

Strona czasopisma: <http://analit.agh.edu.pl/>

Oznaczenie zawartości kadmu i ołowiu w liściach klonu zwyczajnego z terenu Doliny Kluczwody

Determination of cadmium and lead in leaves of Acer platanoides from the area of the Kluczwoda Valley

Natalia Masarska, Ewelina Tobiasz, Justyna Ubysz

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Polska

ABSTRAKT: Ciągły rozwój gospodarki i komunikacji powoduje wzrost stężenia metali ciężkich w środowisku naturalnym. Wpływa to negatywnie na funkcjonowanie organizmów i jest poważnym zagrożeniem dla człowieka. Rośliny, mniej wrażliwe na nagłe zmiany zawartości toksycznych pierwiastków w przyrodzie, akumuluje w wakuolach jony metali, które przedostały się do cytoplazmy, wprowadzając nagromadzone zanieczyszczenia do łańcucha troficznego. W pracy przeprowadzono badania mające na celu określenie zawartości metali ciężkich w blaszkach liściowych drzew rosnących na obszarze Doliny Kluczwody. Oznaczenie kadmu i ołowiu wykonano za pomocą woltamperometrii strippingowej, a gatunkiem wybranym do badań był klon zwyczajny (*Acer platanoides*). Otrzymane wyniki porównano z zawartością metali ciężkich w roślinach pobranych z terenu miasta Łodzi. Na tej podstawie oceniono stopień zanieczyszczenia omawianej doliny.

ABSTRACT: Continuous development of the economy and transport increases the concentration of heavy metals in the environment. This negatively affects the functioning of organisms and is a serious threat to humans. Plants, less sensitive to sudden changes in the content of toxic elements in nature, accumulate in the vacuoles of the metal ions have penetrated the cytoplasm, introducing contamination buildup to the trophic chain. The work was carried out a study to determine the content of heavy metals in leaf blades trees growing in the area of the Valley Kluczwody. Determination of cadmium and lead were performed using stripping voltammetry, and the species selected for study was the Norway maple (*Acer platanoides*). The results were compared with the content of heavy metals in plants collected from the city of Lodz. On this basis, they rated the degree of contamination discussed valley.

Słowa kluczowe: Kadm, ołów, klon zwyczajny, *Acer platanoides*, Dolina Kluczwody, woltamperometria, liście.

1. Wstęp

1.1. Dolina Kluczwody

Dolina Kluczwody, zwana inaczej Doliną Wierchówki, jest położona na terenie Parku Krajobrazowego Dolinki Krakowskie w gminie Zabierzów (woj. małopolskie). Rezerwat ten zajmuje powierzchnię 35,22 ha, a jego długość wynosi ok. 6 km. Nazwa tej doliny nawiązuje do przepływającego przez nią potoku – Kluczwody. Na jej terenie widoczne są charakterystyczne dla Jury Krakowsko-Częstochowskiej skały wapienne. W granicach doliny znajduje się również udostępniona do zwiedzania Jaskinia Wierchowska.

Dolinę Kluczwody porasta głównie las grądowy, czyli wielogatunkowy las liściasty. Dominującymi gatunkami drzew w tym obszarze są graby i lipy, jednak licznie występują także klon, dąb i jawor. Ze względu na cienisty i chłodny charakter siedliska, w Dolinie Kluczwody rośnie również żyzna buczyna karpacka, która jest typowym zespołem górskim. W drzewostanie tym najliczniej występuje buk, jodła i jawor. Kolejnym typem lasu obecnym na tym terenie jest wielogatunkowy lęg, w którym dominuje olsza czarna. Na skalistych zboczach i w nasłonecznionych miejscach doliny zaobserwować można występowanie ciepłolubnej buczyny naskalnej, której runo w dużej mierze porastają storczyki [1].

Na akumulację metali ciężkich przez rośliny wpływa w znacznej mierze stan gleby. W gminie Zabierzów nie obserwujemy się gleb silnie zanieczyszczonych tymi pierwiastkami. Według „Oceny stanu zanieczyszczenia gleb województwa małopolskiego metalami ciężkimi i siarką”, wykonanej przez WIOŚ w 1999 r. większość gleb na tym terenie wykazywała naturalną zawartość następujących metali: Cu, Ni, Pb. Podwyższoną zawartość Cd i S wykazywało ponad 80% badanych gleb, natomiast 75 % wykazało podwyższoną zawartość cynku [2].

Zanieczyszczenia przemysłowe i energetyczne z terenu Krakowa, Skawiny i województwa śląskiego silnie wpływają na stan powietrza w Dolinie Kluczwody. Źródłem zanieczyszczeń pochodzenia komunikacyjnego jest sąsiedztwo drogi krajowej nr 79 oraz autostrady A4. Kolejnym czynnikiem decydującym o jakości powietrza jest emisja z indywidualnych palenisk i lokalnych kotłowni. W pewnym stopniu na zanieczyszczenie atmosfery wpływają również zakłady zlokalizowane na obszarze Gminy Zabierzów [2].

Według opracowania ekofizjograficznego dla gminy Zabierzów [2], stężenia: SO₂, NO₂, CO, benzenu, Pb, As, Cd, Ni i ozonu w powietrzu na tym obszarze nie przekraczają poziomów dopuszczalnych i zostały zaliczone do klasy A (zgodnie z klasyfikacją dla kryterium ochrony zdrowia). Z kolei stężenia pyłu zawieszonego (PM10) i benzo(a)pirenu (B(a)P) są wyższe od dopuszczalnych i zaliczane są do strefy C.

1.2. Klon zwyczajny

Klon zwyczajny (*Acer platanoides*) należy do roślin mydleńcowatych i jest drzewem powszechnie występującym w Europie środkowej i wschodniej, a także w południowej i zachodniej Azji. Gatunek ten najlepiej rośnie na glebach dobrze przepuszczalnych, piaszczystych, ilastych, gliniastych lub wapiennych o odczynie kwaśnym lub lekko zasadowym (od 3,7 do 8,0 w skali pH). Jest to jednak roślina wykazująca wysoką tolerancję na ubogie podłoże i zanieczyszczenia środowiska, dlatego często sadi się ją w miastach oraz przy drogach. Klon zwyczajny ma blaszkowate, dłoniasto-klapowane liście, z ostrymi wierzchołkami. Liście te są duże, ich długość sięga 17 cm, a szerokość 20 cm. Jedną z najbardziej dekoracyjnych cech klona zwyczajnego jest efektowne, jaskrawe przebarwienie się liści jesienią. Przyjmują one wtedy żywe odcienie koloru żółtego, pomarańczowego i czerwonego [3].

1.3. Metale ciężkie a rośliny

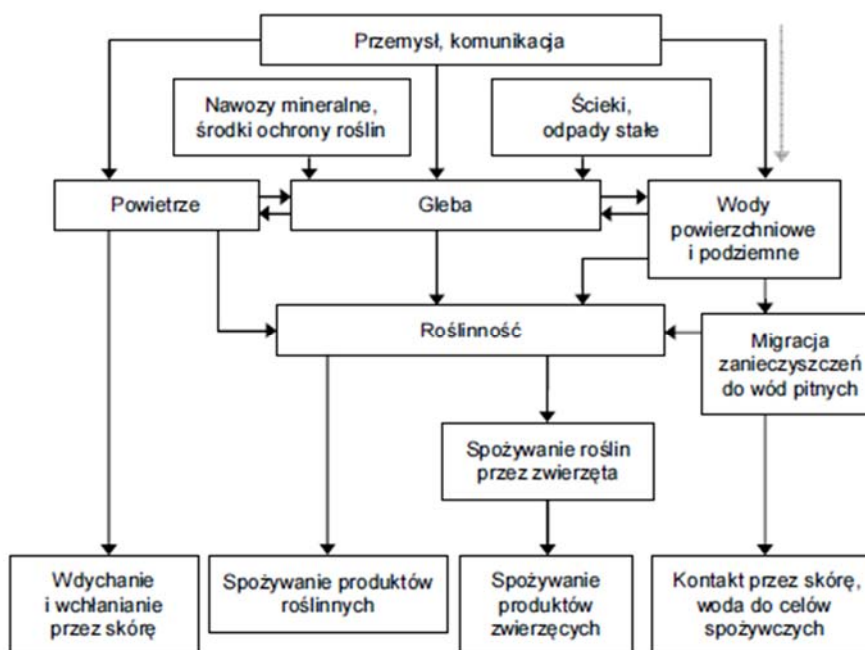
Metale ciężkie to pierwiastki charakteryzujące się masą właściwą większą od 4,5 g/cm³, wykazujące tendencję do oddawania elektronów w reakcjach chemicznych, tworząc kationy proste. Cechuje je wysoka temperatura topnienia oraz wrzenia, kowalność i ciągliwość, dobra przewodność cieplna i elektryczna w stanie stałym i ciekłym, w formie gazowej najczęściej występują w formie jednoatomowej. Wykazują właściwości redukujące.

Ze względu na stopień potencjalnego zagrożenia dla środowiska metale podzielono na grupy, klasyfikację przedstawia Tabela 1.

Tabela.1 Klasyfikacja metali ciężkich ze względu na stopień zagrożenia wraz z przykładowymi pierwiastkami.

Stopień zagrożenia	Metale
Bardzo wysoki	Cd, Hg, Pb, Cu, Zn
Wysoki	Mo, Mn, Fe
Średni	Ni, Co
Niski	Sr, Zr

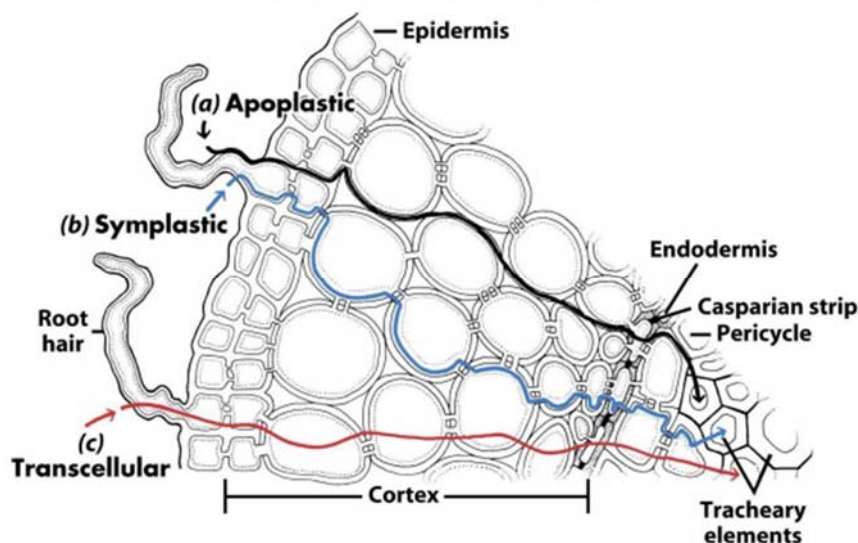
Oddziaływanie metali ciężkich na organizmy żywe jest zależne od rodzaju metalu, stężenia w środowisku oraz formy w jakiej występuje. Poza działaniem toksycznym, niektóre metale ciężkie (takie jak Fe, Mn, Cu, Zn, Mo) w małych ilościach działają stymulująco i konieczne są dla prawidłowego przebiegu procesów metabolicznych. Jednym z czynników decydujących o toksyczności i mobilności metali jest forma w jakiej występują metale ciężkie w glebie – niebezpieczną frakcją jest frakcja biodostępna, która jest łatwa do pobierania przez producentów a co za tym idzie do wnikania i przemieszczania się w górę łańcucha troficznego.



Rys.1 Schemat przedstawiania się metali ciężkich do środowiska i jego skrócona wędrówka w górę łańcucha troficznego [4].

Jednym ze sposobów przedostawania się metali ciężkich do roślin jest przedostawanie się w postaci jonów rozpuszczonych w wodzie. Rośliny pobierają wodę ze środowiska poprzez system korzeniowy. Woda wraz z rozpuszczonymi w niej substancjami może przedostawać się z korzeni do wiązki przewodzącej odpowiadającej za transport wody i substancji odżywczych do nadziemnych części rośliny na trzy sposoby:

- Drogą symplastową – wnikając przez włósniki, drogą z komórki do komórki poprzez plazmodesmy. Transport regulowany przez błony półprzepuszczalne;
- Drogą apoplastową – wnikając swobodnie z otoczenia poprzez epidermę i wędrując między ścianami komórkowymi poprzez korę pierwotną (cortex) aż do komórek przepustowych endodermy i dalej do walca osiowego. Bariery ograniczającą wnikanie substancji na drodze apoplastu są struktury zwane pasemkami Caspary’ego;
- Drogą transbłonową.



Rys.2 Schemat fragmentu przekroju korzenia wraz z zaznaczonymi 3 drogami przedostawania się wody wraz z jonami z otoczenia do wnętrza rośliny: a) drogą apoplastową, b) drogą symplastową, c) drogą transbłonową [5].

Dzięki obecności pasemek Caspary’ego oraz konieczności pokonywania przez substancje rozpuszczone barier biologicznych takich jak błony selektywnie przepuszczalne, zawartość metali ciężkich w poszczególnych organach różni się. Najwięcej tych pierwiastków akumuluje się w korzeniach, w mniejszym stopniu w liściach, łodydze, kwiatach, a najmniej w nasionach.

Toksyczność metali ciężkich dla roślin ujawnia się często dopiero przy wysokim stopniu kontaminacji gleby. Dla ludzi groźna jest już podwyższona ilość metali ciężkich w środowisku, zwłaszcza ołowiu oraz kadmu.

Ołów będący w nadmiernych ilościach w środowisku upośledza procesy życiowe roślin. Jego obecność zaburza procesy fotosyntezy, podziału komórek, metabolizmu azotowego oraz wpływa na gospodarkę wodną. Skutkiem zatrucia rośliny ołowiem są niższe plony, występowanie mały ciemnozielonych lub czerwonych liści, a w skrajnych przypadkach pojawienie się na nich plam nekrotycznych oraz występowanie skróconych korzeni o zmniejszonej gęstości włósników. Zdolność przemieszczania się ołowiu w roślinach jest bardzo ograniczona, w związku z czym zdecydowana większość pierwiastka kumuluje się w korzeniach. Na biodostępność pierwiastka dla roślin mają wpływ: pojemność wymienna gleby, jej pH, zawartość związków organicznych, tlenków żelaza, a także występowanie pierwiastków takich jak: wapń, siarka oraz fosfor, które zmniejszają pobieranie ołowiu przez rośliny na skutek wytrącania go w słabo rozpuszczalnych formach.

Obecność kadmu wywołuje u roślin m.in. zaburzenia fotosyntezy, przemiany związków azotowych, powoduje zmiany w przepuszczalności błon komórkowych oraz wpływa na strukturę DNA. W środowisku glebowym występuje przede wszystkim w postaci dwudodatniego jonu, co determinuje jego łatwość w pobieraniu i transporcie przez system korzeniowy do części nadziemnych rośliny. Na biodostępność kadmu dla roślin wpływ mają jego stężenie w glebie oraz charakter kwasowo-zasadowy gleby, obecność i stężenie mikro- i makroskładników w glebie, a także warunki atmosferyczne. Badania donoszą, że istotny wpływ na pobór tego pierwiastka przez rośliny może mieć obecność cynku w roztworze glebowym, jednak doniesienia na ten temat nie są jednoznaczne. Objawami zatrucia roślin kadmem są: plamy chlorotyczne (zanik chlorofilu, przy którym następuje rozpad chloroplastów) i brunatne na blaszkach liściowych, zmiana zabarwienia żyłek na czerwone, deformacje liści oraz redukcja długości korzeni.

2. Część doświadczalna

2.1. Woltamperometria strippingowa

Przeprowadzone badania wykonano metodą woltamperometrii strippingowej, techniką impulsową różnicową. Podstawą metody woltamperometrycznej jest pomiar prądu związanego z przebiegającą na elektrodzie pracującej reakcją. W układzie trójelektrodowym stosuje się również elektrodę odniesienia oraz elektrodę pomocniczą. Podczas pomiaru do układu elektrod doprowadza się zmienne napięcie polaryzujące i rejestruje odpowiadający temu prąd reakcji. W ten sposób otrzymuje się krzywą woltamperometryczną. Techniki woltamperometryczne różnią się w zależności od stosowanego programu zmian napięcia. W technice impulsowej różnicowej na liniowo zmieniające się napięcie nakłada się impulsy o stałej wysokości, a rejestruje się różnicę prądu przed i na impulsie. Metoda strippingowa polega na zateżaniu analitu przed jego reakcją elektrodową. Technika ta charakteryzuje się bardzo dużą czułością i jest wykorzystywana do analizy śladowej [6].

Aparatura:

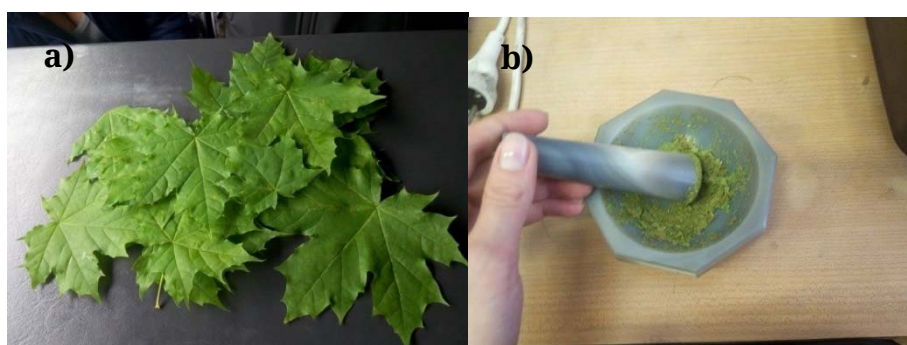
- Mineralizator Multiwave 3000, Anton Paar,
- Analizator elektrochemiczny MTM ANKO typ M161,
- Suszarka laboratoryjna,
- Waga analityczna.

Odczynniki:

- Perhydrol 30%, Suprapur, Merck,
- Kwas azotowy (V) 65%, Suprapur, Merck,
- Woda czterokrotnie destylowana,
- Wzorce metali: Cd (1ppm), Pb (0,1ppm),
- Roztwór KNO_3 1M.

2.2. Przygotowanie próbek

Próbki liści dwóch klonów zebrano na terenie Doliny Kluczwoły w pobliżu strumienia w miejscu oddalonym od drogi. Liście pobrano bezpośrednio z drzewa, a następnie umieszczono w woreczkach z zapięciem strunowym. Następnie przetransportowano je do laboratorium i w papierowych kopertach pozostawiono w suszarce laboratoryjnej nastawionej na 70°C . Proces suszenia trwał 48 godzin. Wysuszone liście rozdrobniono w moździerzu agatowym i sporządzono naważki dwóch próbek, po 0,2 g każda. Zważony materiał umieszczono w fiolkach do mineralizacji, po czym dodano do nich po 2ml 30% perhydrolu oraz 6ml kwasu azotowego (V) o stężeniu 65%. Tak przygotowane próbki umieszczono w mineralizatorze mikrofalowym na 60 minut. Po mineralizacji próbki przeniesiono ilościowo do kolb miarowych o pojemności 25ml i dopełniono wodą destylowaną do miarki.



Rys.3 Przygotowanie próbek – zebrane liście klonu (a), rozdrabnianie w moździerzu agatowym (b).

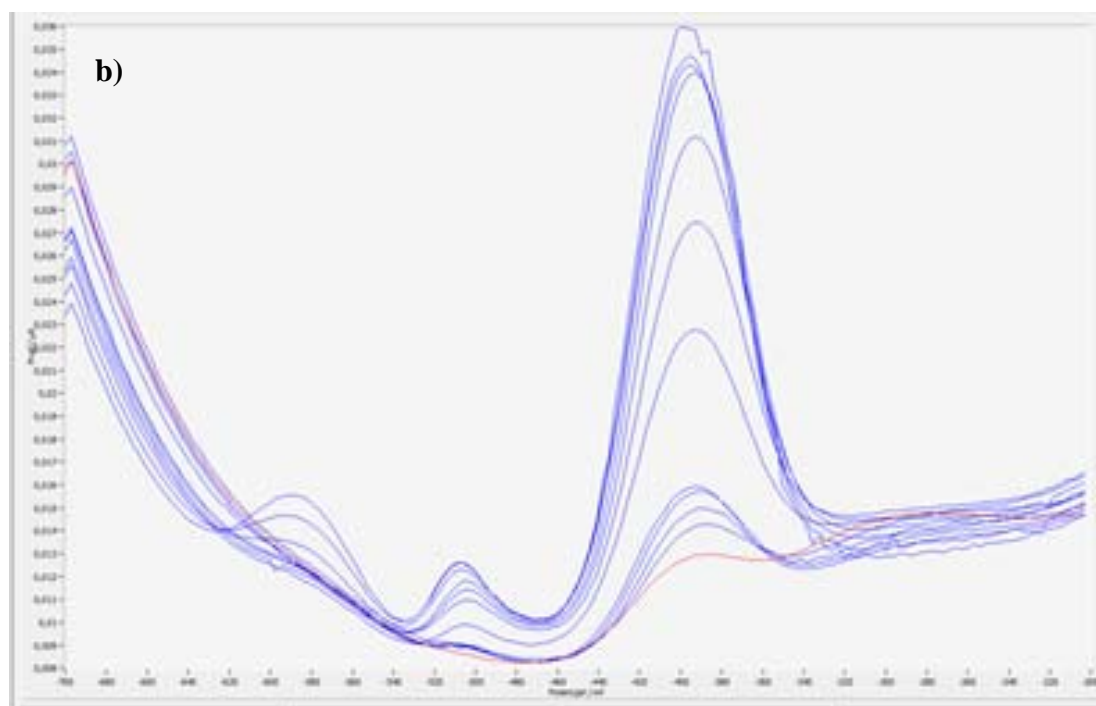
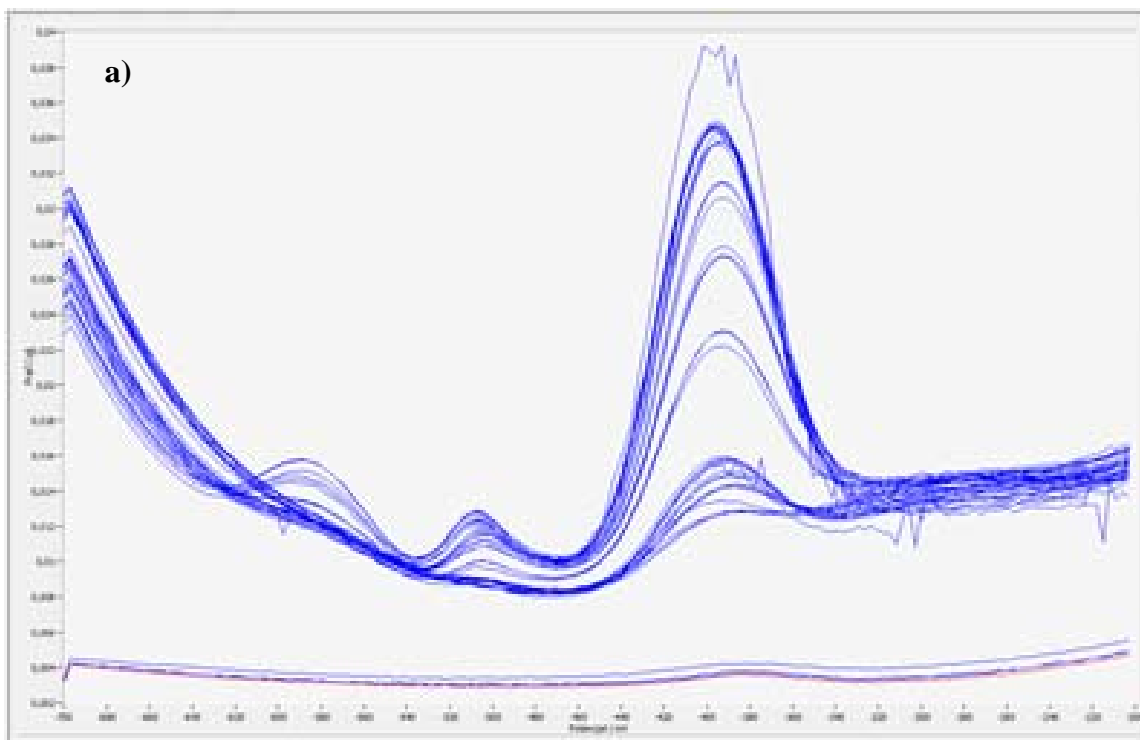
2.3. Pomiar

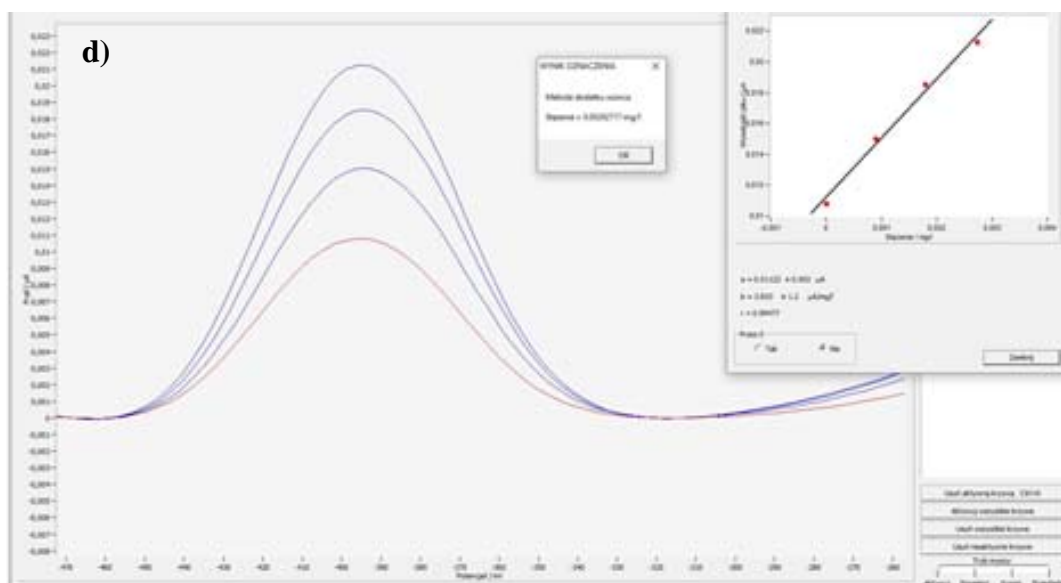
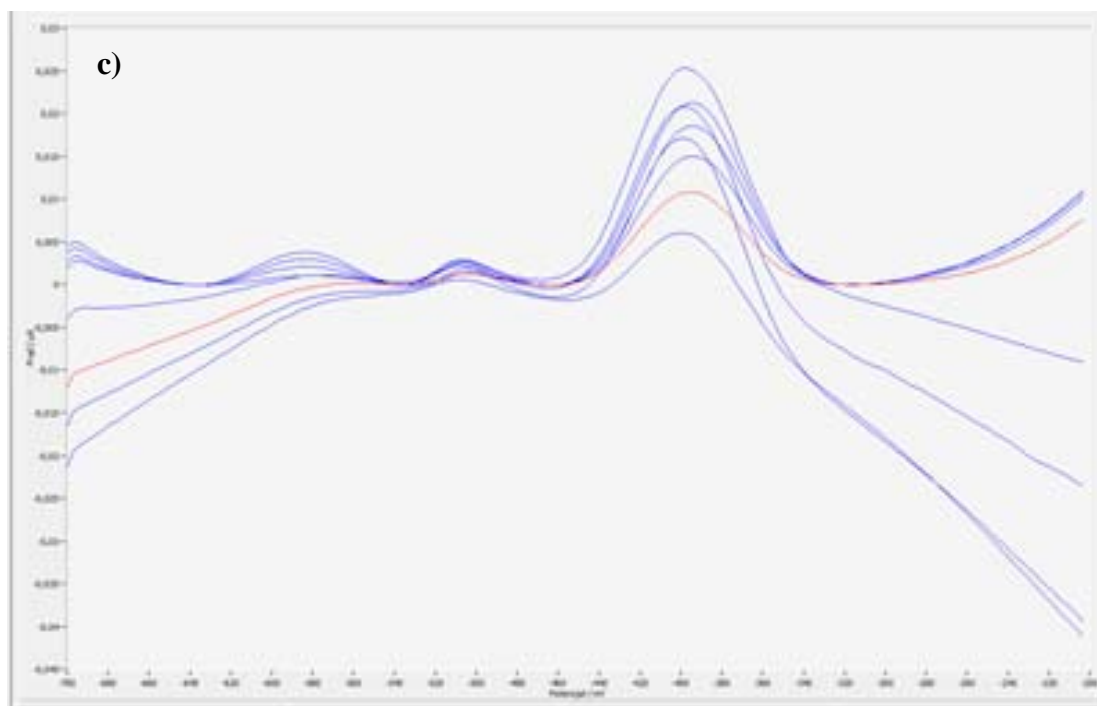
W przeprowadzonych badaniach jako elektrody pracującej użyto elektrody rtęciowej o kontrolowanym wzroście kropli, elektrodą odniesienia była elektroda chlorosrebrowa, natomiast elektroda pomocnicza była wykonana z platyny. W naczynku umieszczono 500 μl 1M KNO_3 , 4,5 ml wody destylowanej oraz 0,5 μl HNO_3 (6,5%). W celu usunięcia tlenu przez roztwór przepuszczano argon. Pomiar prowadzono przy określonych parametrach, których wartości zebrano w Tabeli 2. Po wykonaniu pomiaru tła, do elektrolitu podstawowego dodano 500 μl próbki i powtórzono pomiar. Każdy pomiar był wykonywany trzykrotnie. W badaniach zastosowano metodę dodatku wzorca. W tym celu do naczynka dodano trzy razy po 5 μl wzorca ołowiu (1 ppm), a następnie po 5 μl wzorca kadmu (0,1 ppm). Po każdym dodatku wykonywano po trzy pomiary.

Tabela.2 Wartości parametrów instrumentalnych.

<i>Parametr instrumentalny</i>	<i>Wartość</i>
<i>Potencjał początkowy</i>	-700 mV
<i>Potencjał końcowy</i>	-200 mV
<i>Potencjał schodka</i>	3 mV
<i>Amplituda impulsu</i>	50 mV
<i>Czas próbkowania prądu</i>	20 ms
<i>Czas wyczekiwania</i>	20 ms
<i>Potencjał zateżania</i>	-700 mV
<i>Czas zateżania</i>	2 min

W wyniku pomiarów uzyskano serię krzywych z charakterystycznymi pikami przy potencjale o wartości ok. -490 mV odpowiadającej potencjałowi depolaryzacji ołowiu i ok. -600 mV (kadm), którą poddano obróbce matematycznej wykorzystując analizator elektrochemiczny EALab 2.1. Krzywe zarejestrowane dla każdego pomiaru wygładzono i uśredniono, a następnie odjęto matematycznie wygenerowane tło. Dalej na uzyskanych pikach zastosowano regresję liniową i otrzymano krzywą, na podstawie której wyznaczono stężenie analitów w próbach, które przeliczono na kilogram suchej masy próbki.





Rys.4 Seria 4 zrzutów ekranów przedstawiająca zbiorczo kolejne etapy obróbki komputerowej danych: a)uzyskane krzywe, b) etap wygładzania i uśredniania krzywych, c) etap generacji i odjęcia tła, d) wyznaczenie prostej regresji i uzyskanie wyniku.

3. Wyniki i dyskusja

Stężenia wyznaczone na podstawie krzywych woltamperometrycznych przeliczono następnie na zawartość badanych metali w mg na kg suchej masy liści. Otrzymane wyniki zawarte są w Tabeli 3.

Tabela.3 Oznaczona zawartość ołowiu i kadmu [w mg/kg s.m.] w liściach klonu zwyczajnego z terenu Doliny Kluczwody.

	1	2	Średnia
Pb	4,02	1,80	2,91
Cd	0,38	0,40	0,39

Z przeprowadzonych pomiarów wynika, że ilość kadmu w obu próbkach miała bardzo zbliżoną wartość. Wynik średni wynosi 0,39 mg na kg suchej masy liści. Zawartość ołowiu różniła się jednak znacząco. W próbce 1 znajdowało się ponad dwukrotnie więcej Pb niż w próbce 2. Średnia ilość tego pierwiastka w badanych liściach to 2,91 mg/kg suchej masy.

W celu porównania otrzymanych wyników skorzystano z badań zawartych w artykule „Poziom niektórych metali ciężkich w glebach i liściach drzew miasta Łodzi” Krystyny Czarnowskiej [7]. W ramach tej publikacji badano liście trzech gatunków drzew (w tym klonu zwyczajnego) pod kątem zawartości następujących pierwiastków: Fe, Cu, Zn, Mn, Pb i Cd. Próbkę do badań pochodziły z czterech stref zanieczyszczeń miasta Łodzi: strefy I-II obejmowały centralne dzielnice miasta, a strefa IV – tereny peryferyjne (tę strefę przyjęto za obszar kontrolny). W każdej strefie próbki pobierano w parkach oraz bezpośrednio przy ulicy. Przedstawione w przytoczonej publikacji wyniki oznaczeń dla kadmu i ołowiu w liściach klonu zawiera Tabela 4.

Tabela.4 Zawartość metali ciężkich [mg/kg s.m.] w liściach klonu zwyczajnego z terenu miasta Łodzi. [7]

Miejsce pobrania Location	Strefa Zone	Pb		Cd	
		zakres range	średnia mean	zakres range	średnia mean
<i>Acer platanoides</i> (n = 66)					
Przy ulicy	I ¹	5,0–14,0	9,4	0,06–0,29	0,18
Near streets	II	4,3–16,0	9,1	0,08–0,49	0,16
	IV	1,4–8,0	3,7	0,06–0,18	0,10
Parki	I ¹	3,5–14,0	9,5	0,09–0,49	0,18
Parks	II	2,7–13,0	5,7	0,08–0,52	0,20
	IV	2,2–8,0	3,7	0,09–0,37	0,10

Na podstawie przytoczonych badań można zaobserwować, że zanieczyszczenia komunikacyjne mają znaczny wpływ na akumulację metali ciężkich w liściach drzew. Zawartość ołowiu w liściach klonu zwyczajnego zawierała się w granicach 1,4 - 16,0 mg na kg suchej masy liści. Ilość kadmu wynosiła od 0,06 do 0,52 mg/kg suchej masy. Taką zawartość kadmu w liściach obserwuje się na terenach zanieczyszczonych w niewielkim stopniu [Kabata-Pendias, Pendias 1993]. Na podstawie podanych wyników można stwierdzić, że średnia zawartość metali ciężkich w centrum miasta była około dwukrotnie wyższa niż w obszarze kontrolnym.

Porównując wyniki badań przeprowadzonych w ramach niniejszej publikacji z badaniami prowadzonymi na terenie miasta Łodzi, można zauważyć, że zawartości kadmu i ołowiu mieszczą się w zakresach podanych w Tabeli 3. Wyznaczona ilość ołowiu w liściach z Doliny Kluczwody jest

porównywalna z zawartością tego pierwiastka w roślinach z obszaru kontrolnego. Wartość oznaczenia dla kadmu przewyższa średnią zawartość zarówno dla próbek z terenu kontrolnego, jak i z centrum miasta. Jednak niektóre próbki pochodzące z Łodzi cechowały się większą ilością Cd niż badane.

Wyniki otrzymane dla pomiaru ołowiu podobnie jak w publikacji opracowanej dla badań w Łodzi cechują się znacznym rozrzutem. Mimo małej ilości pomiarów zachowana jest cecha dużej zmienności wyników, co może być uzasadnione faktem, że procesy zachodzące w przyrodzie, w porównaniu z procesami laboratoryjnymi, cechują się ogromną ilością zmiennych, mogących wpływać na wyniki pomiarów. Sama gleba jako układ heterogeniczny, na danym obszarze cechujący się dużą zmiennością, różnicami w pH, zmiennym składem chemicznym indukuje zmienność w zawartości danych pierwiastków w roślinach. Jako jednym z czynników limitujących przyswajalność przez rośliny metali ciężkich, charakterystycznym dla ołowiu przytoczono wytrącanie w słabo rozpuszczalnych formach w obecności wapnia, siarki bądź fosforu, co mogłoby być zweryfikowane dzięki analizie specjacyjnej gleby w pobliżu drzewa, zwłaszcza, że wyniki dla kadmu są bardzo zbliżone do siebie.

Średnia wartość pomiaru wyznaczona dla kadmu przewyższająca wartością wyniki uzyskane dla stref zanieczyszczonych w Łodzi, może sugerować potencjalne zanieczyszczenie środowiska kadmem, co jest zgodne z Opracowaniem ekofizjograficznym dla gminy Zabierzów.

Przedstawione wyniki badań wskazują na niewielki stopień zanieczyszczenia terenu Doliny Kluczwody.

4. Podsumowanie

Celem pracy było oznaczenie zawartości metali ciężkich, na przykładzie kadmu i ołowiu, w liściach klonu zwyczajnego z terenu Doliny Kluczwody przy pomocy woltamperometrii strippingowej. Zaletą zastosowanej metody jest wysoka czułość, co pozwoliło na oznaczenie niewielkich stężeń kadmu. Przeprowadzone badanie ukazało znaczną różnicę pomiędzy zawartością kadmu i ołowiu. Porównanie otrzymanych wartości z danymi otrzymanymi w Łodzi wskazuje na znacznie większą akumulację metali ciężkich w roślinach na terenie miast. Jednakże w Dolinie Kluczwody podwyższone stężenia obu pierwiastków mogą świadczyć o prowadzonej działalności przemysłowej w latach 1962-2003.

Literatura

- [1] www.polskieszlaki.pl/dolina-kluczwody, (odwiedzona 13.11.2016)
- [2] Opracowanie ekofizjograficzne dla gminy Zabierzów, źródło: www.planowanie.zabierzow.org.pl (odwiedzona 13.11.2016)
- [3] www.drzewapolski.pl/Drzewa/Klon/Klon4, (odwiedzona 12.11.2016)
- [4] Agnieszka OCIEPA-KUBICKA, Ewa OCIEPA, Toksyczne oddziaływanie metali ciężkich na rośliny, zwierzęta i ludzi, w: *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 2012, t. 15, nr 2, s. 169-180
- [5] Jarosław Szczepanik, GOSPODARKA WODNA I MINERALNA Fizjologia i Regulacja Metabolizmu, <http://www.biol.uw.edu.pl/zfz/wp-content/uploads/2012/02/gospodarka-wodna-i-min>
- [6] W. W. Kubiak, R. Piech, *Wstęp do Polarografii i Woltamperometrii*, AGH Kraków
- [7] K. Czarnowska, *Poziom niektórych metali ciężkich w glebach i liściach drzew miasta Łodzi*, Roczniki Gleboznawcze tom XLVIII nr 3/4 Warszawa 1997: s.49-61