



Pracownia studencka
Katedra Analizy Środowiska

Instrukcja do ćwiczeń laboratoryjnych

Ćwiczenie nr 9

**WPLYW NAWOŻENIA MINERALNEGO NA
RUCHLIWOŚĆ METALI CIĘŻKIECH W GLEBIE**

Chemia Środowiska

Gdańsk, 2016

1. CZEŚĆ TEORETYCZNA

I. Gleba jako środowisko wzrostu i rozwoju roślin

Gleba jako powierzchniowa warstwa litosfery (**pedosfera**), stanowi naturalne środowisko rozwoju roślin oraz ważny element produkcji materii organicznej. Jest tworem powstałym w wyniku wietrzenia skał macierzystych pod wpływem **czynników fizycznych** (temperatura, promieniowanie słoneczne), **chemicznych** (oddziaływanie wody, tlenu, dwutlenku węgla oraz kwasów organicznych) oraz **biologicznych** (oddziaływanie fauny i flory). Ogół przeobrażeń, którym podlegają skały i minerały nazywa się **procesem glebotwórczym**. Najważniejszą właściwością pokrywy glebowej odróżniającą ją od skał (utworów geologicznych) jest fakt, że posiada zdolność do stwarzania warunków istnienia i wzrostu roślin. Gleba jest zatem bardzo złożonym i dynamicznym tworem przyrody, którego powstanie określone jest przez takie czynniki, jak: ogół organizmów żywych, klimat, woda, ukształtowanie terenu i jego wiek, działalność człowieka i czas.

Gleba w zależności od swoich właściwości fizycznych i fizyko-chemicznych stwarza określone warunki dla zaopatrzenia roślin w wodę oraz oddychania ich systemu korzeniowego. Gleba pośredniczy również w dostarczeniu roślinom pokarmu (również w postaci nawozów), a także wpływa w sposób istotny na ich mniej lub bardziej pełne wykorzystanie.

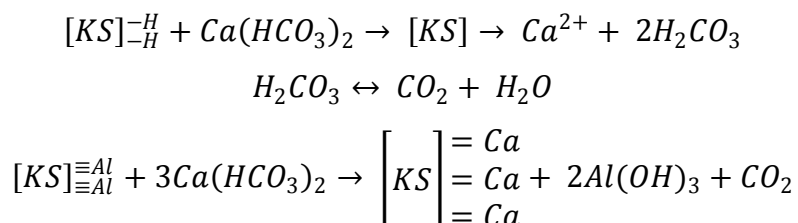
II. Nawozy mineralne

Intensywna gospodarka rolna prowadzi do stopniowego wyczerpania się składników pokarmowych (takich jak: N, P₂O₅, S, K₂O, MgO) w glebach uprawnych. Powstały niedobór dostępnych dla roślin składników pokarmowych w glebie uzupełnia się przez racjonalne nawożenie, tj. stosowanie odpowiednich nawozów i optymalnych ich ilości. Głównym źródłem nawozów są przygotowywane z odpadów gospodarczych **nawozy organiczne** (obornik, komposty, nawozy zielone) oraz wytwarzane przez przemysł **nawozy mineralne**. Składniki pokarmowe zawarte w nawozach organicznych wykazują podobną wartość nawozową jak składniki występujące w nawozach mineralnych. Wyjątek stanowi azot z nawozów organicznych, który działa o około 20% słabiej niż azot pochodzący z nawozów mineralnych. Nawozy organiczne wzbogacają jednak glebę w cenną próchnicę (obornik, nawozy zielone itp.), która zwiększa wielkość **pojemności sorpcyjnej** gleby w stosunku do kationów. Nawożenie wywiera istotny wpływ na właściwości gleby, przyczyniając się do wzrostu wysokości i jakości plonów. Istotną rolę odgrywają szczególnie nawozy organiczne, bowiem wpływają one dodatnio na wszystkie

właściwości gleby.

Fizjologicznie **kwaśne nawozy mineralne** (np. siarczan(VI) amonu, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), jeżeli są stosowane systematycznie bez nawozów organicznych, mogą wywierać ujemny wpływ na właściwości gleby. Długotrwałe ich stosowanie na kwaśnych, nie wapnowanych glebach prowadzi do obniżenia nasycenia gleb zasadami, zwiększa zawartość toksycznych związków glinu i toksycznych mikroorganizmów. Ponadto ujemnie wpływa na wodne i fizyczne właściwości gleby, zwiększa gęstość objętościową, obniża jej napowietrzenie i przepuszczalność wodną. Na skutek pogorszenia wymienionych poniżej właściwości gleby maleje przyrost plonów związany z nawożeniem **NPK** (tj. nawozami zawierającymi azot, fosfor i potas). Ujemny wpływ na właściwości nadmiernie kwaśnych gleb polskich, wykazujących ponadto niedobór magnezu, powodowany jest stosowaniem nawozów mineralnych fizjologicznie kwaśnych, jak również działaniem ich zasad na kompleks sorpcyjny gleb. Wypierając wymienny jon wodoru (H^+) z kompleksu glebowego, przekształcają kwasowość wymienną gleby w czynną. Prowadzi to do **zakwaszenia roztworu glebowego** i działa destrukcyjnie na koloidy glebowe. Stąd też przy stosowaniu dużych dawek nawozów mineralnych zachodzi konieczność uwzględnienia nie tylko kwasowości samych nawozów, lecz również wymiennej kwasowości gleby. Kwasowość gleb rośnie również w wyniku podbierania wapnia przez rośliny, stosowanie pestycydów, kwaśnych opadów atmosferycznych (sucha i mokra depozycja) oraz wymywania związków wapnia z gleby.

Zakwaszeniu gleb przeciwdziała się przez nawożenie wapnem nawozowym (mielony kamień wapienny, margiel, kreda, wapno defekacyjne z cukrowni itd.) oraz wapnem magnezowym (mielony dolomit, żużel ze stalowni itp.). Zobojętnienie gleb kwaśnych pod wpływem wapnowania przebiega według niżej przedstawionych równań reakcji:



gdzie: [KS] symbolizuje kompleks sorpcyjny gleby.

W wyniku wapnowania gleb wymienne kationy wodoru (H^+) i glinu (Al^{3+}) zostają zastąpione przez jony wapnia (Ca^{2+}), z jednoczesnym wydzieleniem kwasu węglowego i wodorotlenku glinu. Przyjmuje się, że gleby wykazujące odczyn pH około 6 nie wymagają wapnowania, przy pH 5,5-4,5 należy stosować umiarkowane wapnowanie, natomiast przy odczynie pH 4,5 istnieje

konieczność intensywnego wapnowania.

III. Zanieczyszczenie gleb metalami ciężkimi

Głównymi źródłami zanieczyszczeń gleb pierwiastkami śladowymi są hutnictwo metali nieżelaznych oraz spalanie paliw stałych. Działalność rolnicza związana ze stosowaniem nawozów mineralnych, pestycydów, a także osadów ze ścieków komunalnych i przemysłowych lub surowców odpadowych stosowanych do wapnowania gleb, stanowić może istotne źródło śladowych ilości metali ciężkich. Głównym czynnikiem decydującym o ruchliwości **metali ciężkich** w środowisku glebowym jest jego odczyn. W glebach o odczynie pH znacznie przekraczającym wartość 7,0 (gleby alkaliczne, węglanowe i o dużej pojemności) przejście metali ciężkich w postać nierozpuszczalną zachodzi bez dodatkowych zabiegów agrotechnicznych. W przypadku gleb kwaśnych i bardzo kwaśnych wapnowanie neutralizuje kwasowość gleby, usuwa działanie fizjologicznie kwaśnych nawozów mineralnych oraz unieszkodliwia **pierwiastki śladowe**. Unieszkodliwienie to polega na ograniczeniu ruchliwości lub unieruchomieniu (immobilizacji) metali w wyniku ich przejścia w postać hydrofobową, tj. związków prawie lub całkowicie nierozpuszczalnych. Duży i zawsze dodatni wpływ wywierają nawozy organiczne powodujące m.in. obniżenie kwasowości i poziomu zawartości toksycznych związków glinu oraz szkodliwych mikroorganizmów.

Stopień degradacji gleb wskutek zanieczyszczenia metalami ciężkimi zależy w znacznej mierze od właściwości gleb. Pierwiastki w ilościach śladowych występujące w formach kationowych (głównie metale ciężkie) podlegają z reguły silnej sorpcji w powierzchniowym poziomie profilu gleby. Termin **metale ciężkie** nie jest ściśle zdefiniowany. W naukach biologicznych pojęcie to używane jest często w odniesieniu do pierwiastków metalicznych oraz metaloidów odznaczających się toksycznością dla środowiska, w tym szczególnie dla człowieka. Jedną z szerzej akceptowanych definicji, określa metale ciężkie jako pierwiastki metaliczne i metaloidy o liczbie atomowej wyższej niż 20 i gęstości większej niż $4,5\text{g/cm}^3$. Zgodnie z tak przyjętą definicją możemy wyróżnić ok. 65 metali ciężkich. Najbardziej znanymi pierwiastkami tej grupy są: **As, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, Zn**. Spośród wymienionych jedne są mikroelementami – pierwiastkami niezbędnymi do życia dla organizmów żywych w niewielkich ilościach (np. Cr, Zn, Cu), inne zaś są szkodliwe dla organizmów, niezależnie od stężenia, gdyż zaburzają podstawowe procesy metaboliczne (np. Cd, Hg, Pb). Najważniejsze szkodliwe skutki oddziaływania wybranych metali ciężkich na organizm człowieka oraz ich najwyższe dopuszczalne stężenia w glebach różnie użytkowanych przedstawia **Tabela 1**.

Tabela 1. Wpływ wybranych metali ciężkich na organizm człowieka oraz dopuszczalne wartości stężeń w glebie lub ziemi wg. Rozporządzenia Ministra Środowiska z dn. 9.09.2002

Metal	Skutki szkodliwego działania na organizm	Wartości dopuszczalne w glebie lub ziemi wg Rozp. Min. Środ. z dn. 9.09.2002 (w warstwie powierzchniowej) [mg/kg]		
		Grupa A*	Grupa B*	Grupa C*
Cd	Odwapnienie i deformacja kości, zanik mięśni (choroba itai-itai”) i węchu, nadciśnienie, nowotwory płuc, gruczołów rodnych, jamy ustnej.	1	4	15
Pb	Bóle głowy, osłabienie pamięci, agresja, otępienie umysłowe, zaburzenia psychiczne, uszkodzenie nerek.	50	100	600
Hg	Upośledzenie narządów zmysłów u dzieci niedorozwój umysłowy (choroba z Minamaty), u płodu niedorozwój mózgu, zmysłów, paraliż kończyn, drżenie rąk i nóg, paraliż mowy.	0,5	2	30
Zn	Niedobór – łysienie, karłowatość, ograniczenie funkcji rozrodczych. Nadmiar – niedokrwistość, obniżenie przyswajalności innych niezbędnych pierwiastków.	100	300	1000
Cu	Niedobór – pogorszenie wchłaniania żelaza przez organizm i zmniejszenie liczby czerwonych krwinek. Nadmiar – zaburzenia w pracy układu pokarmowego, uszkodzenia wątroby czy nerek.	30	150	600
Ni	Niedobór – zmiana pigmentacji, zniekształcenia kości, obrzęk stawów, zwyrodnienie wątroby. Nadmiar – odczyn alergiczny, zaburzenia metabolizmu białek osocza, zmiany w szpiku kostnym i chromosomach.	35	100	300
Cr	Niedobór związków chromu(III) może mieć wpływ na rozwój chorób układu krążenia i cukrzycy. Nadmiar – sole chromu(VI) powodują podrażnienia śluzówki, skóry, mogą też oddziaływać mutagennie i kancerogennie.	50	150	500

*Rozporządzenie definiuje grupy A, B i C jako:

1) **grupa A:**

- a) nieruchomości gruntowe wchodzące w skład obszaru poddanego ochronie na podstawie przepisów ustawy - prawo wodne;
- b) obszary poddane ochronie na podstawie przepisów o ochronie przyrody; jeżeli utrzymanie aktualnego poziomu zanieczyszczenia gruntów nie stwarza zagrożenia dla zdrowia ludzi lub środowiska

2) **grupa B:** grunty zaliczone do użytków rolnych z wyłączeniem gruntów pod stawami i gruntów pod rowami, grunty leśne oraz zadrzewione i zakrzewione, nieużytki, a także grunty zabudowane i zurbanizowane z wyłączeniem terenów przemysłowych, użytków kopalnych oraz terenów komunikacyjnych;

3) **grupa C:** tereny przemysłowe, użytki kopalne, tereny komunikacyjne.

Bezwzględna zawartość danego metalu ciężkiego w glebie nie jest jednak wystarczającym kryterium do oceny tzw. biodostępności danego pierwiastka. Ocena taka przeprowadzona na użytkach rolnych ma bardzo ważne znaczenie przy oszacowaniu ilości związku toksycznego, która może włączyć się w obieg biogeochemiczny, a tym samym może trafić do konsumenta ostatecznego jakim jest człowiek.

Gleby mogą być w różnym stopniu podatne na zanieczyszczenia metalami ciężkimi. Instytut Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa w Puławach (IUNG), będący jednostką badawczo-rozwojową, podległą Ministerstwu Rolnictwa i Rozwoju Wsi, dokonał w związku z tym podziału gleb Polski na trzy grupy. Są to, według wzrastającej odporności na zanieczyszczenia, gleby grup: AG, BG, CG3. Podział ten uwzględnia ich:

- odczyn,
- skład granulometryczny (% frakcji < 0,02 mm, tzw. splotalnej), oraz
- zawartość substancji organicznej.

Właściwości te bowiem decydują o dostępności metali ciężkich w glebach dla roślin. Podział ten zaprezentowany jest w **Tabeli 2**.

Tabela 2. Podział na grupy gleb mineralnych (wg FS i pH) i organicznych (wg OS)

		Odczyn (pH)			
		< 4,5	4,6-5,5	5,6-6,5	>6,5
zawartość frakcji splotalnej FS (%)	< 10	AG	AG	AG	AG
	10-20	AG	AG	AG	BG
	20-35	BG	BG	CG	CG
	35-55	BG	BG	CG	CG
zawartość substancji organicznej OS* (%)	6-10	BG	BG	BG	BG
	>10	CG	CG	CG	CG

* w glebach organicznych nie uwzględnia się wpływu pH.

Jak wynika z powyższej tabeli, w przypadku gleb mineralnych (o zawartości substancji organicznej < 6%) decydującą rolę odgrywa jej odczyn oraz zawartość frakcji splotalnej. W przypadku gleb mineralno-organicznych oraz organicznych, o jej przypisaniu do danej grupy decyduje jedynie zawartość substancji organicznej.

IV. Obieg ołowiu w przyrodzie

Wszystkie metale, w tym również **ołów**, cechują się sedymentacyjnym typem obiegu. Ołów uznawany jest za pierwiastek niepotrzebny organizmom, a jednocześnie wysoce toksyczny. Ołów występuje przede wszystkim w **kwaśnych skałach magmowych** i utworach ilastych. Towarzyszy też często złożom polimetalicznym, m.in. siarczkom metali. Naturalnym źródłem emisji ołowiu są wulkany, ponadto jest on produktem rozpadu promieniotwórczego radonu. Obieg ołowiu (podobnie jak kadmu i rtęci) jest całkowicie zdominowany przez działalność ludzką. Źródłem emisji antropogenicznych jest głównie spalanie benzyn ołowiowych oraz hutnictwo metali. Ołów pochodzący z przemysłu występuje głównie jako siarczan, siarczek lub tlenek, przy czym tlenek pod działaniem warunków atmosferycznych może przechodzić w węglan. Związki łatwo rozpuszczalne w wodzie mogą przenikać w głębsze warstwy gleby, skutkiem czego ich zawartość w warstwach powierzchniowych spada, a zanieczyszczeniu ulegają wody gruntowe. Zakwaszenie gleby, np. w wyniku opadów kwaśnych deszczy i stosowania nawozów azotowych, sprzyja powstawaniu składników fitotoksycznych, ponieważ metale ciężkie: ołów, kadm, a także nikiel i rtęć występują wtedy w formie rozpuszczalnej, a więc łatwiej dostępnej dla roślin. Sumaryczna emisja ze źródeł antropogenicznych wynosi w skali roku ok. 460 tys. t Pb i jest kilkadziesiąt razy wyższa od naturalnej. Ok. 70% tej ilości osiada w postaci pyłu w ekosystemach lądowych.

Ołów w przeciwieństwie do glinu pochodzi głównie z opadów atmosferycznych. Ze względu na minimalną ruchliwość, ołów gromadzi się w wierzchnich warstwach gleb, gdzie czas jego przebywania sięga 5–10 tys. lat. Metale ciężkie kumulowane w górnych warstwach gleby mają duże powinowactwo chemiczne do zawartych w tej warstwie w znacznych ilościach substancji organicznych. W konsekwencji rozkład materii organicznej ulega spowolnieniu, co obniża jej przyswajalność. Ołów **wykazuje skłonność silnego wiązania** się z materią organiczną. Związek chemiczny, w jakim metal odkładany jest w glebie, ma znaczenie ze względu na jego rozpuszczalność, a w efekcie biodostępność.

V. Oznaczenia metali ciężkich za pomocą wybranych metod instrumentalnych:

Do oznaczania metali wykorzystuje się następujące metody instrumentalne:

- spektroskopowe - oddziaływanie promieniowania elektromagnetycznego o różnej częstotliwości z materią,
- chromatograficzne - rozdzielanie mieszanin substancji w układzie faz oraz oznaczanie rozdzielonych składników dowolną metodą,

- elektrochemiczne - efekty towarzyszące przepływowi prądu przez roztwór lub efekty spowodowane reakcjami elektrod zanurzonych w roztworze,
- radiometryczne - efekty naturalnej lub sztucznej promieniotwórczości oraz efekty współdziałania promieniowania jonizującego z próbką.

Metody spektroskopowe opierają się na analizie i interpretacji oddziaływania promieniowania elektromagnetycznego z materią we wszystkich jej formach. Spektroskopia jest nauką zajmującą się analizą i interpretacją widm. Są one bezpośrednim i mierzalnym wynikiem oddziaływania energii z materią. Oddziaływanie to w przypadku spektroskopii sprowadza się głównie do obserwacji i analizy pochłaniania lub emisji energii w postaci fali elektromagnetycznej przez interesujący analizatora fragment materii, w przypadku spektroskopii atomowej są nimi pojedyncze atomy.

Najważniejsze gałęzie spektroskopii najczęściej stosowane w oznaczeniach metali ciężkich to:

- spektroskopia UV-VIS, metoda dotycząca widm powstających w zakresie nadfioletu (UV z ang. ultra violet) i promieniowania widzialnego (VIS z ang. visible), zakresem badań są widma elektronowe,
- spektroskopia atomowa (AAS z ang. atomic absorption spectroscopy) metoda wykorzystująca ilościowe zależności między przejściami elektronowymi a oddziałującą na nie energią.

Spektrofotometryczne metody oznaczania ołowiu:

a) metoda ditizonowa

Jony ołowiu (II) przy pH 7 – 9 tworzą z ditizonem (difenylotiokarbazonem) czerwono zabarwiony ditizonian ołowiu. Ditizonian ołowiu ekstrahuje się za pomocą czterochlorku węgla.

b) metoda pirydylazorezarcyny (PAR)

4-(2-pirydyloazo)rezorcyna reaguje z ołowiem w roztworach alkalicznych przy pH około 10 dając czerwony chelat co stanowi podstawę tego oznaczenia. Kompleks ołowiu z odczynnikiem kompleksującym pozostający w proporcji Pb : PAR = 1 : 1 i jest stabilny. Metoda ta wymaga dodatku 10-krotnie większej ilości odczynnika w stosunku do Pb oraz zamaskowania jonów przeszkadzających, głównie Ag, Cd, Cu, Co, Zn, Ni i Hg.

2. WYKONANIE ĆWICZENIA

2.1. Przygotowanie próbek do oznaczania ołowiu

1. Torf lub glebę wysuszyć w temperaturze 105 °C do stałej masy
2. Do zlewki o poj. 500 cm³ odważyć 20 g suchego torfu lub gleby i zalać 100 cm³ wodnego roztworu Pb(NO₃)₂ o stężeniu 2 mg/dm³ otrzymanego od prowadzącego zajęcia
3. Po dokładnym wymieszaniu szklaną bagietką, mieszaninę ogrzać do wrzenia, ostudzić i przesączyć przez sączek z bibuły, stosując zestaw do sączenia pod próżnią.
4. Osad na lejku Buchnera po przemyciu 100 cm³ wody destylowanej zważyć i a następnie odważając podzielić na 4 równe porcje.
5. Następnie każdą z porcji wprowadzić do wcześniej przygotowanych kolbek stożkowych z korkiem szlifowym zawierających po 100 cm³:
 - a. wody destylowanej,
 - b. 0,5 % wodnego roztworu KCl,
 - c. roztworu 0,5 g Ca(H₂PO₄)₂·x H₂O w wodzie destylowanej,
 - d. zawiesiny 0,5 g CaCO₃ w wodzie destylowanej.
6. Zawartość kolbek wytrząsać na wytrząsarce przez 10-15 min., a następnie ogrzewać do wrzenia. Po ostudzeniu i przesączeniu oznaczyć zawartość ołowiu w klarownym przesączu.

Zestaw szkła, sprzętu laboratoryjnego i odczynniki:

- próbka torfu lub gleby
- azotan(V)ołowiu(II) (Pb(NO₃)₂)
- węglan wapnia (CaCO₃)
- 0,5 % KCl
- Ca(H₂PO₄)₂·x H₂O
- zlewka 500 cm³ - 1 szt.
- kolby stożkowe o poj. 250 cm³ z korkiem szlifowym - 4 szt.
- zlewki 250 cm³ - 4 szt.
- porcelanowa łopatka
- bagietki szklane - 5 szt.
- kolba miarowa o poj. 100 cm³ - 1 szt.
- cylinder miarowy o poj 100 cm³ - 1 szt.
- zestaw do sączenia pod próżnią
- lejek Buchnera

2.2. Oznaczanie zawartości ołowiu

A. Krzywa wzorcowa (każda podgrupa przygotowuje krzywą samodzielnie)

1. Korzystając z roztworu podstawowego przygotować 100 cm³ roztworu roboczego o stężeniu 0,01 mg Pb/cm³,
2. Następnie przygotować 7 kolbek miarowych o poj. 25 cm³,
3. Do kolbek wprowadzić odpowiednio taką ilość roztworu roboczego aby zawartość Pb w próbce wynosiła 0; 0,01; 0,025; 0,05; 0,075; 0,1 i 0,125 mg, dodać 10 cm³ roztworu buforowego o pH 9,6 i 2 cm³ wskaźnika 1, uzupełnić wodą destylowaną do kreski i zamieszać,
4. Następnie zmierzyć absorbancję barwnego roztworu przy długości fali $\lambda = 520$ nm,
5. Sporządzić krzywą wzorcową,
6. Wyznaczyć równanie krzywej:

$$y = ax + b$$

Gdzie: y – absorbancja (A), x – stężenie ołowiu

B. Oznaczenie zawartości ołowiu w badanych próbkach.

1. Próbkę badanego roztworu o obj. 5 cm³ wprowadzić do kolbki miarowej o poj 25 cm³, dodać 10 cm³ roztworu buforowego pH 9,6 i 2 cm³ wskaźnika 1, uzupełnić wodą destylowaną do kreski i zamieszać,
2. Następnie zmierzyć absorbancję barwnego roztworu przy długości fali $\lambda = 520$ nm,
3. Korzystając z krzywej wzorcowej odczytać zawartość ołowiu w badanej próbce.

Zestaw szkła, sprzętu laboratoryjnego i odczynniki:

- **wskaźnik 1** - 0,01 % roztwór 4-(2-pirydyloazo) rezorcynolu (sól jednosodowa - oznaczana w skrócie PAR)
- roztwór buforowy, pH = 9,6 (rozpuścić 60 g NH₄Cl w wodzie destylowanej, dodać 120 cm³ stężonego roztworu amoniaku i dopełnić roztwór wodą do objętości 1 dm³)
- **roztwór podstawowy ołowiu o stężeniu 1mg Pb/cm³** (rozpuścić 0,1598 g wysuszonego w temp. 110 °C azotanu(V)ołowiu(II) (Pb(NO₃)₂) w wodzie destylowanej i dodać 1 cm³ stęż. HNO₃ i rozcieńczyć roztwór w kolbie miarowej do objętości 100 cm³)
- kolby miarowe o poj. 25 cm³ (11 szt.)
- kolby miarowe o poj. 100 cm³ (1 szt.)
- pipety o poj. 1, 2, 5, 10 cm³

Część eksperymentalną opracowano na podstawie skryptu Wachowski L. , Kirszensztejn P. „Ćwiczenia z Podstaw Chemii Środowiska” pozycja 6 spisu literatury

3. LITERATURA

1. B. Dobrzański, S. Zawadzki; *Gleboznawstwo*, Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne
2. R. Bednarek, H. Dziadowiec, U. Pokojska, Z. Prusinkiewicz, *Badania ekologiczno-glebowe*, Wydawnictwo Naukowe PWN
3. S.F. Zakrzewski, *Podstawy toksykologii środowiska*, Wydawnictwo naukowe PWN
4. G.W. van Loon, S.J. Duffy, *Chemia środowiska*, Wydawnictwo naukowe PWN
5. W. Łoginow, W. Cwojdziński, J. Andrzejewski, *Chemia rolna – przewodnik do ćwiczeń dla studentów wydziału rolniczego i zootechnicznego*, Akademia Techniczno-Rolnicza im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich, Bydgoszcz 1996
6. L. Wachowski, P. Kirszensztejn; *Ćwiczenia z Podstaw Chemii Środowiska*, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Poznań 1999