

Andrzej Czerniak, Adam Grochowalski, Agata Poszyler-Adamska

ZAWARTOŚĆ DIOKSYN W POPIOŁACH Z PALENISK POWSTAŁYCH W WYNIKU RUCHU TURYSTYCZNEGO W LASACH (BADANIA WSTĘPNE)

Streszczenie

Negatywnym skutkiem ruchu turystycznego na obszarach leśnych jest powstawanie palenisk zanieczyszczonych popiołem ogniskowym. W wyniku procesu spalania do środowiska mogą przedostawać się różne substancje chemiczne, na przykład dioksyny. Toksyczność uwalnianych związków zależy głównie od stosowanego opału oraz powstałej temperatury. Dioksyny to grupa chloroorganicznych, aromatycznych związków, których cząsteczki wykazują wyjątkowo dużą stabilność termiczną i odporność chemiczną na utlenianie oraz procesy degradacji biologicznej. Ze względu na podobne właściwości toksyczne, wzajemne współwystępowanie oraz wspólne źródła, do grupy dioksyn zalicza się trzy grupy związków: polichlorowane dibenzodioksyny (PCDD), polichlorowane dibenzofurany (PCDF) i polichlorowane bifenyle (PCB). Dioksyny powstają w wyniku działalności zakładów chemicznych wytwarzających i przetwarzających związki zawierające chlor, spalarni odpadów komunalnych, przemysłowych i szpitalnych, hut żelaza i metali kolorowych, zakładów papierniczych, przetwórci surowców wtórnych.

Celem przeprowadzonych badań było określenie zawartości kongenerów PCDDs i PCDFs w próbkach popiołowych i glebowych pobranych z palenisk, występujących na terenach leśnych pełniących funkcje rekreacyjne.

Przeprowadzone badania wykazały niewielką zawartość dioksyn w analizowanym materiale badawczym.

Słowa kluczowe: las, rekreacja, ognisko, popiół, dioksyny

WSTĘP

Obszary leśne należą do ekosystemów najmniej zmienionych i przekształconych przez człowieka, co podnosi ich atrakcyjność turystyczną. Szczególnie wzmożony ruch turystyczny występuje w pobliżu zbiorników wodnych i dużych aglomeracji miejskich. Łącząc zapotrzebowanie społeczeństwa na rekreację z koniecznością ochrony przyrody przed niekontrolowaną antropopresją, leśnicy podjęli działania zmierzające do ukierunkowania ruchu turystycznego. W tym celu stworzono w nadleśnictwach sieć obiektów infrastruktury turystycznej: pola biwakowe, parkingi, miejsca widokowe, ścieżki przyrodniczo-leśne i dydaktyczne, trasy rowerowe i konne, ścieżki zdrowia. Jednym z negatywnych skutków rekreacyjnego pobytu turystów w lesie są paleniska wraz z pozostawionym popiołem ogniskowym. W zależności od rodzaju spalanej materii do środowiska mogą przedostawać się wraz z popiołem różne substancje chemiczne: związki węgla, azotu, siarki, policykliczne węglowodory aromatyczne, chlorowodory, metale ciężkie, związki smołopochodne oraz dioksyny. Dioksyny (polichlorowane dibenzoparadioksyny, w skrócie PCDDs) to grupa chloroorganicznych, aromatycznych związków, których cząsteczki wykazują wyjątkowo dużą stabilność termiczną i odporność chemiczną na utlenianie oraz na procesy degradacji biologicznej. Ze względu na podobne właściwości toksyczne oraz warunki występowania w przyrodzie, do grupy dioksyn zalicza się również polichlorowane dibenzofurany (PCDF) i polichlorowane bifenyle (PCB) [Grochowalski 1997]. Dioksyny zawarte w popiołach zalegających w paleniskach w wyniku działania wiatru i spływu wód powierzchniowych mogą migrować i zanieczyszczać tereny przyległe.

CEL I ZAKRES BADAŃ

Celem badań było określenie zawartości kongenerów PCDDs i PCDFs w uśrednionych próbkach popiołów pobranych z ognisk z dwóch terenów użytkowanych rekreacyjnie. Podstawowym opałem stosowanym w badanych paleniskach było drewno sosnowe. W celu określenia stopnia migracji dioksyn z popiołów badaniami objęto również glebę pobraną w bezpośrednim sąsiedztwie palenisk.

Ograniczony zakres badań wynikał z bardzo wysokich kosztów przeprowadzania złożonych analiz chemicznych.

Celem artykułu jest przedstawienie źródeł powstawania dioksyn ich właściwości toksycznych oraz sposobów postępowania w przypadku stwierdzenia obecności w środowisku.

CHARAKTERYSTYKA DIOKSYN

Dioksyny to mutagenne związki, których toksyczne działanie polega na niszczeniu struktury DNA i powolnym, ale skutecznym uszkodzeniu rozmnażających się komórek organizmów żywych.

Związki te były obecne na Ziemi od momentu powstania planety. Tworzyły się tam, gdzie obecny był ogień, materia organiczna i halogeno-pierwiastki (głównie chlor i bor). Początkowo dioksyny tworzyły się głównie we wszelkich procesach termicznych, takich jak wybuchy wulkanów, pożary lasów oraz burze z wyładowaniami elektrycznymi. Podobne substancje wytwarzane są przez niektóre organizmy. Przypuszcza się, że dioksyny powstawały również w procesach energetycznych prowadzonych przez mikroorganizmy. Masa powstających dioksyn zależy od ilości chloru organicznego, a także od zawartości niektórych innych substancji organicznych będących pożywkami dla szczepów bakterii i grzybów przekształcających związki organiczne w dioksyny. Grzyb glebowy *Penicillium* wytwarza 2,4-dichlorofenol, szarańczaki wytwarzają 2,5-dichlorofenol, zaś kleszcz *Amblyomma americanum* używa 2,6-dichlorofenolu jako feromonu płciowego.

Dioksyny nigdy nie były przedmiotem produkcji. Powstają one jako niepożądany produkt uboczny w trakcie niektórych procesów przemysłowych, procesów spalania lub na skutek awarii. Podstawowym źródłem emisji do środowiska są odpady przemysłowe, herbicydy, pestycydy, oleje transformatorowe. Dioksyny powstają w wyniku niekontrolowanego spalania w piecach węglowych, kotłowniach i na przyłmach odpadów zawierających w swym składzie chlor związany w formie organicznej lub nieorganicznej [Grochowalski 1994; Marklund 1987]. Źródłem tych związków mogą być pożary, w tym pożary łąk i lasów. Według badań prowadzonych w latach 1995-1998 w ramach European Dioxin Project DG-XI wynika, że znaczący udział w emisji dioksyn mają producenci cementu. Przy sumie całkowitej emisji 17 kongenerów równej 5749 TEQ/rok przemysł cementowy emituje 0,4% TEQ/rok, transport drogowy 2,0% TEQ/rok, pożary 6/6% TEQ/rok, a hutnictwo stali 1,5% TEQ/rok. Znaczna część dioksyn powstałych w procesach termicznych pozostaje w popiołach lotnych i popiołach z komór spalania. Proces wymywania PCDD/F z popiołów

zależy od odczynu medium wymywającego i wyraźnie wzrasta przy wymywaniu wodą o $\text{pH} < 7$ oraz $\text{pH} > 9$. Kwaśne deszcze, obecność w wodach kwasów humusowych i innych substancji organicznych wzmacnia proces wymywania szkodliwych związków z popiołów [Czeraniak 2004].

Początki badań nad dioksynami sięgają XIX wieku, kiedy to pojawiły się masowo przypadki zachorowań na zapalenie gruczołów łojowych (tzw. trądzik chlorowy – *chloracne*). Dopiero w XX wieku skojarzono tę chorobę z produkcją polichlorowanych fenoli, a następnie ze zidentyfikowaną 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioksyną (TCDD), będącą zanieczyszczeniem 2,4,5-trichlorofenolu. Wtedy też rozpoczęto intensywne badania oddziaływania dioksyn na organizmy żywe.

Szacuje się, że proces rozpadu dioksyn w środowisku pod wpływem różnych czynników może trwać nawet kilka lat (na przykład dla TCDD czas ten wynosi 3–5 lat). Natomiast całkowity jej rozpad w glebie na głębokości 15 cm (bez udziału światła) zachodzi po 14 latach. Na zmniejszenie się ilości ksenobiotyków typu PCDD/PCDF duży wpływ ma promieniowanie nadfioletowe degradujące ich powierzchniowe skupiska. Tam, gdzie powietrze jest czyste, nie ma zapylenia, mgieł i smogu, a słońce operuje aktywnie, fotolityczna degradacja PCDD/PCDF następuje szybko, co świadczy o tym, że proces ten może być jednym z podstawowych źródeł niszczenia ksenobiotyków. Skuteczność promieniowania nadfioletowego na rozkład dioksyn potwierdziły badania prowadzone w różnych laboratoriach w USA, Włoszech i Polsce [Crosby i Wong 1977; Barbeni, Borgarello 1985], z których wynika, że związki te w zależności od rodzaju podłoża z niejednakową prędkością ulegają rozpadowi. Najszybciej proces ten zachodzi na powierzchniach liści drzew i traw, wolniej na szkle i kamieniu wapienno-magnezowym.

Innym procesem destrukcji dioksyn jest działalność mikroorganizmów z grupy *Arthrobacter*, które niszczą pierścienie węglowodorowe. Również grzyby gnilne, na przykład *Phanerochaete chyrosporium* rozkładają TCDD bez jakichkolwiek efektów ubocznych dla siebie. Chlorofenole rozkładane są w glebie przez niektóre grzyby z rodzaju *Pseudomonas*. Jednakże biodegradacja jest procesem niezmiernie powolnym i zależnym od wielu czynników, m.in. pH środowiska, wilgotności, temperatury, niekiedy obecności metali katalizujących procesy.

Jednakże do najważniejszych sposobów usuwania dioksyn z popiołów, spalin, odcieków i szlamów należą fizyczne i chemiczne me-

tody rozkładu, powszechnie stosowane w spalarniach odpadów i innych instalacjach do termicznej obróbki materiałów.

W celu unieruchamiania dioksyn zawartych w popiołach stosowane są metody zestalania. Metoda ta polega na chemicznej destrukcji związków chloroorganicznych i ich unieruchamianiu łącznie z innymi toksycznymi substancjami, na przykład metalami ciężkimi. Odpady miesza się z cementem lub lotnymi pyłami, wodą i specjalnymi dodatkami. Utylizacja popiołów ze spalarni śmieci sprowadza się najczęściej do ich zestalania cementem i deponowania w konstrukcjach komunikacyjnych. Kosztowniejszym, ale bezpieczniejszym sposobem zagospodarowania pozostałości po spaleniu odpadów jest detoksykacja polegająca na odchlorowaniu dioksyn na powierzchni cząstek popiołów.

Technologie usuwania i destrukcji zanieczyszczeń chloroorganicznych typu PCDD/PCDF ze środowiska naturalnego są stale unowocześniane. W krajach najbardziej rozwiniętych prowadzi się intensywne prace badawcze, w których wykorzystuje się fizyczne, chemiczne i biologiczne procesy lub ich kombinacje do usuwania ksenobiotków.

METODA BADAŃ

Próbki popiołu i gleby pobrano z ognisk z dwóch terenów rekreacyjnych (A i B). Przygotowanie próbek wykonano według opracowanych procedur opartych na technikach ekstrakcji w układzie ciecz – ciało stałe oraz technikami wielostopniowej chromatografii cieczowej [Grochowalski 1997, 2000]. Analizy wykonano techniką chromatografii gazowej w sprzężeniu ze spektrometrią masową z podwójną fragmentacją badanej cząsteczki przy wykorzystaniu urządzeń typu MAT GCQ i GC-MS/MS. Dioksyny oznaczano na unikatowej aparaturze w Laboratorium Zespołu Analiz Śladowych Wydziału Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej weryfikowanej w międzynarodowych porównaniach laboratoryjnych organizowanych między innymi przez Uniwersytet w Örebro w Szwecji, Ministerstwo Ochrony Środowiska Stanu Ontario w Kanadzie i Uniwersytet w Wenecji.

Granice oznaczalności dioksyn obliczono na poziomie 0,002 ng-WHO-PCDD/F-TEQ/kg analizowanej próbki. Techniki analityczne prowadzące do oznaczania PCDDs i PCDFs oparto na normach EPA

1613, EPA 8280 oraz procedurach opracowanych w Laboratorium Analiz Śladowych Instytutu Chemii i Technologii Nieorganicznej Politechniki Krakowskiej [Grochowalski 2000]. Odzysk analitu obliczano w oparciu o wprowadzone do próbek przed ekstrakcją wzorce znaczone izotopowo ^{13}C -PCDDs, ^{13}C -PCDFs. Do obliczenia poziomu toksyczności TEQ przyjęto wynik oznaczenia 17 kongenerów PCDDs i PCDFs zestawionych w tabelach 1, 2 i 3.

Poziom toksyczności analizowanych próbek wyrażony jako wartość standaryzowana TEQ, obliczono przy pomocy tzw. współczynnika równoważnego toksyczności TEF na podstawie wyników analiz chemicznych zawartości masowej wszystkich kongenerów PCDDs i PCDFs posiadających atomy chloru w położeniach 2,3,7 i 8. Wartość liczbowa parametru TEQ jest wartością sumaryczną parametrów cząstkowych otrzymanych z pomnożenia wyniku analitycznego stężenia pojedynczego kongeneru przez odpowiedni współczynnik TEF.

Wartości liczbowe TEF zestawione w tabelach określają względną toksyczność każdego kongeneru PCDD, PCDF w odniesieniu do najbardziej toksycznego 2,3,7,8-TCDD i 1,2,3,7,8-P₅CDD, dla których przyjęto współczynniki TEF = 1. Odpowiednio dla najmniej toksycznych OCDD i OCDF przyjęto współczynniki TEF = 0,0001. Sumując pomnożone ilości masowe poszczególnych kongenerów PCDDs i PCDFs oznaczonych w analizowanych próbkach przez odpowiadające im jednostkowe współczynniki TEF otrzymano wartość liczbową nazywaną poziomem toksyczności analizowanej próbki – TEQ. Jest to wartość masowa.

We wszystkich aktualnie obowiązujących i tworzonych regulacjach prawnych odnośnie zawartości dioksyn ich masę wyraża się sumarycznie w ng-TEQ/kg lub w jednoznacznych jednostkach pg-TEQ/g.

Wartość masową TEQ obliczono wg wzoru:

$$TEQ = \sum_{i=1}^{i=17} (m_i \cdot TEF_i) \quad (1)$$

gdzie:

TEQ – poziom toksyczności badanej próbki wyrażony w jednostkach masowych (ng/kg),

m_i – masa i-kongeneru PCDD i PCDF w ng/kg,
TEF_i – współczynnik równoważny toksyczności 2,3,7,8-TCDD dla i-kongeneru PCDD i PCDF.

Stosowane akronimy:

PCDDs – polichlorowane dibenzoparadioksyny (dibenzodioksyny),
PCDFs – polichlorowane dibenzofurany,
PCDD/F – sumarycznie, PCDDs i PCDFs,
TCDD/TCDF – tetrachlorodibenzodioksyna / tetrachlorodibenzofuran,
P₅CDD/P₅CDF – pentachlorodibenzodioksyna / pentachlorodibenzofuran,
H₆CDD/H₆CDF – heksachlorodibenzodioksyna / heksachlorodibenzofuran,
H₇CDD/H₇CDF – heptachlorodibenzodioksyna / heptachlorodibenzofuran,
OCDD/OCDF – oktachlorodibenzodioksyna / oktachlorodibenzofuran,
¹³C-PCDDs, ¹³C-PCDFs – dioksyny i furany znaczone stabilnym izotopem węgla ¹³C,
TEF – współczynnik równoważny toksyczności 2,3,7,8-TCDD,
TEQ – poziom toksyczności analizowanej próbki. Toksyczność próbki wyrażona w ng-TEQ/kg dla próbek stałych i ciekłych.

ANALIZA WYNIKÓW

Reprezentatywne wyniki badań przedstawiono w tabelach 1, 2 i 3.

W wyniku przeprowadzonych analiz chemicznych sumaryczną zawartość kongenerów PCDDs i PCDFs w pobranych popiołach określono na poziomie 2,5889 i 0,7649 ng PCDD/F-TEQ/kg. Dla porównania zawartość kongenerów PCDDs i PCDFs w glebie terenów użytkowanych rolniczo nie może przekroczyć 10 ng/kg, a w glebie terenów nieużytkowanych rolniczo – 50 ng/kg.

Tabela 1. Zestawienie zawartości kongenerów PCDDs i PCDFs w popiołach (Teren A)

Table 1. Record sheet of the content of PCDDs and PCDFs congeners (Area A) in ashes

Kongener - congener PCDDs /PCDFs	WHO TEF	Oznaczona masa Determined mass (m _i)	Cząstkowy Corpuscular TEQ
			(m _i x TEF)
		ng/kg	ng-TEQ/kg
2,3,7,8-TCDD	1	0,071	0,0714
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	1	0,354	0,3542
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0,1	1,408	0,1408
1,2,3,6,7,8,-H ₆ CDD	0,1	0,226	0,0226
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0,1	0,55	0,0550
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0,01	4,541	0,0454
OCDD	0,0001	29,237	0,0029
2,3,7,8-TCDF	0,1	1,116	0,1116
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0,05	1,243	0,0621
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0,5	2,348	1,1739
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0,1	1,658	0,1658
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0,1	1,372	0,1372
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0,1	1,539	0,1539
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0,1	0,213	0,0213
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0,01	6,558	0,0656
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0,01	0,434	0,0043
OCDF	0,0001	7,782	0,0008
Wynik oznaczenia Result of determination	ng PCDD/F-TEQ/kg		2,5889

Tabela 2. Zestawienie zawartości kongenerów PCDDs i PCDFs w popiołach (Teren B)

Table 2. Record sheet of the content of PCDDs and PCDFs congeners (Area B) in ashes

Kongener – congener PCDDs /PCDFs	WHO TEF	Oznaczona masa	Cząstkowy Corpuscular
		Determined mass (m _i)	TEQ
		ng/kg	(m _i x TEF) ng-TEQ/kg
2,3,7,8-TCDD	1	0,096	0,09640
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	1	0,170	0,17041
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0,1	0,020	0,00200
1,2,3,6,7,8,-H ₆ CDD	0,1	0,712	0,07116
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0,1	0,030	0,00300
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0,01	0,480	0,00480
OCDD	0,0001	2,142	0,00021
2,3,7,8-TCDF	0,1	0,293	0,02926
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0,05	0,181	0,00904
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0,5	0,180	0,09002
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0,1	1,392	0,13921
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0,1	0,318	0,03180
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0,1	0,690	0,06902
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0,1	0,064	0,00635
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0,01	4,045	0,04045
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0,01	0,164	0,00164
OCDF	0,0001	1,380	0,00014
Wynik oznaczenia Result of determination	ng PCDD/F-TEQ/kg		0,7649

Tabela 3. Zestawienie zawartości kongenerów PCDDs i PCDFs w glebie
(Teren A)

Table 3. Record sheet of the content of PCDDs and PCDFs congeners
(Area A) in soil

Kongener – congener PCDDs /PCDFs	WHO TEF	Oznaczona masa Determined mass (m _i)	Cząstkowy Corpuscular TEQ
			(m _i x TEF)
		ng/kg	ng-TEQ/kg
2,3,7,8-TCDD	1	0,271	0,27052
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	1	0,355	0,35521
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0,1	0,397	0,03967
1,2,3,6,7,8,-H ₆ CDD	0,1	0,611	0,06112
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0,1	0,472	0,04722
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0,01	10,05	0,10045
OCDD	0,0001	105,3	0,01053
2,3,7,8-TCDF	0,1	6,338	0,63382
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0,05	3,332	0,16659
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0,5	4,534	2,26702
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0,1	2,193	0,21934
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0,1	1,958	0,19576
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0,1	2,326	0,23262
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0,1	0,091	0,00907
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0,01	8,714	0,08714
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0,01	0,768	0,00768
OCDF	0,0001	25,14	0,00251
Wynik oznaczenia Result of determination	ng PCDD/F-TEQ/kg		4,7063

PODSUMOWANIE

Na podstawie badań można stwierdzić, że dioksyny w analizowanych ogniskach wytwarzały się w sposób ograniczony, a sam popiół nie stanowił zagrożenia dioksynowego dla środowiska leśnego. Dioksyny charakteryzują się dużą mobilnością w środowisku glebowym, zwłaszcza, gdy gleba pozbawiona jest materii organicznej. Brak substancji organicznej w wypalanej glebie mogło być przyczyną wzmożonej migracji pionowej i poziomej dioksyn z palenisk do środowiska glebowego. Potwierdzają to uzyskane wyniki badań próbek glebowych.

W badanych glebach zawartość kongenerów PCDDs i PCDFs była zbliżona i nie przekroczyła wartości 4,7063 ng PCDD/F-TEQ/kg.

Na podstawie uzyskanych wyników badań można przypuszczać, że w ogniskach nie spalano poza drewnem innych substancji na przykład tworzyw sztucznych.

Prezentowane badania należy uznać za wstępne. W dalszych badaniach uwzględnione zostaną inne czynniki determinujące powstawanie dioksyn w paleniskach otwartych (rodzaj drewna, spalanie odpadów, temperatura spalania).

BIBLIOGRAFIA

- Barbeni M., Borgarello E. *Photochemical degradation of chlorinated dioxins, biphenyls, phenols and benzene on semiconductor dispersion*. Conference DIOXIN' 85. Bayreuth 1985.
- Crosby D.G. Wong A.S. Environmental degradation of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-o-dioxin (TCDD). *Science*, 1977, s. 1337–1338.
- Czerniak A. *Zanieczyszczenie i bioindykacja stref ekotonowych lasu mieszanego świeżego (LMśw) w zasięgu oddziaływania cementowo-gruntowych podbudów drogowych*. Wydawnictwo AR w Poznaniu, z. 357, 2004.
- Grochowalski A. *Źródła powstawania dioksyn i sposoby przedostawania się ich do środowiska. Problemy ze spalaniem odpadów*. I Ogólnopolskie Sympozjum Dioksyny-Człowiek-Środowisko. Kraków 22–23.09.1994.
- Grochowalski A. *Metody poboru próbek ze składowisk odpadów i analizy na zawartość toksycznych związków organicznych. Materiały z Sympozjum Naukowego- Zasady pobierania i przygotowania próbek ze składowisk odpadów w oparciu o metodyki krajowe i zagraniczne*. Warszawa 20.11.1997. KAO KChA PAN-WiChIR, 1997, s. 79–90,
- Grochowalski A. *Badania nad oznaczaniem polichlorowanych dibenzodioksyn, dibenzofuranów i bifenyli*. Zeszyty Naukowe Politechniki Krakowskiej, monografia 272, Kraków 2000.
- Marklund S. et al. *Identification of polychlorinated dibenzofurans and dioxins in exhausts from cars run on loaded gasoline*. *Chemosphere*, 1987, p. 29–36.

dr hab. inż. Andrzej Czerniak*

mgr inż. Agata Poszyler-Adamska*

*Katedra Inżynierii Leśnej, Akademia Rolnicza im. A. Cieszkowskiego w Poznaniu
ul. Mazowiecka 41, 60-623 Poznań

dr hab. inż. Adam Grochowalski** prof. Politechniki Krakowskiej

**Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej

ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków

Recenzent: Prof. dr hab. inż. Stanisław Krzanowski