,3	+	18,3 ± 5,5	65 ± 20	9,8	13	+	2,28				0,462
PCB 118	12,2 ± 1,6	6,9 ± 4,7	57 ± 14	5,3	9,9	+	6,7 ± 6,5	55 ± 17	5,5	13	+	1,96				0,049
PCB 153	70 ± 10	31 ± 18	44 ± 54	39,2	41,2	+	33 ± 19	47 ± 50	37	43	+	1,01				0,406
PCB 138	61 ± 7,5	35 ± 14	58 ± 38	26,3	31,8	+	35 ± 12	57 ± 42	26	28	+	1,34				0,064
PCB 180	63 ± 7,5	33 ± 12	52 ± 44	30,3	28,3	+	32 ± 16	51 ± 42	31	35	+	1,79				0,870

Na podstawie wyników analizy statystycznej uzyskanych zbiorów danych pomiarowych, zestawionych w tabeli 19, dotyczących porównania efektywności procesu ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika wspomaganego ultradźwiękami związków z grupy PCB przy zastosowaniu różnych rozpuszczalników i różnej krotności ekstrakcji, gdy jako substancję wzorcową stosowano mieszaninę 2 związków (metoda A) z grupy PCB znaczonych izotopowo można stwierdzić, że:

- w przypadku ekstrakcji wspomaganego ultradźwiękami, wartości bliższe wartościom odniesienia uzyskano stosując jako rozpuszczalnik dichlorometan oraz toluen podczas ekstrakcji zarówno 20, jak i 40 minutowej, przy czym dla wszystkich zastosowanych rozpuszczalników otrzymano wyniki zgodne z wartością odniesienia,
- zwiększenie czasu ekstrakcji do 40 minut nie wpływa znacząco na oznaczanie analitów.

Natomiast w przypadku porównania dokładności dwóch technik ekstrakcji (na podstawie danych przedstawionych w tabeli 19), stwierdzono, że dla każdego rozpuszczalnika i każdej techniki ekstrakcji uzyskano następującą zależność $t_{obliczone} < t_{krytyczne}$. oznacza ona, że uzyskane wartości nie różnią się między sobą w sposób statystycznie istotny, a zatem porównywane techniki ekstrakcji nie różnią się pod względem dokładności.

Tabela 20. Wyniki porównawczych badań efektywności procesu ekstrakcji analitów z grupy PCB z próbek przy wykorzystaniu różnych rozpuszczalników DICHLOROMETAN/ TOLUEN/ HEKSAN w trakcie 20 i 40 minutowej ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika wspomaganego ultradźwiękami – **technika B** (t

krytyczne – wartość krytyczna testu t - Studenta, t obliczone – wartość obliczona testu t - Studenta, F krytyczne - wartość krytyczna testu F - Snedecora, F obliczone – wartość obliczona testu F – Snedecora, „+” wynik zgodny z wartością odniesienia; „-”, „-”, „-” wynik niezgodny z wartością odniesienia)

rozpuszczalnik		DICHLOROMETAN															
		ekstrakcja UAE 20 minut					ekstrakcja UAE 40 minut					ekstrakcja 20 i 40 minut					
		n = 4			X _{ozn} - X _{std}	$2\sqrt{U^2(x_{ozn}) + U^2(x_{std})}$	$\frac{ X_{ozn} - X_{std} }{2\sqrt{U^2(x_{ozn}) + U^2(x_{std})}} <$	n = 4			X _{ozn} - X _{std}	$2\sqrt{U^2(x_{ozn}) + U^2(x_{std})}$	$\frac{ X_{ozn} - X_{std} }{2\sqrt{U^2(x_{ozn}) + U^2(x_{std})}} <$	Test F - Snedecora		Test t - Studenta	
analit	wartość certyfikowana ± standardowa niepewność [ng/g]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]				poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]				F obliczone	F krytyczne	t obliczone	t krytyczne
PCB 28	23,3 ± 3,4	17,2 ± 4,9	74 ± 16	6,1	12	+	18,2 ± 4,4	78 ± 16	5,1	11	+	1,27	5,19	f ₁ =3, f ₂ =3; α=0,05 F obliczone	f=6, α=0,05 t obliczone	t krytyczne	0,323
PCB 52	29,2 ± 4,5	23,4 ± 8,6	80 ± 24	5,8	19	+	23,9 ± 4,9	82 ± 20	5,3	13	+	3,04					0,118
PCB 101	28,1 ± 3,8	23,9 ± 8,8	85 ± 24	4,2	19	+	24,8 ± 4,5	88 ± 20	3,3	12	+	3,93					0,185
PCB 118	12,2 ± 1,6	9,5 ± 6,5	78 ± 15	2,7	13	+	10,0 ± 5,3	82 ± 12	2,2	11	+	1,49					0,124
PCB 153	70 ± 10	53 ± 15	75 ± 50	17	36	+	56 ± 13	79 ± 48	14	33	+	1,30					0,351
PCB 138	61 ± 7,5	47 ± 13	79 ± 40	14	30	+	49 ± 11	79 ± 38	12	27	+	1,38					0,00173
PCB 180	63 ± 7,5	53 ± 10	83 ± 36	11	25	+	53 ± 10	84 ± 36	11	25	+	1,21					0,142
rozpuszczalnik		TOLUEN															
		ekstrakcja UAE 20 minut					ekstrakcja UAE 40 minut					ekstrakcja 20 i 40 minut					
		n = 4			X _{ozn} - X _{std}	$2\sqrt{U^2(x_{ozn}) + U^2(x_{std})}$	$\frac{ X_{ozn} - X_{std} }{2\sqrt{U^2(x_{ozn}) + U^2(x_{std})}} <$	n = 4			X _{ozn} - X _{std}	$2\sqrt{U^2(x_{ozn}) + U^2(x_{std})}$	$\frac{ X_{ozn} - X_{std} }{2\sqrt{U^2(x_{ozn}) + U^2(x_{std})}} <$	Test F - Snedecora		Test t - Studenta	
analit	wartość certyfikowana ± standardowa niepewność [ng/g]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]				poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]				F obliczone	F krytyczne	t obliczone	t krytyczne
PCB 28	23,3 ± 3,4	17,7 ± 6,5	76 ± 18	5,6	15	+	18,4 ± 6,0	79 ± 18	4,9	14	+	1,19	5,19	f ₁ =3, f ₂ =3; α=0,05 F obliczone	f=6, α=0,05 t obliczone	t krytyczne	0,167
PCB 52	29,2 ± 4,5	23,4 ± 8,4	80 ± 24	5,8	19	+	23,2 ± 8,3	79 ± 24	6,0	19	+	1,03					0,038
PCB 101	28,1 ± 3,8	23,6 ± 8,1	84 ± 22	4,5	18	+	22,9 ± 7,3	82 ± 22	5,2	17	+	1,25					0,145
PCB 118	12,2 ± 1,6	9,1 ± 6,3	75 ± 16	3,1	13	+	9,8 ± 5,1	81 ± 12	2,4	11	+	1,52					0,191
PCB 153	70 ± 10	52 ± 18	74 ± 54	18	41	+	55,0 ± 9,2	78 ± 44	15	27	+	1,13					0,246
PCB 138	61 ± 7,5	49 ± 11	80 ± 38	12	27	+	51,9 ± 8,7	85 ± 34	9,4	23	+	1,66					0,487
PCB 180	63 ± 7,5	50 ± 11	78 ± 38	14	27	+	52,7 ± 9,0	83 ± 34	11	23	+	1,55					0,495
rozpuszczalnik		HEKSAN															
		ekstrakcja UAE 20 minut					ekstrakcja UAE 40 minut					ekstrakcja 20 i 40 minut					
		n = 4			X _{ozn} - X _{std}	$2\sqrt{U^2(x_{ozn}) + U^2(x_{std})}$	$\frac{ X_{ozn} - X_{std} }{2\sqrt{U^2(x_{ozn}) + U^2(x_{std})}} <$	n = 4			X _{ozn} - X _{std}	$2\sqrt{U^2(x_{ozn}) + U^2(x_{std})}$	$\frac{ X_{ozn} - X_{std} }{2\sqrt{U^2(x_{ozn}) + U^2(x_{std})}} <$	Test F - Snedecora		Test t - Studenta	
analit	wartość certyfikowana ± standardowa niepewność [ng/g]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]				poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]				F obliczone	F krytyczne	t obliczone	t krytyczne
PCB 28	23,3 ± 3,4	17,0 ± 9,3	73 ± 24	6,3	20	+	17,0 ± 5,1	73 ± 19	6,3	12	+	3,28	5,19	f ₁ =3, f ₂ =3; α=0,05 F obliczone	f=6, α=0,05 t obliczone	t krytyczne	0,004
PCB 52	29,2 ± 4,5	21 ± 11	72 ± 9,4	8,2	24	+	22,0 ± 6,1	75 ± 22	7,2	15	+	2,98					0,204
PCB 101	28,1 ± 3,8	20 ± 11	72 ± 26	8,1	23	+	20 ± 11	72 ± 26	8,1	23	+	1,09					0,022
PCB 118	12,2 ± 1,6	8,4 ± 6,0	69 ± 15	3,8	12	+	8,6 ± 4,6	70 ± 12	3,6	9,7	+	1,71					0,049
PCB 153	70 ± 10	51 ± 18	74 ± 54	19	41	+	52 ± 17	74 ± 52	18	39	+	1,20					0,184
PCB 138	61 ± 7,5	46 ± 15	74 ± 42	15	34	+	47 ± 13	77 ± 40	14	30	+	1,36					0,184
PCB 180	63 ± 7,5	48 ± 14	75 ± 42	16	32	+	49 ± 11	77 ± 38	14	27	+	1,57					0,072

Wyniki przeprowadzonej analizy statystycznej uzyskanych zbiorów danych pomiarowych, zestawione w tabeli 20, które dotyczą porównania efektywności procesu ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika wspomaganej ultradźwiękami związków z grupy PCB przy zastosowaniu różnych rozpuszczalników i różnej krotności ekstrakcji, gdy jako substancję wzorcową stosowano mieszaninę 6 związków (**technika B**) z grupy PCB znaczonych izotopowo mogą być podstawą do stwierdzenia, że:

- w przypadku ekstrakcji wspomaganej ultradźwiękami, wartości bliższe wartościom odniesienia uzyskano stosując jako rozpuszczalnik dichlorometan oraz toluen podczas ekstrakcji zarówno 20, jak i 40 minutowej, przy czym dla wszystkich zastosowanych rozpuszczalników otrzymano wyniki zgodne z wartością odniesienia,
- zwiększenie czasu ekstrakcji do 40 minut nie wpływa znacząco na oszacowanie poziomu zawartości analitów w badanej próbce,

W przypadku porównania dokładności dwóch technik ekstrakcji, stwierdzono, że dla każdego rozpuszczalnika i każdej techniki ekstrakcji uzyskano zależność $t_{obliczone} < t_{krytyczne}$, co znaczy, że uzyskane wartości nie różnią się między sobą w sposób statystycznie istotny, a zatem porównywane techniki ekstrakcji nie różnią się pod względem dokładności.

Tabela 21. Wyniki analizy statystycznej zbiorów wyników pomiarowych uzyskanych na etapie obliczania błędu procesu ekstrakcji analitów z grupy PCB z próbek osadów przy wykorzystaniu różnych rozpuszczalników DICHLOROMETAN/TOLEN/ HEKSAN w trakcie 20 i 40 minutowej ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika wspomaganego ultradźwiękami („-” – brak błędu systematycznego, „+” - błąd systematyczny)

Technika ekstrakcji		Rozpuszczalnik	Równanie regresji liniowej ($y = bx + a$)		Błąd systematyczny stały			Błąd systematyczny zmienny					
			a	b	S_a	$t_{obliczone}$	$t_{krytyczne}$ ($\alpha = 0,05; f = 3$)	$t_{obl} < t_{kr}$	S_b	$t_{obliczone}$	$t_{krytyczne}$ ($\alpha = 0,05; f = 3$)	$t_{obl} < t_{kr}$	
Ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika wspomaganego ultradźwiękami	technika A	20 minut	dichlorometan	1,623	1,400	2,623	0,619	3,182	-	0,082	4,878	3,182	+
			toluen	0,744	1,459	3,197	0,233		-	0,100	4,590		+
			heksan	4,480	2,049	5,894	0,760		-	0,241	4,353		+
		40 minut	dichlorometan	3,276	1,313	2,487	1,317		-	0,075	4,173		+
			toluen	5,419	1,311	3,512	1,543		-	0,111	2,801		+
			heksan	7,278	2,107	5,873	1,239		-	0,235	4,710		+
			a	b	S_a	$t_{obliczone}$	$t_{krytyczne}$ ($\alpha = 0,05; f = 5$)	$t_{obl} < t_{kr}$	S_b	$t_{obliczone}$	$t_{krytyczne}$ ($\alpha = 0,05; f = 5$)	$t_{obl} < t_{kr}$	
	technika B	20 minut	dichlorometan	0,144	1,267	1,991	0,073	2,571	-	0,054	4,944	2,571	+
			toluen	0,844	1,308	1,570	0,538		-	0,044	7,000		+
			heksan	1,167	1,211	0,807	1,446		-	0,024	8,792		+
		40 minut	dichlorometan	0,510	1,242	1,513	0,337		-	0,040	6,050		+
			toluen	0,603	1,211	1,412	0,427		-	0,037	5,703		+
			heksan	1,196	1,293	0,860	1,391		-	0,025	11,720		+

Na podstawie danych zestawionych w tabeli 21 można stwierdzić, że:

- wyniki obciążone błędem systematycznym zmiennym uzyskano w przypadku zarówno **20, jak i 40 minutowej ekstrakcji** za pomocą rozpuszczalnika wspomaganego ultradźwiękami stosując jako rozpuszczalnik podczas ekstrakcji dichlorometan, toluen oraz heksan
- wyniki obciążone błędem systematycznym zmiennym są **zaniżone ($b > 1$)** i zarówno, gdy jako substancje wzorcowe stosowano mieszaninę 2 oraz 6 związków z grupy PCB znaczonych izotopowo; oznaczone stężenie analitów w badanych próbkach osadów należałoby zatem pomnożyć o wyznaczoną wartość mnożnika poprawkowego ($t_{obliczone}$);
- z punktu widzenia błędu systematycznego wyniki uzyskane podczas ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika wspomaganego ultradźwiękami (20 i 40 minut) zarówno w przypadku, gdy stosowano jako substancje wzorcowe mieszaninę 2 oraz 6 związków z grupy PCB znaczonych izotopowo **różnią się w sposób statystycznie istotny** od wartości

odniesienia, co wskazywałoby, że ta technika ekstrakcji nie jest techniką odpowiednią do ekstrakcji związków z grupy PCB z próbek osadów dennych.

4.2.3. BADANIE WYDAJNOŚCI PROCESU EKSTRAKЦИИ ANALITÓW Z GRUPY PCB Z PRÓBEK OSADÓW Z WYKORZYSTANIEM EKSTRAKЦИИ ZA POMOCĄ ROZPUSZCZALNIKA W APARACIE SOXHLETA

W tabeli 22 zestawiono wyniki oznaczeń zawartości analitów z grupy PCB w próbkach osadów dla ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika (**dichlorometan, toluen, heksan**) w **aparacie Soxhleta**, wykorzystując jako substancję wzorcową mieszaninę 6 związków znaczonej izotopowo (**technika B**). Wyniki różniące się w sposób statystycznie istotny zaznaczono kolorem żółtym. Przeprowadzono po cztery równoległe analizy dla każdego uzyskanego ekstraktu rozpuszczalnikowego. Natomiast w tabeli 23 zestawiono wyniki analizy statystycznej uzyskane podczas obliczania błędu systematycznego procesu ekstrakcji analitów z grupy PCB z próbek osadów przy wykorzystaniu różnych rozpuszczalników w trakcie 24 godzinnej ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika w aparacie Soxhleta.

Wyniki przeprowadzonej analizy statystycznej uzyskanych zbiorów danych pomiarowych (zestawionych w tabeli 22), dotyczących porównania efektywności procesu ekstrakcji związków z grupy PCB za pomocą rozpuszczalnika w aparacie Soxhleta przy zastosowaniu różnych rozpuszczalników mogą być podstawą do stwierdzenia, że:

- w przypadku ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika w aparacie Soxhleta, wartości bliższe wartościom odniesienia uzyskano stosując jako rozpuszczalnik zarówno dichlorometan, jak i toluen,
- w przypadku ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika w aparacie Soxhleta, gdy jako rozpuszczalnik wykorzystywano dichlorometan wyniki statycznie różniące się od wartości odniesienia uzyskano dla dwóch analitów (PCB 101, 138).

Technika ta rekomendowana jest przez Agencję Ochrony Środowiska Stanów Zjednoczonych (*US EPA*) do izolacji związków z grupy PCB z próbek osadów (metoda 3540 C, 3541) traktowana jest jako technika odniesienia w licznych laboratoriach.

Tabela 23. Wyniki analizy statystycznej zbiorów wyników pomiarowych uzyskanych na etapie obliczania błędu systematycznego procesu ekstrakcji analitów z grupy PCB z próbek osadów przy wykorzystaniu różnych rozpuszczalników DICHLOROMETAN/TOLEN/HEKSAN w trakcie 24 godzinnej ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika w aparacie

Technika ekstrakcji		Rozpuszczalnik	Równanie regresji liniowej ($y = bx + a$)		Błąd systematyczny stały			Błąd systematyczny zmienny				
			a	b	S_a	t obliczone	t krytyczne ($\alpha = 0,05; f = 5$)	t obliczone	t krytyczne ($\alpha = 0,05; f = 5$)	t obliczone	t krytyczne ($\alpha = 0,05; f = 5$)	
Ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika w aparacie Soxhleta	24 godziny	dichlorometan	3,322	0,952	6,380	0,521	2,571	-	0,142	0,338	2,571	-
		toluen	2,293	0,934	5,745	0,391		-	0,124	0,532		-
		heksan	2,683	1,073	4,562	0,588		-	0,112	0,651		-

Soxhleta („-” – brak błędu systematycznego, „+” - błąd systematyczny)

Na podstawie danych zestawionych w tabeli 24 można stwierdzić, że:

- uzyskane wyniki **nie są obciążone żadnym błędem systematycznym** zarówno wtedy gdy stosowano jako rozpuszczalnik podczas ekstrakcji dichlorometan, toluen, jak i w przypadku, gdy stosowano heksan; zatem ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika w aparacie Soxhleta jest odpowiednią techniką do ekstrakcji związków z grupy PCB z próbek osadów dennych.

Tabela 22. Wyniki porównawczych badań efektywności procesu ekstrakcji analitów z grupy PCB z próbek przy wykorzystaniu różnych rozpuszczalników DICHLOROMETAN/ TOLUEN/ HEKSAN w trakcie 24 godzinnej ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika w aparacie Soxhleta ($t_{krytyczne}$ – wartość krytyczna testu t - Studenta, $t_{obliczone}$ – wartość obliczona testu t - Studenta, $F_{krytyczne}$ - wartość krytyczna testu F - Snedecora, $F_{obliczone}$ – wartość obliczona testu F – Snedecora, „+” wynik zgodny z wartością odniesienia; „-”, „-” wynik niezgodny z wartością odniesienia)

rozpuszczalnik		DICHLOROMETAN					TOLUEN					HEKSAN							
		Ekstrakcja w aparacie Soxhleta					Ekstrakcja w aparacie Soxhleta					Ekstrakcja w aparacie Soxhleta							
		n = 4			$X_{kzn} - X_{sdnl}$	$2\sqrt{U^2_{(kzn)} + U^2_{(kznm)}}$	$X_{kzn} - X_{sdnl}$ < $2\sqrt{U^2_{(kzn)} + U^2_{(kznm)}}$	n = 3			$X_{kzn} - X_{sdnl}$	$2\sqrt{U^2_{(kzn)} + U^2_{(kznm)}}$	$X_{kzn} - X_{sdnl}$ < $2\sqrt{U^2_{(kzn)} + U^2_{(kznm)}}$	n = 4			$X_{kzn} - X_{sdnl}$	$2\sqrt{U^2_{(kzn)} + U^2_{(kznm)}}$	$X_{kzn} - X_{sdnl}$ < $2\sqrt{U^2_{(kzn)} + U^2_{(kznm)}}$
analit	wartość certyfikowana ± standardowa niepewność [ng/g]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]				poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]				wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]				
PCB 28	23,3 ± 3,4	26,2 ± 5,8	112 ± 18	2,9	13,4	+	27,3 ± 3,7	117 ± 17	4,0	10	+	22,9 ± 1,2	98 ± 15	0,4	7,2	+			
PCB 52	29,2 ± 4,5	29,4 ± 1,2	101 ± 18	0,2	9,3	+	25,78 ± 0,68	88 ± 18	3,4	9,1	+	23,2 ± 2,4	79 ± 18	6,0	10	+			
PCB 101	28,1 ± 3,8	25,18 ± 0,33	90 ± 18	2,9	7,6	+	26,1 ± 3,4	93 ± 18	2,0	10	+	25,5 ± 3,1	91 ± 17	2,6	9,8	+			
PCB 118	12,2 ± 1,6	12,8 ± 2,8	105 ± 4,6	0,6	6,4	+	11,8 ± 2,4	96 ± 9	0,4	5,8	+	9,95 ± 0,85	82 ± 3,0	2,3	3,6	+			
PCB 153	70 ± 10	79,8 ± 7,3	114 ± 21	10	24,8	+	65,3 ± 3,9	93 ± 20	4,9	22	+	70,0 ± 6,1	100 ± 21	0,2	23	+			
PCB 138	61 ± 7,5	47,4 ± 2,2	77 ± 15	14	15,6	+	73,8 ± 3,1	120 ± 15	12,5	16	+	49,9 ± 9,0	81 ± 17	11	23	+			
PCB 180	63 ± 7,5	57,2 ± 6,4	90 ± 16	6,4	19,7	+	55,4 ± 6,9	87 ± 17	8,2	20	+	49,4 ± 2,1	76 ± 15	14	16	+			

Tabela 24. Wyniki porównawczych badań efektywności procesu ekstrakcji analitów z grupy PCB z próbek przy wykorzystaniu różnych rozpuszczalników DICHLOROMETAN/ TOLUEN/ HEKSAN w trakcie ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika przy podwyższonej temperaturze i ciśnieniu ($t_{krytyczne}$ – wartość krytyczna testu t - Studenta, $t_{obliczone}$ – wartość obliczona testu t - Studenta, $F_{krytyczne}$ - wartość krytyczna testu F - Snedecora, $F_{obliczone}$ – wartość obliczona testu F – Snedecora, „+” wynik zgodny z wartością odniesienia; „-”, wynik niezgodny z wartością odniesienia)

rozpuszczalnik		DICHLOROMETAN													
		ekstrakcja ASE: 2 cykle					ekstrakcja ASE: 5 cykli					ekstrakcja ASE: 2 i 5 cykli			
analit	wartość certyfikowana ± standardowa niepewność [ng/g]	n = 5		$ X_{kon} - X_{odn} $	$2\sqrt{U^2_{(kon)} + U^2_{(odn)}}$	$\frac{ X_{kon} - X_{odn} }{2\sqrt{U^2_{(kon)} + U^2_{(odn)}}} <$	n = 5		$ X_{kon} - X_{odn} $	$2\sqrt{U^2_{(kon)} + U^2_{(odn)}}$	$\frac{ X_{kon} - X_{odn} }{2\sqrt{U^2_{(kon)} + U^2_{(odn)}}} <$	Test F - Snedecora		Test t - Studenta	
		wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]				wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]				$f_1=4, f_2=4; \alpha=0,05$ $F_{obliczone}$	$F_{krytyczne}$	$f=8, \alpha=0,05$ $t_{obliczone}$	$t_{krytyczne}$
PCB 28	23,3 ± 3,4	19,9 ± 8,1	85 ± 22	3,4	18	+	20,5 ± 5,6	88 ± 18	2,9	13	+	2,12	6,39	0,131	2,306
PCB 52	29,2 ± 4,5	21,2 ± 7,1	73 ± 22	8,0	17	+	21,5 ± 6,6	74 ± 22	7,0	16	+	1,19	6,39	0,066	
PCB 101	28,1 ± 3,8	22,4 ± 4,8	80 ± 19	5,7	12	+	23,2 ± 7,0	83 ± 20	4,1	16	+	2,13	6,39	0,210	
PCB 118	12,2 ± 1,6	9,1 ± 2,5	75 ± 8,6	3,1	5,9	+	9,2 ± 3,2	76 ± 10	2,7	7,2	+	1,61	6,39	0,079	
PCB 153	70 ± 10	56 ± 12	80 ± 46	14	31	+	64 ± 22	91 ± 30	16	48	+	3,23	6,39	0,713	
PCB 138	61 ± 7,5	49 ± 15	80 ± 42	12	34	+	55 ± 15	91 ± 21	8,3	34	+	1,07	6,39	0,666	
PCB 180	63 ± 7,5	52,3 ± 7,9	82 ± 34	11	22	+	52,6 ± 6,5	83 ± 16	10	20	+	1,45	6,39	0,070	
rozpuszczalnik		TOLUEN													
		ekstrakcja ASE: 2 cykle					ekstrakcja ASE: 5 cykli					ekstrakcja ASE: 2 i 5 cykli			
analit	wartość certyfikowana ± standardowa niepewność [ng/g]	n = 4		$ X_{kon} - X_{odn} $	$2\sqrt{U^2_{(kon)} + U^2_{(odn)}}$	$\frac{ X_{kon} - X_{odn} }{2\sqrt{U^2_{(kon)} + U^2_{(odn)}}} <$	n = 5		$ X_{kon} - X_{odn} $	$2\sqrt{U^2_{(kon)} + U^2_{(odn)}}$	$\frac{ X_{kon} - X_{odn} }{2\sqrt{U^2_{(kon)} + U^2_{(odn)}}} <$	Test F - Snedecora		Test t - Studenta	
		wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]				wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]				$f_1=3, f_2=4; \alpha=0,05$ $F_{obliczone}$	$F_{krytyczne}$	$f=7, \alpha=0,05$ $t_{obliczone}$	$t_{krytyczne}$
PCB 28	23,3 ± 3,4	20,3 ± 3,9	87 ± 8	3,0	10	+	20,4 ± 8,3	88 ± 11	2,9	17,9	+	4,54	6,59	0,030	2,365
PCB 52	29,2 ± 4,5	21,6 ± 4,4	74 ± 10	7,6	13	+	22,2 ± 8,5	76 ± 12	7,0	19,2	+	3,70	6,59	0,146	
PCB 101	28,1 ± 3,8	21,2 ± 7,5	76 ± 11	6,9	17	+	24 ± 12	85 ± 14	4,1	25,2	+	2,77	6,59	0,424	
PCB 118	12,2 ± 1,6	8,3 ± 3,2	68 ± 5,5	3,9	7,2	+	9,5 ± 6,8	78 ± 8,3	2,7	14,0	+	4,54	6,59	0,345	
PCB 153	70 ± 10	53 ± 11	76 ± 23	17	30	+	54 ± 19	77 ± 28	16,2	42,9	+	2,94	6,59	0,067	
PCB 138	61 ± 7,5	50 ± 16	81 ± 22	11	35	+	53 ± 15	87 ± 21	8,3	33,5	+	1,15	6,59	0,363	
PCB 180	63 ± 7,5	52 ± 12	81 ± 19	11	28	+	53 ± 13	83 ± 20	10,3	30,0	+	1,30	6,59	0,137	
rozpuszczalnik		HEKSAN													
		ekstrakcja ASE: 2 cykle					ekstrakcja ASE: 5 cykli					ekstrakcja ASE: 2 i 5 cykli			
analit	wartość certyfikowana ± standardowa niepewność [ng/g]	n = 5		$ X_{kon} - X_{odn} $	$2\sqrt{U^2_{(kon)} + U^2_{(odn)}}$	$\frac{ X_{kon} - X_{odn} }{2\sqrt{U^2_{(kon)} + U^2_{(odn)}}} <$	n = 5		$ X_{kon} - X_{odn} $	$2\sqrt{U^2_{(kon)} + U^2_{(odn)}}$	$\frac{ X_{kon} - X_{odn} }{2\sqrt{U^2_{(kon)} + U^2_{(odn)}}} <$	Test F - Snedecora		Test t - Studenta	
		wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]				wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]				$f_1=4, f_2=4; \alpha=0,05$ $F_{obliczone}$	$F_{krytyczne}$	$f=8, \alpha=0,05$ $t_{obliczone}$	$t_{krytyczne}$
PCB 28	23,3 ± 3,4	23,3 ± 6,8	18,8 ± 5,7	4,5	13,3	+	19,8 ± 3,0	85 ± 7,3	3,5	9,1	+	3,71	6,39	0,367	2,306
PCB 52	29,2 ± 4,5	29,2 ± 9,0	21,0 ± 6,2	8,2	15,3	+	21,5 ± 5,5	74 ± 11	7,7	14,2	+	1,30	6,39	0,115	
PCB 101	28,1 ± 3,8	28,1 ± 7,6	20,7 ± 7,1	7,4	16,1	+	21,5 ± 6,0	77 ± 10	6,6	14,2	+	1,39	6,39	0,188	
PCB 118	12,2 ± 1,6	12,2 ± 3,2	8,1 ± 3,8	4,1	8,2	+	8,4 ± 3,1	69 ± 4,3	3,8	7,0	+	1,43	6,39	0,133	
PCB 153	70 ± 10	70 ± 20	51 ± 16	19,2	37,7	+	51 ± 14	72 ± 24	19,2	34,4	+	1,31	6,39	0,0141	
PCB 138	61 ± 7,5	61 ± 15	50 ± 10	11,3	25,0	+	50,0 ± 6,3	82 ± 16	11,3	19,6	+	2,49	6,39	0,0408	
PCB 180	63 ± 7,5	63 ± 15	50 ± 12	13,3	28,3	+	53 ± 10	83 ± 18	10,3	25,0	+	1,36	6,39	0,396	

4.2.4. BADANIE WYDAJNOŚCI PROCESU EKSTRAKЦИИ ANALITÓW Z GRUPY PCB Z PRÓBEK OSADÓW Z WYKORZYSTANIEM EKSTRAKЦИИ ZA POMOCĄ ROZPUSZCZALNIKA PRZY PODWYŻSZONEJ TEMPERATURZE I CIŚNIENIU

W tabeli 24 zestawiono wyniki pomiarów uzyskane w trakcie badań łącznie z wynikami analizy statystycznej analitów z grupy PCB w próbkach osadów dla ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika (**dichlorometan, toluen, heksan**) w **aparacie Soxhleta**, wykorzystując jako substancję wzorcową mieszaninę 6 związków znaczących izotopowo (**metoda B**). Wyniki różniące się w sposób statystycznie istotny zaznaczono kolorem żółtym. Przeprowadzono po pięć równoległych analiz dla każdego uzyskanego ekstraktu rozpuszczalnikowego. Natomiast w tabeli 25 zestawiono wyniki analizy statystycznej zbiorów wyników pomiarowych uzyskanych na etapie obliczania błędu systematycznego procesu ekstrakcji analitów z grupy PCB z próbek osadów przy wykorzystaniu różnych rozpuszczalników w trakcie ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika przy podwyższonej temperaturze i ciśnieniu.

Tabela 25. Wyniki analizy statystycznej zbiorów wyników pomiarowych uzyskanych na etapie obliczania błędu systematycznego procesu ekstrakcji analitów z grupy PCB z próbek osadów przy wykorzystaniu różnych rozpuszczalników DICHLOROMETAN/TOLEN/HEKSAN w trakcie 24 godzinnej ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika przy podwyższonej temperaturze i ciśnieniu („-” – brak błędu systematycznego, „+” - błąd systematyczny)

Technika ekstrakcji		Rozpuszczalnik	Równanie regresji liniowej ($y = bx + a$)		Błąd systematyczny stały			Błąd systematyczny zmienny				
			a	b	S_a	t obliczone	t krytyczne ($\alpha = 0,05; f = 5$)	$t_{obli} < t_{kr}$	S_b	t obliczone	t krytyczne ($\alpha = 0,05; f = 5$)	$t_{obli} < t_{kr}$
Ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika w PPPP podwyższonej temperaturze i ciśnieniu	2 cykle	dichlorometan	1,057	1,218	1,272	0,831	2,571	-	0,034	6,411	2,571	+
		toluen	1,106	1,237	1,790	0,618		-	0,049	4,837		+
		heksan	1,423	1,267	2,082	0,683		-	0,058	4,603		+
	5 cykli	dichlorometan	3,327	1,072	1,921	1,731		-	0,047	1,532		-
		toluen	0,108	1,214	2,311	0,047		-	0,061	3,508		+
		heksan	1,062	1,247	2,712	0,392		-	0,075	3,293		+

Wyniki przeprowadzonej analizy statystycznej mogą być podstawą do następujących wniosków:

- w przypadku ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika przy podwyższonej temperaturze i ciśnieniu, wartości bliższe wartościom odniesienia uzyskano stosując jako rozpuszczalnik zarówno dichlorometan, jak i toluen, przy czym dla wszystkich zastosowanych rozpuszczalników otrzymano wyniki zgodne z wartością odniesienia,
- zwiększenie liczby cykli ekstrakcyjnych do pięciu nie wpływa znacząco na oszacowanie poziomu zawartości analitów w badanej próbce.

Porównując dokładności dwóch technik ekstrakcji, stwierdzono, że dla każdego rozpuszczalnika i każdej techniki ekstrakcji uzyskano zależność $t_{\text{obliczone}} < t_{\text{krytyczne}}$, to znaczy, że uzyskane wartości nie różnią się między sobą w sposób statystycznie istotny, a zatem porównywane techniki ekstrakcji nie różnią się pod względem dokładności.

Na podstawie danych zestawionych w tabeli 25 można stwierdzić, że:

- wyniki obciążone błędem systematycznym zmiennym w przypadku **jednokrotnej ekstrakcji** za pomocą rozpuszczalnika wspomaganego przez wytrząsanie stosując jako rozpuszczalnik podczas ekstrakcji zarówno dichlorometan, toluen, jak i heksan są **zaniżone**

($b > 1$); oznaczone stężenie analitów w badanych próbkach osadów należałoby zatem pomnożyć o wyznaczoną wartość mnożnika poprawkowego ($t_{\text{obliczone}}$);

- z punktu widzenia błędu systematycznego wyniki uzyskane podczas ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika przy podwyższonej temperaturze i ciśnieniu (2 cykle, 5 cykli) różnią się w sposób statystycznie istotny od wartości odniesienia, zatem ta technika ekstrakcji nie jest odpowiednią techniką do ekstrakcji związków z grupy PCB z próbek osadów dennych.

4.2.5. PODSUMOWANIE

Na rysunku 14 przedstawiono w postaci wykresów słupkowych wyniki oznaczeń zawartości analitów z grupy PCB w próbkach osadów uzyskanych w wyniku zastosowania 7 różnych technik ekstrakcji, stosując jako rozpuszczalnik dichlorometan, toluen, heksan.

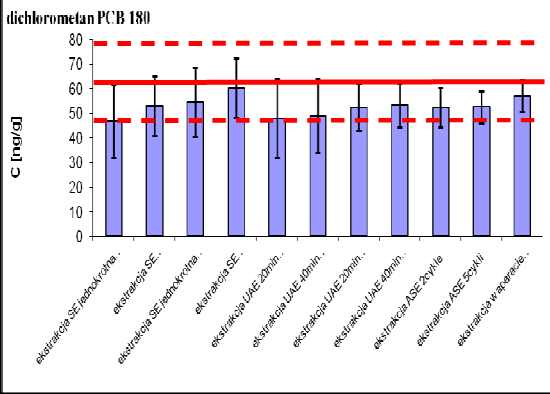
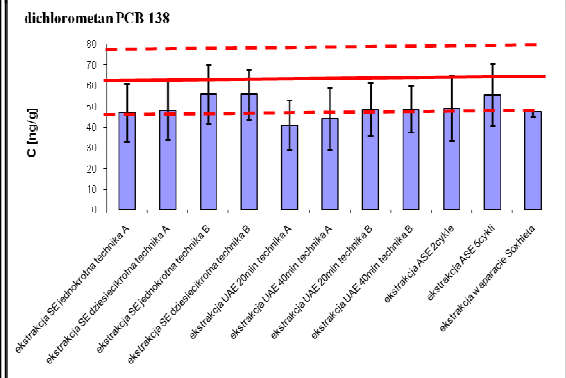
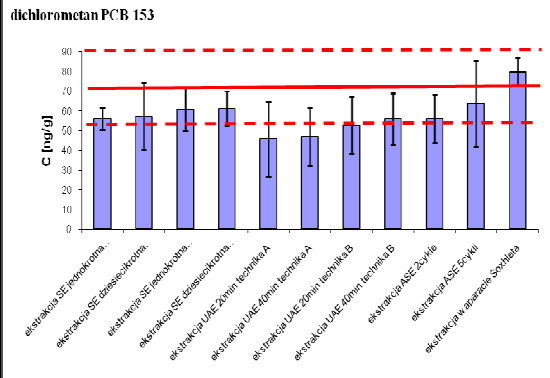
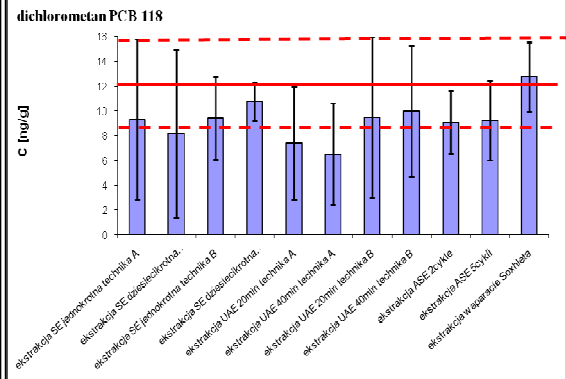
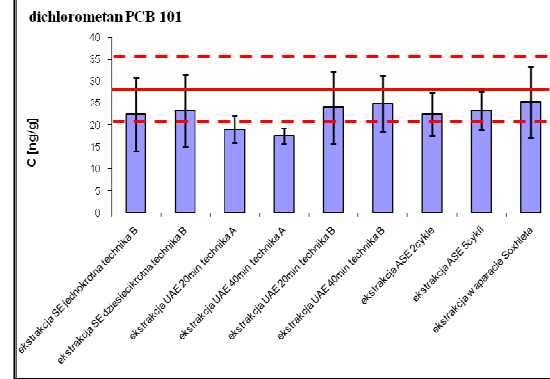
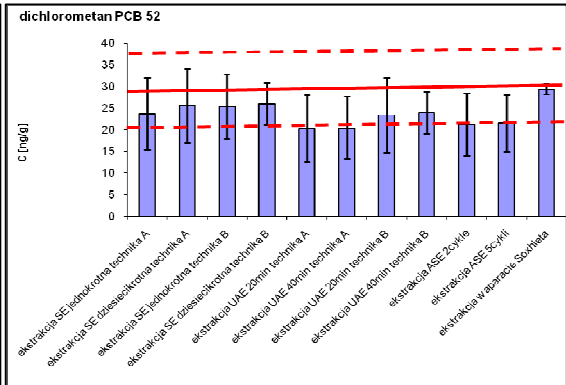
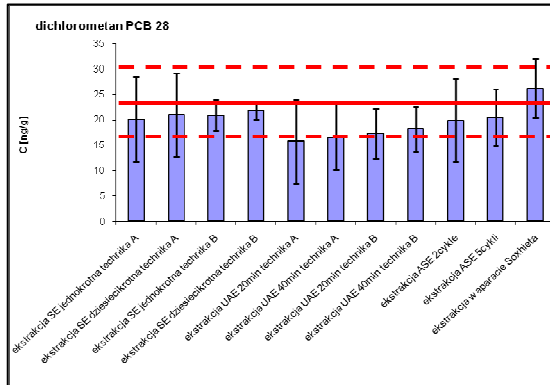
Podsumowując, na podstawie przedstawionych danych można stwierdzić, że:

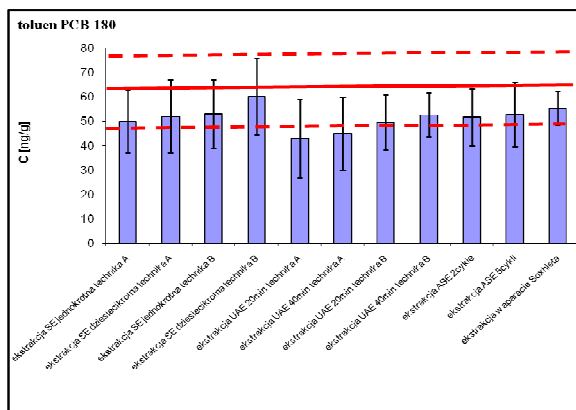
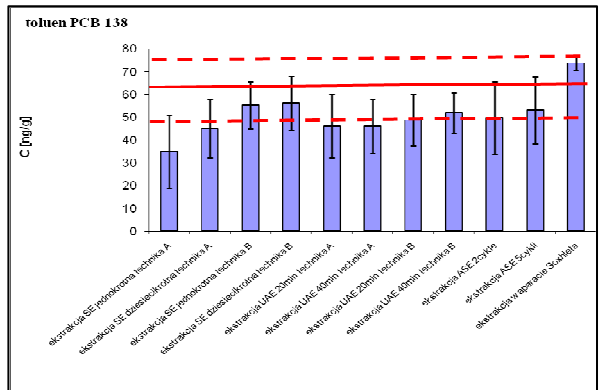
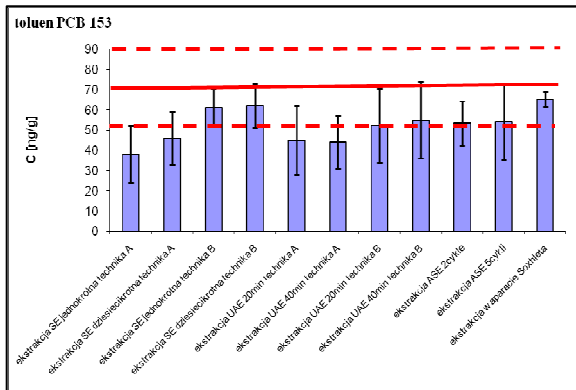
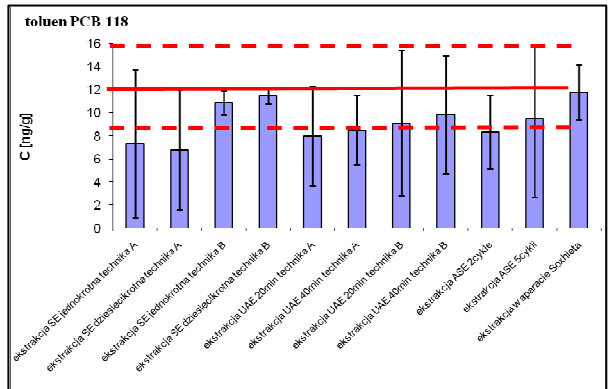
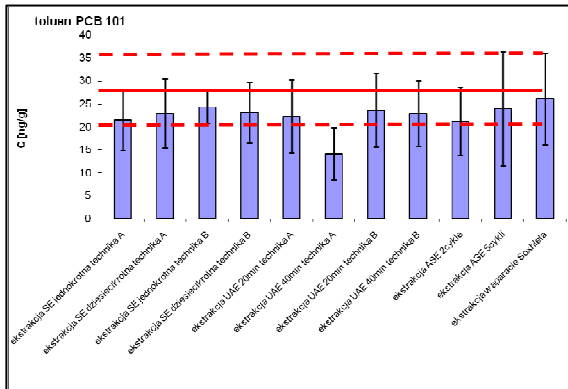
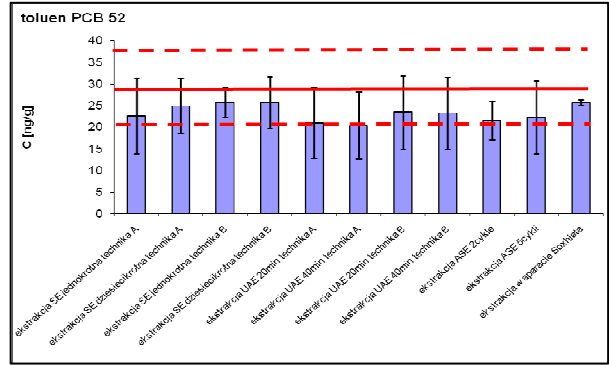
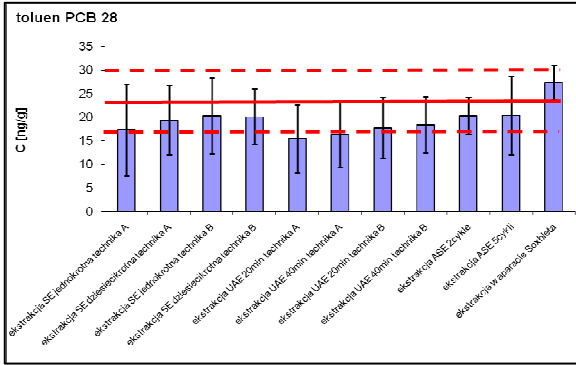
- najbardziej odpowiednim rozpuszczalnikiem do ekstrakcji związków z grupy PCB z próbek osadów dennych jest dichlorometan i toluen,

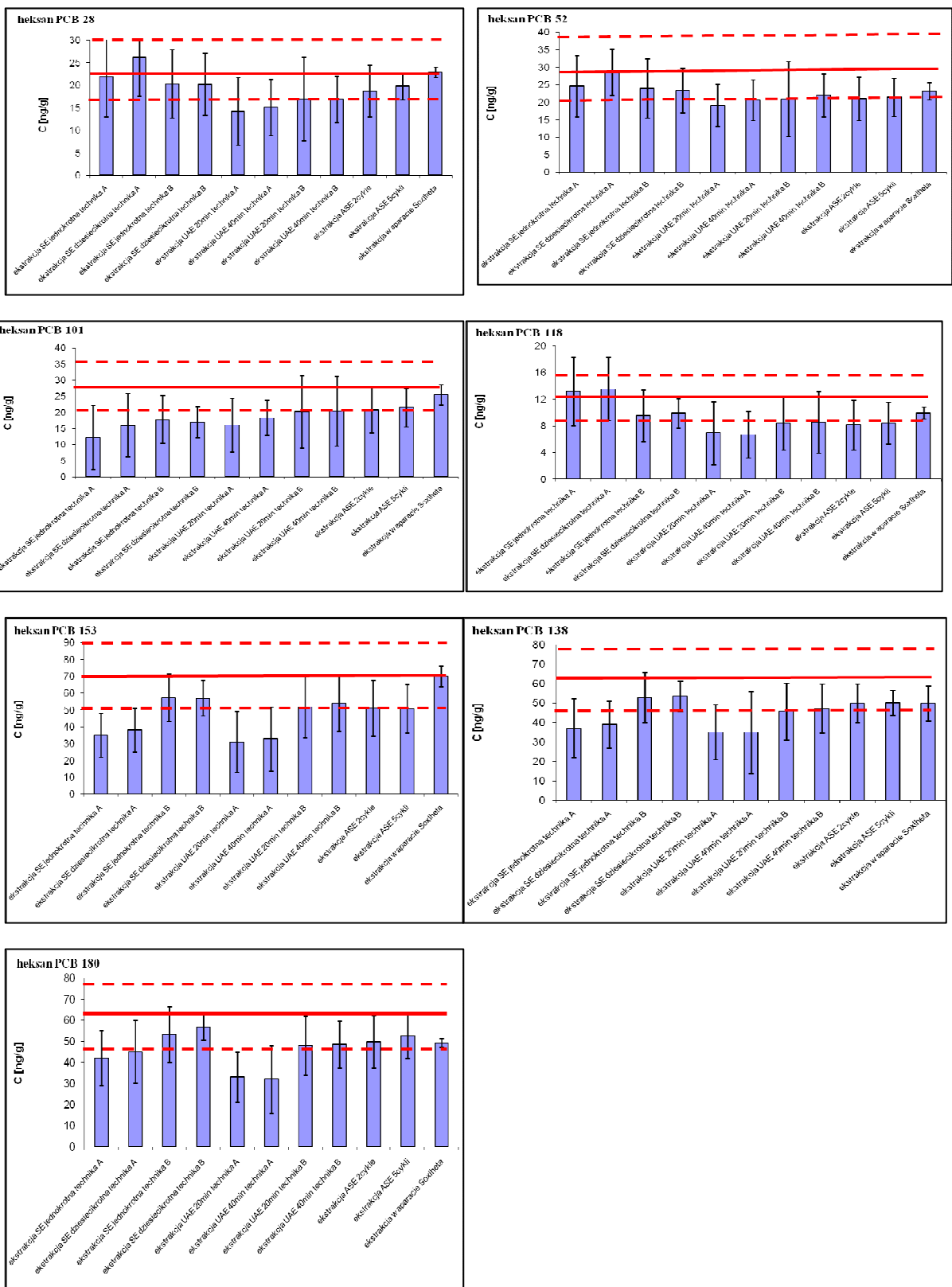
- wyniki najbliższe wartościom odniesienia uzyskano stosując ekstrakcję za pomocą rozpuszczalnika wspomaganą wytrząsaniem, gdy jako substancję wzorcową stosowano mieszaninę 6 związków z grupy PCB znaczonych izotopowo (**technika B**),

- czas ekstrakcji wynoszący 24 godziny jest optymalnym czasem prowadzenia procesu ekstrakcji analitów z grupy PCB z próbek osadów.

Parametry takie umożliwiają uzyskanie wyników dokładnych charakteryzujących się precyzją akceptowalną dla analizy śladowej.







Rysunek 14. Porównanie wyników oznaczeń analitów z grupy PCB w próbkach osadów uzyskanych w wyniku zastosowania 7 różnych technik ekstrakcji z wykorzystaniem DICHLOROMETANU/ TOLUENU/ HEKSANU jako ekstrahenta

4.3. OKREŚLENIE CZASU KONTAKTU SUBSTANCJI WZORCOWYCH Z MATRYCĄ OSADU, UMOŻLIWIĄCEGO ODTWORZENIE NATURALNEGO CHARAKTERU WIĄZANIA. PRÓBA OKREŚLENIA WPLYWU ZJAWISKA STARZENIA OSADÓW NA PRECYZJĘ I DOKŁADNOŚĆ OZNACZEŃ

W tabeli 26 przedstawiono wyniki oznaczania zawartości analitów z grupy PCB w próbkach osadów dla jednokrotnej ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika (**dichlorometanu**) wspomaganą przez wytrząsanie i wykorzystaniu mieszaniny 6 związków znaczonej izotopowo (**technika B**). Przeprowadzono po cztery równoległe analizy dla każdego uzyskanego ekstraktu rozpuszczalnikowego. Natomiast w tabeli 27 zestawiono zbiory danych pomiarowych stanowiących podstawę do następujących wniosków:

- dla wszystkich „przypadków” otrzymano wyniki zgodne z wartością odniesienia, co oznacza, że czas kontaktu substancji wzorcowej z matrycą osadu nie wpływa na uzyskiwane wyniki pomiarów;

Sposób wprowadzenia substancji wzorcowych do próbki osadu powinien pozwolić na odpowiednią ich dyspersję oraz umożliwić odtworzenie naturalnego charakteru wiązań między analitem a składnikami matrycy próbki osadu. Odtworzenie sposobu wiązania wzorców z matrycą osadu jest kluczowym elementem poprawności dalszych etapów procedury analitycznej i wykorzystania w trakcie obliczeń wartości odniesienia towarzyszącej substancji wzorcowej. Związane jest to ze zjawiskiem zwanym „starzeniem” osadów, które jest procesem długotrwałym i polega na przemieszczeniu się związków z grupy polichlorowanych bifenyli (na drodze dyfuzji) w głąb materii organicznej. Substancje wzorcowe, które nie podlegają temu zjawisku ulegają ekstrakcji w inny sposób niż anality. Wydajność ekstrakcji substancji wzorcowej jest wówczas wyższa od wydajności ekstrakcji oznaczanych związków z grupy PCB, co z kolei może powodować zaniżanie wyników oznaczeń. Rozwiązaniem tego problemu mogłoby być odstawienie osadu po etapie dodania substancji wzorcowych na określony czas, umożliwiający odtworzenie naturalnego charakteru wiązania substancji wzorcowych z matrycą osadu w sposób analogiczny do wiązania oznaczanych związków.

- zwiększenie czasu kontaktu substancji wzorcowej z matrycą osadu do 6 miesięcy nie wpływa znacząco na uzyskane wyniki.

W tym miejscu należałoby powrócić do braku statystycznie istotnych różnic w wydajności jednokrotnej i dziesięciokrotnej ekstrakcji związków z grupy polichlorowanych bifenyli. Sytuację tę można wyjaśnić biorąc pod uwagę źródła pochodzenia tych związków w osadach. Dostają się one do środowiska wodnego głównie poprzez:

- a) transport atmosferyczny – zaadsorbowane na zewnętrznych powierzchniach cząstek stałych,
- b) ścieki i wody spływne – w formie rozpuszczonej w fazie organicznej (drobne kropelki materii organicznej o charakterze fazy olejowej zawieszzone w fazie wodnej),
 - zaabsorbowane w głębszych strukturach osadu, podlegają zjawisku „starzenia się”.

Biorąc powyższe pod uwagę, dopuszczalne są dwie możliwości interpretacji otrzymanych wyników. Pierwsza sugeruje, że ksenobiotyki, te w badanym materiale odniesienia, są zlokalizowane raczej na powierzchni cząstek osadu. Dodane wzorce wiążą się z warstwą powierzchniową w sposób podobny jak oryginalne analizy. Jednokrotna ekstrakcja pozwala odzyskać zarówno analizy, jak i wzorce ze zbliżoną wydajnością, bowiem rozpuszczalnik jest w stanie uwolnić analizy zaadsorbowane na powierzchni osadu. Natomiast w drugim przypadku zakłada się, że rozpuszczalnik podczas jednokrotnej ekstrakcji nie jest w stanie dotrzeć do głębszych warstw osadu i wyprzeć zaadsorbowane w jego wnętrzu analizy (związki z grupy PCB, które uległy starzeniu). Przy ekstrakcji 10 – krotnej istnieje możliwość dotarcia do głębszych warstw w cząstkach osadu. Jeżeli rozpuszczalnik podczas procesu ekstrakcji docierałby do głębszych struktur osadu, wówczas różnice w wynikach między pojedynczą ekstrakcją a dziesięciokrotną powinny być znacznie wyraźniejsze, a tak nie jest.

Wyniki tego doświadczenia sugerują, że związki z grupy PCB dostały się do analizowanego osadu w podobny sposób jak związki z grupy WWA, czyli poprzez transport atmosferyczny są zaadsorbowane głównie na powierzchni cząstek osadu.

Tabela 26. Wyniki porównawczych badań określających czas umożliwiającego odtworzenie naturalnego charakteru wiązania substancji wzorcowych z matrycą osadu w trakcie jednokrotnej ekstrakcji za pomocą dichlorometanu wspomaganej przez wytrząsanie ($t_{\text{krytyczne}}$ – wartość krytyczna testu t - Studenta, $t_{\text{obliczone}}$ – wartość obliczona testu t - Studenta, $F_{\text{krytyczne}}$ - wartość krytyczna testu F - Snedecora, $F_{\text{obliczone}}$ – wartość obliczona testu F – Snedecora, „+” wynik zgodny z wartością odniesienia; „-”, wynik niezgodny z wartością odniesienia)

rozpuszczalnik		DICHLOROMETAN						TOLUEN						HEKSAN					
		1 dzień						1 miesiąc						6 miesięcy					
		n = 4						n = 3						n = 4					
analit	wartość certyfikowana ± standardowa niepewność [ng/g]	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	$ X_{\text{ozn}} - X_{\text{adm}} $	$2 \sqrt{U^2(x_{\text{ozn}}) + U^2(x_{\text{adm}})}$	$ X_{\text{ozn}} - X_{\text{adm}} < 2 \sqrt{U^2(x_{\text{ozn}}) + U^2(x_{\text{adm}})}$	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	$ X_{\text{ozn}} - X_{\text{adm}} $	$2 \sqrt{U^2(x_{\text{ozn}}) + U^2(x_{\text{adm}})}$	$ X_{\text{ozn}} - X_{\text{adm}} < 2 \sqrt{U^2(x_{\text{ozn}}) + U^2(x_{\text{adm}})}$	wartość oznaczona ± standardowa niepewność [ng/g]	poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	$ X_{\text{ozn}} - X_{\text{adm}} $	$2 \sqrt{U^2(x_{\text{ozn}}) + U^2(x_{\text{adm}})}$	$ X_{\text{ozn}} - X_{\text{adm}} < 2 \sqrt{U^2(x_{\text{ozn}}) + U^2(x_{\text{adm}})}$			
PCB 28	23,3 ± 3,4	20,3 ± 2,2	87 ± 14	3,0	8,1	+	23,6 ± 5,2	101 ± 18	0,3	12	+	23,8 ± 6,2	102 ± 18	0,5	14	+			
PCB 52	29,2 ± 4,5	23,1 ± 1,9	79 ± 18	6,1	9,8	+	22,5 ± 2,0	77 ± 18	6,7	10	+	22,1 ± 2,7	76 ± 18	7,1	11	+			
PCB 101	28,1 ± 3,8	21,5 ± 2,6	77 ± 18	6,6	9,2	+	21 ± 6,2	74 ± 20	7,1	15	+	21,8 ± 2,8	78 ± 16	6,3	9,4	+			
PCB 118	12,2 ± 1,6	13,9 ± 1,6	72 ± 8,8	1,7	4,5	+	12,6 ± 4,0	103 ± 11	0,4	8,6	+	10,5 ± 1,9	86 ± 8,2	1,7	5,0	+			
PCB 153	70 ± 10	53,5 ± 9,3	76 ± 44	17	27	+	67 ± 10	95 ± 2,1	3,2	28	+	66 ± 11	94 ± 46	4,2	30	+			
PCB 138	61 ± 7,5	49,5 ± 8,9	81 ± 36	12	23	+	57 ± 10	93 ± 38	4,3	25	+	53 ± 10	86 ± 38	8,3	25	+			
PCB 180	63 ± 7,5	54,5 ± 8,0	86 ± 34	9,1	22	+	52 ± 8,5	82 ± 36	12	23	+	54 ± 10	85 ± 36	9,6	25	+			
		1dzień i 1 miesiąc						1 dzień i 6 miesięcy						1 miesiąc i 6 miesięcy					
		Test F - Snedecora		Test t - Studenta		Test F-Snedecora		Test t - Studenta		Test F - Snedecora		Test t - Studenta		Test F - Snedecora		Test t - Studenta			
		$f_{1=3, f_{2=3}; \alpha=0,05}$ $F_{\text{obliczone}}$	$F_{\text{krytyczne}}$	$F_{1=6, \alpha=0,05}$ $t_{\text{obliczone}}$	$t_{\text{krytyczne}}$	$f_{1=3, f_{2=3}; \alpha=0,05}$ $F_{\text{obliczone}}$	$F_{\text{krytyczne}}$	$F_{1=6, \alpha=0,05}$ $t_{\text{obliczone}}$	$t_{\text{krytyczne}}$	$f_{1=3, f_{2=3}; \alpha=0,05}$ $F_{\text{obliczone}}$	$F_{\text{krytyczne}}$	$F_{1=6, \alpha=0,05}$ $t_{\text{obliczone}}$	$t_{\text{krytyczne}}$	$f_{1=3, f_{2=3}; \alpha=0,05}$ $F_{\text{obliczone}}$	$F_{\text{krytyczne}}$	$F_{1=6, \alpha=0,05}$ $t_{\text{obliczone}}$	$t_{\text{krytyczne}}$		
		PCB 28	6,25	19,16	1,183	2,571	7,69	9,28	1,064	2,447	1,28	9,55	0,039	2,511	0,191	0,303	0,950	0,528	
		PCB 52	1,30		0,401		2,13		0,575		1,64								
		PCB 101	6,66		0,214		1,19		0,166		5,46								
		PCB 118	7,14		1,782		1,47		1,379		5,00								
		PCB 153	1,39		1,766		1,33		1,779		1,03								
		PCB 138	1,55		1,028		1,35		0,488		1,16								
		PCB 180	1,27		0,404		1,51		0,028		1,20								

W przypadku porównania dokładności różnych metod określających odtworzenie naturalnego charakteru wiązania substancji wzorcowych z matrycą osadu stwierdzono, że dla każdego analitu uzyskano zależność $t_{\text{obliczone}} < t_{\text{krytyczne}}$, oznacza to, że uzyskane wartości nie różnią się między sobą w sposób statystycznie istotny, a zatem porównywany czas pozostawienia substancji wzorcowej w próbce osadu nie wpływa na uzyskanie wyników bliższym wartościom odniesienia.

Tabela 27. Wyniki analizy statystycznej zbiorów danych pomiarowych uzyskanych na etapie obliczania błędu systematycznego w trakcie badania dotyczącego porównywania czasu pozostawienia substancji wzorcowej w próbce osadu przy wykorzystaniu jednokrotnej ekstrakcji za pomocą dichlorometanu wspomaganą przez wytrząsanie („-” – brak błędu systematycznego, „+” - błąd systematyczny)

Technika ekstrakcji	Czas kontaktu substancji wzorcowej z matrycą osadu	Równanie regresji liniowej ($y=bx+a$)		Błąd systematyczny stały				Błąd systematyczny zmienny			
		a	b	S_a	$t_{\text{obliczone}}$	$t_{\text{krytyczne}}$	$t_{\text{obl}} < t_{\text{kr}}$	S_b	$t_{\text{obliczone}}$	$t_{\text{krytyczne}}$	$t_{\text{obl}} < t_{\text{kr}}$
jednokrotna ekstrakcja za pomocą dichlorometanu wspomaganą wytrząsaniem	1 dzień	0,831	1,219	2,293	0,362	($\alpha = 0,05; f = 3$) 3,182	-	0,061	3,565	($\alpha = 0,05; f = 3$) 3,182	+
	1 miesiąc	2,267	1,066	3,455	0,656	($\alpha = 0,05; f = 2$) 4,303	-	0,083	0,786	($\alpha = 0,05; f = 2$) 4,303	-
	6 miesięcy	2,402	1,077	2,741	0,876	($\alpha = 0,05; f = 3$) 3,182	-	0,067	1,158	($\alpha = 0,05; f = 3$) 3,182	-

Na podstawie danych zestawionych w tabeli 27 można stwierdzić, że:

- wyniki obciążone błędem systematycznym zmiennym w przypadku, gdy czas kontaktu substancji wzorcowej z matrycą osadu wynosił 1 dzień są **zaniżone ($b > 1$)**; uzyskaną wartość analitów w badanych próbkach osadów należałoby zatem pomnożyć o wyznaczoną wartość mnożnika poprawkowego ($t_{\text{obliczone}}$);

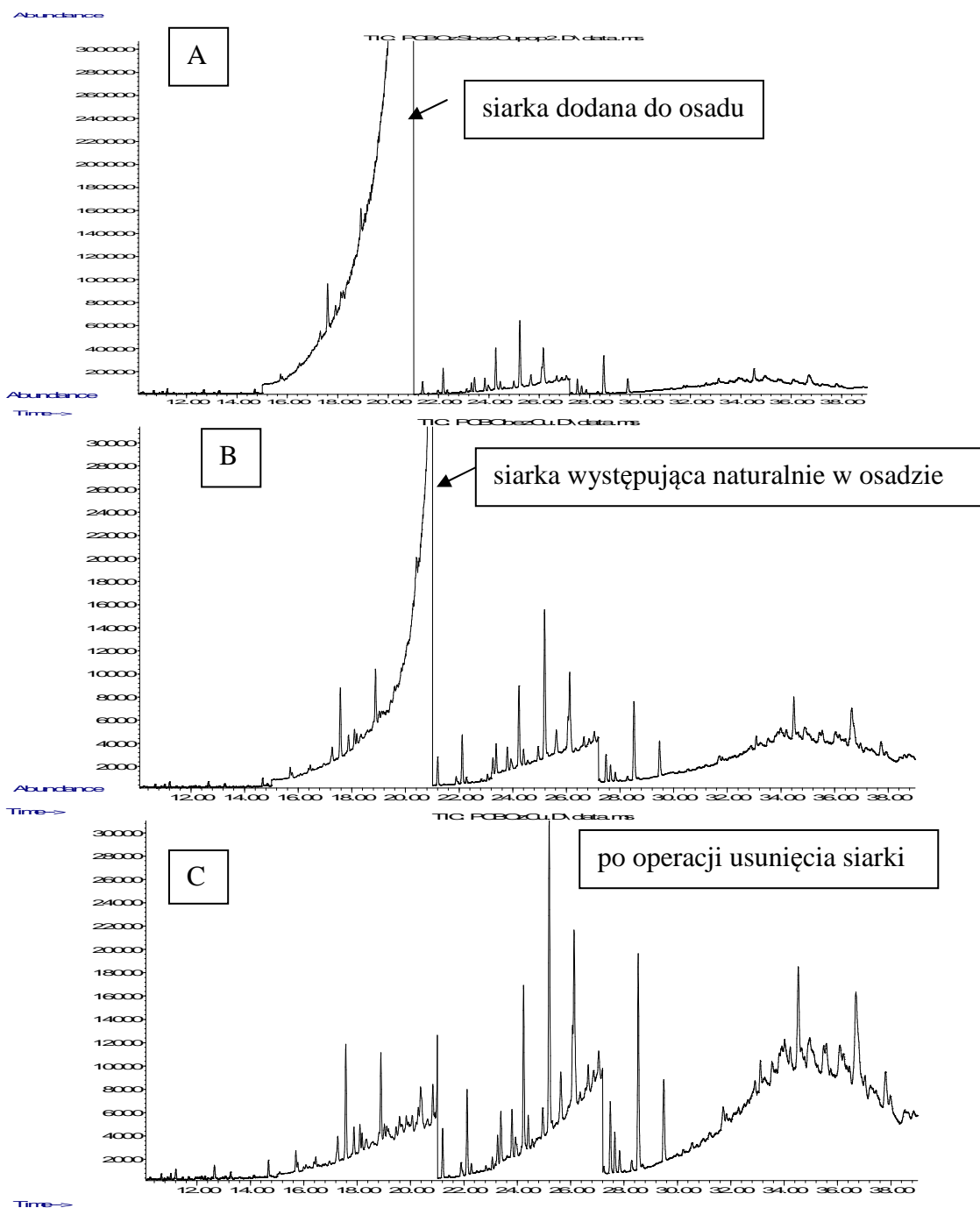
4.4. SIARKA W OSADACH DENNYCH

Analiza chromatograficzna jest końcowym etapem procesu analitycznego i powinna zapewniać rozdzielenie mieszaniny na poszczególne indywidualne tak, aby uzyskany chromatogram dawał możliwie dużą ilość informacji o charakterze jakościowym i ilościowym w odniesieniu do składu próbki. Niestety siarka elementarna wchodząca w skład osadów dennych sprawia wiele problemów analitycznych. Obecność siarki

w ekstrakcie rozpuszczalnikowym, którego próbki były poddawane oznaczeniom chromatograficznym utrudnia, a czasem wręcz uniemożliwia właściwą interpretację chromatogramu (chromatograficzny pik siarki maskuje piki innych związków obecnych w próbce), co sprawia, że pojawiają się rozbieżności w otrzymywanych wynikach, w konsekwencji może to prowadzić do błędnej interpretacji wyników i fałszywej oceny ryzyka środowiskowego. Chromatogramy przedstawione na rysunku 15, uzyskane podczas analizy ekstraktu rozpuszczalnikowego otrzymanego z próbki osadu zawierającego związki z grupy PCB mogą być traktowane jako dowód potwierdzający powyższą tezę. Na rysunku 15 A przedstawiono chromatogram z dodatkiem siarki uzyskany przed usunięciem siarki elementarnej z ekstraktu, na rysunku 15 B przedstawiono chromatogram uzyskany przed usunięciem siarki elementarnej z ekstraktu, natomiast na rysunku 15 C przedstawiono chromatogram uzyskany po usunięciu siarki z ekstraktu na warstwie sproszkowanej miedzi, wcześniej aktywowanej.

Na rysunku 16 przedstawiono w postaci wykresów słupkowych wyniki oznaczania zawartości związków z grupy PCB w próbkach osadów, natomiast na rysunku 17 przedstawiono wyniki oznaczania zawartości związków z grupy WWA w próbkach osadów uzyskane podczas analizy próbek ekstraktów rozpuszczalnikowych surowych lub, które były poddane różnym operacjom oczyszczania w celu usunięcia z nich siarki elementarnej.

Analiza danych przedstawionych na rysunkach 16 i 17 może być podstawą do stwierdzenia, że wyniki najbliższe wartościom odniesienia uzyskano, gdy próbki osadów oczyszczano na kolumnie zawierającej warstwę sproszkowanej, wcześniej aktywowanej miedzi. Uzyskane wyniki badań potwierdziły tezę, że obecność siarki w ekstrakcie rozpuszczalnikowym wpływa negatywnie na oznaczanie związków z grupy WWA i PCB w próbkach osadów, w związku z czym przed analizą chromatograficzną należy usuwać siarkę elementarną z ekstraktów rozpuszczalnikowych. Wyniki badań opublikowano w pracy pt. „**Removal of sulfur from a solvent extract**”, która została przyjęta do druku w czasopiśmie: Trends in Analytical Chemistry i która stanowi załącznik 1 rozprawy doktorskiej.

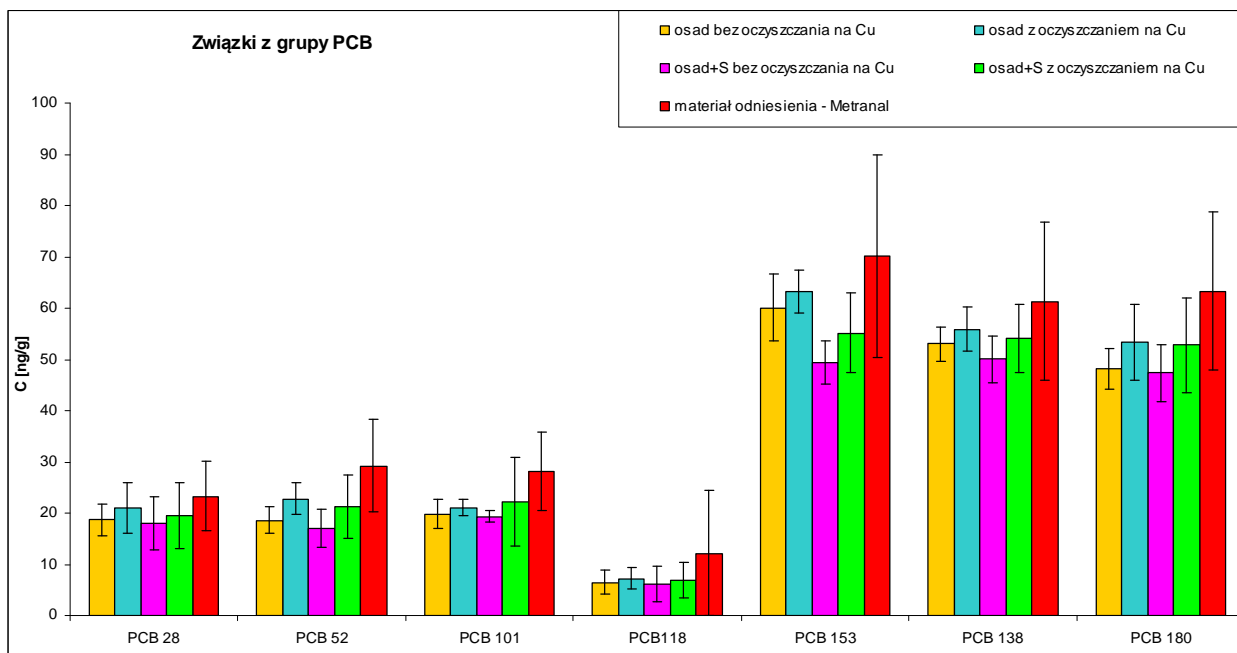


Rysunek 15. Chromatogramy uzyskane podczas analizy ekstraktu rozpuszczalnikowego otrzymanego z próbki osadu zawierającego związki z grupy PCB:

A chromatogram **próbki osadu z dodatkiem siarki** otrzymany w wyniku analizy próbki ekstraktu rozpuszczalnikowego **przed operacją usunięcia** siarki elementarnej z ekstraktu,

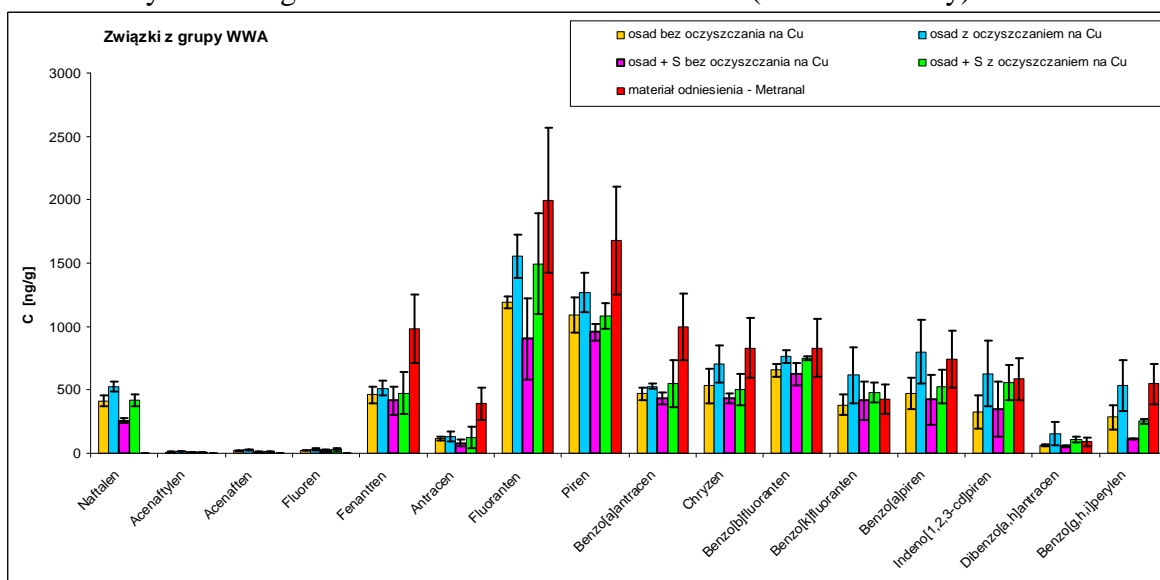
B chromatogram próbki osadu (**bez dodatku siarki**) otrzymany w wyniku analizy próbki ekstraktu rozpuszczalnikowego **przed operacją usunięcia** siarki elementarnej ekstraktu,

C chromatogram próbki osadu (**bez dodatku siarki**) otrzymany w wyniku analizy próbki ekstraktu rozpuszczalnikowego **po operacji usunięcia siarki** na warstwie sproszkowanej miedzi



Rysunek 16. Porównanie wyników oznaczeń zawartości związków z grupy PCB w próbkach osadów uzyskanych podczas analizy ekstraktów rozpuszczalnikowych:

1. nie oczyszczonych na warstwie miedzi (kolor żółty),
2. oczyszczonych na warstwie miedzi (kolor niebieski),
3. z dodatkiem siarki, ale nie oczyszczonych na warstwie miedzi (kolor różowy),
4. z dodatkiem siarki i oczyszczonych na warstwie miedzi (kolor zielony),
5. certyfikowanego materiału odniesienia – Metranal (kolor czerwony).



Rysunek 17. Porównanie wyników oznaczeń zawartości związków z grupy WWA w próbkach osadów uzyskanych podczas analizy ekstraktów rozpuszczalnikowych:

1. nie oczyszczonych na warstwie miedzi (kolor żółty),
2. oczyszczonych na warstwie miedzi (kolor niebieski),
3. z dodatkiem siarki, ale nie oczyszczonych na warstwie miedzi (kolor różowy),
4. z dodatkiem siarki i oczyszczonych na warstwie miedzi (kolor zielony),
5. certyfikowanego materiału odniesienia – Metranal (kolor czerwony).

4.5. ROZWÓJ METOD ANALITYCZNYCH – DOSTĘPNOŚĆ WZORCÓW ZNACZONYCH IZOTOPOWO

Rozwój procedur analitycznych związany jest z próbami rozwiązania licznych problemów, które pojawiają się podczas oznaczania związków z grupy WWA i PCB w próbkach osadów dennych. W ciągu ostatnich lat coraz większą rolę w analityce odgrywają substancje znaczone izotopowo, przede wszystkim węglem $^{13}\text{C}_{12}$, deuterem $^2\text{H}_1$ oraz chlorem $^{37}\text{Cl}_{17}$ [164]. Możliwość zastosowania związków znaczonych izotopowo w charakterze wzorców wewnętrznych podczas wieloetapowej procedury oznaczania tych związków przyczyniła się do poprawy precyzji pomiarów, a tym samym do poprawy wiarygodności uzyskiwanej informacji analitycznej. Ponadto dzięki możliwości wykorzystania spektrometrii mas sprzężonej z chromatografią gazową lub cieczową wykorzystywanie związków znaczonych izotopowo w analityce środowiskowej jest coraz powszechniejsze. Jednakże, żeby wykorzystywanie substancji znaczonych izotopowo w praktyce analitycznej było coraz powszechniejsze istotne jest zwrócenie uwagi na to, aby [171]:

- były dostępne izotopowo znaczone analogi analitów (o odpowiedniej czystości oraz trwałości),
- było możliwe odmierzenie ilości substancji wzorcowej z zadawalającą dokładnością i precyzją oraz z możliwie niską niepewnością,
- był osiągnięty stan równowagi pomiędzy analitem i jego izotopowo znaczone odpowiednikiem,
- dodatek substancji wzorcowej do badanej próbki nie powodował zmian w składzie matrycy,
- sposób wprowadzania substancji wzorcowej do badanej próbki zapewniał odtworzenie naturalnego charakteru wiązania się analitu z matrycą.

Niestety problemem jest ograniczona dostępność substancji wzorcowych (dostępne są głównie dla związków z grupy polichlorowanych bifenyli, dibenzodioksyn, dibenzofuranów oraz wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych), brak natomiast takich wzorców dla pestycydów i mykotoksyn. Wadą jest również ich dość wysoka cena (np. 3 ml roztwór wzorcowy mieszaniny 7 związków z grupy PCB $^{13}\text{C}_{12}$: 28, 52, 101, 118, 153, 138, 180, 209 w nonanie kosztuje 1450 \$) [172]. Jednakże w ciągu ostatnich lat cena wzorców znaczonych deuterem znacznie spadła (np. 1,2 ml roztwór wzorcowy naftalenu znaczone deuterem w izooktanie kosztuje obecnie 99 \$), dlatego związki z grupy WWA znaczone deuterem są dużo bardziej popularne w rutynowych

analizach próbek środowiskowych, między innymi ze względu na fakt, iż związki z grupy WWA znaczone węglem ^{13}C są znacznie droższe.

W latach 1997 - 2000 pracownicy Katedry Chemii Analitycznej uczestniczyli w realizacji projektu „Odra”, którego celem było monitorowanie rzeki Odry w poszczególnych jej odcinkach w celu określenia wpływu stopnia uprzemysłowienia, urbanizacji i rozmieszczenia terenów rolniczych na stan czystości wód powierzchniowych w dorzeczu tej rzeki. W ramach programu prowadzono badania oznaczania zawartości zanieczyszczeń z grupy WWA i PCB w próbkach wody rzecznej i osadów dennych [103]. Po zakończeniu realizacji projektu „Odra”, próbki zliofilizowanych osadów umieszczono w lodówce w temperaturze 4°C w szklanych fiolkach zamkniętych szczelnie za pomocą korków z podkładką wykonaną z teflonu.

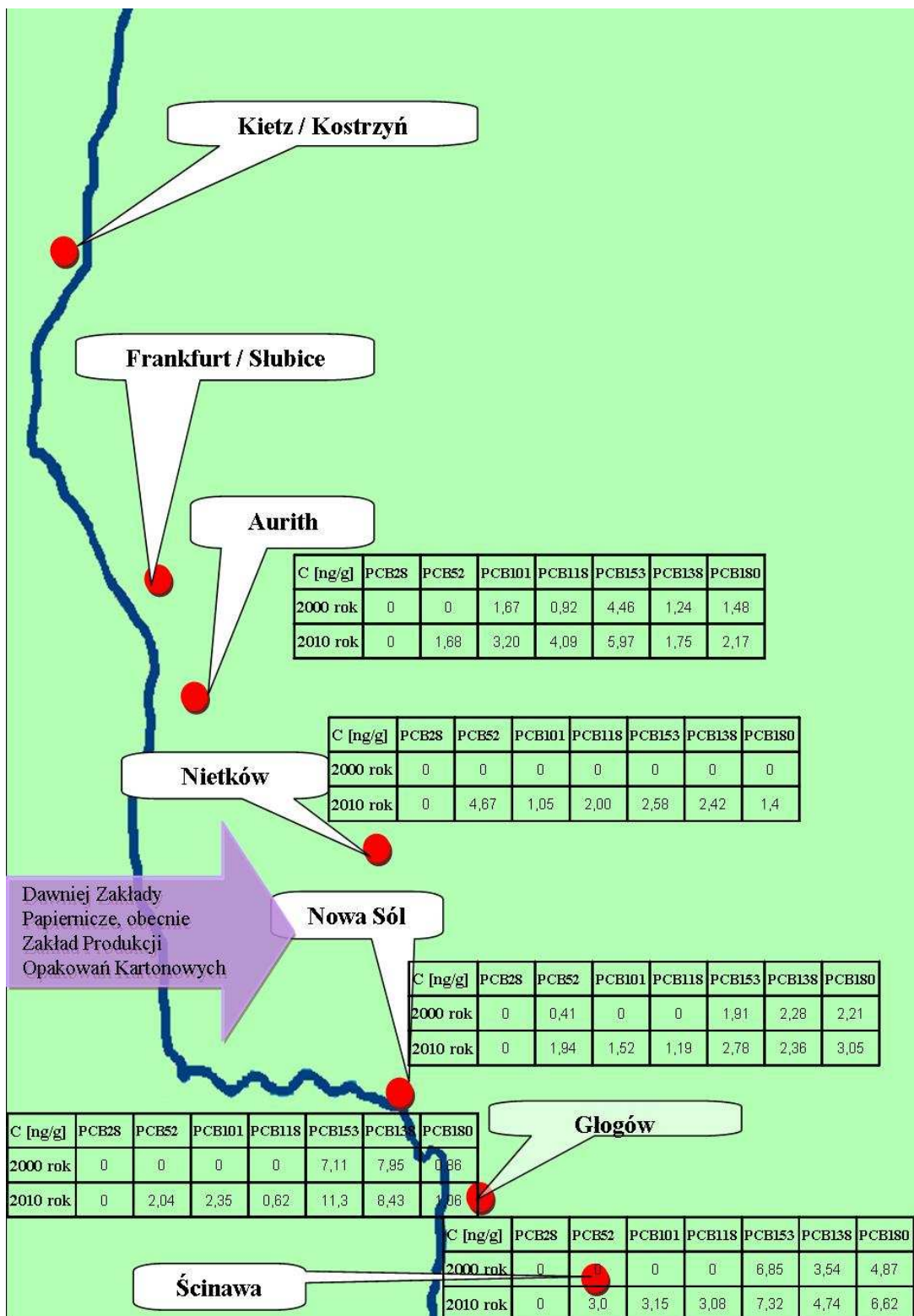
Próbki pobrane w trakcie realizacji projektu „Odra” zostały wykorzystane powtórnie do badań w ramach programu badawczego pracy doktorskiej. Wyniki uzyskane w trakcie programu badawczego realizowanego w ramach Międzynarodowego Programu Badań Dorzecza Odry, podczas których jako substancję wzorcową wykorzystywano PCB 209 (dekachlorobifenyl - związek, który swoją budową chemiczną i właściwościami różni się od oznaczanych związków, mimo iż należy do tej samej grupy związków) porównano z wynikami uzyskanymi przy zastosowaniu techniki spektrometrii mas rozcieńczenia izotopowego, gdy jako substancje wzorcowe stosowano mieszaninę 6 związków z grupy PCB znaczonych za pomocą izotopu $^{13}\text{C}_{12}$: PCB 28, 52, 101, 153, 138, 180 (izotopy posiadają te same właściwości chemiczne, natomiast różnią się jedynie nieznacznie właściwościami fizycznymi np. gęstością, temperaturą wrzenia i topnienia w porównaniu do właściwości nieznakowanych izotopowo analogów [166]).

Wyniki oznaczania zawartości analitów z grupy PCB w próbkach osadów dennych z rzeki Odry przeprowadzone w roku 2000 (w trakcie realizacji projektu IOP) oraz w roku 2010 (w trakcie realizacji badań związanych z pracą doktorską) przedstawiono na rysunkach 18 - 20.

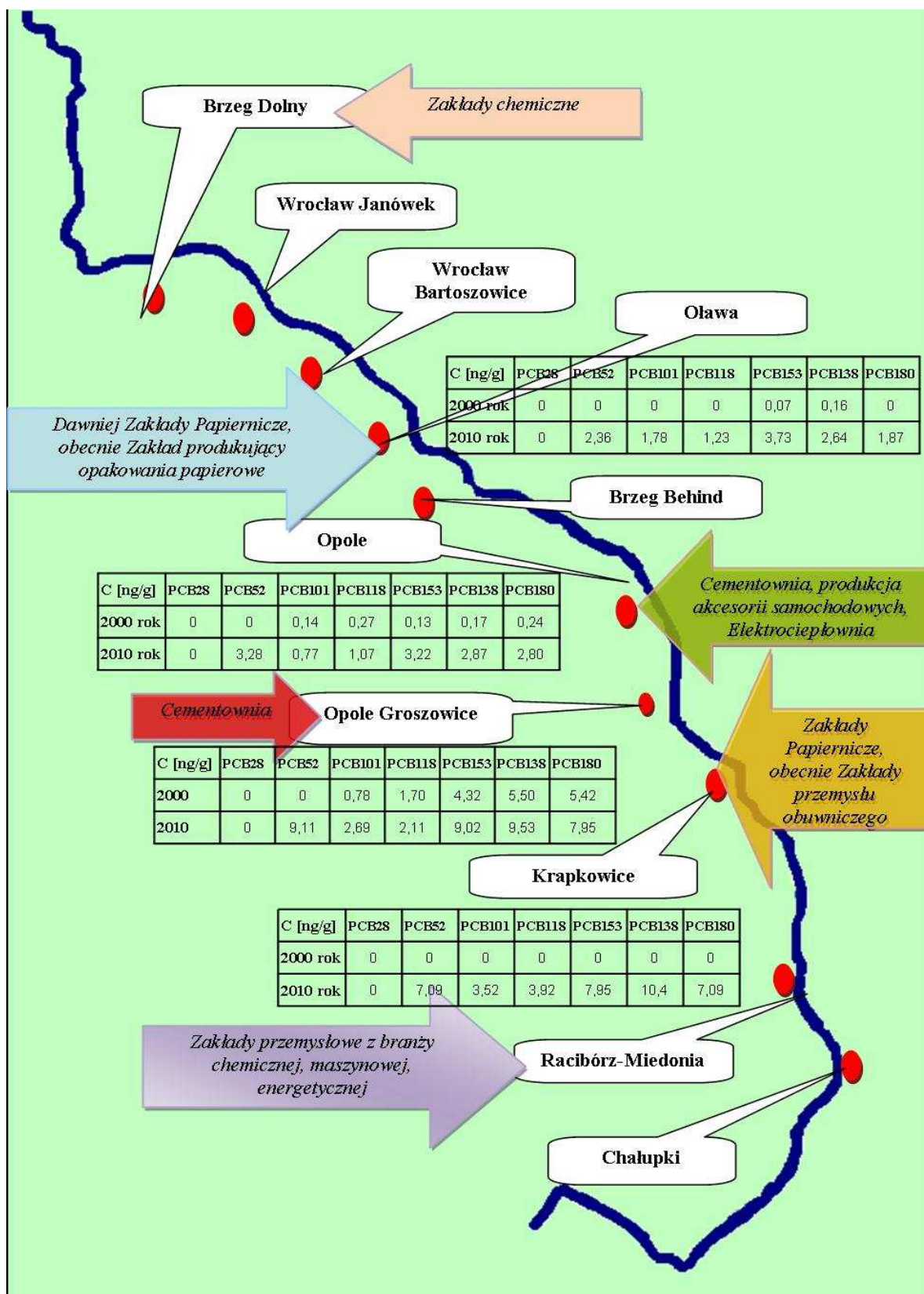
Na podstawie danych przedstawionych na rysunkach można stwierdzić, że stężenie sumy związków z grupy PCB w badanych próbkach jest bardzo zróżnicowane. W osadach pobranych w górnym odcinku rzeki, a mianowicie od Chałupek do Oławy, stężenie związków z grupy PCB jest wyższe w porównaniu do stężenia związków z grupy PCB w próbkach osadów dennych pochodzących z miejsc pobierania próbek zlokalizowanych na obszarze dolnego odcinka rzeki Odry. Górny odcinek rzeki Odry znajduje się na terenie Śląska, a więc niewątpliwie na terenie charakteryzującym się wysokim poziomem

antropopresji, co w istotny sposób wpływa na poziom zanieczyszczenia osadów związkami z grupy PCB. Pewien wkład w zanieczyszczenie górnego odcinka Odry mają także awarie po stronie czeskiej, o których informuje co pewien czas prasa. Na wyniki oznaczonych stężeń związków z grupy PCB w tym obszarze, najprawdopodobniej miała wpływ powódź, jaka nawiedziła w lipcu 1997 roku południową i zachodnią Polskę. Sugerowano wówczas [140], iż przemieszczanie się tych zanieczyszczeń w środowisku wodnym odbywa się poprzez fazę rozpuszczoną, a szybkość ich transportu wzdłuż rzeki jest związana z szybkością przepływu wody rzecznej. Głównym źródłem przedostawania się tych zanieczyszczeń do rzeki są zrzuty ścieków z usytuowanych w pobliżu brzegu rzeki Odry licznych zakładów przemysłowych, a przede wszystkim z zakładów celulozowo - papierniczych, gdzie związki te powstają podczas procesów produkcyjnych (przede wszystkim bielenia pulpy drzewnej). Ponadto zanieczyszczenia te mogą dostawać się do środowiska rzecznoego wskutek przypadkowych wycieków substancji chemicznych z wysypisk odpadów przemysłowych, a także wraz z transportem atmosferycznym.

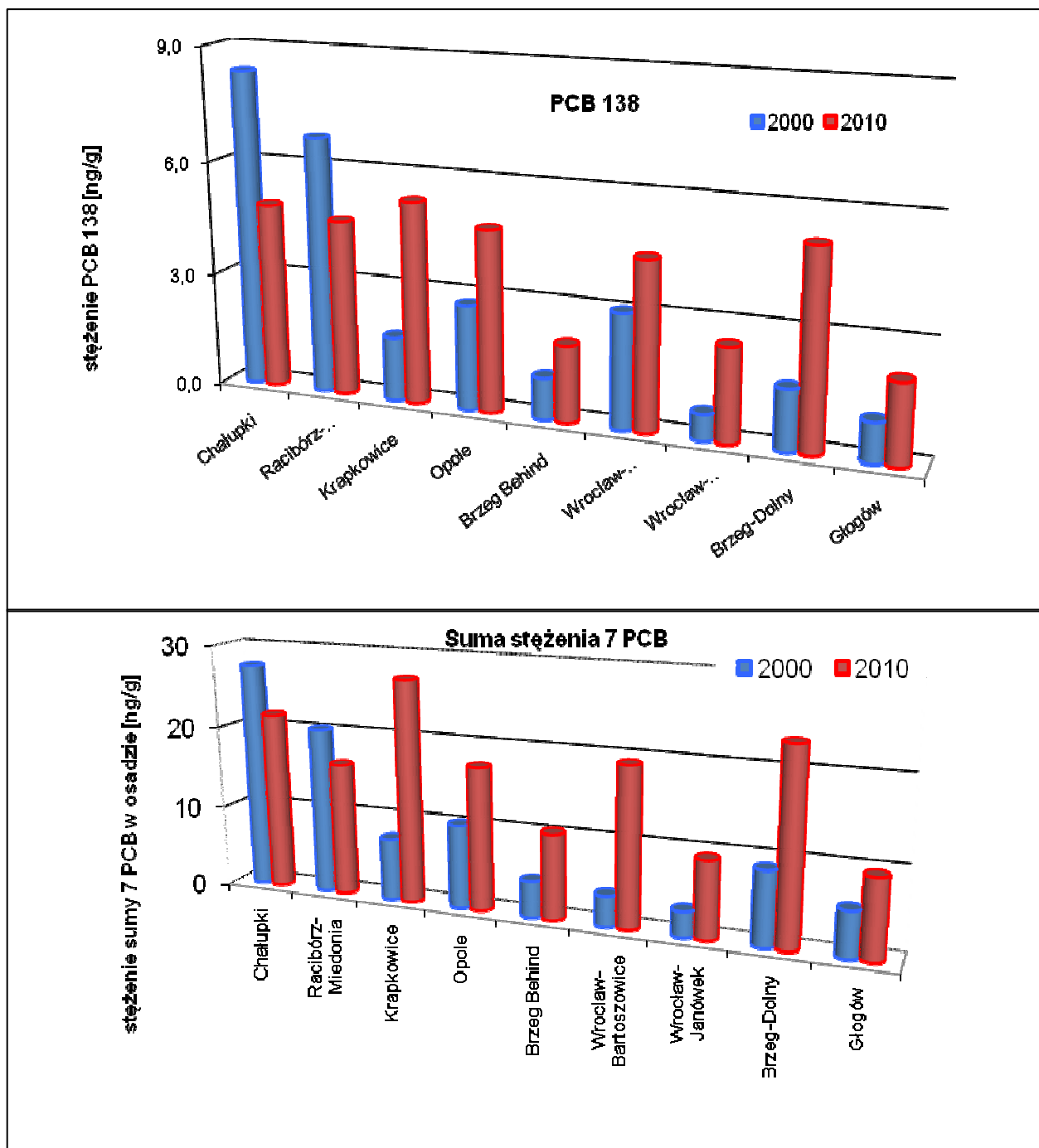
Analizując wyniki uzyskane w trakcie badań prowadzonych w roku 2010 stosując technikę spektrometrii mas rozcieńczenia izotopowego można stwierdzić, że oznaczona zawartość związków z grupy PCB w próbkach osadów, gdy jako substancję wzorcową stosowano PCB 209, jest w wielu miejscowościach dużo niższa, lub nawet poniżej granicy oznaczalności, w porównaniu z wynikami badań, gdy jako substancję wzorcową zastosowano mieszaninę izotopowo znaczonych związków z grupy PCB. W pierwszym przypadku, do próbki dodaje się substancję inną od substancji oznaczanych (ale należącą do tej samej grupy związków, co substancje oznaczane), w związku z czym ulega ona innym procesom na różnych etapach procedury niż anality, więc uzyskane wyniki mogą nie być miarodajne. W drugim przypadku natomiast, dodawana do próbki substancja wzorcowa charakteryzuje się takimi samymi właściwościami fizykochemicznymi, co anality, podlega więc analogicznym procesom na wszystkich etapach procedury. Jeśli nastąpi utrata analitu, to straty wzorca (analitu znakowanego izotopowo) będą tego samego rzędu (proporcjonalnie do zawartości), gdyż ulega on takim samym przemianom, co analit [4]. Porównanie wyników obu procedur analitycznych wskazuje, iż zastosowanie techniki IDMS wpływa na obniżenie granicy oznaczalności stosowanej procedury analitycznej.



Rysunek 18. Stężenia poszczególnych związków z grupy PCB w próbkach osadów pobranych z miejscowości położonych wzdłuż dolnego odcinka rzeki Odry.



Rysunek 19. Stężenia poszczególnych związków z grupy PCB w próbkach osadów pobranych z miejscowości położonych wzdłuż górnego odcinka rzeki Odry.



Rysunek 20. Porównanie wyników stężeń związków z grupy PCB uzyskanych w badaniach przeprowadzanych w roku 2000 i 2010 w próbkach osadów powierzchniowych pobranych w dorzeczu rzeki Odry: jednego ze związków - PCB 138 (rysunek górny) oraz sumy 7 związków z grupy PCB (rysunek dolny).

4.6. ANALIZA PRÓBEK RZECZYWISTYCH

Głównym celem analizy próbek rzeczywistych było określenie źródeł pochodzenia i transportu związków z grupy PCB w środowisku wodnym. Do badań wykorzystano dwa rejony, z których pochodziły próbki osadów dennych:

- osady w rzece Odra,
- osady w Zatoce Gdańskiej.

Związki z grupy PCB powstają wskutek syntezy chemicznej i w związku z tym w środowisku występują głównie w mieszaninach o różnej zawartości poszczególnych związków należących do tej klasy. Określenie źródła pochodzenia tych związków w środowisku nie jest więc takie proste. Spowodowane jest to również tym, że związki z grupy PCB mogą dostawać się do środowiska z wielu różnych źródeł, włączając w to wypadki i wycieki z instalacji przemysłowych, zrzuty ścieków (przede wszystkim z zakładów zajmujących się produkcją papieru) oraz w wyniku spalania odpadów w miejskich lub przemysłowych spalarniach. Ponadto w przypadku określenia pochodzenia związków z grupy PCB w środowisku brak jest niestety odpowiednich wskaźników, które wskazywałyby na źródło ich pochodzenia, tak jak jest to możliwe w przypadku związków z grupy WWA. Jednakże, posiadając dane na temat pochodzenia związków z grupy WWA poprzez porównanie i poszukiwanie wzajemnych korelacji można spróbować określić prawdopodobne źródło pochodzenia związków grupy PCB.

4.6.1. STUDIUM PRZYPADKU: OSADY W RZECE ODRA

Jak już wspomniano, wzdłuż rzeki Odry zlokalizowanych jest wiele punktów zrzutu ścieków, ale też wody rzeki Odry przemierzają tereny, na których zlokalizowane są źródła emisji związków do atmosfery, stąd znajdujące się w osadach związki z grupy WWA oraz PCB mogą być różnego pochodzenia.

Główne źródło emisji związków z grupy WWA do środowiska stanowią procesy spalania. Do środowiska wodnego wprowadzane są one poprzez fazę gazową (powietrze) w postaci zaadsorbowanej na cząstkach pyłu, który opadając osadza się przede wszystkim na powierzchni cząstek tworzących osad denny. Stosunkowo niewielka część tych związków jest wprowadzana do wód wraz ze ściekami. Ważnym źródłem ich pochodzenia w środowisku wodnym są także rozlewy ropy naftowej (lub jej produktów). Związki te nie występują w środowisku w postaci pojedynczych związków – zawsze tworzą mieszaniny wieloskładnikowe. Skład ilościowy i jakościowy tych mieszanin zależy od rodzaju

materiału spalanego oraz warunków, w jakich zachodzi proces spalania. Ze względu na różnice we właściwościach fizykochemicznych mogą one podlegać różnorodnym przemianom chemicznym, biologicznym i fotochemicznym w środowisku, co powoduje, że są one niebezpieczne dla żywych organizmów. W związku z tym możliwość określenia źródeł pochodzenia tych związków w środowisku, szczególnie w obszarach o różnorodnych źródłach zanieczyszczeń, pozwala na uzyskanie informacji o naturze różnych materiałów, które są źródłem tych związków (np. ropa), czy procesów, w których one powstają (np. spalanie). Określenie źródeł pochodzenia zanieczyszczeń pozwala także „śledzić” losy toksycznych związków w środowisku. Uzyskane wiadomości mogą być podstawą do stawiania hipotezy, co do przebiegu zjawisk zachodzących w środowisku oraz dają narzędzie do podjęcia działań o charakterze administracyjnym i pozwalają rozsądzać w kwestiach spornych dotyczących zanieczyszczenia środowiska. W literaturze można znaleźć informacje o różnych metodach identyfikowania źródeł pochodzenia związków z grupy WWA w oparciu o stosunki poszczególnych związków. W tabeli 28 przedstawiono charakterystyczne wartości liczbowe różnych wskaźników molekularnych wykorzystywanych do określenia źródła pochodzenia związków z grupy WWA.

Tabela 28. Charakterystyczne wartości liczbowe wskaźników molekularnych wykorzystywanych do określenia źródła pochodzenia (spalanie / przeróbka ropy naftowej) związków z grupy WWA

Wskaźnik	źródła pochodzenia		Literatura
	Spalanie	Przeróbka ropy naftowej	
naftalen/fenantren	> 1	< 1	174
fenantren/antracen	< 10	> 10	175
	< 10	> 15	176
antracen/(antracen+fenantren)	> 0,1	< 0,1	177
benzo[a]antracen/chryzen	> 1	< 1	178
	> 0,9	< 0,4	
benzo[a]antracen/(benzo[a]antracen + chrysen)	> 0,2	< 0,2	179
fluoranten/piren	> 1	< 1	175
fluoranten/(piren+fluoranten)	0,4 ÷ 0,5 spalanie ciekłych paliw kopalnych > 0,5 spalanie traw, węgla i drewna	< 0,4	180
ΣmMF/Fen	< 2 < 1 < 1	> 2 > 2 > 1	175, 176, 181
1,7-dMF/(1,7-dMF+2,6-dMF)	~ 0,45 spalanie ciekłych paliw kopalnych 0,7 ÷ 0,9 spalanie drewna	0,45 ÷ 0,7 ropa naftowa, olej łupkowy, węgiel bitumiczny, kerogen	179, 182

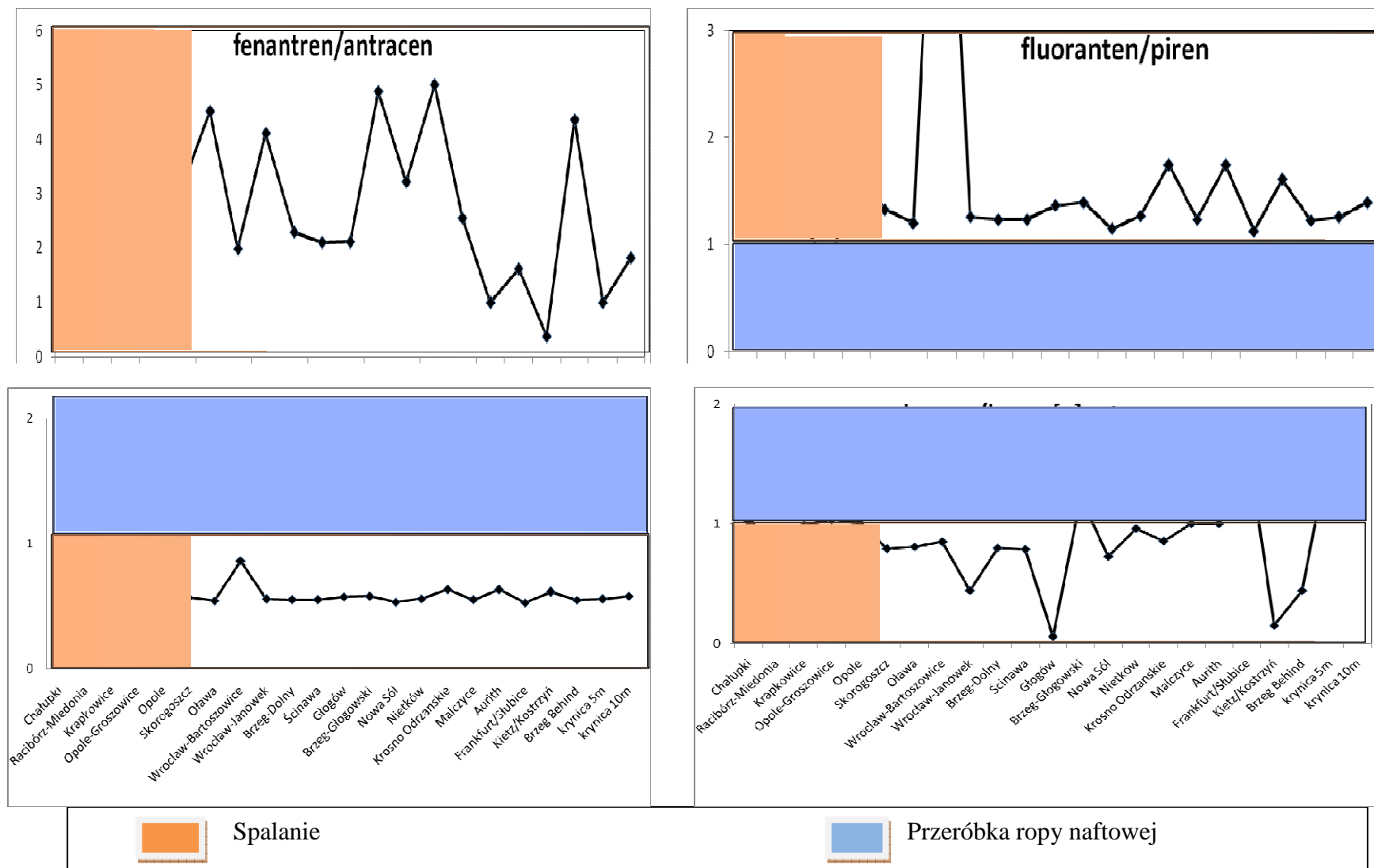
Tabela 28. Cd.

4,5-MF/∑mMF	Wysokie wartości	Bardzo niskie wartości	180
LMW/HMW LMW=∑(Naf+Acy+Ace+Fl+Fen+Ant+Fluo+Pir+B[a]Ant+Chy) HMW = ∑ (B[b+k]Fl+B[a]Pir+IDP+DB[ah]Ant+B[ghi]Pir)	< 1	> 1	183

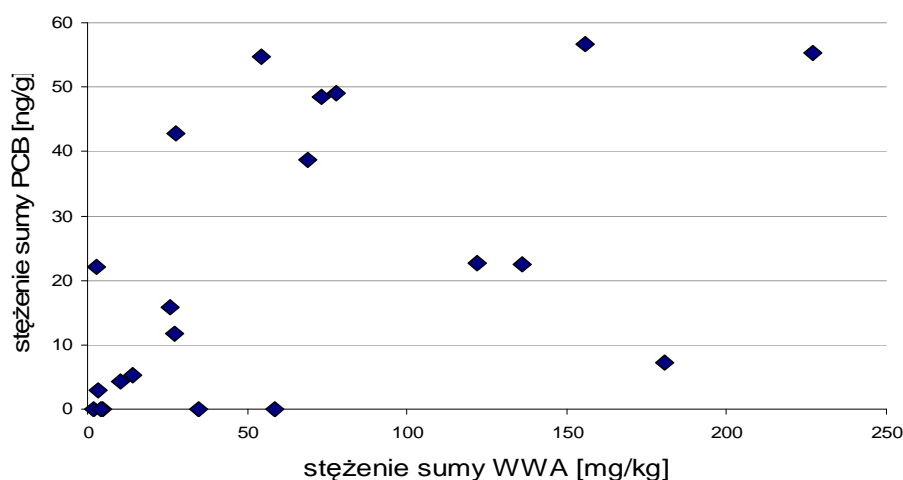
W celu identyfikacji dominujących źródeł pochodzenia związków z grupy WWA w próbkach osadów pobranych w dorzeczu rzeki Odry wyznaczono stosunki stężeń wybranych węglowodorów. Uzyskane wartości liczbowe stosunków stężeń Fen/Ant w badanych osadach były zdecydowanie niższe od przyjętego progu 10, co według informacji literaturowych jest charakterystyczne dla źródeł spalania. Podobne wnioski uzyskano analizując pozostałe stosunki stężeń (rysunek 21). Uzyskane wyniki badań analizowanych stosunków związków z grupy WWA wskazują więc, iż głównym źródłem zanieczyszczeń osadów w dorzeczu rzeki Odry związkami z grupy WWA jest depozycja atmosferyczna zanieczyszczeń pochodzących z procesów spalania z gospodarstw domowych i zakładów przemysłowych. Są jednak pewne miejsca (Chałupki, Racibórz - Miedonia), w których wyniki wskazują, że źródłem tych zanieczyszczeń są oprócz depozycji atmosferycznej także procesy petrogeniczne (wycieki ropy naftowej).

W przypadku związków z grupy PCB w próbkach osadów pobranych w dorzeczu rzeki Odry zaobserwowano znikomą korelację między zawartością związków z grupy WWA i PCB (rysunek 22) oraz stwierdzono, że w pobliżu miejscowości w których znajdują się zakłady papiernicze bądź zakłady chemiczne lub też miejskie składowisko odpadów komunalnych (w Opolu) stężenie tych związków w środowisku jest wyższe (rysunek 23).

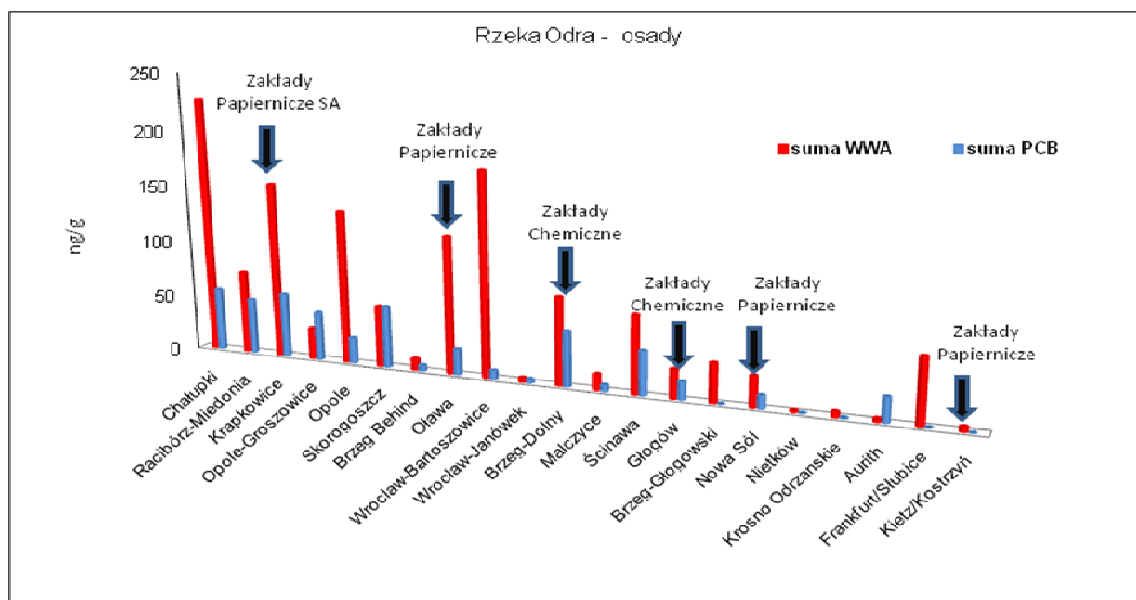
Może to sugerować, że w regionie przemysłowym związki z grupy PCB emitowane są do środowiska przede wszystkim wraz ze ściekami, zaś na odcinku od Chałupek do miejscowości Racibórz - Miedonia, ich obecność związana jest z awariami zdarzającymi się w przeszłości po stronie czeskiej.



Rysunek 21. Oszacowane wartości liczbowe stosunków stężeń wybranych węglowodorów aromatycznych: Fenantren/Antracen; Chryzen/B[a]Antracen; Fluoranten/Piren; Fluoranten/(Fluoranten + Piren) w dorzeczu rzeki Odry.



Rysunek 22. Zależność pomiędzy sumą stężeń analitów z grupy WWA (Σ WWA), a sumą stężeń analitów z grupy (Σ PCB) w badanych próbkach osadów pobranych w dorzeczu rzeki Odry.



Rysunek 23. Zawartość sumy stężeń analitów z grupy WWA (Σ WWA) i sumy stężeń analitów z grupy (Σ PCB) w badanych próbkach osadów pobranych w dorzeczu rzeki Odry.

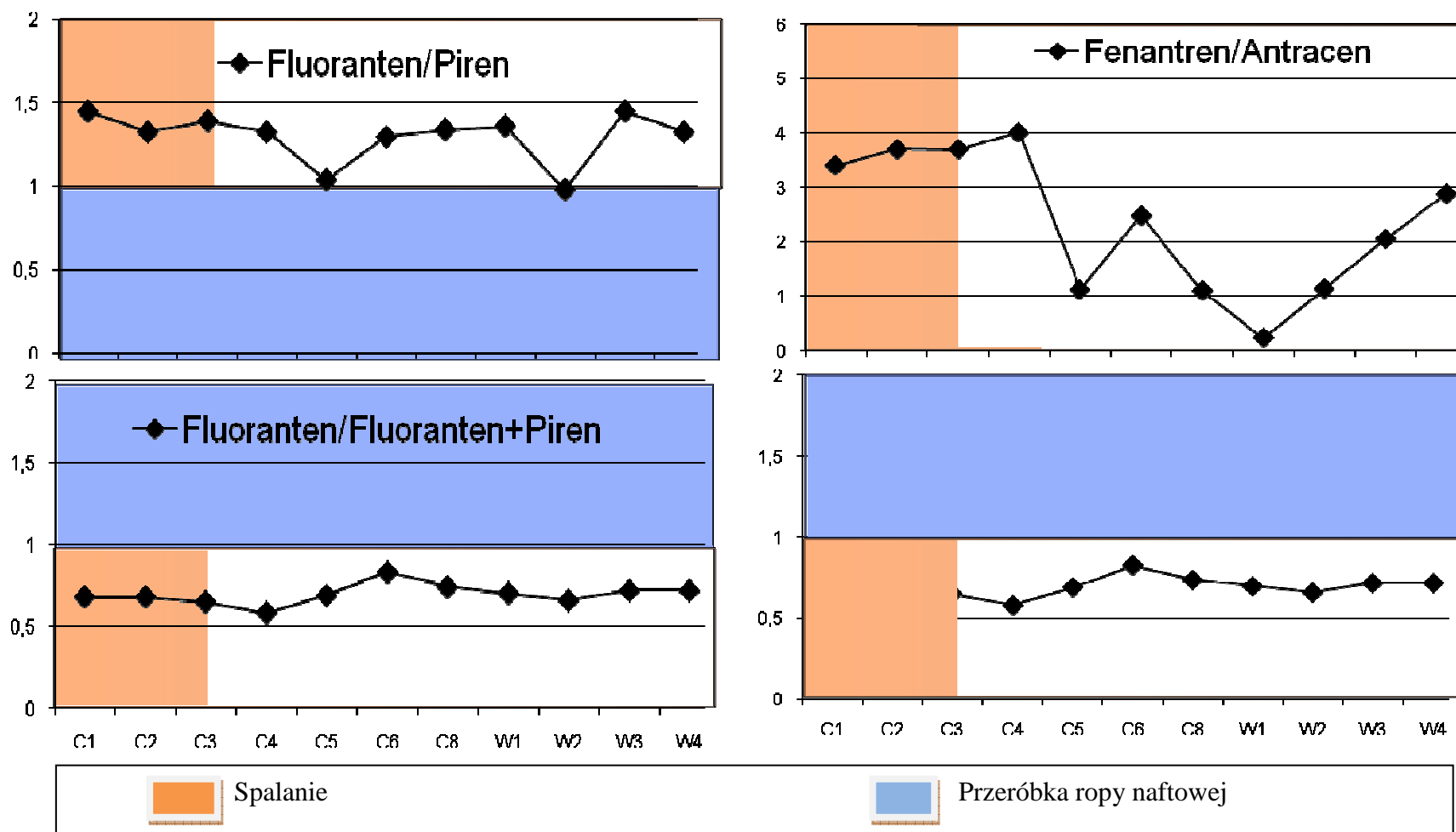
4.6.2. STUDIUM PRZYPADKU ZANIECZYSZCZONYCH OSADÓW W ZATOCE GDAŃSKIEJ

Większość terytorium Polski leży w obszarze dorzeczy dwóch największych w Polsce rzek: Wisły (54 % powierzchni kraju) oraz Odry (34 % powierzchni kraju), które odprowadzają swoje wody do Morza Bałtyckiego wpływając na jego stan ekologiczny. Powszechnie uważa się, że najbardziej zanieczyszczonym obszarem polskich wód

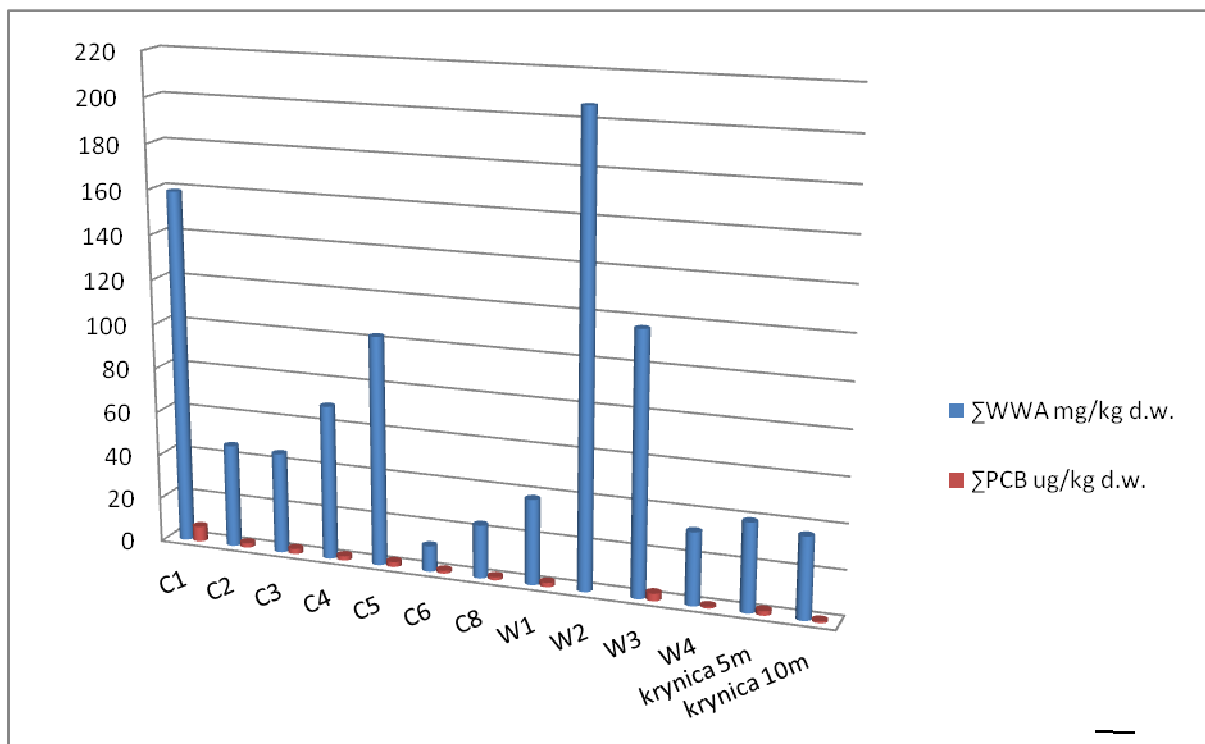
przybrzeżnych są wody Zatoki Gdańskiej, do których znaczny ładunek zanieczyszczeń wprowadzany jest wraz z wodami rzeki Wisły [173]. Pojawiają się także opinie, że to przede wszystkim strona polska odpowiedzialna jest za zanieczyszczenie tego akwenu. W Zatoce Gdańskiej szczególnie dużym problemem jest występowanie związków z grupy trwałych zanieczyszczeń organicznych, dlatego też określenie źródeł pochodzenia tych związków w rejonie Zatoki pozwoliłoby wskazać „winowajcę” odpowiedzialnego za zanieczyszczenie i, w kolejnym kroku, podjąć racjonalne działania zaradcze.

W trakcie analizy próbek osadów, pobranych z Zatoki Gdańskiej w miejscu zatopienia pochodzącego z II wojny światowej wraku statku s/s „Stuttgart” zalegającego u wejścia do portu w Gdyni, zaobserwowano, że wartości liczbowe stosunków stężeń Fen/Ant w badanych osadach były zdecydowanie niższe od przyjętego progu 10, a wartości liczbowe stosunków stężeń Chy/B[a]Ant były niższe od 1, co według wskaźników literaturowych jest charakterystyczne dla źródeł spalania. Pozostałe wskaźniki, przedstawione na rysunku 24 również wskazują, że związki z grupy WWA w rejonie statku s/s „Stuttgart” pochodzą z procesów spalania. Uzyskane wyniki badań analizowanych wartości liczbowych stosunków stężeń wybranych związków z grupy WWA mogą wskazywać, iż źródłem zanieczyszczeń osadów dennych tymi związkami w rejonie badanego wraku jest depozycja atmosferyczna. W rejonie tym dominują wiatry zachodnie. Zatem można domniemywać, że osady Zatoki Gdańskiej znacząco wzbogaca w związki z grupy WWA, bliskość silnie zurbanizowanego obszaru Trójmiasta oraz terenu Kaszub z dominującymi paleniskami domowymi. Ponadto silny wpływ spalania może wynikać również z pożarów jakie miały miejsce na statku przed i w trakcie zatapiania go oraz na skutek zastosowania metody pirotechnicznej do wydobywania części wraku.

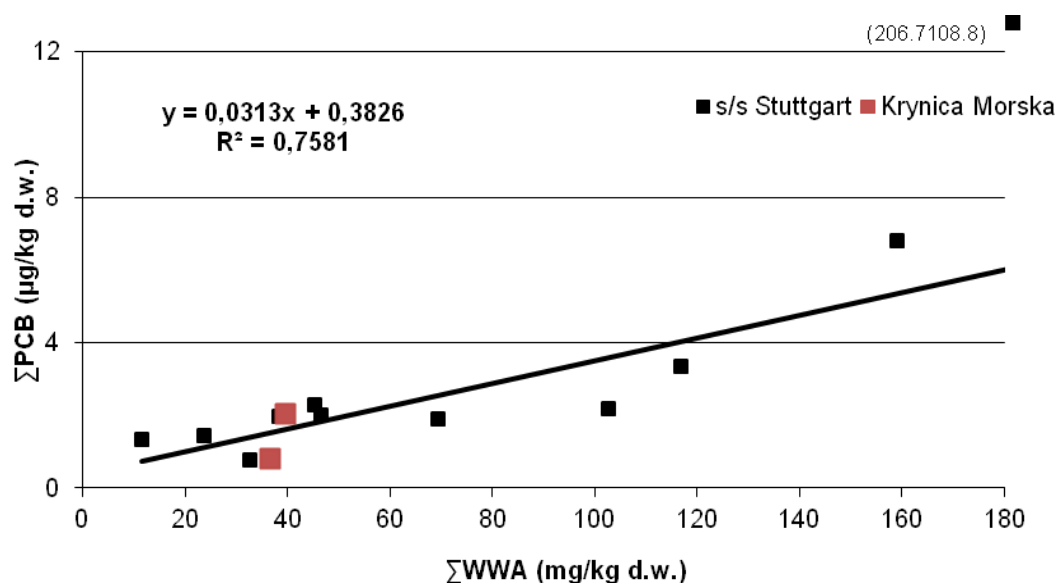
Natomiast w przypadku określania źródeł pochodzenia związków z grupy PCB zaobserwowano, że występowały one tylko w osadach powierzchniowych i w warstwie powierzchniowej rdzeni, co raczej wskazuje na to, iż źródłem tych związków nie jest wyciek z badanej jednostki (rysunek 25), a zmienność ich stężenia wykazuje ścisłą zależność od stężenia związków z grupy WWA (rysunek 26).



Rysunek 24. Oszacowane wartości liczbowe stosunków stężeń wybranych węglowodorów aromatycznych: Fenantren/Antracen; Chryzen/B[a]Antracen; Fluoranten/Piren; Fluoranten/(Fluoranten + Piren) w rejonie lokalizacji wraku s/s „Stuttgart”.

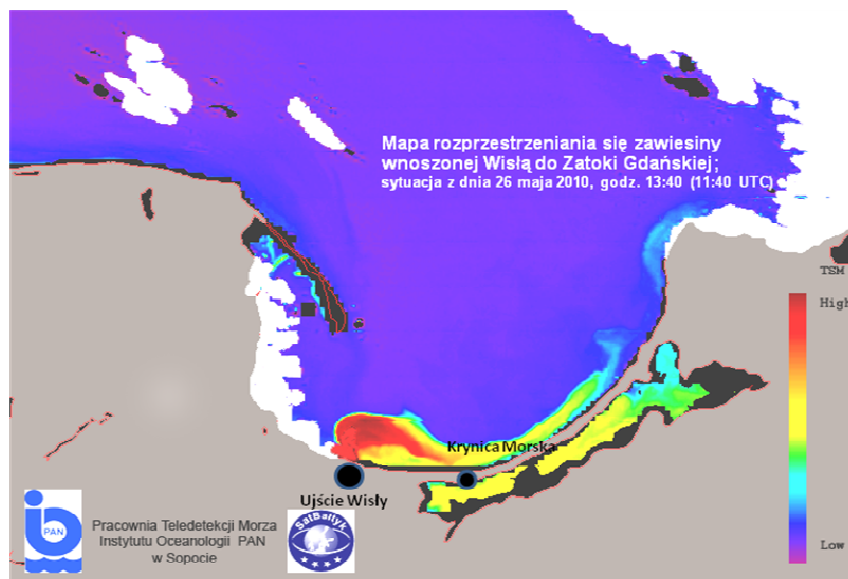


Rysunek 25. Zawartość sumy stężeń analitów z grupy WWA (Σ WWA) i sumy stężeń analitów z grupy (Σ PCB) w badanych próbkach osadów powierzchniowych zebranych w rejonie z Zatoki Gdańskiej oraz w próbkach osadów powierzchniowych zebranych w okolicach Krynicy Morskiej.



Rysunek 26. Zależność pomiędzy sumą stężeń analitów z grupy WWA (Σ WWA), a sumą stężeń analitów z grupy (Σ PCB) w badanych próbkach osadów powierzchniowych zebranych w rejonie z Zatoki Gdańskiej oraz w próbkach osadów powierzchniowych zebranych w okolicach Krynicy Morskiej.

Wrak s/s „Stuttgart” położony jest u wyjścia z portu w Gdyni, obszar ten nie jest zasilany wodami z rzeki Wisły. Interesującym było pytanie: czy związki z grupy WWA i PCB, znajdujące się w osadach zalegających w obszarze gdzie wody rzeki Wisły wpływają do Zatoki Gdańskiej, będą miały podobne źródło pochodzenia jak te zlokalizowane w pobliżu wraku s/s „Stuttgart”? Jako miejsce pobierania próbek wybrano rejon Krynicy Morskiej, ponieważ tamten obszar zasilany jest wodami rzeki Wisły (rysunek 27).



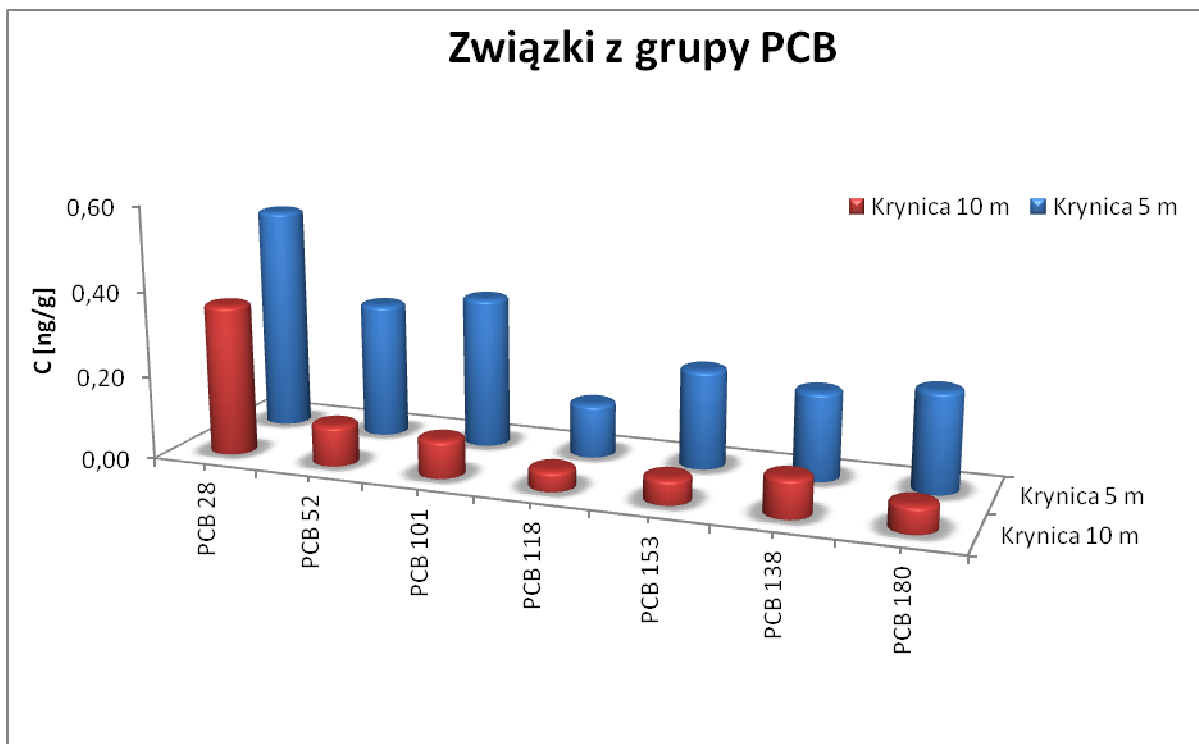
Rysunek 27. Mapa rozprzestrzeniania się zawiesiny wnoszonej przez rzekę Wisłę do Zatoki Gdańskiej.

W celu potwierdzenia bądź zaprzeczenia tej tezy wykorzystano próbki pobrane z okolic Krynicy Morskiej, zgodnie z opisem przedstawionym w punkcie 3.10.2. rozprawy doktorskiej.

W próbkach osadów powierzchniowych pobranych z głębokości wody 5 m zawartość związków z grupy PCB wynosi 0,13 – 0,53 ng/g, natomiast zawartość związków z grupy WWA wynosi 0 – 7,63 ng/g. Z kolei zawartość związków z grupy PCB w próbkach osadów powierzchniowych pobranych z głębokości wody 10 m wynosi 0,05 – 0,36 ng/g, a związków z grupy WWA 0 – 5,49 ng/g. Na rysunkach 28 i 29 przedstawiono w postaci odpowiednich wykresów słupkowych wyniki oznaczeń zawartości analitów z grupy WWA oraz z grupy PCB w próbkach osadów pobranych z różnych głębokości wody w rejonie Krynicy Morskiej.

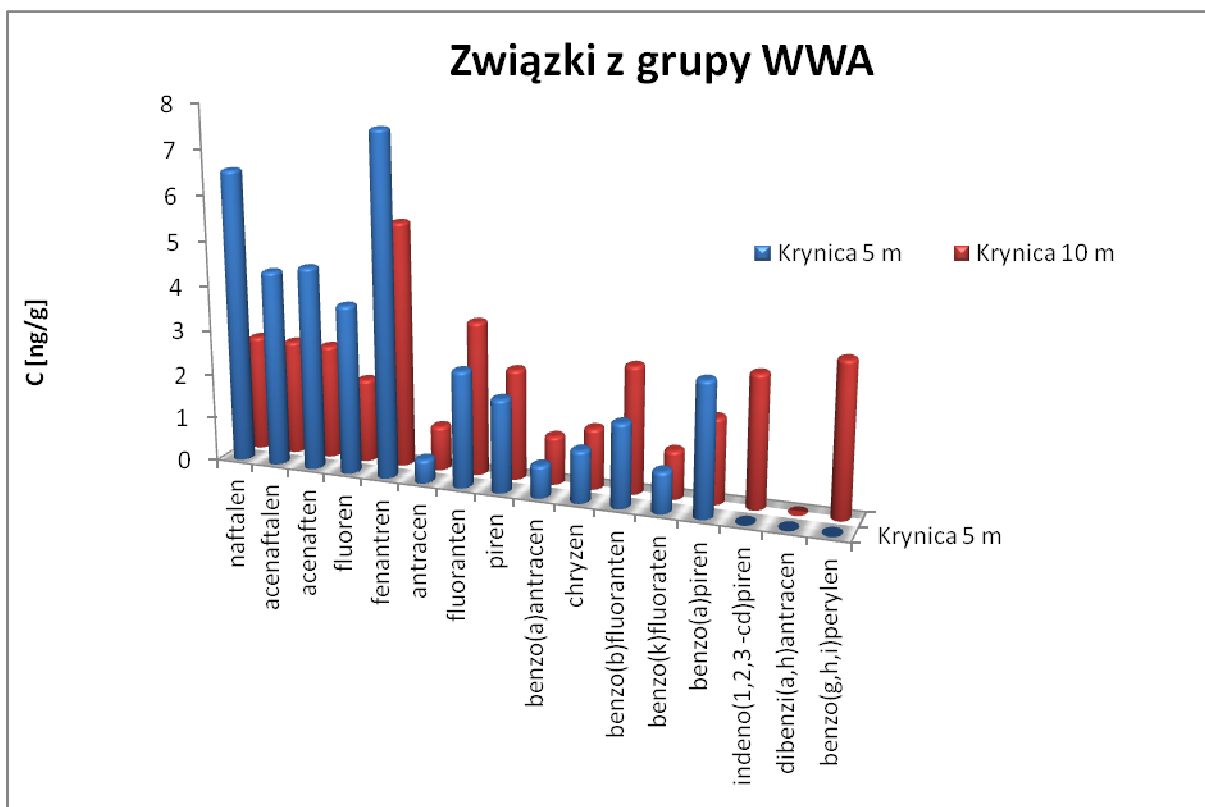
Na podstawie danych przedstawionych na rysunkach można stwierdzić, że w próbkach osadów zebranych z głębokości 5 m zawartość związków zarówno z grupy PCB,

jak i WWA jest nieznacznie wyższa w porówniu z zawartością tychże związków pobranych z głębokości 10 m.



Rysunek 28. Porównanie zawartości związków z grupy PCB w próbkach osadów pobranych z różnych głębokości wody.

Słodkie wody Wisły wpływają do słonych wód Zatoki Gdańskiej, z którymi się mieszają. Słodkie wody utrzymują się w powierzchniowej warstwie i przemieszczają w kierunku wschodnim (zgodnie z występującymi tu najczęściej kierunkami wiatrów). Dominującym źródłem pochodzenia związków z grupy PCB, jak i WWA, mogą być więc zrzuty ścieków z punktów zlokalizowanych wzdłuż rzeki Wisły.



Rysunek 29. Porównanie zawartości związków z grupy WWA w próbkach osadów pobranych z różnych głębokości wody.

Analizując dane przedstawione na rysunku 26, można zaobserwować iż wyniki oznaczania związków z grupy WWA i PCB w rejonie Krynicy Morskiej wpisują się w zależność obserwowaną dla próbek pobranych wokół wraku s/s „Stuttgart”. Może to sugerować, że związki z grupy PCB, w badanym osadzie, pochodzą z emisji z obszarów miejskich i dostają się do środowiska wodnego, wraz ze związkami z grupy WWA, które są zaadsorbowane na cząstkach stałych [184] i docierają do środowiska wodnego w wyniku depozycji atmosferycznej. Podobne sugestie można znaleźć w pracach innych autorów [173, 185], którzy stwierdzają, że związki z grupy PCB pochodzą z procesów spalania i do osadów Zatoki Gdańskiej dostały się w wyniku transportu atmosferycznego.

Wsparcie tej tezy są wyniki modelowych badań przeprowadzone w ramach programu badawczego środowiska Zatoki Gdańskiej i dorzecza rzeki Wiły opisanego w rozprawie doktorskiej [58], które doprowadziły do stwierdzenia, że atmosferyczny transport związków grupy PCB jest istotniejszą drogą ich dostarczenia do wód Zatoki Gdańskiej niż ich transport wraz z wodami rzeki Wisły. Przy czym, w przypadku PCB 28 transport atmosferyczny jest istotniejszy niż w przypadku PCB 180.

4.7. PODSUMOWANIE

Wyniki badań modelowych ukierunkowanych na ocenę efektywności różnych technik ekstrakcji analitów z grupy PCB z próbek materiału odniesienia METRANAL 2 z dodatkiem odpowiedniej ilości roztworu wzorcowego zawierającego związki znaczone izotopowo mogą być podstawą do następujących wniosków:

✓ Najbardziej odpowiednimi rozpuszczalnikami do ekstrakcji związków z grupy PCB z próbek osadów dennych są dichlorometan oraz toluen.

Dichlorometan jest rozpuszczalnikiem o najwyższej polarności (spośród stosowanych), charakteryzuje się dużą siłą elucji, która pozwala na łatwe wnikanie w głąb porowatych struktur badanego materiału i zapewnia szybkie uwolnienie zaadsorbowanych w jego wnętrzu analitów. Porównywalnie efektywnym pod względem uwalniania analitów z osadu był toluen. Toluenu charakteryzuje się płaską strukturą hybrydyzacji (sp^2) atomów węgla. Cząsteczki toluenu mogą więc łatwiej (w porównaniu z innymi rozpuszczalnikami) wnikać w głąb porowatych struktur badanego osadu i uwolnić zaadsorbowane tam anality. Heksan okazał się być najmniej efektywnym rozpuszczalnikiem, najprawdopodobniej z powodu małej polarności i słabej siły elucji, tzn. że może on wnikać do wnętrza osadu, ale efektywność uwalniania analitów jest mniejsza.

Kierując się przesłankami wynikającymi z zasad zielonej chemii, należałoby wybrać toluen jako rozpuszczalnik wykorzystywany podczas procesu ekstrakcji, gdyż jest on bardziej przyjazny dla środowiska niż dichlorometan. Jednakże toluen charakteryzuje się dość wysoką temperaturą wrzenia ($111\text{ }^{\circ}\text{C}$) i uważany jest za związek „trudno lotny” w porównaniu do dichlorometanu, którego temperatura wrzenia wynosi $40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dlatego podczas etapu odparowywania nadmiaru rozpuszczalnika w strumieniu azotu, który w przypadku stosowania toluenu trwa dużo dłużej niż w przypadku stosowania dichlorometanu zużywa się więcej mediów (energii elektrycznej, gazu obojętnego – N_2 do odparowywania rozpuszczalnika). Ponadto, DCM można odzyskiwać poprzez wymrażanie par, czyli odparowywanie nadmiaru rozpuszczalnika powinno odbywać się w układzie zamkniętym. Dokładność oznaczeń zarówno, gdy podczas ekstrakcji wykorzystywano dichlorometan, jak i toluen jest podobna. Natomiast jeśli weźmie się pod uwagę czas trwania jednego cyklu analitycznego, to w przypadku stosowania dichlorometanu jako rozpuszczalnika czas całej procedury oznaczania analitów jest trzy razy krótszy.

W związku z powyższym, pomimo iż dichlorometan uważany jest za mniej przyjazny dla środowiska, jednak ze względu na krótszy czas trwania cyklu analitycznego, a także koszt przeprowadzenia analizy (2,5l butelka dichlorometanu kosztuje około 266 zł, natomiast 2l toluenu to wydatek rzędu 253 zł) można **polecać stosowanie dichlorometanu do ekstrakcji związków z grupy PCB z próbek osadów dennych.**

✓ **Zwiększenie czasu przebywania próbki** w wytrząsarce, w łaźni ultradźwiękowej, aparacie Soxhleta, celce ASE **nie wpływa znacząco na uzyskanie wyników bliższych wartościom odniesienia.**

✓ **Czas kontaktu substancji wzorcowej z matrycą osadu wpływa na odtworzenie naturalnego charakteru wiązania substancji wzorcowych z matrycą próbki.**

Zazwyczaj substancje wzorcowe dodawane są do próbki osadu w pierwszym etapie procedury analitycznej (przed etapem izolacji i oczyszczania). W związku z czym, czas ich wiązania z matrycą osadu jest stosunkowo krótki. Natomiast analizy w próbce obecne są przez dłuższy czas (miesiące, a nawet lata), dlatego też mogą wiązać się one znacznie silniej z matrycą niż substancje wzorcowe (proces starzenia się osadu), które dodawane są do próbki krótko przed analizą. Przeprowadzone badania wskazują, że w badanym osadzie związki z grupy PCB związane są w taki sposób, że stosowany w procedurze analitycznej 24 - godzinny kontakt dodanych substancji wzorcowych pozwalał uzyskać precyzyjne wyniki.

✓ **Obecność siarki w ekstrakcie rozpuszczalnikowym utrudnia oznaczanie** związków z grupy WWA i PCB w próbkach osadów, ponieważ siarka koeluuje z oznaczanymi analitami, a ponadto stwarza problemy techniczne, takie jak np. osadzanie się w kolumnie chromatograficznej bądź w komorze detektora, dlatego też w przypadku oznaczania tych związków należałoby usunąć siarkę z ekstraktu rozpuszczalnikowego przed wykonaniem analizy chromatograficznej.

W wyniku przeprowadzonych oznaczeń zawartości związków z grupy PCB w próbkach rzeczywistych stwierdzono, że:

✓ Zastosowanie techniki spektrometrii masa rozcieńczenia izotopowego wpływa na obniżenie granicy oznaczalności stosowanej procedury analitycznej.

✓ W przypadku związków z grupy WWA łatwo jest określić źródło ich pochodzenia w oparciu o stosunki odpowiednich związków. Natomiast w przypadku związków z grupy PCB nie można jednoznacznie wnioskować o ich źródle pochodzenia. Na podstawie

aktualnego stanu wiedzy można jednak, dysponując zarówno stężeniami związków z grupy WWA, jak i stężeniami związków z grupy PCB domniemywać źródła pochodzenia związków z grupy PCB w środowisku, poprzez porównanie lub poszukiwanie odpowiedniej korelacji pomiędzy zawartością związków z grupy WWA i PCB.

✓ Korelacja pomiędzy stężeniami związków z grupy WWA i PCB w warstwie powierzchniowej osadów pobranych w rejonie Zatoki Gdańskiej oraz Krynicy Morskiej może wskazywać, że zanieczyszczenia z grupy PCB dostają się do środowiska morskiego Zatoki Gdańskiej przede wszystkim w wyniku depozycji atmosferycznej. Taki scenariusz potwierdzają badania innych autorów.

✓ Głównym źródłem zanieczyszczeń osadów w dorzeczu rzeki Odry związkami z grupy WWA jest depozycja atmosferyczna. Są jednak pewne miejsca, dla których wyniki wskazują, że źródłem tych zanieczyszczeń są procesy petrogeniczne (wycieki ropy naftowej). W przypadku związków z grupy PCB głównym źródłem zanieczyszczeń są zrzuty ścieków, przede wszystkim z zakładów przemysłowych.

LITERATURA

- [1] K.C. Jones, P. de Voogt, *Environ. Pollut.*, **100** (1999) 209
- [2] C. Basheer, J. P. Obbard, H. K. Lee, *J. Chrom. A*, **1068** (2005) 221
- [3] L. Chrysikou, P. Gemenetzi, A. Kouras, E. Manoli, E. Terzi, C. Samara, *Environ. Internat.*, **34** (2008) 210
- [4] A. Mechlińska, L. Wolska, J. Namieśnik, *Trends Anal. Chem.*, **29** (2010) 820.
- [5] Y. F. Li, T. Harner, L. Liu, Z. Zhang, N. Q. Ren, H. Jia, J. Ma, E. Sverko, *Environ. Sci. Technol.*, **44** (2010) 2784
- [6] M. D. Erickson, R. G. Kaley II, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **18** (2011) 135.
- [7] A. Oren, Z. Aizenshtat, B. Chefetz, *Environ. Pollut.*, **141** (2006) 265.
- [8] M. Koblizkova, P. Ruzickova, P. Cupr, J. Komprda, I. Holoubek, J. Klanova, *Environ. Sci. Technol.*, **43** (2009) 3588.
- [9] J. Falandysz, Polichlorowane bifenyle (PCBs) w środowisku: chemia, analiza, toksyczność, stężenia i ocena ryzyka, Fundacja Rozwoju Uniwersytetu Gdańskiego, Gdańsk, 1999.
- [10] J. Bojra, D. M. Taleon, J. Auresenia, S. Gallardo, *Process Biochem.*, **40** (2005) 1999.
- [11] D. Mackay, W. Y. Shiu, K. C. Ma, Illustrated handbook of physical – chemical properties and environmental fate for organic chemicals, vol. I, II; B. Raton, A. Arbor (pub.), London, Tokyo, 1992.
- [12] V. Lang, *J. Chromatogr.*, **595** (1992) 1.
- [13] D.G. Muir, P. Howard, *Environ. Sci. Technol.*, **40** (2006) 7157.
- [14] R. Encinar, P. Rodríguez - González, J.I. García Alonso, A. Sanz-Medel, *Trends Anal. Chem.*, **22** (2003) 108.
- [15] I. Bojakowska, T. Gliwicz, *Prz. Geol.*, **53** (2005) 649.
- [16] R. Gioia, S. Eckhardt, K. Breivik, F. M. Jaward, A. Prieto, L. Nizzetto, K. C. Jones, *Environ. Sci. Technol.*, **45** (2011) 1349.
- [17] M. Koblizkova, P. Ruzickova, P. Cupr, J. Komprda, I. Holoubek, J. Klanova, *Environ. Sci. Technol.*, **43** (2009) 3588.
- [18] P. Oleszczuk, *Biotechnologia 1*, **76** (2007) 9.
- [19] M. Radziejewicz, A. Kaczmarczyk, E. Niemirycz, *Pol. J. Environ. Studies*, **13** (2004) 203
- [20] http://ks.ios.edu.pl/files/TZOw_srodowisku.pdf
- [21] <http://manhaz.cyf.gov.pl>
- [22] J. Ościk, Adsorpcja, PWN, Warszawa, 1979.
- [23] P. W. Atkins, Podstawy chemii fizycznej, PWN, Warszawa, 2001.
- [24] K. Pigoń, Z. Ruziewicz, Chemia fizyczna, PWN, Warszawa, 1980.
- [25] A. Mechlińska, M. Gdaniec-Pietryka, L. Wolska, J. Namieśnik, *Trends Anal. Chem.*, **28** (2009) 466.
- [26] <http://www.chem.ug.edu.pl>
- [27] R. P. Schwarzenbach, P. M. Gschwend, D. M. Imboden, Environmental Organic Chemistry, Wiley & Sons Inc, 2nd Ed, New York, 2002
- [28] www.pg.gda.pl/chem/CEEAM/Dokumenty/CEEAM_ksiazka_polska/Rozdzialy/rozdzial_030
- [29] B. Żukowska, J. Pacyna, J. Namiernik, *Ecol. Chem. and Eng.*, **14** (2007) 199.
- [30] G. Cornelissen, Ö. Gustafsson, T. D. Bucheli, M. T. O. Jonker, A. A. Koelmans, P. C. M. Van Noort, *Environ. Sci. Technol.*, **39** (2005) 6881.
- [31] A. J. King, J. W. Readman, J. L. Zhou, *Mar. Pollut. Bull.*, **48** (2004) 229.
- [32] C. Munz, P. V. Roberts, *Environ. Sci. Technol.*, **20** (1986) 830.
- [33] M. Jaroniec, R. Madey, *Elsevire*, **59** (1988) 351.

- [34] U. Ghosh, J. R. Zimmerman, R. G. Luthy, *Environ. Sci. Technol.*, **37** (2003) 2209.
- [35] S. J. Stangroom, J. N. Lester, C. D. Collins, *Environ. Technol.*, **21** (2000) 845.
- [36] R. D. Holbrook, N. G. Love, J. T. Novak., *Environ. Sci. Technol.*, **38** (2004) 4987.
- [37] M. T. O. Jonker , A. A. Koelmans, *Environ. Sci. Technol.*, **36** (2002) 3725.
- [38] P. Oleszczuk P., *Ecol. Chem. And Eng.*, **14** (2007) 65.
- [39] P. C. M Van Noort, G. Cornelissen, T. E. M. Ten Hulscher, B. A. Vrind, H. Rigterink, A. Belford, *Water Research*, **37** (2003) 2317.
- [40] E. M. Murphy, J. M. Jachara, S. C. Smith, *Environ. Sci. Technol.*, **24** (1990) 1507.
- [41] M. T. O. Jonker, *Environ. Sci. Technol.*, **34** (2000) 1620.
- [42] W. R. Reevesa, T. J. McDonald, L. Cizmas, K. C. Donnelly, *Sci. Total Environ.*, **332** (2004) 183.
- [43] R. E. Countway, M. R. Dickhut, A. E. Canuel, *VA Estuary Organic Geochem.*, **34** (2003) 209.
- [44] A. Accardi - Dey, P. M. Gschwend, *Environ. Sci. Technol.*, **36** (2002) 21.
- [45] E. J. Leboeuf, W. J. Weber, *Environ. Sci. Technol.* **31** (1997) 1697.
- [46] J. Namieśnik, J. Łukasiak, Z. Jamrógiewicz, *Pobieranie próbek środowiskowych do analizy*”, PWN, Warszawa, 1995.
- [47] R. J. Law, J. L. Biscaya, *Marine Pollut. Bulletin*, **29** (1994) 235.
- [48] J. Namieśnik, B. Zygmunt, M. Biziuk, M. Wiergowski, L. Torres, *Pol. J. Environ. Stud.*, **5** (1996) 5.
- [49] Ł. Dąbrowski, M. Biziuk, J. Gaca, *Ekol. i Technika*, **5/6** (1996) 49.
- [50] D. J. McMillin, J. C. Mens, *J. Chromatogr. A*, **754** (1996) 169.
- [51] R. J. Woodhead, R. J. Law, P. Matthiessen, *Maine Pollut. Bulletin*, **38** (1999) 773.
- [52] W. Huang, P. Peng, Z. B. Yu, J. Fu, *Appl. Geochem.*, **18** (2003) 955.
- [53] W. J. Weber, F. A. DiGiano, *Process Dynamics in Environmental Systems*, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, inc., New York, 1996.
- [54] J. J. Griffen, E. D. Goldberg, *Morphologies and Origin of Elemental Carbon in the Environment*, *Science*, **206**, 563, 1979
- [55] A. Kubatova, B. Jansen, J. F. Vaudoisot, S. B. Hawthorne, *J. Chromatogr. A*, **975** (2002) 175.
- [56] E. Bjōrklund, T. Nilsson, S. Bøwadt, K. Pilorz, L. Mathiasson, S. B. Hawthorne, *J. Biochem. Biophys. Methods*, **43** (2000) 295.
- [57] W. J. Weber, W. Huang, E. J. LeBoeuf, *Colloid Surface A*, **151** (1999) 167.
- [58] B. Xing, J. Pignatello, B. Gigliotti, *Environ. Sci. Technol.*, **30** (1996) 2432.
- [59] W. J. Weber, P. M. McGinley, L. E. Katz, *Environ. Sci. Technol.*, **26** (1992) 1955.
- [60] W. Huang, T. M. Young, M. A. Schlautman, H. Yu, W. Weber, *Environ. Sci. Technol.*, **31** (1997) 1703.
- [61] W. Huang, W. J. Weber, *Environ. Sci. Technol.*, **31** (1997) 2562.
- [62] B. Xing, J. J. Pignatello, *Environ. Sci. Technol.*, **31** (1997) 792.
- [63] S. Kanehashi, K. Nagai, *J. Membrane Sci.*, **253** (2005) 117.
- [64] W. J. Weber, W. Huang, *Environ. Sci. Technol.*, **30** (1996) 88.
- [65] W. J. Weber , W. Huang, *Environ. Sci. Technol.*, **32** (1998) 3549.
- [66] P. M. McGinley, L. E. Katz, W. J. Weber, *Environ. Sci. Technol.*, **27** (1993) 1524.
- [67] E. J. Leboeuf, W. J. Weber, *Environ. Sci. Technol.*, **34** (2000) 3632.
- [68] Z. Zbytniewski, B. Buszewski, *Pol. J. Environ. Stud.*, **11** (2002) 179.
- [69] W. J. Weber, W. Huang, H. Yu, *J. Contam. Hydrol.*, **31** (1998) 149.
- [70] R. G. Luthy, G. R. Aiken, M. L. Brusseau, S. D. Cunningham, P. M. Gschwend, J. J. Pignatello, M. Reinhard, S. J. Traina, W. J. Weber., J. C. Westall, *Environ. Sci. Technol.*, **31** (1997) 3341.
- [71] M. Alexander, *Environ. Sci. Technol.*, **29** (1995) 2713.

- [72] M. M. Rahman, E. Worch, *Chemosphere*, **61** (2005) 1419.
- [73] M. M. Rahman, F. Amiri, E. Worch E., *Water Res.*, **37** (2003) 4673.
- [74] A. A. Ahmed, D. Chen, *J. Environ. Sci. Health A*, **41** (2006) 1.
- [75] E. Worch, *J. Contam. Hydrol.*, **68** (2004) 97.
- [76] www.books.google.com/books?hl=pl&lr=&id=TGRmfTrsPTQC&oi=fnd&pg=PR11&dq=diffusion&ots=7DTTAFc5Bq&sig=9D7FTX6pfZyjLCwHF11YRgYB6MI#PPA69,M1
- [77] T. B. Boving, P. Grathwohl, *J. Contam. Hydrol.*, **53** (2001) 85.
- [78] P. M. McGinley, L. E. Katz, W. J. Weber, P. M. McGinley, L. E. Katz, *Water Res.*, **32** (1996) 3571.
- [79] S. Wu, P. M. Gschwend, *Environ. Sci. Technol.*, **20** (1986) 717.
- [80] S. Wu, P. M. Gschwend, *Water Resour. Res.*, **24** (1998) 1373.
- [81] W. P. Ball, P. V. Roberts, *Environ. Sci. Technol.*, **25** (1991) 1237.
- [82] P. Grathwohl, M. Reinhard, *Environ. Sci. Technol.*, **27** (1993) 2360.
- [83] J. Farrell, M. Reinhard, *Environ. Sci. Technol.*, **28** (1994) 63.
- [84] H. Rugner, S. Kleineidam, P. Grathwohl, *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 1645, 1999
- [85] C. J. Werth, M. Reinhard, *Environ. Sci. Technol.*, **31** (1997) 697.
- [86] R. K. Borówka, *Stud. Lim. Tel.*, **1** (2007) 33.
- [87] J. Bojakowska, T. Gliwicz, K. Małecka, Wyniki geochemicznych badań osadów wodnych polski w latach 2003 – 2005, Warszawa, 2006.
- [88] J. W. Talley, U. Ghosh, S. G. Tucker, J. S. Furey, R. G. Luthy, *Environ. Sci. Technol.*, **36** (2002) 477.
- [89] C. Cuypers, T. Grotenhuis, K. G. J. Nierop, E. M. Franco, A. Jager, W. Rulkens, *Chemosphere*, **48** (2002) 919.
- [90] G. Cornelissen, G. D. Breedveld, S. Kalaitzidis, K. Christanis, A. Kibsgaard, A. M. Oen, *Environ. Sci. Technol.*, **40** (2006) 1197.
- [91] A. A. Koelmans, B. Meulman, T. Meijer, M. Y. O. Jonker, *Environ. Sci. Technol.*, **43** (2009) 736.
- [92] J. Kwiatkowska, *Inż. Ochr. Środ.*, **10** (2007) 71.
- [93] J. Pempkowiak, Kwasy humusowe. Fizyczne, biologiczne i chemiczne badania morskich osadów dennych, J. Bolałek (red), Wydawnictwo Uniwersytetu Gdańskiego, Gdańsk (2010) 473 - 477.
- [94] P. C. M. Van Noort, G. Cornelissen, T. E. M. Hulscher, B. A. Vrind, H. Rigterink, A. Belford, *Water Research*, **37** (2003) 2317.
- [95] J. Walter, W. J. Weber, W. Huang, E. J. LeBoeuf, *Colloids and surfaces A*, **151** (1999) 167.
- [96] M. Schoone, M. W. I. Schmidt, I. Kögel-Knabner, *Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.*, **85** (1997) 345.
- [97] B. Chefetz, A. P. Deshmukh, P. G. Hatcher, *Environ. Sci. Technol.*, **34** (2000) 2925.
- [98] G. A. C. Ehlers, A. P. Loibner, *Environ. Pollut.*, **141** (2006) 494.
- [99] S. P. J. Van Leeuwen, J. de Boer, *J. Chromatogr. A*, **1186** (2008) 161.
- [100] A. Beyer, M. Biziuk, *Ecol. Chem. Eng.*, **14** (2007) 35.
- [101] Namieśnik J., Jamrógiewicz Z., Pilarczyk M., Torres L., Przygotowanie próbek środowiskowych do analizy, WNT, Warszawa, 2000.
- [102] R. Fuoco, A. Ceccarini, Methods for the determination of Polychlorobiphenyls (PCBs) in water, in Handbook of Water Analysis, 102, Marcel Dekker Inc., 655, 2000.
- [103] K. Galer, Specjacja fizyczna WWA I PCB w środowisku rzeki – nowe procedury analityczne, rozprawa doktorska, Gdańsk, 2000.
- [104] Z. Frankowski, M. Graniczny, B. Juszkievicz-Bednarczyk, R. Kramarska, Z. Pruszek, P. Przedziecki, M. Szmytkiewicz, M.W, J. Zachowicz, Zasady

- dokumentowania geologiczno - inżynierskich warunków posadowienia obiektów budownictwa morskiego i zabezpieczeń brzegu morskiego, Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa (2009) 105 – 110.
- [105] D. Wojcieszak, H. Piekarek – Jankowska, *Metody pobierania próbek morskich osadów dennych. Fizyczne, biologiczne i chemiczne badania morskich osadów dennych*, J. Bolałek (red.), Wydawnictwo Uniwersytetu Gdańskiego, Gdańsk (2010) 19 - 27.
- [106] M. C. Vagi, A. S. Petsa, M. N. Kostopoulou, M. K. Karamanoli, T. D. Lekkas, *Desalin.*, **210** (2007) 145.
- [107] L. Wolska, *J. Chromatogr. A*, **959** (2002) 173.
- [108] A. Mechlińska, L. Wolska, J. Namieśnik, *Anal. Lett.*, **43** (2010) 1149.
- [109] J. Castro-Jiménez, G. Deviller, M. Ghiani, R. Loos, G. Mariani, H. Skejo, G. Umlauf, J. Wollgast, T. Laugier, K. Héas-Moisán, F. Léauté, C. Munsch, C. Tixier, J. Tronczyński, *Environ. Pollut.*, **156** (2008) 123.
- [110] N. L. Howell, M. P. Suarez, H. S. Rifai, L. Koenig, *Chemosphere*, **70** (2008) 593.
- [111] S. Ayris, G. C. Currado, D. Smith, S. Harrad, S., *Chemosphere*, **35** (1997) 905.
- [112] X. Nie, C. Lan, T. Wei, Y. Yang, *Mar. Pollut. Bull.*, **50** (2005) 537 – 546.
- [113] S. Bowadt, L. Mazas, D. J. Miller, S. B. Hawthorne, *J. Chromatogr. A*, **785** (1997) 205.
- [114] G. Cornelissen, M. Mquist, I. Groth, O. Gustafsson, *Environ. Sci. Technol.*, **38** (2004) 3674.
- [115] M. E. Aydin, A. Tor, S. Özcan, *Anal. Chim. Acta*, **577** (2006) 232.
- [116] K. A. Jang, A. Li, *Chemosphere*, **44** (2004) 1439.
- [117] F. Samara, C. W. Tsai, D. S. Aga, *Environ. Pollut.*, **139** (2006) 489.
- [118] H. Petterson, J. Axelman, D. Broman, *Chemosphere*, **38** (1999) 1025.
- [119] T. Sato, T. Todoroki, K. Shimoda, A. Terada, M. Hosomi, *Chemosphere*, **80** (2010) 184.
- [120] I. J. Barnabas, J. R. Dean, W. R. Tomlinson, S. P. Owen, *Anal. Chem.*, **67** (1995) 2064.
- [121] Y. Yang, D. J. Miller, S. B. Hawthorne, *J. Chromatogr. A*, **800** (1998) 257.
- [122] M. Xie, Z. Y. Yang, L. J. Bao, E. Y. Zeng, *J. Chromatogr. A* **1216** (2009) 4553.
- [123] X. Wang, Y. Zhang, R. F. Chen, *Marine Pollut. Bulletin*, **42** (2001) 1139.
- [124] D. B. Banjoo, P. K. Nelson, *J. Chromatogr. A*, **1066** (2005) 9.
- [125] R. Doong, Y. Lin., *Water Res.*, **38** (2004) 1733 .
- [126] L. Wolska, *J. Chromatogr. A*, **959** (2002) 173.
- [127] O. P. Heemken, N. Theobald, B.W. Wenclawiak, *Anal. Chem.*, **69** (1997) 2171.
- [128] S. Bowadt, L. Mazas, D. J. Miller, S. B. Hawthorne, *J. Chromatogr. A*, **785** (1997) 205.
- [129] S. Ayris, G. C. Currado, D. Smith, S. Harrad, *Chemosphere*, **35** (1997) 905.
- [130] S. McGroddy, J. W. Farrington, P. Gschwend, *Environ. Sci. Technol.*, **30** (1996) 172.
- [131] K. Galer, L. Wolska, J. Namieśnik, *Chem. Inż. Ekol.*, **8** (2001) 825.
- [132] D. Martens, M. Gfrerer, T. Wenzl, A. Zhang, B.M. Gawlik, K.W. Schramm, E. Lankmayr, A. Kettrup, *Anal. Bioanal. Chem.*, **372** (2002) 562.
- [133] N. Itoh, M. Numata, Y. Aoyagi, T. Yarita, *Anal. Chim. Acta*, **612** (2008) 44.
- [134] N. Itoh, M. Numata, Y. Aoyagi, T. Yarita, *J. Chromatogr. A*, **1138** (2007) 26.
- [135] M. Krauss, W. Wilcke, *Chemosphere*, **59** (2005) 1507.
- [136] Y. Yang, S. Bowadt, S.B. Hawthorne, D.J. Miller, *Anal. Chem.*, **67** (1995) 4571.
- [137] S. Sporning, S. Bøwadt, B. Svensmark, E. Björklund, *J. Chromatogr. A*, **1090** (2005) 1.

- [138] K. Gazda, Oznaczanie wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych. Fizykochemiczne metody kontroli zanieczyszczeń środowiska, J. Namieśnik, Z. Jamrógiewicz, (red.); Wydaw. Naukowo Techniczne, Warszawa (1998) 251-263.
- [139] L. Wolska, Zeszyty Naukowe Politechniki Gdańskiej nr 57, Gdańsk, 2008.
- [140] N. Fidalgo - Used, E. Blanco-Gonzalez, A. Sanz-Medel, A., *Anal. Chim. Acta*, **590** (2007) 1.
- [141] D. Martens, M. Gfrerer, T. Wenzl, A. Zhang, B. M. Gawlik, K. W. Schramm, E. Lamkmayr, A. Kettrup, *Anal. Bioanal. Chem.*, **67** (1995) 4571.
- [142] E. Mangas, M. T. Vaquero, L. Comellas, F. Broto – Puig, *Chemosphere*, 36 (1998) 61.
- [143] M. Krauss, W. Wilcke, *Environ. Poll.*, **122** (2003) 75.
- [144] J. K. Jang, A. Li, A., *Chemosphere*, **44** (2001) 1439.
- [145] A. Jaouen - Madoulet, A. Abarnou, A. M. Le Guellec, V. Loizeau, F. Leboulenger, *J. Chromatogr. A*, **886** (2000) 153.
- [146] P. Navarro, E. Cortazar, L. Bartolome, M. Deusto, J. C. Raposo, O. Zuloaga, G. Arana, N. Etxebarria, *J. Chromatogr. A*, **1128** (2006) 10.
- [147] D. Muir, E. Sperko, *Anal. Bioanal. Chem.*, **386** (2006) 769.
- [148] P. Schubert, I. Fernandez - Escobar, E. Rosenberg, J. P. Bayona, *J. Chromatogr. A*, **810** (1998) 245.
- [149] L. A. Komarnisky, R. J. Christopherson, T. K. Basu, *Nutrition*, **19** (2003) 54.
- [150] B. Lalere, J. Szpunar, H. Budzinski, P. Garrigues, O. F. X. Donard, *Analyst*, **120** (1995) 2665.
- [151] L. M. Smith, D. L. Stalling, J. L. Johnson, *Anal. Chem.*, **56** (1984) 1830.
- [152] S. Jensen, L. Renberg, L. Reutergardh, *Anal. Chem.*, **49** (1977) 316.
- [153] O. F. X. Donard, B. Larere, F. Martin, R. Lobinski, *Anal. Chem.*, **67**(1995) 4250.
- [154] D. F. Goerlitz, L. M. Law, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **6** (1971) 9.
- [155] P. Schubert, I. Fernandez - Escobar, E. Rosenberg, J. M. Bayona, *J. Chromatogr. A*, **810** (1998) 245.
- [156] I. Fernandez - Escobar, M. Gibert, A. Messeguer, J. M. Bayona, *Anal. Chem.*, **70** (1998) 3703.
- [157] A. Wasik, B. Radke, J. Bolałek, J. Namieśnik, *Chemosphere*, **68** (2007) 1.
- [158] P. Konieczka, J. Namieśnik, Walidacja procedur analitycznych. W: Ocena i kontrola jakości wyników pomiarów analitycznych, P. Konieczka i J. Namieśnik (red.), WNT, Warszawa, 2007.
- [159] M. Gdaniec, L. Wolska, J. Namieśnik, *Trends Anal. Chem.*, **26** (2007) 1005.
- [160] L. Wolska, M. Gdaniec-Pietryka, P. Konieczka, J. Namieśnik, *Talanta*, **78** (2009) 730.
- [161] L. O. Kjeller, J. Fresenius, *Anal. Chem.*, **361** (1998) 791.
- [162] P. Baumard, H. Budzinski, *Analysis*, **25** (1997) 246.
- [163] M. Gdaniec, L. Wolska, J. Namieśnik, *Chem. Inż. Ekol.*, **12** (2005) 455.
- [164] J. Meija, Z. Mester, *Anal. Chim. Acta*, **607** (2008) 115.
- [165] M. Stargent, C. Harrington, R. Harte, Guidelines for Achieving High Accuracy in Isotope Dilution Mass Spectrometry (IDMS), Royal Society of Chemistry, 2002.
- [166] J. Hoefs, Stable isotope geochemistry, Springer, Göttingen, 2009.
- [167] K. Bester, H. Beernaert, A. Bernreuther, S. Harbeck, P. Konieczka, T. P. J. Linsinger, I. Mertens, H. Schimmel, B. Sejerøe-Olsen, J. Pauwels, G. de Porter, *Anal. Bioanal. Chem.*, **374** (2002) 305.
- [168] T. J. Quinn, *Metrologia*, **34** (1997) 61.
- [169] N. Itoh, M. Numata, Y. Aoyagi, T. Yaritam, *Anal. Sciences*, **24** (2008) 1193.
- [170] J. L. Zhou, K. Maskaoui, *Environ. Pollut.*, **121** (2003) 269.

- [171] <http://www.pg.gda.pl/~wasia/ROZMAITOSCI/IDMS.pdf>
- [172] <http://www.lgcstandards.com>
- [173] B. Żukowska, Modele migracji trwałych zanieczyszczeń organicznych w środowisku, rozprawa doktorska, Gdańsk, 2005.
- [174] K. Ravindra, R. Sokhi, R. Van Grieken, *Atmos. Environ.*, **42** (2008) 2895.
- [175] H. Budzinski, I. Jones, J. Bellocq, C. Pierard, P. Garrigues., *Mar. Chem.*, **58** (1997) 85.
- [176] J. Readman, G. Filmann, I. Tolosa, J. Bartocci, J. Villeneuve, C. Catinni, L. Mee, *Mar. Pollut. Bull.*, **44** (2002) 48.
- [177] M. Tsapakis, E. Stephanou, I. Karakassis, *Mar. Chem.*, **80** (2003) 283.
- [178] A. King, J. Readman, J. Zhou, *Mar. Pollut. Bull.*, **48** (2004) 229.
- [179] M. Yunker, S. M. Backus, E.G. Pannatier, D.S. Jeffries, R.W. Macdonald, *Estuarine Coastal Shelf Sci.*, **55** (2002) 1.
- [180] M. Yunker, R. Macdonald, R. Vingarzan, R. Mitchell, D. Goyette, S. Sylvestre, *Org. Geochem.*, **33** (2002) 489.
- [181] M. Zakaria, H. Takada, H. Tsutsumi, K. Ohno, J. Hamada, E. Kouno, H. Kumata, *Environ. Sci. Technol.*, **36** (2002) 1907.
- [182] B. Benner, S. Wise, L. Currie, G. Klouda, D. Klinedinst, R. Zweidinger, R. Stevens, C. Lewis, *Environ. Sci. Technol.*, **29** (1995) 2382.
- [183] K. Hornbuckle, L. Robertson, *Environ. Sci. Technol.*, **44** (2010) 2749.
- [184] A. Mechlińska, M. Gdaniec-Pietryka, L. Wolska, J. Namieśnik, *Trends Anal. Chem.*, **28** (2009) 466.
- [185] J. Rogowska, L. Wolska, J. Namieśnik, *Sci. Total Environ.*, **408** (2010) 5775.

STRESZCZENIE

W pracy przedstawiono wyniki badań dotyczących optymalizacji metodyki oznaczania związków z grupy PCB w próbkach osadów dennych wykorzystując:

- ✓ rozpuszczalniki różniące się siłą elucji, polarnością, temperaturą wrzenia oraz toksycznością: dichlorometan, toluen, heksan.
- ✓ techniki ekstrakcji związków z grupy PCB z próbek osadów, różniące się m.in czasem ekstrakcji oraz „czynnikiem” wspomagającym ekstrakcję:
 - ekstrakcję za pomocą rozpuszczalnika wspomaganą wytrząsaniem,
 - ekstrakcję za pomocą rozpuszczalnika wspomaganą ultradźwiękami,
 - ekstrakcję za pomocą rozpuszczalnika w aparacie Soxhleta,
 - ekstrakcję za pomocą rozpuszczalnika przy podwyższonej temperaturze i ciśnieniu (aparat do prowadzenia przyspieszonej ekstrakcji firmy Dionex).

W wyniku przeprowadzonych badań określono optymalne warunki prowadzenia procesu izolacji tych toksycznych związków z osadów. Opracowany tok postępowania zapewnił możliwość przeprowadzenia badań porównawczych zawartości związków z grupy PCB w próbkach rzeczywistych osadów pobranych w latach 1997 - 2000 w trakcie realizacji międzynarodowego programu badania dorzecza rzeki Odry (IOP), podczas których jako substancję wzorcową wykorzystywano PCB 209 z wynikami uzyskanymi przy zastosowaniu techniki spektrometrii mas rozcieńczenia izotopowego, stosując jako substancję wzorcową mieszaninę 6 związków z grupy PCB znaczonych za pomocą izotopu $^{13}\text{C}_{12}$.

Ponadto podjęto próbę określenia wpływu zjawiska „starzenia” osadów oraz określenia czasu umożliwiającego odtworzenie charakteru wiązania substancji wzorcowych z matrycą osadu.

Sprawdzono także, czy obecność siarki w ekstrakcie rozpuszczalnikowym, zawierającym związki z grupy WWA i PCB „sprawia” problemy analityczne, czyli czy utrudnia właściwą interpretację chromatogramów oraz czy prowadzi to do rozbieżności w uzyskanych wynikach.

W pracy przedstawiono również analizę próbek rzeczywistych, w celu określenia źródeł pochodzenia i transportu związków z grupy PCB w osadach dennych (rzeka Odra oraz Zatoka Gdańska).

ABSTRACT

In the work there are presented results of studies devoted to optimizing methodology of determining PCB group analytes in the bottom sediment samples with the application of:

- solvents with differentiated elution strength, polarity, boiling temperature and toxicity: dichloromethane, toluene, hexane;
- extraction technique of PCB group analytes from the sediment samples differing among others with the extraction time and with, so called, “factor” assisting the extraction:
 - o shaking assisted solvent extraction,
 - o ultrasounds assisted solvent extraction,
 - o Soxhlet solvent extraction,
 - o elevated temperature and pressure solvent extraction (the Dionex apparatus for conducting fastened extraction).

As a result of studies conducted the optimal conditions of running extraction processes of isolation of these toxic chemical from the sediments have been determined. The elaborated course of proceeding ensures ability of conducting the comparative studies on the PCB group analytes content in the real sediment samples collected from 1997 till 2000 within the framework of the project of studying the Odra River basin (IOP) when PCB 209 has been used as a reference substance with the results of studies gathered with applying isotope dilution mass spectroscopy with the mixture of 6 analytes from the PCB group marked with the $^{13}\text{C}_{12}$ isotope.

What is more, an attempt has been made to determine the effect of phenomena of sediments aging and assessing time enabling replacement of the character of standard substances binding to the sediment matrix.

The content of sulphur in the solvent extract containing the PCB and PAH chemicals has been also checked in order to check its influence on proper interpretation of the chromatograms and if it results in divergences in the results obtained.

In the work the results of real samples analysis are also given in order to determine sources of origin and transport of PCB group chemicals in the bottom sediments (the Odra River and the Gdansk Gulf).

DOROBEK NAUKOWY

Publikacje:

1. Agata Mechlińska, Monika Gdaniec-Pietryka, Lidia Wolska, Jacek Namieśnik, Sorption of PAHs and PCBs on geosorbents – evolution of models, *Trends Anal. Chem.* **28** (2009) 466.
2. Marek Tobiszewski, Agata Mechlińska, Bogdan Zygmunt, Jacek Namieśnik, Green Analytical Chemistry in sample preparation for determination of trace organic pollutants, *Trends Anal. Chem.* **28** (2009) 943.
3. Agata Mechlińska, Lidia Wolska, Jacek Namieśnik, Comparison of different extraction techniques of polychlorinated biphenyls from sediments samples, *Anal. Lett.* **43** (2010) 1149.
4. Agata Mechlińska, Lidia Wolska, Jacek Namieśnik, The effect of adding a standard on the result of determination of polychlorinated biphenyls in bottom sediment samples, *Talanta* **82** (2010) 627.
5. Marek Tobiszewski, Agata Mechlińska, Jacek Namieśnik, Analytical Chemistry - Theory and Practice, *Chem. Society Rev.* **39** (2010) 2869.
6. Agata Mechlińska, Lidia Wolska, Jacek Namieśnik, Isotope - labeled substances in analysis of persistent organic pollutants in environmental samples, *Trends Anal. Chem.* **29** (2010) 820.
7. Agata Mechlińska, Lidia Wolska, Jacek Namieśnik, Rola związków znaczących izotopowo w analityce środowiskowej, *Analityka* **1** (2010) 14.
8. Lidia Wolska, Agata Mechlińska, Justyna Rogowska, Jacek Namieśnik, Sources and fate of PAHs and PCBs in the marine environment - *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.* (w druku)
9. Agata Mechlińska, Lidia Wolska, Jacek Namieśnik, Rola związków znaczących izotopowo w analityce środowiskowej, *Analityka* **1** (2011) 13.
10. Monika Gdaniec-Pietryka, Agata Mechlińska, Lidia Wolska, Jacek Namieśnik, Remobilization of PCB's from sediments – wysłany do czasopisma *Microchimica Acta* (w recenzji)
11. Agata Mechlińska, Lidia Wolska, Inga Czarzbon, Jacek Namieśnik, Comparison of different techniques for extracting Polychlorinated Biphenyls from bottom sediment samples using Isotope Dilution Mass Spectrometry. – wysłany do czasopisma *Talanta* (w recenzji)

Rozdziały w monografiach i podręcznikach akademickich:

1. Marek Tobiszewski, Agata Mechlińska, Jacek Namieśnik, Handbook of Green Analytical Chemistry, chapter: Sample preparation, Royal Society of Chemistry (w druku)

2. Justyna Rogowska, Agata Mechlińska, Lidia Wolska, Jacek Namieśnik, Analytics of PAHs and PCBs in Aquatic Ecosystems, Encyclopedia of Environmental Management, Jorgensen S.E. (Eds), Taylor & Francis, NY, USA (w druku)

Wystąpienia konferencyjne ustne:

1. Agata Mechlińska, Lidia Wolska, Jacek Namieśnik, Wpływ etapu ekstrakcji na wyniki oznaczania analitów z grupy polichlorowanych bifenyli z próbek osadów dennych, materiały 52 Zjazd PTChem i SITPChem, 12-16.09.2009, Łódź, str. 175.

2. Agata Mechlińska, Lidia Wolska, Jacek Namieśnik, Speciation of PCB's and PAH's on the aquatic ecosystem, materiały 5th conference on separation and related techniques by Nordic Separation Science Society, 26-29.08.2009, University of technology, Tallinn, Estonia, str. 50.

3. Agata Mechlińska, Lidia Wolska, Jacek Namieśnik, Optymalizacja parametrów procesu izolacji organicznych zanieczyszczeń z uwzględnieniem formy ich występowania w środowisku wodnym, materiały Sesja Sprawozdawcza Studium Doktoranckiego przy Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej, 21-22.09.2009, Gdańsk, str. 38.

4. Lidia Wolska, Agata Mechlińska, Justyna Rogowska, Jacek Namieśnik, Źródła emisji i drogi transportu w środowisku związków z grupy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych i polichlorowanych bifenyli, materiały VIII Polska Konferencja Chemii Analitycznej 04-09.07.2010, Kraków, str. 276.

5. Agata Mechlińska, Lidia Wolska, Jacek Namieśnik, Ocena efektywności różnych technik ekstrakcji związków z grupy polichlorowanych bifenyli z próbek osadów dennych z wykorzystaniem techniki spektrometrii mas rozcieńczenia izotopowego, materiały Sesja Sprawozdawcza Studium Doktoranckiego przy Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej, 27-28.09.2010, Gdańsk, str. 55.

6. Agata Mechlińska, Lidia Wolska, Jacek Namieśnik, Speciation of PCB's and PAH's in aquatic ecosystems, materiały 5th Analytica, 15-17.09.2010, Szanghaj, China, str. 16.

7. Agata Mechlińska, Lidia Wolska, Jacek Namieśnik, Speciation of PCB's and PAH's in aquatic ecosystems, materiały The International Conference on Analytical Sciences and Life Science, 7-8.04.2011, Ho Chi Minh City, Vietnam, str. 81

8. Agata Mechlińska, Lidia Wolska, Jacek Namieśnik, Ocena efektywności różnych technik ekstrakcji związków z grupy polichlorowanych bifenyli z próbek osadów dennych z wykorzystaniem techniki spektrometrii mas rozcieńczenia izotopowego, materiały Sesja Sprawozdawcza Studium Doktoranckiego przy Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej, 22-23.09.2011, Gdańsk, str. 60.

Referaty, komunikaty i postery (opublikowane w materiałach konferencyjnych):

1. Agata Mechlińska, Monika Gdaniec-Pietryka, Lidia Wolska, Jacek Namieśnik, Hot water as alternative for organic solvents used in process of PCBs and PAHs extraction from sediment, materiały 51th Polish Chemical Society and Polish Association of Chemical Engineers Congress, 7-11.09.2008, Opole, Polska, str. 113.

3. Agata Mechlińska, Monika Gdaniec - Pietryka, Lidia Wolska, Jacek Namieśnik, Comparison of currently used extraction technique with a modern technique - hot water extraction for isolation of PCBs and PAHs from sediment, materiały 14th International Symposium on Separation Science: "New achievements in chromatography", 30.09 - 3.10.2008, Primošten, Chorwacja, str. 84.

4. Agata Mechlińska, Lidia Wolska, Justyna Rogowska, Jacek Namieśnik, Oznaczanie analitów z grupy polichrowanych bifenyli w próbkach osadów dennych z wykorzystaniem techniki spektrometrii mas rozcieńczenia izotopowego, materiały VIII Polska Konferencja Chemii Analitycznej, 04-09.07.2010, Kraków, str. 194.

5. Justyna Rogowska, Błażej Kudłak, Lidia Wolska, Agata Mechlińska, Jacek Namieśnik, Wpływ zanieczyszczeń pochodzących z wraków na jakość środowiska morskiego (na przykładzie wraku s/s „Stuttgart”), materiały VIII Polska Konferencja Chemii Analitycznej, 04-09.07.2010, Kraków, str. 376.

Nagrody:

1. Nagroda Komitetu Organizacyjnego VIII Polskiej Konferencji Chemii Analitycznej, 04-09.07.2010, Kraków w konkursie „Najlepszy plakat”.

2. Nominacja do Nagrody III Europejskiego Kongresu Kobiet im. Marii Skłodowskiej – Curie.

Przyznane stypendia:

1. Stypendium naukowe z Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej, projekt „MISTRZ” 2009/2010

2. Stypendium za wyróżniający się dorobek naukowy z Własnego Funduszu Stypendialnego Rektora PG w latach akademickich 2009/2010 oraz 2010/2011.

3. Stypendium doktoranckie za osiągnięcia naukowe ze środków projektu „Rozwój interdyscyplinarnych studiów doktoranckich na Politechnice Gdańskiej w zakresie nowoczesnych technologii” w ramach projektu z Funduszy strukturalnych POKL (Projekt POKL.04.01.01-00-368/09) przyznane w roku akademickim 2009/2010 oraz 2010/2011.

4. Stypendium naukowe z Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej za osiągnięcia naukowe, program „START” 2011/2012.

ZAŁĄCZNIK 1