

FLORIAN GAMBUŚ, WACŁAW Z. KOCIAŁKOWSKI,  
JOLANTA KOMISAREK, ANDRZEJ MICHNIAK

PORÓWNANIE METOD OZNACZANIA MIEDZI  
W MATERIALE ROŚLINNYM \*

Katedra Chemii Rolnej Akademii Rolniczej w Krakowie  
Katedra Chemii Rolnej Akademii Rolniczej w Poznaniu  
Instytut Ochrony Roślin w Poznaniu

WSTĘP

Do oznaczania miedzi w roztworze zmineralizowanego materiału roślinnego najczęściej stosowane są metody kolorymetryczne i absorpcyjnej spektrometrii atomowej [1, 4, 5, 7]. W metodach kolorymetrycznych wykorzystuje się na ogół tworzenie barwnego kompleksu miedzi z dwuetylodwutiokarbaminianem sodu lub ołowiu i określanie jego zawartości bezpośrednio na podstawie barwy analizowanego roztworu, bądź też po jego zagęszczeniu do fazy organicznej. Metoda spektrometrii absorpcyjnej i jej modyfikacje szeroko rozpowszechniły się w ostatnim czasie ze względu na niewielki nakład materiałów i pracy w procesie oznaczania.

Celem opracowania było porównanie czterech sposobów (dwóch wariantów metody AAS i dwóch metod kolorymetrycznych) oznaczania zawartości miedzi w materiale roślinnym. Porównanie prowadzono przy dwóch koncentracjach spopielonego materiału w analizowanym roztworze, w laboratoriach dwóch katedr chemii rolnej Akademii Rolniczej w Krakowie i Poznaniu.

MATERIAŁY I METODY

**Materiał roślinny.** Badania przeprowadzono na 8 próbkach materiału roślinnego o zróżnicowanej zawartości miedzi. Były to: korzenie buraków pastewnych, słoma rzepakowa, mieszanka roślin motylkowych, liście kukurydzy, kolby kukurydzy, ziarno pszenicy oraz dwie próbki (a i b) I pokosu siana łąkowego.

\* Praca wykonana w ramach Zespołu Mikroelementów Komisji Żywności Gleby i Odżywiania Roślin PTG.

**Mineralizacja materiału.** Do parowniczek kwarcowych (można stosować szkło termsil) o pojemności 100 cm<sup>3</sup> naważano 5.000 lub 10.000 g s.m. materiału roślinnego i spopieleno w piecu silitowym w temperaturze 450°C przez 4 h. Po ostudzeniu popiół w parowniczkach zwilżano wodą, zadawano 5 cm<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub> (1 : 2) i po odparowaniu do sucha na płycie grzejnej, parowniczkę ponownie wkładano do pieca utrzymując przez 3 h temperaturę 450°C. Z kolei pozostałość w parowniczkach zadawano 5 cm<sup>3</sup> 6 M HCl, odparowano do sucha i ponownie zadawano 5 cm<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub> (1 : 2). Po odparowaniu kwasu azotowego pozostałość rozpuszczano w 5 cm<sup>3</sup> 6 M HCl, zagotowano pod szkiełkiem zegarkowym i przesączono przez średni sączek do kolb miarowych o odpowiedniej objętości, przemycając osad 1% roztworem HCl. Otrzymano roztwory:

I — zmineralizowane 10 g próbki materiału roślinnego rozcieńczano w kolbkach miarowych do objętości 50 cm<sup>3</sup>,

II — zmineralizowane 5 g próbki materiału roślinnego rozcieńczano w kolbkach miarowych do objętości 100 cm<sup>3</sup>.

**Metody oznaczania zawartości miedzi.** W otrzymanych roztworach o różnej koncentracji zmineralizowanego materiału roślinnego oznaczano ilościowo zawartość miedzi:

A — metoda AAS. Pomiar bezpośrednio w roztworze [6, 7] w odniesieniu do roztworów wzorcowych zawierających 0, 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 i 5,0 μg Cu w cm<sup>3</sup> w formie CuCl<sub>2</sub>, zakwaszonych 5 cm<sup>3</sup> 6 M HCl w 100 cm<sup>3</sup>.

B — metoda AAS. Pomiar po zagęszczeniu Cu w środowisku organicznym [3, 7]. Dla wykonania oznaczenia tą metodą do kolbek miarowych o pojemności 100 cm<sup>3</sup> odmierzano po 5 cm<sup>3</sup> roztworu I lub po 20 cm<sup>3</sup> roztworu II. Do kolbek zawierających roztwór I dodawano 0,5 cm<sup>3</sup> 6 M HCl i uzupełniano wodą do objętości 20 cm<sup>3</sup>. Następnie do wszystkich kolbek dodawano po 2 cm<sup>3</sup> 1% roztworu 1-pirolidynokarbodwutjonianu amonowego (APDC) i 4 cm<sup>3</sup> ketonu metyloizobutyłowego (MIBK). Z kolei zawartość kolbek wytrząsano przez 2 minuty i uzupełniano wodą do takiej objętości, aby faza organiczna znajdowała się w górnej części szyjki kolbki poniżej szlif, choć najlepiej stosować kolbki bez szlif. W czasie oznaczania kapilarę spektrofotometru wprowadzano do fazy organicznej. W przerwach między oznaczeniami rozpylano keton metyloizobutyłowy.

Roztwory wzorcowe przygotowywano w kolbkach miarowych o pojemności 100 cm<sup>3</sup>, wprowadzając 0, 2, 5, 10 i 15 μg Cu w formie roztworu CuCl<sub>2</sub>. Do kolbek dodawano 1 cm<sup>3</sup> 6 M HCl i uzupełniano wodą do objętości 20 cm<sup>3</sup>. Dalsze postępowanie z roztworami wzorcowymi było analogiczne jak w przypadku kolbek z materiałem roślinnym.

C — metoda kolorymetryczna z zastosowaniem karbaminianu ołowiu [5]. Roztwory materiału roślinnego i roztwory wzorcowe przygotowywano w kolbkach stożkowych o pojemności 100 cm<sup>3</sup> w sposób podobny

jak w metodzie *B*. Następnie do kolbek dodawano 20 cm<sup>3</sup> mieszaniny buforowo-maskującej i po wymieszaniu — 15 cm<sup>3</sup> roztworu dwuetylo-dwutiokarbaminianu ołowiu w czterochlorku węgla. Z kolei po zamknięciu kolbek zawartość energicznie wytrząsano na wytrząsarce przez 5 min. Po rozdzieleniu się faz odciągano warstwę wodną za pomocą kapilary połączonej z pompką wodną, a fazę organiczną przesączano do suchych naczyń. Intensywność zabarwienia roztworów mierzono na spektrofotokolorymetrze przy długości fali 440 nm.

*D* — metoda kolorymetryczna z zastosowaniem dwukupralu [5]. Roztwory materiału roślinnego i roztwory wzorcowe przygotowywano w kolbkach miarowych o pojemności 50 cm<sup>3</sup> w podobny sposób, jak w metodach *B* i *C*. Zawartość kolbek zadawano 5 cm<sup>3</sup> mieszaniny kwasów H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> i HNO<sub>3</sub>, następnie dodano 20 cm<sup>3</sup> 96% alkoholu etylowego oraz 2,5 cm<sup>3</sup> 0,02 M alkoholowego roztworu dwukupralu i natychmiast uzupełniano wodą do kreski, wymieszano i pozostawiono na 30 minut. Po tym czasie mierzono intensywność zabarwienia roztworów na spektrofotokolorymetrze przy długości fali 430 nm wobec wody.

Do analiz włączono również próbkę siana *b* zadaną przed spopieleniem 10 cm<sup>3</sup> wodnego roztworu chlorku miedziowego zawierającego 2 µg Cu w 1 g s.m. siana. Próbkę tę po zadaniu roztworem CuCl<sub>2</sub> wymieszano i suszono w suszarce w temperaturze 70°C przez 6 h.

Oznaczenia zawartości miedzi porównywanymi metodami wykonywano w 4 powtórzeniach w katedrach chemii rolnej AR w Krakowie (laboratorium I) i Poznaniu (laboratorium II). W czasie oznaczeń korzystano ze spektrofotometrów absorpcji atomowej Varian Techtron model 1200 (w laboratorium I) i model 6 D (w laboratorium II) oraz ze spektrofotokolorymetrów „Spekol” firmy Zeiss.

#### WYNIKI I DYSKUSJA

Materiał roślinny wybrany do porównania metod oznaczania miedzi przedstawiał szeroki zakres zawartości tego mikroelementu. Średnie zawartości miedzi obliczone na podstawie jej oznaczeń wszystkimi metodami w obu laboratoriach wynosiły od 2,02 µg w kolbach kukurydzy do 9,49 µg/g s.m. w mieszanke roślin motylkowych (tab. 1).

Największą zgodnością oznaczeń zawartości miedzi, niezależnie od koncentracji materiału roślinnego w analizowanym roztworze i laboratorium, w którym wykonywano oznaczenia, cechowały się metody *B* (pomiar metodą AAS po zagęszczeniu Cu w środowisku organicznym) i *D* (metoda kolorymetryczna z zastosowaniem dwukupralu). Oznaczone tymi metodami średnie ilości Cu w materiale roślinnym w obu laboratoriach wynosiły odpowiednio 101 - 105% i 92 - 102% ilości oznaczonych wszystkimi 4 metodami.

Tabela 1

Zawartość miedzi oznaczonej metodami *A, B, C* i *D* w roztworach I (10 g/50 cm<sup>3</sup>) i II (5 g/100 cm<sup>3</sup>)  
 Copper content determined by *A, B, C* and *D* methods in solution I (10 g/50 cm<sup>3</sup>) and II (5 g/100 cm<sup>3</sup>)

Próbka — Sample	Roztwór Solution	Metody* — Methods				Średnio Mean μ/g	Metody* — Methods				Średnio Mean μ/g
		<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>		<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	
		laboratorium I — Laboratory I					laboratorium II — Laboratory II				
Buraki korzenie Beet roots	I	90	105	112	92	5,10	87	114	100	98	4,58
	II	103	104	106	87	5,23	104	109	92	94	4,87
Słoma rzepakowa Rape straw	I	83	106	124	88	2,61	95	89	100	116	2,00
	II	91	98	117	95	2,77	120	87	89	103	2,16
Mieszanka roślin motylkowatych Legume mixture	I	95	101	99	104	9,56	95	113	93	100	9,59
	II	107	99	97	97	9,72	93	113	87	107	9,08
Liście kukurydzy Maize leaves	I	92	105	101	101	5,76	92	105	103	100	4,87
	II	101	104	100	96	6,14	124	92	94	89	6,06
Kolby kukurydzy Maize cobs	I	80	104	133	83	2,24	104	91	108	98	1,84
	II	92	105	122	81	2,20	102	95	115	88	1,82
Ziarno pszenicy Wheat grain	I	88	107	116	89	3,42	96	105	102	97	2,66
	II	96	95	115	93	2,88	122	109	80	89	3,39
Siano <i>a</i> Hay <i>a</i>	I	96	106	104	95	8,43	100	114	89	97	9,85
	II	106	101	101	91	8,95	104	109	85	102	9,32
Siano <i>b</i> Hay <i>b</i>	I	90	108	106	95	6,98	91	99	102	108	5,53
	II	96	104	105	95	7,15	105	101	101	94	6,14
Średnio — Mean	I	89	105	112	93	5,51	95	104	100	102	5,11
	II	99	101	108	92	5,63	109	102	93	96	5,35

\* W liczbach względnych — średnia zawartość Cu oznaczonej 4 metodami = 100; in relative numbers mean content of Cu determined by 4 methods = 100.

Wyniki oznaczania miedzi w analizowanym materiale roślinnym metodą *C* (metoda kolorymetryczna z karbaminianem ołowiu) w znacznym stopniu zależały od laboratorium, w którym wykonywano oznaczenia. Uzyskane tą metodą średnie zawartości Cu dla wszystkich próbek materiału roślinnego w laboratorium II były o 17% niższe od analogicznych oznaczeń w laboratorium I. Obliczony współczynnik zmienności zawartości Cu w materiale roślinnym oznaczonej tą metodą w laboratorium I i II wynosi 10%, natomiast dla pozostałych metod nie przekracza 4%.

W przypadku metody *A* (oznaczanie metodą AAS bezpośrednio w analizowanym roztworze) stwierdzono znaczne różnice w ilościach oznaczanej miedzi zależnie od koncentracji spopielenego materiału roślinnego w analizowanym roztworze. Średnia zawartość Cu w materiale roślinnym oznaczona w obu laboratoriach tą metodą w roztworze I (10 g/50 cm<sup>3</sup>) stanowiła 87% jej ilości oznaczonej w roztworze II (5 g/100 cm<sup>3</sup>).

Zmniejszenie ilości miedzi oznaczanych metodą *A* w roztworze I mogło być spowodowane zakłóceniami związanymi z obecnością w nim większej ilości substancji towarzyszących oznaczanemu pierwiastkowi, czyli tzw. efektem matrycowym [2, 6]. Przy oznaczaniu metodami *B*, *C* i *D* do analizy pobierano 5 cm<sup>3</sup> roztworu I i 20 cm<sup>3</sup> roztworu II, które zawierały popiół z 1 g materiału roślinnego, przez co eliminowany był wpływ różnej ilości materiału rozpuszczonego w jednostce objętości analizowanego roztworu na wyniki oznaczeń tymi metodami.

Rozpatrując łącznie wszystkie wyniki dla całości materiału roślinnego, należy zaznaczyć, że wyniki oznaczeń w laboratorium I były o około 6% wyższe od uzyskanych w laboratorium II. Te stosunkowo niewielkie różnice mogły być spowodowane niedostateczną standaryzacją podstawowych roztworów wzorcowych miedzi lub też nie dość precyzyjnym przygotowaniem jej roboczych roztworów wzorcowych. Średnia zawartość miedzi oznaczonej czterema metodami w obu laboratoriach i we wszystkich analizowanych roślinach w roztworze I (10 g/50 cm<sup>3</sup>) jest nieco mniejsza od oznaczonej w roztworze II (5 g/100 cm<sup>3</sup>). Odpowiednie wartości wynoszą 5,31 i 5,49 µg/g s.m. materiału roślinnego. Należy jednak zaznaczyć, że zróżnicowanie ilości Cu oznaczanej w obu roztworach w znacznym stopniu zależało od materiału roślinnego. Jeżeli przyjąć zawartość Cu oznaczonej w obu laboratoriach czterema metodami w roztworze I za 100, to zawartość ta w roztworze II wyraża się liczbami od 98 w mieszance roślin motylkowych do 115 w liściach kukurydzy.

Średnie zawartości miedzi w materiale roślinnym oznaczone w obu laboratoriach i w roztworach I i II poszczególnymi metodami *A*, *B*, *C* i *D* były zbliżone do siebie i wynosiły odpowiednio: 5,33; 5,66; 5,39 i 5,22 µg/g s.m. Natomiast wartości współczynników zmienności obliczone dla wszystkich średnich zawartości Cu w materiale roślinnym oznaczonej tymi metodami wynosiły odpowiednio: 7,9; 3,8; 9,7 i 1,9%.

Tabela 2

Wyniki oznaczeń miedzi ( $\mu\text{g/g}$ ) w próbie siana *b* po dodaniu  $2 \mu\text{g}$  Cu w  $1 \text{ g s.m.}$   
 Results of copper determination ( $\mu\text{g/g}$ ) in sample of hay *b* after addition of  $2 \mu\text{g}$  Cu/g of dry matter

Metoda Method	Roztwór Solution	Zawartość Cu w próbce Cu content in sample		Odzyskano Recovered	Średnio dla roztworu I i II Mean for solu- tions I and II
		O Cu	+2 $\mu\text{g}$ Cu		
Laboratorium I — Laboratory I					
<i>A</i>	I	6,29	8,17	1,88	1,83
	II	6,86	8,63	1,77	
<i>B</i>	I	7,55	9,57	2,02	1,76
	II	7,46	8,96	1,50	
<i>C</i>	I	7,41	9,24	1,83	1,96
	II	7,50	9,58	2,08	
<i>D</i>	I	6,66	8,67	2,01	1,95
	II	6,77	8,65	1,88	
Średnio dla metod <i>A</i> , <i>B</i> , <i>C</i> i <i>D</i> Mean for <i>A</i> , <i>B</i> , <i>C</i> and <i>D</i> methods					1,88
Laboratorium II — Laboratory II					
<i>A</i>	I	5,02	7,77	2,75	1,92
	II	6,42	7,50	1,08	
<i>B</i>	I	5,48	8,07	2,59	2,20
	II	6,18	7,98	1,80	
<i>C</i>	I	5,62	8,20	2,58	2,29
	II	6,18	8,13	1,94	
<i>D</i>	I	6,00	8,72	2,72	2,80
	II	5,78	8,76	2,89	
Średnio dla method <i>A</i> , <i>B</i> , <i>C</i> i <i>D</i> Mean for <i>A</i> , <i>B</i> , <i>C</i> and <i>D</i> methods					2,30

Stosunkowo największe zróżnicowanie uzyskanych wyników stwierdzono w odzyskiwaniu wprowadzonego dodatku miedzi do próbki siana *b* w postaci wodnego roztworu chlorku miedziowego (tab. 2). Różnice te wystąpiły zarówno pomiędzy porównywanymi metodami oznaczania miedzi, pomiędzy różnymi koncentracjami popiołu z siana w analizowanym roztworze, jak i między laboratoriami. Przyrost koncentracji Cu w tym sianie w wyniku zastosowania  $2 \mu\text{g}$  Cu w  $1 \text{ g s.m.}$  oznaczonej poszczególnymi metodami średnio w roztworach I i II w laboratorium I wynosił od 88 do 98% jej dodatku, natomiast w laboratorium II był bardziej zróżnicowany i wahał się od 96 do 140%. Przeciętne odzyskanie zastosowanej miedzi oznaczonej czterema metodami w obu laboratoriach wynosiło 104,5% jej dodatku do siana. Może to świadczyć, że przy zastosowanej metodzie suchej mineralizacji materiału roślinnego nie dochodzi do strat tego pierwiastka w czasie spalania.

## WNIOSKI

1. Z czterech porównywanych metod oznaczania miedzi w roślinach najbardziej zgodne wyniki, niezależnie od laboratorium, jak i od ilości i rodzaju materiału roślinnego rozpuszczonego w jednostce objętości roztworu, otrzymano przy zastosowaniu sposobu *B* (oznaczanie metodą AAS w środowisku organicznym) i metody *D* (metodą kolorymetryczną z dwukupralem).

2. Największe różnice w ilości oznaczonej miedzi między laboratoriami stwierdzono przy zastosowaniu metody *C* (metoda kolorymetryczna z karbaminianem ołowiu). Spowodowane jest to prawdopodobnie dużą ilością czynności analitycznych poprzedzających oznaczenie.

3. Wpływ stężenia spopielenego materiału roślinnego w analizowanym roztworze najbardziej się zaznaczył przy zastosowaniu sposobu *A* (oznaczenie metodą AAS bezpośrednio w analizowanym roztworze). W roztworze o większym stężeniu materiału roślinnego znajdowano mniej miedzi niż w roztworze bardziej rozcieńczonym.

*Autorzy składają podziękowanie Profesorowi dr. hab. Eugeniuszowi Gorlachowi za uwagi przy przygotowaniu niniejszej pracy.*

## LITERATURA

- [1] Czuba R., Kamińska W., Strahl A. Oznaczanie mikroskładników w materiale roślinnym (bor, mangan, miedź, molibden, cynk, żelazo, kobalt). Roczn. Glebozn. 1970, 21, 1 s. 135 - 159.
- [2] Hadula E.: Problemy analityczne dotyczące pierwiastków śladowych w roślinach pastewnych. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol. 1983, 276 s. 241 - 245.
- [3] Iyengar S. S., Martens D. C., Miller W. P. Determination of copper and zinc in soil extracts by atomic absorption spectrophotometry using APDC-MIBK solvent extraction. Soil Sci. 1981, 132/2 p. 95 - 99.
- [4] Kabata-Pendias A. i in. Oznaczanie zawartości pierwiastków śladowych oraz siarki w glebach i roślinach metodami kolorymetrycznymi i spektrofotometrii absorpcji atomowej. IUNG Puławy 1978.
- [5] Metody badań laboratoryjnych w stacjach chemiczno-rolniczych. Cz. II. Badanie materiału roślinnego. IUNG Puławy 1972, R. 44.
- [6] Pinta M. i in. Absorpcyjna spektrometria atomowa. Zastosowania w analizie chemicznej. PWN, Warszawa 1977.
- [7] Sapek A. Metody analizy chemicznej roślinności łąkowej. IMUZ, Falenty 1979.

Ф. ГАМБУСЬ, В.З. КОЦИАЛКОВСКИ,  
Я. КОМИСАРЕК, А. МИХНЯК

## СРАВНЕНИЕ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ В РАСТИТЕЛЬНОМ МАТЕРИАЛЕ

Кафедра агрохимии Сельскохозяйственной академии в Кракове  
Кафедра агрохимии Сельскохозяйственной академии в Познани  
Институт защиты растений в Познани

### Резюме

В статье рассматриваются результаты исследований по сравнению 4 методов определения меди в растительном материале. Это были:

- A* — метод AAS, непосредственное измерение в растворе,
- B* — метод AAS, измерение после сгущения до органической фазы (APDC+MIBK),
- B* — колориметрический метод с применением карбамината свинца,
- Г* — колориметрический метод с применением дикупрала.

Сравниваемыми методами определяли содержание меди в 8 образцах растительного материала и ее различное содержание при двух концентрациях озоленного материала в анализируемом растворе (10 г/50 см<sup>3</sup> и 5 г/100 см<sup>3</sup>). Определения проводились в двух лабораториях, по 4 повторения в каждой.

Самым высоким согласием полученных определений содержания меди (таблица 1) независимо от лаборатории, количества и вида растительного материала растворенного в единице объема раствора, характеризовались методы Б и Г. Количества меди определенной по методу В зависели от лаборатории, в которой проводился анализ. В случае метода А установлены значительные различия в количестве определяемой меди в зависимости от концентрации озоленного растительного материала в единице анализируемого раствора. Содержание меди определенное по этому методу в растворе содержащем золу 10 г материала в 50 см<sup>3</sup> было на около 13% ниже определенного в растворе, содержащем в 100 см<sup>3</sup> 5 г растительного материала. Прирост концентрации Cu в сене „6” в результате применения 2мг на 1 г с.в. до озоления образца, определенный разными методами в среднем для обоих растворов в лаборатории I составлял 88-98% ее прибавки (таблица 2), тогда как в лаборатории II он был более дифференцированным колеблясь в пределе 96-140%.

F. GAMBUS, W. Z. KOCIAŁKOWSKI,  
J. KOMISAREK, A. MICHNIAK

## COMPARISON OF THE COPPER DETERMINATION METHODS IN PLANT MATERIAL

Department of Agricultural Chemistry, Agricultural University of Cracow  
Department of Agricultural Chemistry, Agricultural University of Poznań  
Institute of Plant Protection in Poznań

### Summary

Results of investigations on the comparison of 4 methods of the copper content determination in the plant material are presented in the paper. They were:

- A* — AAS method, direct measurement in the solution,
- B* — AAS method, measurement after Cu condensation to the organic phase (APDC + MIBK),
- C* — colorimetric method at lead carbamate application,
- D* — colorimetric method at dicupral application.



Copper in 8 plant material samples with its different content and in two concentrations of incinerated material in the solution analyzed (10 g/50 cm<sup>3</sup> and 5 g/100 cm<sup>3</sup>) was determined by the methods compared. The determinations were performed in two laboratories by 4 replications in each.

The closest accordance of the copper determination results obtained (Table 1) showed the B and D methods, irrespective of the laboratory as well as of the amount and kind of the plant material dissolved in the solution volume unit. The copper amount determined by the C method depended to a considerable degree on the laboratory, in which the analyses were performed. In case of the A method considerable differences in the Cu amount depending on concentration of the incinerated plant material in a unit of the solution analyzed have been found. The copper content determined by this method in the solution containing ash of 10 g of the material in 50 cm<sup>3</sup> was by about 13% lower than that determined in the solution containing in 100 cm<sup>3</sup> 5 g of the plant material. The mean Cu concentration increment in "b" hay in consequence of application of 2 µg Cu per 1 g of d.m. prior to the sample incineration, determined by particular methods, amounted in both solutions in the laboratory I to 88-98% of its addition (Table 2), while in the laboratory II it was more differentiated ranging from 96 to 140%.

*Dr Florian Gambuś*  
*Katedra Chemii Rolnej*  
*Akademia Rolnicza w Krakowie*  
*31-120 Kraków, Mickiewicza 21*

*Praca wpłynęła do redakcji w sierpniu 1989 r.*

