

Joanna ZEMBRZUSKA¹, Irena BUDNIK¹, Dobrochna GINTER-KRAMARCZYK²,
Izabela KRUSZELNICKA², Zenon ŁUKASZEWSKI¹

¹ Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej
Politechnika Poznańska

² Instytut Inżynierii Środowiska
Politechnika Poznańska

WARTA W OKOLICACH POZNANIA – ZMIANA STĘŻENIA OKSYETYLENOWANYCH ALKOHOLI W KLUCZOWYCH PUNKTACH BIEGU RZEKI

WARTA RIVER NEAR POZNAN – CHANGE IN CONCENTRATION
OF ALCOHOL ETHOXYLATES IN MAJOR POINTS OF RIVER FLOW

Surfactants are substances that reduce the surface tension in liquids. This feature allows dissolving and eliminating impurities. Surfactants are compounds that are used by man in many spheres of life. Due to this fact more and more surfactants pass to the environment, and that is reason why it is important to monitor their environmental impact.

Little attention is paid to non-ionic surfactants in an aqueous environment, despite the fact that, constitutes a main source of synthetic organic carbon put into the surface water, primarily because they are added to washing powders, liquids and tablets, etc. and used in biotechnology. Detergent manufacturers are required to verify the biodegradability of each component of the product, as used in detergent surfactants should be degradable in 80%.

The purpose of this study was to monitor the concentration of alcohol $C_{12}EO_x$ containing from 2 to 9 of oxyethylene groups in the molecule in the river water on the example of water samples from the River Warta near city Poznan. The samples were collected in three sampling points: Lubon, Poznan St. Roch bridge, Koziegłowy. The study was performed from November 2013 to February 2014. In order to determine the concentration of homologues $C_{12}EO_{2-9}$ properly prepared (liquid-liquid extraction) river water samples were analyzed by LC-MS/MS.

1. Wprowadzenie

1.1. Związki powierzchniowo czynne

Surfaktanty bądź związki powierzchniowo czynne (dalej nazywane jako ZPC), charakteryzują się aktywnością powierzchniową w roztworach wodnych. Przejawiają się w zdolności do adsorpcji na granicy faz. Wiąże się to bezpośrednio między innymi

ze zdolnością zwilżającą, dyspergującą, pianotwórczą, piorącą, myjącą, emulgującą surfaktantów. Cechy te uznawane są za najbardziej znaczące z praktycznego punktu widzenia i właśnie dlatego produkty te są tak rozpowszechnione w przemyśle. Surfaktanty głównie stosowane są jako składnik aktywny środków myjących oraz piorących, używane są również jako składnik pomocniczy w przemyśle papierniczym, włókienniczym, skórzanym metalowym, także w budownictwie, drogownictwie, górnictwie, rolnictwie i wielu innych dziedzinach gospodarki [1].

Zastosowanie ZPC do rozwiązywania problemów technologicznych ma szczególnie duże znaczenie przy ilościowym oznaczaniu ich w próbkach wodnych, a szczególnie w wodach powierzchniowych i ściekach. Bardzo istotna jest dbałość o względy proekologiczne w dziedzinie technologii i wykorzystywania surfaktantów. W ciągu ostatnich lat uwidoczniły się w tym aspekcie następujące tendencje:

- ⇒ stosowanie do produkcji surfaktantów surowców łatwo ulegających biodegradacji,
- ⇒ wzrastające zastosowanie surowców odnawialnych do produkcji surfaktantów,
- ⇒ wykorzystywanie technologii nieuciążliwych dla środowiska,
- ⇒ wyeliminowanie z receptur zawierających surfaktanty niektórych substancji szkodliwych dla środowiska, np. fosforany czy chlorowe środki bielące,
- ⇒ zwiększenie produkcji i asortymentu produktów piorących w skoncentrowanej formie np. płyny, proszki.

Wszystkie wymienione tendencje rzeczywiście przyczyniają się do poprawy stanu środowiska naturalnego. Jednak w ostatnich latach zaobserwowano dość duży postęp w dziedzinie modyfikacji struktury związków. Jest on związany z wprowadzeniem do cząstek nowo otrzymanych surfaktantów określonych grup funkcyjnych, które czynią związki te chemodegradowalnymi lub biodegradowalnymi. Wydaje się więc, że za najbardziej perspektywiczne działania uznać powinno się prace badawcze oraz aplikacyjne dotyczące nowych, jeszcze bardziej przyjaznych dla środowiska ZPC [2, 3].

1.1.1. Oksyetylenowane alkohole

Oksyetylenowe alkohole (AE) tłuszczowe są zwane inaczej alkilopolioksyeterami a ich skrócona nazwa to etoksylaty. Stanowią one największą grupę surfaktantów niejonowych, które powstają w reakcji kondensacji alkoholi tłuszczowych (laurylowego, dodecetylowego, stearynowego i olejowego) z tlenkiem etylenu (czy też tlenkiem polipropylenu) [3-7].

AE charakteryzują się wieloma pożądanymi cechami, takimi jak: szybka biodegradacja, niska lub umiarkowana zdolność do pienienia, dobre czyszczenie włókien chemicznych, stabilność w szerokim zakresie pH, czy też niewrażliwość na twardą wodę. Związki te posiadają konsystencję od płynnej do woskowej i wykazują odmienne powinowactwo do fazy wodnej i olejowej. W zależności od budowy i liczby ugrupowań etoksylowych uzależniony jest stopień powinowactwa tych związków do wody.[4, 8]. Znalazły one zastosowanie jako stabilizatory emulsji, solubilizatory dla olejków perfumowanych i witamin, a także jako środki natłuszczające. Są szeroko stosowane w środkach piorących, w mniejszym stopniu w środkach czystości, kosmetykach, rolnictwie, a także w wielu innych gałęziach przemysłu, takich jak włókienniczy i papierniczy. Ta różnorodność występowania AE w detergentach używanych w gospodarstwach domowych ukazuje wielorakość możliwości pośrednich i bezpośrednich kontaktów, na jakie człowiek napotyka podczas stosowania tych związków chemicznych. Nasza skóra

ma bezpośredni kontakt z etoksylatami podczas prania, możemy wdychać te związki w postaci aerozolu, a także spożywać je, jeśli jakieś ich pozostałości zostały na naczyniach. Oszacowano, że człowiek może maksymalnie podlegać dawce 6,48 µg/kg masy ciała na dzień [4, 8].

Dane literaturowe pokazują, że AE nie są genotoksyczne, mutagenne czy rakotwórcze. Są substancjami dobrze tolerowanymi przez skórę. Ocena ryzyka dla zdrowia człowieka pokazała, że wykorzystywanie etoksylatów w proszkach do prania i detergentach czyszczących nie powinno niepokoić nabywców tych produktów [4, 8].

Etoksylaty stanowiły około 22% produkcji wszystkich surfaktantów w 1998 roku w Unii Europejskiej. Pomimo zapewnień, że są nieszkodliwe dla zdrowia producenci związków powierzchniowo czynnych są zaniepokojeni rosnącymi cenami kluczowych surowców i ograniczeniami w dostawach. Uważa się, że rynek środków czyszczących i pielęgnacji ciała są odporne na recesję, jednakże z powodu spadku marż i rosnących cen tlenu etylenu i alkoholi tłuszczowych w ostatnich latach konieczne było zamknięcie zakładów produkcyjnych w Wielkiej Brytanii i Europie Wschodniej. Innym efektem było przeniesienie produkcji z Europy do USA, z uwagi na konkurencyjne koszty surowców [5, 9].

1.2. Rynek chemii gospodarczej

W 2011 roku krajowa sprzedaż detaliczna wyrobów chemii gospodarczej kształtowała się na poziomie ok 3,7 mld zł. Środki piorące należą jednak do jednego z największych segmentów na rynku chemii gospodarczej (ponad 50% wartości sprzedaży w 2011 r.) [10]. Sprzedaż proszków do prania charakteryzuje się dużą stabilnością. Najczęściej wybierane są opakowania 2-3 kg. Według badań przeprowadzonych przez firmę Henkel polski konsument w proszkach do prania ceni sobie walory takie jak: skuteczność usuwania plam, wybielanie oraz ładny świeży zapach.

Większość środków piorących jest trudna do zneutralizowania lub usunięcia ze ścieków, stąd też są niekorzystne dla środowiska. Coraz więcej krajów zaostrza normy ograniczające stosowanie detergentów [11]. W Unii Europejskiej w ostatnich latach wprowadzono wiele zmian w celu ograniczenia niekorzystnego wpływu produktów chemii gospodarczej na środowisko. Parlament Europejski i Rada w 2004 r. postanowiły, że na rynek UE nie mogą być wprowadzone detergenty, jeżeli zawarte w nich związki powierzchniowo czynne mają średnią biodegradację niższą niż 80%. Rozporządzenie weszło w życie 8 października 2005 r. [12] Mimo obowiązującego przepisu, wciąż nie do końca rozstrzygnięto sprawy ich nieszkodliwości dla środowiska.

Proszki do prania zawierają albo niejonowe surfaktanty, albo mieszaninę jonowych i niejonowych surfaktantów. Płyny do prania zawierają od 7- 25% jonowych surfaktantów i 6-30% niejonowych.

1.3. Monitoring surfaktantów

Zgodnie z art.155a ust. 2 z dnia 18 lipca 2001 roku – prawa wodnego, państwo jest zobowiązane do badania jakości wód powierzchniowych w ramach systemu Państwowego Monitoringu Środowiska. W zakresie zadań Wojewódzkiego Inspektora Ochrony Środowiska jest przeprowadzanie analiz wód powierzchniowych pod względem czynników fizykochemicznych, chemicznych a także biologicznych (art.155a ust.3). Głównym

założeniem monitoringu wód jest zbieranie informacji o stanie chemicznym i ekologicznym rzek. Zgromadzone informacje pozwalają na odpowiednie zarządzanie wodami w dorzeczu, w efekcie czego możliwe jest uniknięcie eutrofizacji i ochrona wód przed zanieczyszczeniami antropogenicznymi [13].

Monitoring występowania surfaktantów i ich biodegradacja w wodzie, jak i również dopuszczalne stężenia związków powierzchniowych w wodzie i ściekach są określone w aktach prawnych. Tabela 1 przedstawia dopuszczalne w Polsce stężenia dla anionowych i niejonowych związków powierzchniowo czynnych w wodach powierzchniowych [14].

Tab. 1. Dozwolone stężenia surfaktantów w wodach powierzchniowych Polsce [14]

Tab. 1. Permitted concentration of surfactants in surface waters Poland [14]

Klasa wody	Anionowe związki powierzchniowo czynne	Niejonowe związki powierzchniowo czynne
Wody klasy I	0,2 mg/L	0,5 mg/L
Wody klasy II	0,5 mg/L	1,0 mg/L
Wody klasy III	1,0 mg/L	2,0 mg/L

Również zawartość anionowych i niejonowych surfaktantów występujących w wodzie pitnej jest ograniczona do wartości 0,2 mg/L. Dane dotyczące stężenia ŻPC w wodach czynnych są rzadko publikowane i zwykle wykazują wzrastającą tendencję udziału niejonowych surfaktantów (NS) w stosunku do jonowych (AS). Jest to związane z faktem, iż w ostatnim czasie nastąpiło większe wykorzystanie w produkcji niejonowych związków powierzchniowo czynnych ze względu na posiadanie lepszych właściwości piorząco-myjących w niższej temperaturze i niższej wrażliwości na twardość wody. Wzrost stężenia surfaktantów NS w relacji do AS związany jest również z gorszą biodegradacją tych pierwszych. Średnie wartości stężeń w rzekach dla obu grup surfaktantów są znacznie wyższe dla sezonu jesienno-zimowego niż dla sezonu wiosenno-letniego [14-16].

2. Część doświadczalna

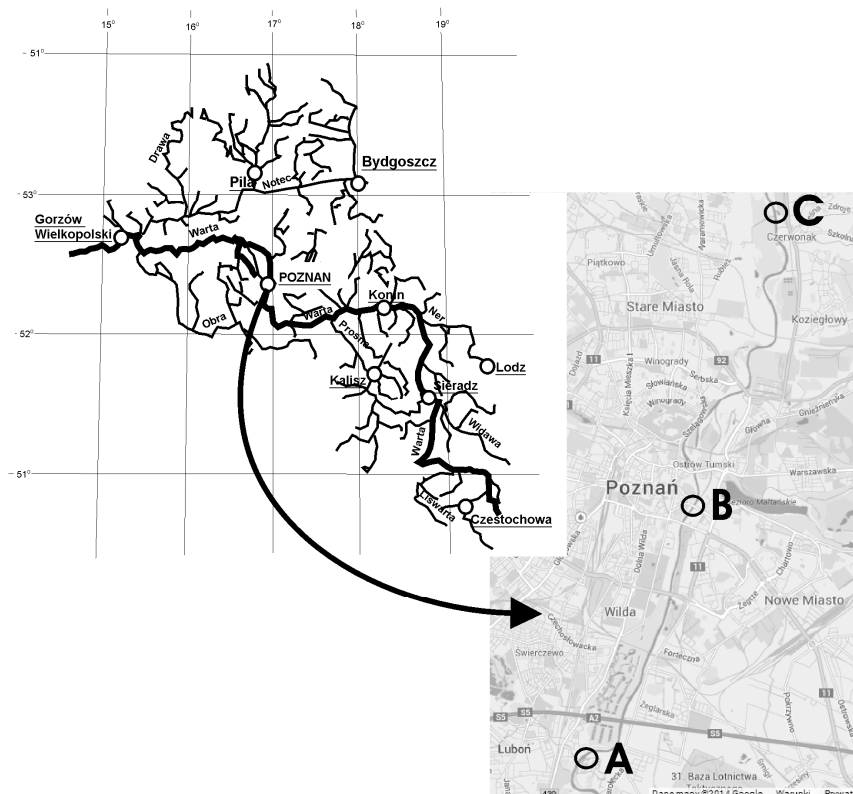
2.1. Woda rzeczna wykorzystywana w badaniach

Monitoring alkoholu $C_{12}EO_x$ zawierającego od 2 do 9 grup oksyetylenowych w cząsteczce prowadzono dla rzeki Warty. Próbkę wody były pobierane w trzech punktach biegu rzeki Warty w okresie od listopada 2013 do lutego 2014 roku.

Warta jest trzecią co do wielkości rzeką w Polsce (po Odrze i Wiśle); największym prawobrzeżnym dopływem Odry o długości 808,2 km, z czego aż 369 km przypada na teren województwa wielkopolskiego.

W badania nad zawartością $C_{12}EO_x$, zawierającego od 2 do 9 grup oksyetylenowych w cząsteczce, w Warcie skupiono się na aglomeracji poznańskiej. Próbkę pobierano raz w miesiącu w następujących punktach: Luboń (w okolicach ulicy Rzecznej – ok. 250 km

biegu rzeki Warty), Poznań (most św. Rocha – ok. 243 km biegu rzeki) i Koziegłowy (Akwen Marina za oczyszczalnią ścieków – ok. 234 km biegu rzeki). Powyższe punkty poboru próbek przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Bieg rzeki Warty wraz z miejscami poboru próbek (A – Luboń, B- Poznań – Most św. Rocha, C – Koziegłowy)

Fig. 1. Sampling points on River Warta (A – Lubon, B – Poznan St. Roch bridge, C- Koziegłowy)

2.2. Analiza jakościowo-ilościowa techniką LC-MS/MS

Niniejsza praca jest kontynuacją badań prowadzonych w zespole badawczym prof. dr hab. inż. Zenona Łukaszewskiego, w którym to prowadzono monitoring homologów $C_{12}EO_{2-9}$ w rzece Warcie na przełomie 2011 i 2012 roku [17-18].

Analizy ilościowej dokonano z wykorzystaniem techniki chromatografii cieczowej połączonej z tandemowym spektrometrem mas jako detektorem. Wykorzystano chromatograf cieczowy Ultimata 3000 RSLC, (Doniex, Dania) połączony z tandemowy spektrometr mas API 4000 QTRAP (Biosystems/MSD Sciex).

Stosowane warunki oznaczeń ilościowo-jakościowych homologów $C_{12}EO_{2,9}$ techniką LC-MS/MS zostały wcześniej opracowane i opisane w Zakładzie Chemii Ogólnej i Analitycznej Politechniki Poznańskiej [19, 20].

2.2.1. Warunki rozdzielania chromatograficznego

Rozdzielania chromatograficznego mieszaniny alkoholi oksyetylenowanych dokonano na kolumnie chromatograficznej TSK-Gel Amide 80 (150 mm x 2,0 mm i.d., TOSOH Bioscience, Niemcy). Jako fazę ruchomą zastosowano mieszaninę 5 mM roztworu wodnego octanu amonu (A) i acetonitrylu (B), której skład zmieniał się w trakcie analizy. Przepływ fazy ruchomej przez kolumnę wynosił 0,1 mL/min. Rozdzielenie było prowadzone w temperaturze 35°C [19, 20].

2.2.2. Warunki pracy detektora masowego

W badaniach jako detektor wykorzystano tandemowy spektrometr mas z elektrorozpylaniem jako źródłem jonizacji. Badane anality jonizowano pozytywnie.

Analizę ilościową przeprowadzono z wykorzystaniem trybu MRM dla tandemowego spektrometru masowego. Otrzymane w ten sposób piki chromatograficzne (ich pola powierzchni) posłużyły do wyznaczenia stężeń poszczególnych związków.

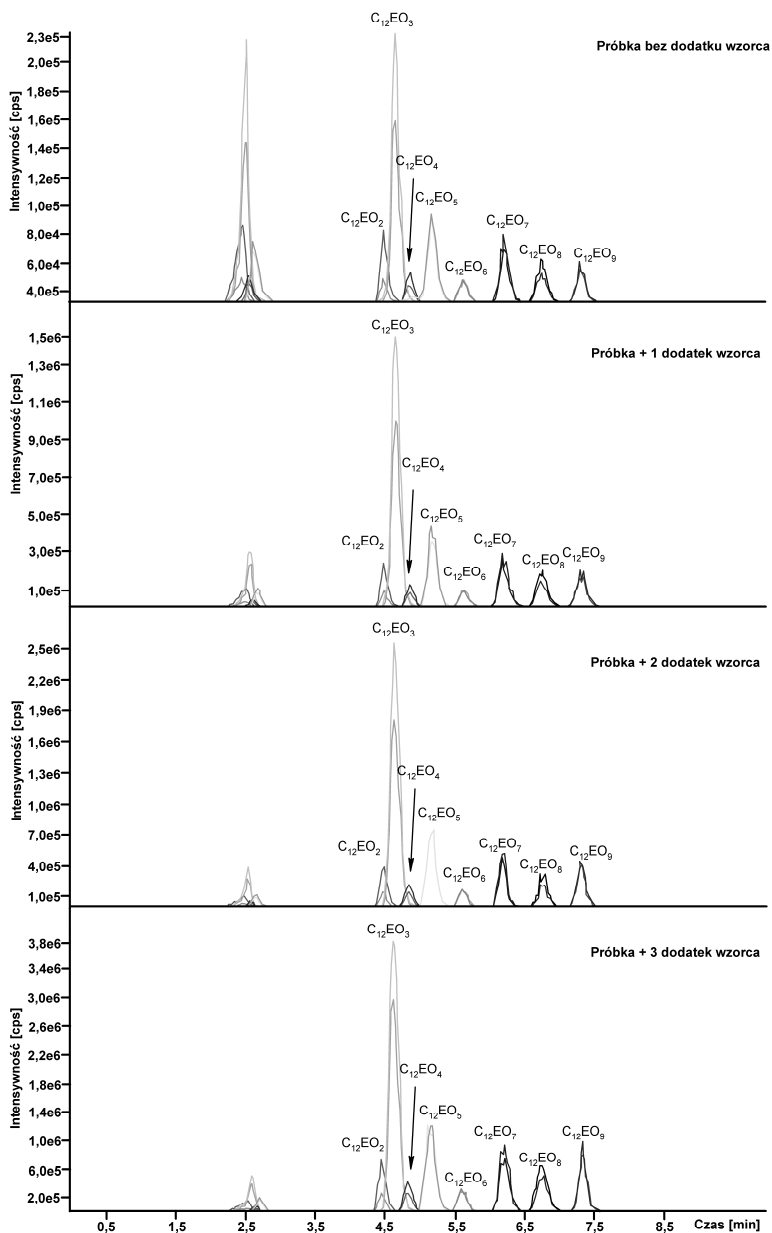
2.3. Przygotowanie próbek wody rzecznej

W celu wyizolowania i zateżenia badanych analitów próbki wody rzecznej poddano ekstrakcji ciecz-ciecz. Wodę pobierano raz w miesiącu, po przetransportowaniu do laboratorium sączono ją w celu usunięcia stałych zanieczyszczeń, następnie poddawano ekstrakcji. Jako ekstrahentu użyto octan etylu [20].

Ekstrakcji poddawano 50 mL próbki wody rzecznej. Aby uwzględnić obecność innych składników matrycy mogących mieć wpływ na proces ekstrakcji i końcowego oznaczenia techniką LC-MS/MS, stężenie badanych związków wyznaczono techniką dodatku wzorca. W tym celu wykonano ekstrakcję wody rzecznej oraz trzy ekstrakcje wody rzecznej z dodatkiem wzorca na trzech różnych poziomach stężeń. Wzorce dodawano do wody przed etapem ekstrakcji.

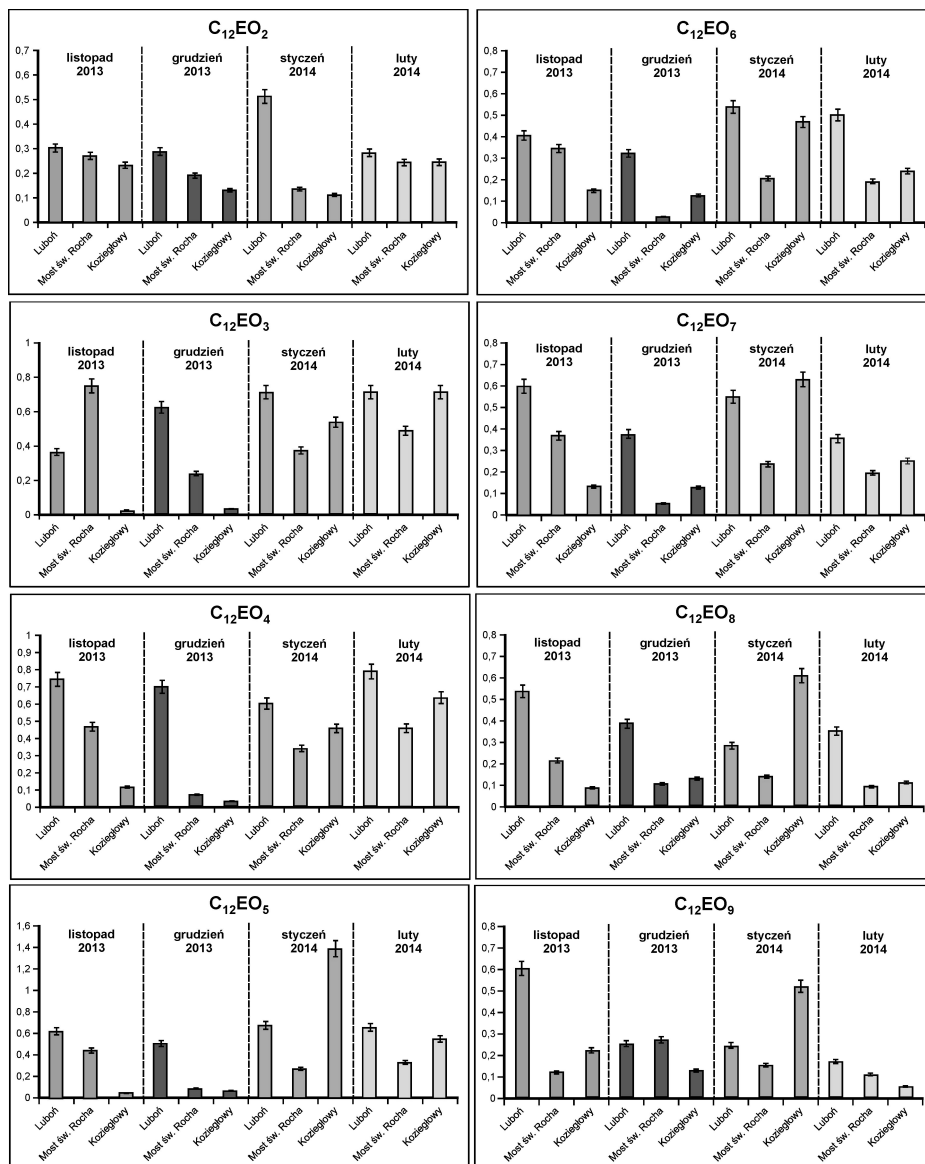
3. Wyniki i ich omówienie

W pracy podjęto się oceny stopnia zanieczyszczenia wody powierzchniowej związkami powierzchniowo czynnymi oraz zbadaniem możliwego wpływu dużej aglomeracji na poziom tego zanieczyszczenia. Do badań wytypowano rzekę Wartę, z której to pobierano raz w miesiącu próby przez okres czterech miesięcy. Próbki pobierano w Luboniu, Poznaniu (Most Św. Rocha) oraz w Koziegłowach (za Centralną Oczyszczalnią Ścieków dla miasta Poznania). Próbki zostały pobrane w okresie od listopada 2013 do lutego 2014 roku. W dalszym etapie badań zostały one przygotowane do analizy chromatograficznej zgodnie z opisem podanym w punkcie 2.3, a następnie zanalizowane techniką LC-MS/MS. Na rysunku 2 przedstawiono przykładowe chromatogramy ekstraktów wody rzecznej i wody rzecznej z dodatkami mieszaniny wzorcowej otrzymane dla próbki pobranej w listopadzie 2013 roku w Poznaniu na moście Św. Rocha.



Rys. 2. Chromatogramy ekstraktów próbki wody Warty pobranej w listopadzie 2013 roku na moście św. Rocha

Fig. 2. Chromatograms of extracts of Warta river (collected in November 2013 on st. Roch bridge)



Rys. 3. Rozkład stężeń oksyetylenowanych alkoholi $C_{12}EO_{2-9}$, w okresie od listopada 2013 do stycznia 2014 w wodach rzeki Warty (dla punktów poboru: Luboń, Poznań i Koziegłowy)

Fig. 3. Distribution of Concentrations of alcohol ethoxylates $C_{12}EO_{2-9}$ from November 2013 to February 2014 in Rover Warta samples (for sampling points: Luboń, Poznań and Koziegłowy)

Z otrzymanych chromatogramów dla wszystkich pobranych i przebadanych prób wód rzeki Warty odczytano pola powierzchni pików poszczególnych oksyetylatów, z których to następnie sporządzono krzywe dodatku wzorca. Z krzywych odczytano stężenia wszystkich badanych homologów $C_{12}E_{2-9}$. Otrzymane wyniki zaprezentowano na rysunku 3.

W próbkach wody Warty pobranych w trzech punktach poboru (Luboń, Poznań i Koziegłowy) we wszystkich miesiącach wykryto i oznaczono ilościowo wszystkie homologii $C_{12}E_x$ zawierające w cząsteczce od 2 do 9 grup oksyetylenowych. Badane homologii oksyetylenowanego alkoholu są na różnych poziomach stężeń. Na ogół najwyższe stężenia wszystkich oksyetylatów wyznaczono dla próbek pobieranych w Luboń niezależnie od miesiąca poboru. Wyjątek stanowią próbki pobrane w styczniu, dla których wyższe stężenia oksyetylatów zawierających w cząsteczce od 5 do 9 grup oksyetylenowych odnotowano dla próbek pobranych w Koziegłowach. Stężenia te wynoszą odpowiednio: 1,4 $\mu\text{g/L}$ ($C_{12}E_5$), 0,4 $\mu\text{g/L}$ ($C_{12}E_6$), 0,6 $\mu\text{g/L}$ ($C_{12}E_7$), 0,6 $\mu\text{g/L}$ ($C_{12}E_8$) i 0,5 $\mu\text{g/L}$ ($C_{12}E_9$). Najprawdopodobniej jest to związane z gorszą pracą oczyszczalni ścieków. Wpływ na spadek wydajności usuwania zanieczyszczeń w oczyszczalni może mieć fakt, że w okresie prowadzenia monitoringu miesiąc ten był najzimniejszy. Z otrzymanych wyników można zauważyć także, że miasto Poznań nie wprowadza do wody powierzchniowej dodatkowych porcji badanych surfaktantów. Świadczy to o dobrze działającym systemie kanalizacyjnym i najprawdopodobniej braku tzw. dzikich odpływów ścieków komunalnych. Obserwowany ogólny spadek poszczególnych homologów wraz z biegiem rzeki świadczy o skutecznym samooczyszczaniu się rzeki, co niewątpliwie jest zjawiskiem bardzo korzystnym w stosunku do organizmów żyjących w tych wodach jak i dla ogólnie rozumianego środowiska naturalnego. W badanych próbkach najniższe stężenie odnotowano dla alkoholu $C_{12}E_3$ i wynosiło ono 0,03 $\mu\text{g/L}$, zaś najwyższe dla $C_{12}E_5$ – 1,4 $\mu\text{g/L}$.

4. Podsumowanie

W monitoringu wody rzecznej związków powierzchniowo czynnych jak i pozostałych zanieczyszczeń należy pamiętać, że ich stężenie zawsze będzie zależało od strumienia tych związków wprowadzonych do zbiornika wodnego. Zmiany stężenia mogą wynikać ze zmian sezonowych, a także ze zmiany ilości wody w środowisku (opady) oraz od szybkości biodegradacji, na którą ma wpływ temperatura otoczenia.

Dotychczas stosowane sposoby oznaczania NS w elementach środowiska wodnego ograniczone były do określenia sumarycznego stężenia tych surfaktantów [15]. Istnieje jednak konieczność poznania w jakich proporcjach poszczególne składniki strumienia NS występują w wodach powierzchniowych. Taką możliwość daje technika LC-MS/MS. Warunkiem ilościowego oznaczania tą techniką jest posiadanie wzorcowych substancji. Dostępne są wzorce dla oksyetylenowanych dodekanoli zawierających 2-9 grup oksyetylenowych. Dlatego możliwość oznaczania techniką LC-MS/MS tych związków jest ograniczona do homologów $C_{12}E_{2-9}$.

Wyniki przedstawione na rysunku 3 wskazują, że wszystkie homologii $C_{12}EO_{2-9}$ są obecne w wodzie rzecznej (Warta), na odcinku biegu rzeki w okolicach Poznania. Należy jednak mieć na uwadze, że w skład mieszaniny niejonowych surfaktantów w wodach powierzchniowych, wchodzi jeszcze homologii serii $C_{10}E_x$, $C_{11}E_x$, $C_{13}E_x$, $C_{14}E_x$, $C_{16}E_x$, $C_{18}E_x$, $C_{20}E_x$, a także oksyetylenowane oktylo-nonylofenole, oksyetylenowane aminy a także alkilopoliglukozydy.

Badania zostały wykonane przy finansowym wsparciu Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego projekt badawczy 03/31/DSPB/0276/Alokacja 503213

Bibliografia

- [1] Zieliński, R. Surfaktanty- budowa, właściwości, zastosowania. Wydawnictwo Uniwersytetu Ekonomicznego w Poznaniu. Poznań, 2009
- [2] Zieliński, R. Surfaktanty- towaroznawcze i ekologiczne aspekty ich stosowania. Wydawnictwo Akademii Ekonomicznej w Poznaniu. Poznań, 2000
- [3] Przondo, J. Związki powierzchniowo czynne i ich zastosowanie w produktach chemii gospodarczej. Politechnik Radomska. Radom, 2010
- [4] <http://www.katedrachf.umcs.lublin.pl/cwiczenia/cw-IIb-S.pdf>, 11.02.2013
- [5] Focus on surfactants. Ethoxylates worried by EO uncertainty. July, 2011
- [6] Evans, K. A. Dubey, S. T. Kravetz, L. Evetts, S., W. Dzidic and W. Dooyema, C. Quantification of alcohol ethoxylates surfactants in environmental sample by electrospray mass spectrometry. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1997, 74(7) 765-773
- [7] Nowicka, D. Ginter-Kramarczyk, D. Holderna-Odachowska, A. Budnik, I. Kaczorek, E. and Lukaszewski, Z. Biodegradation of oxyethylated fatty alcohols by bacteria *Microbacterium* strain E19. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2013, 91 32-38
- [8] HERA Human & Environmental Risk Assessment on ingredients of European household cleaning products. September, (2009)
- [9] Prats, D. López, C. Vallejo, D. Varó, P. and León V. M. Effect of Temperature on Biodegradation of Linear Alkylbenzene Sulfonate and Alcohol Ethoxylate. *J. Surfactants Deterg.*, 2006, 9(1) 69-75
- [10] Rynek produktów chemii gospodarczej osiągnie w 2012 r. 64 mld dol. (RAPORT!).
http://www.chemiaibiznes.com.pl/artykuly/pokaz/9_rynek_produkow_chemii_gospodar_czej_osiagnie_w_2012_64_mld_dol_Raport.html
- [11] Nalepa, W. Artykuły przemysłowe. Państwowe Wydawnictwo Przemysłowe. Warszawa, 1986
- [12] Rozporządzenie (WE) nr 648/2004 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 31 marca 2004r.
- [13] <http://www.gios.gov.pl/artykuly/151/Badania-i-ocena-stanu-rzek,02.04.2011>
- [14] Pastewski, S. and Mędrzycka, K. Monitoring surfactant concentrations in surface waters in Tricity Agglomeration *Pol. J. Environ. Stud.* 2003 , 12 (5) 643-646

- [15] Szymański, A. Wyrwas, B. Jesiołowska, A. Kaźmierczak, S. Przybysz, T. Grodecka, J. and Łukaszewski, Z. Surfactants in the River Warta: 1990-2000 *Pol. J. Environ. Stud.* 2001, 10 (5) 371-377
- [16] Siwiński, P. Szamański, A. and Łukaszewski, Z. Biodegradability of Detergent Powder Surfactants in the River Water Die-Away Test., *Pol. J. Environ. Stud.*, 1998, 7 (4) 251-256
- [17] Budnik, I. Zembruska, J. and Łukaszewski, Z. Monitorowanie stężenia oksyetylenowanych alkoholi w rzece Warcie na przełomie 2011 i 2012 roku; *Jak to się robi w Wielkopolsce 2013*; Wyd. Państwowa Wyższa Szkoła Zawodowa im. Hipolita Cegielskiego w Gnieźnie. Gniezno, 2013
- [18] Budnik, I. Zembruska, J. and Łukaszewski, Z. Oznaczanie metabolitów procesu biodegradacji oksyetylenowanych alkoholi zachodzącego pod wpływem mikroorganizmów wyselekcjonowanych z wody rzecznej; *Studia Doktorantów, Gospodarka Globalna Technologia Społeczeństwo 12*. Wydawnictwo Uniwersytetu Ekonomicznego w Poznaniu. Poznań, 2013
- [19] Knopińska, M. Ilościowe oznaczanie oksyetylenowanych alkoholi techniką chromatografii cieczowej łączonej z tandemową spektrometrią mas. Praca inżynierska. Politechnika Poznańska. Poznań, 2012
- [20] Kaczmarek, K. Wydzielanie alkoholi oksyetylenowanych technikami: ekstrakcji do fazy stałej I ekstrakcji ciecz-ciecz z próbek wodnych oraz oznaczanie techniką chromatografii cieczowej łączonej z tandemową spektrometrią mas. Praca inżynierska. Politechnika Poznańska. Poznań, 2012

