

OCENA ZANIECZYSZCZENIA GLEB METALAMI CIĘŻKIMI  
METODĄ EKSTRAKЦИИ POJEDYNCZEJ Z ZASTOSOWANIEM HCl ,  
HNO<sub>3</sub> i CH<sub>3</sub>COOH JAKO ELUENTÓW

AGNIESZKA MOĆKO, WITOLD WACŁAWEK

Uniwersytet Opolski, Instytut Chemii, ul. Oleska 48, 45-052 Opole,

Keywords: heavy metals, single extraction, soil.

ASSESSMENT OF SOIL CONTAMINATION WITH HEAVY METALS BY SINGLE  
EXTRACTION METHOD USING HCl, HNO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COOH AS ELUENTS

The aim of these studies was to determine solubility and availability of the heavy metals in soil using single extraction procedure. The acid extractants: 1 M HCl, 10% HNO<sub>3</sub> and 0.43 M CH<sub>3</sub>COOH were tested as eluents. Extracting capacity of inorganic acids were higher than 65% of total Pb and Zn and hardly depended on their total content. Acetic acid leached less than 5% of total Cu, Ni and Pb. A statistical analysis showed that physico-chemical soil parameters affected heavy metals solubility in acids eluents. Single extraction in acid solution is a simple way to determine the soil contamination with heavy metals.

Streszczenie

Procedury ekstrakcji z zastosowaniem pojedynczego eluentu są szeroko rozpowszechnione do oznaczania dostępności metali ciężkich. Celem poniższej pracy było porównywanie rozpuszczalności metali ciężkich w trzech eluentach kwasowych: 1 M HCl, 10% HNO<sub>3</sub> i 0,43 M CH<sub>3</sub>COOH. Stwierdzono ponad 65% wydajność kwasów nieorganicznych w wymywaniu Pb i Zn. Rozpuszczalność metali w badanych eluentach była silnie skorelowana z ich całkowitą zawartością w glebie. Natomiast kwas octowy wymywał mniej niż 5% całkowitej zawartości Cu, Ni i Pb. Analiza współczynników korelacji liniowej wykazała istotne zależności pomiędzy fizykochemicznymi właściwościami gleby a zawartością metali w roztworach po ekstrakcji. Ekstrakcja pojedyncza w roztworach kwasów pozwala w prosty i szybki sposób oznaczyć zanieczyszczenie gleby metalami ciężkimi.

WSTĘP

Metale ciężkie są jednymi z najgroźniejszych substancji, które przedostają się do środowiska w wyniku gospodarczej działalności człowieka [14]. Badania biochemiczne i toksykologiczne dowiodły, że dla organizmów żywych nie jest obojętne, w jakiej formie dany pierwiastek zostanie wprowadzony do organizmu. Tak więc, aby uzyskać informacje o działaniu danego pierwiastka w środowisku, a zwłaszcza w styczności z materiążywioną, stało się konieczne oznaczenie nie tylko jego całkowitej zawartości, lecz także określenie udziału jego poszczególnych form chemicznych i fizycznych [5, 13]. Odkrycie tej właściwości

pierwiastków spowodowało burzliwy rozwój analizy specjacyjnej, umożliwiającej interpretację wyników toksykologicznych i ekotoksykologicznych, a także geochemicznych, prowadzących do wyjaśnienia tak zwanych cykli biogeochemicznych (BGCHC) obiegu pierwiastków w przyrodzie [5]. Analiza specjacyjna była stosowana od dawna, zwłaszcza w procedurach analitycznych wykorzystywanych do oznaczania związków organicznych, lecz nie używano wówczas określenia specjacja. Najczęściej spotykane w literaturze polskiej definicje specjacji to określenie mówiące, że „pod pojęciem specjacyjnych form danego pierwiastka należy rozumieć wszystkie fizyczne i chemiczne formy jego występowania w danej matrycy środowiskowej” [5] lub definiujących specjację jako „występowanie różnych form fizycznych i chemicznych pierwiastka w badanej próbce” [7]. Schematy ekstrakcji pojedynczej i sekwencyjnej zaprojektowano w latach 80. w celu oznaczenia różnic zatrzymywania i uwalniania metali ciężkich w próbkach gleb i osadów. Większość analiz chemicznych została zaprojektowana do wyekstrahowania ilościowego metali z gleby, które statystycznie korelują z ich bioprzyswajalnością przez rośliny [20]. Procedury ekstrakcyjne z zastosowaniem pojedynczego eluenta są szeroko rozpowszechnione w naukach gleboznawczych. Procedury te zostały zaprojektowane do rozpuszczania fazy, w której zawartość metali jest skorelowana z ich przyswajalnością dla roślin. Do grupy reagentów ekstrahujących, jaką są kwasy, należą między innymi: kwas azotowy(V), kwas chlorowodorowy i kwas octowy. Kwas azotowy jest silnym roztworem ekstrakcyjnym, stosowanym do ekstrakcji wszystkich mikroelementów i makroelementów. Rozpuszcza częściowo metale związane z różnymi frakcjami takimi jak: wymienna, węglanowa, tlenków Fe-Mn i materii organicznej [22]. Ekstrakcja kwaśna w drodze wytrąsania prób z nadmiarem roztworu nie odzwierciedla faktycznej podatności metali na wymywanie ich w warunkach naturalnych. Roztwór o stężeniu 1 mol/dm<sup>3</sup> kwasu chlorowodorowego jest zalecany do ekstrakcji metali ciężkich przez IUNG [9]. Natomiast Instytut Melioracji i Użytków Zielonych proponował początkowo stosowanie 0,5 mol/dm<sup>3</sup> roztworu kwasu solnego do oznaczania fosforu i potasu, ale obecnie stosuje się go do oceny zasobności gleb użytków zielonych w dostępne dla roślinności łąkowej makro- i mikroelementy, w tym również manganu i cynku [1]. W Polsce, począwszy od roku 1986 tak zwane roztwory specyficzne, stosowane do ekstrakcji poszczególnych mikroelementów, zastąpiono wyciągiem wspólnym – 1 mol/dm<sup>3</sup> roztworem kwasu solnego [11]. Kwas solny wymywa metale związane z różnymi frakcjami takimi jak: wymienna, węglanowa, tlenków Fe-Mn i materii organicznej [22]. Dla gleb zanieczyszczonych ekstrakcja tak silnym środkiem jak 1 mol/dm<sup>3</sup> HCl nie odzwierciedla aktualnego zagrożenia dla roślin [19].

Przedstawicielem eluentów należących do kwasów organicznych jest kwas octowy. Odczynnik ten wymywa metale związane z frakcjami: wymienną, węglanową, tlenków Fe-Mn i materii organicznej. Jednakże procent wymycia metali jest znacznie mniejszy w porównaniu do eluentów będących kwasami nieorganicznymi. Bardzo rozcieńczone roztwory kwasu octowego stosowane są jako reagenty chelatujące.

## METODYKA I ZAKRES BADAŃ

Próbki gleb do badań zostały pobrane z działek ogrodów działkowych znajdujących się na terenie miasta Ozimek i dzielnicy Krasiejów, 20 km na wschód od Opola. Właściwości fizykochemiczne gleby (odczyn pH, zawartość C-organicznego, substancji organicznej i fosforu oraz skład granulometryczny) oznaczano zgodnie z metodami obowiązującymi

w naukach gleboznawczych [15, 16]. Zawartość metali ciężkich oznaczono w wyciągu, po mineralizacji na mokro w mieszaninie kwasów  $\text{HNO}_3$  i  $\text{HClO}_4$ , metodą ASA (Solaar 969, UNICAM – liczby graniczne Cu – 0,04 ppm, Cd – 0,03 ppm, Zn – 0,01 ppm, Ni – 0,06 ppm, Pb – 0,1 ppm).

Ekstrakcję pojedynczą prowadzono w polietylenowych butelkach wytrząsanych w temperaturze pokojowej. Po upływie czasu ekstrakcji wyciąg przesączało. Zawartość metali ciężkich w poszczególnych wyciągach oznaczano metodą ASA.

## WYNIKI BADAŃ

Badane gleby pod względem składu granulometrycznego reprezentują piasek gliniasty lekki, piasek słabo gliniasty, piasek gliniasty mocny oraz glinę lekką.

Odczyn gleb kształtował się w szerokim zakresie, od bardzo kwaśnego ( $\text{pH}_{\text{KCl}}$  4,48) do zasadowego ( $\text{pH}_{\text{KCl}}$  7,37). Przy czym większość gleb wykazywała odczyn lekko kwaśny i obojętny. Substancja organiczna, będąca podstawowym źródłem energii dla drobnoustrojów glebowych w badanych glebach stanowiła znaczny udział, od około 2,4 do 6,7%. Zawartość węgla organicznego, który jest miarą substancji organicznej w glebie, wynosiła od 0,4 do 3,2%.

Przekroczenie naturalnej zawartości miedzi wykazało zaledwie 9% ogółem przebadanych próbek gleb. Maksymalna zawartość miedzi w badanych glebach wynosiła 74 mg/kg, natomiast minimalna 5 mg/kg. W przypadku cynku 46% ogółem badanych próbek wykazało przekroczenie tzw. „tła geochemicznego”. W badaniach gleby przeprowadzonych przez Stację Chemiczno-Rolniczą w Opolu, na terenie gminy Ozimek stwierdzono naturalną zawartość miedzi, natomiast 17% próbek wykazało podwyższoną zawartość cynku [18]. Znaczne zanieczyszczenie gleb cynkiem stwierdzano także w Krapkowicach – 75% [21], Strzelcach Opolskich – 97% [24] i Opolu – 57% [23]. Zawartości tego metalu wahały się w granicach od 10 do 116 mg/kg. We wszystkich przebadanych próbkach gleby stwierdzono, przyjętą za naturalną, zawartość ołowiu. Najwyższe otrzymane stężenie ołowiu w glebie wynosiło około 38 mg/kg, średnia natomiast wynosiła 21 mg/kg. Dla porównania średnie zawartości ołowiu w glebach pochodzących z wybranych ogrodów działkowych w Opolu wynosiły 45 mg/kg dla [8] oraz po 65 mg/kg w przypadku [23, 24]. Najsilniej gleby skażone były kadmem, gdyż zawartość tego metalu w 94% wszystkich przebadanych próbek przekroczyła dopuszczalną normę – 0,5 mg/kg. Gleby skażone kadmem wykazywały I stopień zanieczyszczenia tym metalem. Średnia zawartość tego metalu w glebach z ogrodów działkowych wynosiła 0,84 mg/kg. W badaniach Sadowskiego i Placek [17] przeprowadzonych na terenie gminy Ozimek podwyższoną zawartość wykazało 67% próbek gleby. Ponadto zanieczyszczenie kadmem powyżej 60% przebadanych próbek stwierdzano także w glebach pochodzących z Opola, Krapkowic czy Strzelca Opolskich [8, 21, 23, 24]. Zawartość niklu została przekroczona w 22% ogółem przebadanych próbek gleb. Zakres oznaczonych zawartości niklu w glebach mieścił się w szerokim przedziale od 2 do 99 mg/kg. W badaniach gleb na terenie Opolszczyzny stwierdzano stężenia niklu na poziomie zawartości naturalnej [17, 23, 24].

Porównując stopień zanieczyszczenia gleb na poszczególnych kompleksach działkowych zauważono, że największa liczba przekroczeń norm wystąpiła na terenie ogrodu 1 P.O.D. im. 1 Maja w Ozimku, najmniejsza natomiast na ogrodzie 5. Może być to związane

z usytuowaniem ogrodów w mieście i zależne od tego, czy w sąsiedztwie znajduje się źródło emisji zanieczyszczeń do środowiska. Źródłem metali ciężkich w glebach ogrodów działkowych mogło być sąsiedztwo Huty „Małapanew” i drogi szybkiego ruchu, być może nawozy (działkowcy zaprzeczali stosowaniu nawozów sztucznych czy też środków ochrony roślin).

Badano także zależności pomiędzy właściwościami fizykochemicznymi gleby a całkowitą zawartością metali ciężkich metodą regresji liniowej. Stwierdzono, że wartość odczynu pH gleby miała istotny wpływ na całkowitą zawartość cynku ( $R^2 = 0,58$ ), kadmu ( $R^2 = 0,36$ ) i ołowiu ( $R^2 = 0,32$ ). Ponadto z zawartością węgla organicznego było skorelowane stężenie cynku ( $R^2 = 0,47$ ), a z ilością w glebie substancji organicznej stężenia cynku ( $R^2 = 0,57$ ) i kadmu ( $R^2 = 0,32$ ). Podobne zależności otrzymali Dąbkowska-Naskręt i Kobierski [3].

W celu oszacowania ilości metali ciężkich występujących w formach biodostępnych wykonano ekstrakcję z zastosowaniem pojedynczych eluentów kwasów: chlorowodorowego, azotowego i octowego.

1 M kwas chlorowodorowy wymywał średnio 98,3% ołowiu i 68,8% cynku z gleby. Miedź wymywał nieznacznie słabiej – 59,68%. Karczewska podaje, że 1 M HCl stosowany według metodyki IUNG ekstrahował 80–90% miedzi i 60–80% ołowiu [10]. W badaniach prowadzonych przez Szerszenia i in. [16] 1 M HCl wymył średnio 62–73% miedzi i 62–75% ołowiu. Z badanych gleb przy zastosowaniu 1 M HCl wymyto średnio 18,2% niklu. Podobne wyniki podaje Grzywnowicz [6] – średnio 18,9%. Kadm został wymyty w 65,3%, natomiast Mercik i in. [12] otrzymali około 76% rozpuszczonego kadmu w 1 M HCl. Na podstawie analizy uzyskanych wyników powstał szereg metali od najlepiej do najslabiej ekstrahowanych przez 1 M HCl:  $Pb > Zn > Cd > Cu > Ni$ .

Na ilość metali we frakcji wymywanej przez 1 M HCl miał wpływ odczyn środowiska glebowego. Współczynniki korelacji liniowej, policzone dla tej zależności, wynosiły odpowiednio dla cynku ( $R^2 = 0,68$ ), ołowiu ( $R^2 = 0,63$ ), miedzi ( $R^2 = 0,56$ ), niklu ( $R^2 = 0,54$ ) oraz kadmu ( $R^2 = 0,50$ ). Wraz ze wzrostem odczynu gleby rosło stężenie metali w roztworze po ekstrakcji. Kwas chlorowodorowy wymywa zatem i te formy metali, które przy wyższym odczynie gleby są związane z kompleksem sorpcyjnym, bądź okludowane przez tlenki Fe i Mn, pozostając niedostępnymi dla roślin. Zauważono także, wzrost wydajności wymywania cynku i ołowiu w glebach zasobniejszych w substancję organiczną ( $Zn - R^2 = 0,67$  i  $Pb - R^2 = 0,51$ ) i C-organiczny ( $Zn - R^2 = 0,72$  i  $Pb - R^2 = 0,50$ ).

Roztwór 10% kwasu azotowego(V) zastosowany jako eluent najefektywniej wymywał ołów (85,9% jego całkowitej zawartości w glebie), cynk (71,8%) oraz kadm – 55,5%. W badaniach Diatty i in. [4] wydajność wymycia ołowiu z gleby przez  $HNO_3$  wahała się około 113,3%, natomiast kadmu – 86,7%. Miedź w badanych próbkach została wymyta w 64,8%, a nikiel w 16,1%. Szereg wymycia metali przez roztwór 10%  $HNO_3$  wyglądał następująco:  $HNO_3: Pb > Zn > Cu > Cd > Ni$ .

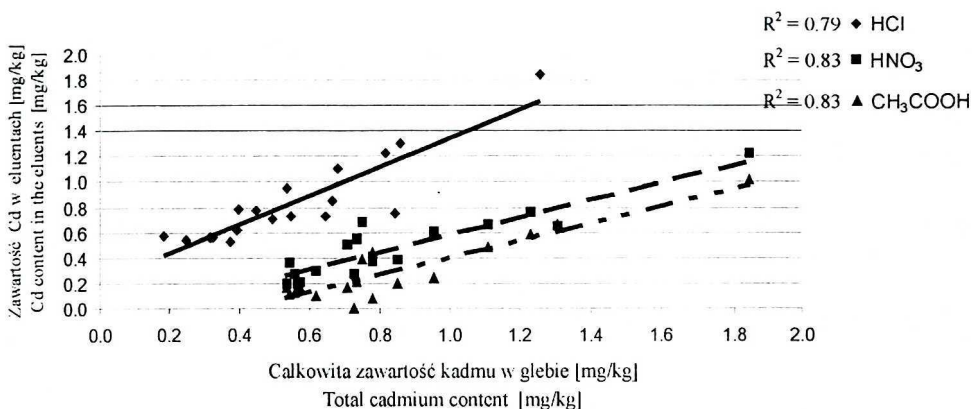
Po badaniu wpływu właściwości fizykochemicznych gleby na rozpuszczalność metali w roztworze ekstrakcyjnym zauważono, że wraz ze wzrostem pH gleby rosła ilość metali w roztworze po ekstrakcji w  $HNO_3$ . Współczynniki korelacji liniowej, policzone dla tej zależności wynosiły odpowiednio dla cynku ( $R^2 = 0,73$ ), ołowiu ( $R^2 = 0,61$ ), miedzi ( $R^2 = 0,57$ ), niklu ( $R^2 = 0,53$ ) oraz kadmu ( $R^2 = 0,51$ ). Ponadto stwierdzono zależność pomiędzy stężeniem cynku i ołowiu rozpuszczonych w kwasie azotowym a zawartością węgla organicznego ( $Zn - R^2 = 0,68$  i  $Pb - R^2 = 0,42$ ) i substancji organicznej ( $Zn - R^2 = 0,60$  i  $Pb - R^2 = 0,46$ ) w glebie. Według Czekajął i in. zmienna rozpuszczalność cynku w zależności od pH jest cechą charakterystyczną pierwiastka. Wpływ na to poza odczynem, ma także zawartość

materii organicznej [2].

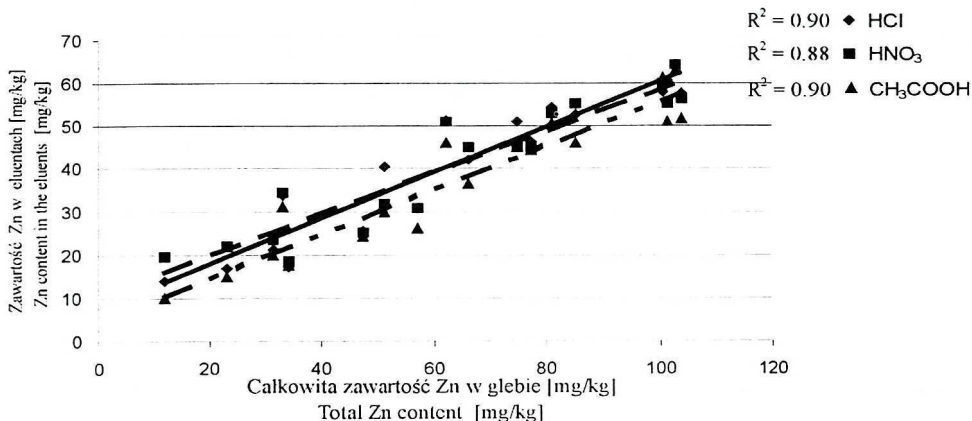
Roztwór 0,43 M kwasu octowego najlepiej wymywał cynk (61%) i kadm (31,5%). Natomiast ekstrakcja pozostałych metali tym odczynnikiem była znacznie mniej wydajna – miedź została wmyta w 4,51%, nikiel w 3,1%, a ołów w 0,8%. Kalembasa i Kuziemska [9] stosując 0,5 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ekstrahowali 20% cynku i 4,48% niklu. Szereg wycięcia metali przez roztwór  $\text{CH}_3\text{COOH}$  wygląda następująco:  $\text{Zn} > \text{Cd} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Pb}$ .

Stwierdzono, że na stężenie cynku ekstrahowanego kwasem octowym miała wpływ zawartość węgla organicznego ( $R^2 = 0,65$ ) i substancji organicznej ( $R^2 = 0,60$ ) w glebie. Wzrastająca w glebie zawartość materii organicznej może sprzyjać kumulacji metali ciężkich, które wiązane przez nią, tworzą frakcję organiczną metali o znikomej fitoprzyzwajalności. Wpływ odczynu pH na wycięcie metali kwasem octowym był widoczny przy ekstrakcji cynku ( $R^2 = 0,66$ ), niklu ( $R^2 = 0,54$ ) oraz kadmu ( $R^2 = 0,50$ ).

Analiza statystyczna wykazała istotne współzależności między stężeniami badanych metali w roztworach po ekstrakcji kwasami a ich całkowitym stężeniem w glebach. Ilustrują to rysunki 1 i 2. Podobne wyniki otrzymała Niesiołowska [14].



Rys. 1. Zależności pomiędzy stężeniem kadmu w wybranych eluentach a jego całkowitą zawartością w glebie  
Relationships between cadmium concentration in tested eluents and their total content in the soil



Rys. 2. Zależności pomiędzy stężeniem cynku w wybranych eluentach a jego całkowitą zawartością w glebie  
Relationships between zinc concentration in tested eluents and their total content in the soil

## WNIOSKI

1. Gleby wykazywały I° zanieczyszczenia metalami: Cd (94%), Zn (46%), Ni (22%) i Cu (9%). Nie stwierdzono natomiast zanieczyszczenia gleb ołowiem, który utrzymywał się na poziomie zawartości naturalnej.
2. Właściwości fizykochemiczne gleb (odczyn pH, zawartość substancji organicznej i węgla organicznego) miały istotny wpływ zarówno na całkowitą zawartość metali ciężkich jak i na ich stężenia po ekstrakcji w badanych eluentach.
3. Stwierdzono zależności pomiędzy stężeniami metali ciężkich w roztworach po ekstrakcji kwasami a ich całkowitą zawartością w glebach.
4. Analiza specjacyjna z zastosowaniem pojedynczych eluentów pozwoliła na ocenę zdolności ekstrakcyjnych i wydajności wybranych rozpuszczalników. Elenty tworzyły następujący szereg:  $\text{HCl} > \text{HNO}_3 > \text{CH}_3\text{COOH}$ .

## LITERATURA

- [1] Burzyńska I., B. Sapek: *Porównanie rozpuszczalnych form manganu i cynku w wyciągach kwasu solnego i chlorku wapnia z gleby trwałego użytku rolnego*, Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., **471**, 55–59 (2000).
- [2] Czekala J., M. Jakubus, S. Gładysiak: *Zawartość form rozpuszczalnych mikroelementów w zależności od odczynu gleby i roztworu ekstrakcyjnego*, Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., **434**, 371–375 (1996).
- [3] Dąbkowska-Naskręt H., M. Kobierski: *Metale ciężkie i ich mobilizacja w czarnych ziemiach aglomeracji Inowrocławia*, Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., **460**, 259–267 (1998).
- [4] Diatta J. B., W. Grzebisz, J. Potarzycki: *The suitability of 1 M HCl and 2 M HNO<sub>3</sub> for heavy metals extraction in arable soils under threat of contamination*, Roczn. A.R. Poznań, CCXCIV Melior. Inż. Środ. 19, Cz. 1, 31–38 (1997).
- [5] Głosińska G., L. Boszke, J. Siepak: *Ewaluacja pojęć specjacja i analiza specjacyjna w literaturze polskiej*, Chem. Inż. Ekol., **8**(11), 1109–1119 (2001).
- [6] Grzywnowicz I.: *Zawartość i rozmięszczenie niklu w glebach z różnych regionów Polski*, Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., **448a**, 147–153 (1997).
- [7] Hulanicki A.: *Speciation – a new challenge for analytical chemists*, [w:] Symposium in Analytical Chemistry, Uganda, 7–9.12.1995 dostępne pod adresem: <http://www.kjemi.mnfak.unit.no/knusch/conf/papers.htm>.
- [8] Jagiełło A., M. Bożym, W. Wacławek: *Określenie stopnia zanieczyszczenia metalami ciężkimi warzyw uprawianych na terenie ogrodów działkowych Opola*, Księga konferencyjna / Proceedings ECOpole'03, Opole 2003, 195–198.
- [9] Kalembasa S., B. Kuziemska: *Koncentracja metali ciężkich w trzech profilach gleb z województwa siedleckiego*, Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., **448b**, 111–115 (1997).
- [10] Karczewska A.: *Uwalnianie Cu, Pb i Zn z gleb silnie zanieczyszczonych pod wpływem kwasów mineralnych*, Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., **456**, 363–368 (2000).
- [11] Karoń B., K. Gediga: *Badania nad przydatnością różnych roztworów ekstrakcyjnych do określania zasobności gleb i stanu zaopatrzenia roślin w Cu, Zn i Mn*, Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., **471**, 97–102 (2000).
- [12] Mercik S., W. Stępień, M. Gębski: *Zawartość kadmu w roślinach orza profilu glebowym w wyniku dwu lub trzykrotnego zastosowania wapna z huty ołowiu*, Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., **448a**, 253–259 (1997).
- [13] Namieśnik J., Z. Jamrógiewicz, M. Pilarczyk, L. Torres: *Przygotowanie próbek środowiskowych do analizy*, WNT, Warszawa 2000.
- [14] Niesiobędzka K.: *Formy biodostępne metali w glebach*, Chem. Inż. Ekol., **7**(5), 521–530 (2000).
- [15] Ostrowska A., S. Gawliński, Z. Szczubiałka: *Metody analizy i ocena właściwości gleb i roślin*, Katalog IOŚ, Warszawa 1991.
- [16] Sadowski S.: *Poradnik metodyczny z chemii rolnej. Skrypt dla studentów specjalizacji agrobilologiczno-chemicznej*, WSP, Opole 1987.

- [17] Sadowski S., E. Placek: *Metale ciężkie w glebach Śląska Opolskiego cz. I. Zawartość kadmu, niklu i ołowiu w warstwie ornej gleby poszczególnych gmin*, Chem. Inż. Ekol., 3 (1), 73–80 (1996).
- [18] Sadowski S., E. Placek: *Metale ciężkie w glebach Śląska Opolskiego cz. II. Zawartość miedzi i cynku w warstwie ornej gleby poszczególnych gmin*, Chem. Inż. Ekol., 3(1), 81–86 (1996).
- [19] Szerszeń L., A. Karczewska, C. Kabała: *Rozpuszczalne i przyswajalne formy miedzi i ołowiu w glebach zanieczyszczonych w różnych warunkach odczynu i wilgotności*, Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 456, 573–579 (2000).
- [20] Tessier H., P.G.C. Campbell, M. Bisson: *Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metal*, Anal. Chem., 51(7), 844–851 (1979).
- [21] Waclawek W., M. Bożym, A. Moćko, A. Kwak, A. Jagiello: *Ocena stopnia zanieczyszczenia chemicznego gleb i wybranych warzyw z ogrodów działkowych Krapkowic (woj. Opolskie)*, Chem. Inż. Ekol., 7(8-9), 929–939 (2000).
- [22] Waclawek W., A. Moćko: *Specjacja metali ciężkich*, Chem. Dyd. Ekol. Metrol., R.5 (1-2), 113–117 (2000).
- [23] Waclawek W., A. Moćko: *Metale ciężkie w glebach wybranych ogrodów działkowych w mieście Opolu*, Chem. Dyd. Ekol. Metrol., R.7(1-2), 99–102 (2002).
- [24] Waclawek W., A. Moćko: *Relationships between soil properties and speciation forms of heavy metals. Garden allotments in Opole and Strzelce Opolskie*, Chem. Inż. Ekol., 8(2-3), 253–268 (2001).

Wpłynęło: 17 listopada 2003, zaakceptowano do druku: 14 kwietnia 2004.