

Celina Pieszko, Janetta Grabowska, Nina Jurek

OZNACZANIE POLIFENOLI I WYBRANYCH PIERWIASTKÓW W KAWIE, HERBACIE I MIODACH*)

Katedra Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii
Politechniki Śląskiej w Gliwicach
Kierownik prof. dr hab. inż. *M. Turek*

Herbata, kawa i miód są produktami naturalnymi znanymi ludzkości od dawna. Ze względu na zawarte w nich polifenole wykazują właściwości lecznicze. Jednocześnie są źródłem mikroelementów potrzebnych organizmowi. Dlatego też celem badań było oznaczenie polifenoli i wybranych pierwiastków w wyżej wymienionych produktach żywnościowych. Spektrofotometrią UV/VIS w oparciu o selektywne reakcje oznaczono sumaryczną zawartość polifenoli, kwas galusowy i kawowy, a absorpcyjna spektrometria atomowa z atomizacją w płomieniu posłużyła do oznaczenia miedzi, cynku, manganu, niklu i żelaza. Badaniami objęto napary herbaty, kawy oraz próbki miodów.

Hasła kluczowe: metale, polifenole, garbniki, spektrofotometria UV/VIS, ASA.
Key words: metals, polyphenols, tannins, UV / VIS spectrophotometry, AAS.

Herbata, kawa i miód są produktami naturalnymi znanymi ludzkości od bardzo dawna ze względu na swoje walory żywnościowe, jak i lecznicze. Herbata, w zależności od rodzaju posiada wiele właściwości pro zdrowotnych, pobudza lub uspokaja organizm, rozgrzewa i przyspiesza przemianę materii (1). Kawa działa moczopędnie, likwiduje zmęczenie i bóle głowy (1, 2). Miód wpływa korzystnie na układ immunologiczny, poprawia krążenie i reguluje ciśnienie krwi (3, 4). Wszystkie właściwości produkty te zawdzięczają związkom w nich występującym. Do związków tych należą organiczne pochodne fenolu, naturalnie wytwarzane w roślinach oraz mikroelementy w połączeniach organicznych (5).

Najczęstszymi pochodnymi fenolu są polifenole, ze szczególnym uwzględnieniem hydrolizujących tanin (w tym kwas galusowy i kawowy). Polifenole zaliczane są do grupy antyoksydantów, ponieważ zapobiegają powstawaniu wolnych rodników (6). Efekt zdrowotny przeciwutleniaczy polega na neutralizacji wolnych rodników w organizmie. Natomiast niedobór lub nadmiar mikroelementów w organizmie może prowadzić do zaburzeń fizjologicznych, wywierając wpływ na regulację czynności narządowych i ogólnoustrojowych. Składniki mineralne wchodzi w skład: tkanki kostnej, płynów ustrojowych, niektórych enzymów oraz związków wysokoenergetycznych (7–10).

*) Wyniki badań przedstawiono na I Ogólnopolskiej Konferencji Młodych Naukowców Nauk Przyrodniczych pt.: „Wkraczając w świat nauki”, Wrocław 2014 r.

Celem badań było oznaczenie polifenoli i wybranych pierwiastków w wyżej wymienionych produktach żywnościowych. Spektrofotometrią UV/VIS w oparciu o selektywne reakcje oznaczono sumaryczną zawartość polifenoli, kwas galusowy i kawowy, a absorpcyjną spektrometrią atomową z atomizacją w płomieniu posłużyła do oznaczenia miedzi, cynku, manganu, niklu i żelaza. Spektrofotometrycznie kwas galusowy oznaczono po reakcji z rodaniną, kwas kawowy po reakcji z odczynnikiem Arnova, a sumaryczną zawartość polifenoli po reakcji z odczynnikiem Folin-Ciocalteu. Badaniami objęto napary herbaty, kawy oraz próbki miodów.

MATERIAŁY I METODY

Materiał do badań stanowiło 7 próbek krajowych miodów pszczelich różnych odmian (*różniących się* konsystencją, barwą), 6 próbek herbat (4 liściaste i 2 ekspresowe) różniących się składem i 6 próbek kaw na bazie Robusta i Arabika. Wyniki pomiarów odczytywano z krzywych wzorcowych, a obliczenia statystyczne dokonano w oparciu o program EXCEL, przyjmując przedział ufności na poziomie 95%.

Metodą spektrofotometrii UV–VIS oznaczono kwas galusowy, sumę kwasów fenolowych w przeliczeniu na kwas kawowy oraz ogólną zawartość polifenoli w przeliczeniu na kwas galusowy w miodach pszczelich, naparach z kawy i herbaty. Metoda spektrofotometrycznego oznaczania kwasu galusowego polega na reakcji rodaniny z hydroksylowymi grupami kwasu galusowego w środowisku alkalicznym (11). Powstały produkt reakcji ma intensywną czerwoną barwę, a jego absorbancję mierzy się przy dł. fali $\lambda=520$ nm. Metoda Arnova jest metodą spektrofotometryczną, stosowaną do oznaczania zawartości kwasów fenolowych, a oparta jest na barwnej reakcji fenolokwasów z odczynnikiem Arnova (12). W rezultacie powstaje pomarańczowo-czerwony produkt reakcji, którego absorbancję mierzy się przy dł. fali $\lambda=492$ nm. Metoda Folin-Ciocalteu jest powszechną metodą spektrofotometryczną, stosowaną do oznaczania całkowitej zawartości związków fenolowych (13). Polega na reakcji polifenoli z odczynnikiem Folin-Ciocalteu, w wyniku której powstaje związek o niebieskiej barwie. Pomiaru absorbancji dokonuje się w zakresie dł. fal 700–800 nm ($\lambda=762$ nm w pracy). Druga część badań obejmowała oznaczenie wybranych mikroelementów w wyżej wymienionych próbkach metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej z atomizacją w płomieniu po mineralizacji na sucho. W trakcie badań używano spektrofotometr UV-VIS HP-8452A firmy Hewlett-Packard z matrycą DAD oraz spektrometr AAS 3 firmy Carl Zeiss Jena (lampy Hoolow Cathode Lamp Photron, Australia)

Przygotowanie próbek

Na wadze analitycznej odważono 2–5 g materiału próbki. Procedura przygotowania próbek uzależniona była od metody oznaczania wybranych składników. W celu oznaczenia składników biologicznie aktywnych próbki poddano ekstrakcji wodą lub octanem etylu. Przygotowanie próbek do oznaczenia składników mineralnych polegało na spopieleniu próbki w tyglach porcelanowych i wyprażeniu w temp. ok.

500°C w piecu muflowym. Próbkę herbaty przeniesiono ilościowo do zlewki, po czym zalano 250 cm³ gorącej wody destylowanej (temperatura wody uzależniona była do rodzaju badanej herbaty). Pobrano 1 cm³ próbki herbaty w 5 i 10 min od momentu jej zaparzenia. Podobnie postępowano z próbkami kawy, pobierając napar do analizy po 5 min. Odważone próbki miodów ekstrahowano octanem etylu, po czym rozpuszczalnik odparowano, a suchą pozostałość rozpuszczono w wodzie.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Miody pszczele odznaczały się zróżnicowaną zawartością związków fenolowych. W miodach jasnych, takich jak akacjowy, fasolowy, mniszkowy i nawłociowy zawartość kwasu galusowego, sumy fenolokwasów oraz polifenoli była wyraźnie niższa niż w miodach ciemnych, do których zaliczamy miód spadziowy i gryczany (tab. I). Warto podkreślić, że polskie miody, zarówno ciemne, jak i jasne, odznaczały się wysoką zawartością polifenoli (19–112 mg/100 g). Poza tym stwierdzono, że uzyskane wyniki były zbliżone do danych literaturowych dotyczących zawartości polifenoli w miodach europejskich (14).

Wszystkie badane miody odznaczały się największą zawartością żelaza spośród oznaczanych metali. Zawartość pozostałych pierwiastków mieściła się w granicach od ~ 0,3 (Cu, Mn) do ~ 7,0 (Zn, Mn) µ/g i była porównywalna z danymi literaturowymi (15). Jak wiadomo sposób pobierania przez pszczoły pokarmu do produkcji miodu ma istotny wpływ na zawartość badanych pierwiastków, gdyż miody nektarowe zawierają ich mniej. Próbowano również zbadać czy istnieje zależność pomiędzy zawartością polifenoli a ogólną zawartością badanych mikroelementów w miodach (ryc. 1). Zaobserwowano, że w większości przypadków wzrastająca ilość polifenoli pociąga za sobą wzrost zawartości mikroelementów. Jednak potwierdzić można by to dopiero na większej liczbie pierwiastków, a także na większej ilości próbek miodów poddanych badaniom.

Druga część badań obejmowała oznaczanie miedzi, cynku i manganu oraz całkowitej zawartości polifenoli i fenolokwasów w herbacie i kawie metodami spektroskopowymi. Badania wstępne obejmowały oznaczenie mikroelementów w suchym materiale (tab. II).

Pomiędzy tymi pierwiastkami istnieje antagonizm w organizmach zwierzęcych polegający na współzawodnictwie kationów w procesie absorpcji z przewodu pokarmowego. Zwiększona zawartość Zn w żywności powoduje spadek Cu w wątrobie, sercu i surowicy, a deficyt miedzi powoduje spadek organicznych związków manganu w kościach (10).

Jednak ze względu na fakt, że z liści herbaty oraz z ziaren kawy sporządza się napary i spożywa się je w takiej postaci, przygotowano napary oraz poddano analizie. Oznaczono ilość pierwiastków łągających się do naparu (tab. II) oraz sprawdzono wpływ czasu zaparzenia na zawartość pierwiastków (tab. III).

Konsument sporządzając kawę nie zaparza jej w określonym czasie, jak podczas przygotowania naparu z liści herbaty, jednak w celu porównania migracji składników mineralnych z suchej postaci do naparu w zależności od czasu zaparzenia, również w przypadku kawy wykonano takie doświadczenie (tab. II i IV).

Tabela I. Zawartość składników w próbkach miodów

Table I. Content of selected components in honey samples

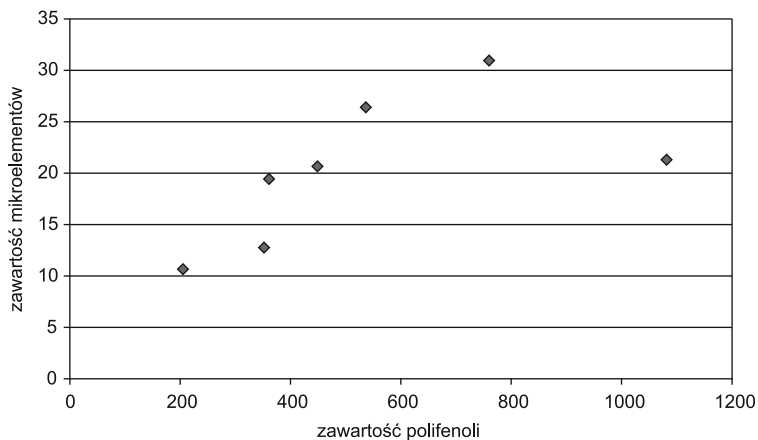
Rodzaj miodu	Zawartość składników w próbkach $\mu\text{g/g} \pm \text{SD}$							
	kwas galusowy	kwasy fenolowe	całkowita polifenoli	Cu	Zn	Mn	Ni	Fe
Akakjowy	23,7±0,3	63,3±1,0	193,7±0,2	0,32±0,02	0,94±0,07	0,29±0,03	0,49±0,03	8,59±0,5
Fasolowy	28,2±0,4	77,5±1,0	361,1±0,5	1,09±0,03	1,18±0,13	0,78±0,04	0,59±0,05	15,83±1,4
Gryczany	62,6±0,8	181,1±0,3	1081,9±0,9	0,87±0,07	1,54±0,09	4,47±0,06	0,99±0,05	13,42±1,2
Mniszkowy	34,2±0,4	96,5±0,8	449,5±0,6	0,60±0,05	2,30±0,18	2,03±0,09	0,68±0,02	14,91±0,6
Nawłociowy	26,2±0,3	79,5±0,9	352,9±0,5	0,48±0,03	1,33±0,12	0,33±0,02	1,61±0,02	9,06±0,2
Leśny	39,9±0,6	111,4±1,1	538,1±0,9	0,57±0,04	6,62±0,41	2,90±0,03	0,81±0,04	15,53±1,0
Spadziowy	44,4±0,6	146,5±1,9	760,3±0,8	2,03±0,04	5,45±0,37	6,94±0,07	1,36±0,01	15,17±1,3

Tabela II. Zawartość badanych mikroelementów w próbkach kaw i herbat

Table II. Content of microelements in the tested coffee and teas samples

Rodzaj próbki	Zawartość mikroelementów w kawie i herbacie											
	kawa					herbata						
	rozpuszczalna	mielona	ziarnista	$\mu\text{g/g} \pm \text{SD}$		czarna	zielona	czerwona				
Suchy materiał	0,8±0,1	0,6±0,1	10,5±0,3	10,4±0,4	6,9±0,6	4,8±0,1	4,3±0,1	13,7±0,6	9,4±0,3	11,6±0,3	6,9±0,4	12,0±2,0
Napar	zawartość Cu poniżej granicy oznaczalności											
Ługowanie %												
Suchy materiał	5,5±0,4	5,8±0,4	6,8±0,5	7,1±0,3	7,1±0,1	6,6±0,4	61±1	42±3	49±1	57±3	29±3	70±5
Napar	2,9±0,3	3,2±0,4	5,9±0,3	2,0±0,4	3,9±0,5	3,7±0,4	49,5±1	2,7±2	34,8±2	49,2±3	17,4±	69,7±3
Ługowanie %	53,6	54,2	86,3	28,2	54,9	55,9	81,2	63,1	71,7	86,3	59,9	99,5
Suchy materiał	15,4±0,3	15,9±0,4	15,9±0,4	9,2±0,1	13,7±0,2	14,2±0,3	261±6	368±5	559±10	577±8	89±4	513±5
Napar	9,9±0,4	10,2±0,2	5,8±0,2	2,3±0,3	4,3±0,4	3,9±0,1	188±3	333±5	164±3	234±4	156±5	170±2
Ługowanie %	64,2	63,9	36,5	25,0	31,7	27,5	72,1	90,4	29,3	40,5	17,5	33,2

Wielkość próbki 2 i 4 g \pm 0,002 g n=3



Ryc. 1. Zależność zawartości $\mu\text{g/g}$ sumy mikroelementów od zawartości $\mu\text{g/g}$ polifenoli w miodach

Fig. 1. Dependence of the content of the sum of microelements on the content of polyphenols

Tabela III. Zawartość wybranych składników w naparach herbat

Table III. Contents of selected components in tea infusions

Rodzaj herbaty	Zawartość składników w 100 cm^3 naparu						
	czas parzenia min	$\text{mg} / 100 \text{ cm}^3 \pm \text{PU}$			$\mu\text{g} / 100 \text{ cm}^3 \pm \text{PU}$		
		kwas galusowy	kwasy fenolowe	całkowita polifenoli	Cu	Zn	Mn
Czarna	5	$6,83 \pm 0,98$	$3,45 \pm 0,95$	$27,02 \pm 2,43$	$2,1 \pm 0,2$	$24,1 \pm 1,9$	$302,5 \pm 9,4$
	10	$6,89 \pm 1,12$	$3,68 \pm 0,99$	$29,09 \pm 2,49$	$2,0 \pm 0,4$	$18,8 \pm 1,6$	$286,5 \pm 7,2$
Czarna	5	$11,97 \pm 1,78$	$6,46 \pm 1,02$	$32,63 \pm 2,75$	$5,2 \pm 1,1$	$54,8 \pm 1,9$	$216,2 \pm 6,4$
	10	$13,31 \pm 1,58$	$7,91 \pm 1,05$	$31,98 \pm 2,64$	$2,6 \pm 0,8$	$51,1 \pm 1,3$	$171,1 \pm 5,5$
Zielona	5	$7,69 \pm 1,22$	$4,74 \pm 0,67$	$32,32 \pm 2,15$	$2,2 \pm 0,5$	$20,1 \pm 0,3$	$163,7 \pm 1,9$
	10	$8,07 \pm 1,06$	$5,29 \pm 0,87$	$34,35 \pm 2,24$	$1,9 \pm 0,3$	$19,7 \pm 0,6$	$152,8 \pm 2,0$
Zielona	5	$7,33 \pm 1,11$	$3,84 \pm 0,34$	$30,91 \pm 1,88$	$6,6 \pm 1,4$	$44,7 \pm 0,9$	$274,8 \pm 6,0$
	10	$8,17 \pm 1,24$	$5,03 \pm 0,39$	$35,24 \pm 1,85$	$5,8 \pm 1,0$	$45,9 \pm 1,4$	$322,6 \pm 8,0$
Czerwona	5	$6,75 \pm 0,89$	$4,14 \pm 0,47$	$28,42 \pm 1,47$	$1,3 \pm 0,6$	$15,8 \pm 1,7$	$14,2 \pm 0,5$
	10	$6,81 \pm 0,85$	$4,16 \pm 0,47$	$29,03 \pm 1,56$	$1,2 \pm 0,6$	$10,5 \pm 1,5$	$11,8 \pm 0,8$
Czerwona	5	$10,24 \pm 2,32$	$6,64 \pm 1,04$	$36,83 \pm 2,00$	$4,0 \pm 0,8$	$63,3 \pm 2,4$	$155,0 \pm 7,6$
	10	$10,32 \pm 2,21$	$7,15 \pm 1,06$	$37,09 \pm 1,97$	$1,9 \pm 0,7$	$61,7 \pm 2,8$	$234,5 \pm 8,7$

PU – przedział ufności dla $n=3$

Badania zawartości wybranych pierwiastków w naparach wykazały, że miedź łąguje się dobrze z liści herbaty, średnio ok. 40% obecnej w liściach miedzi przechodzi do roztworu po upływie 5 min zaparzania. Zaobserwowano, że pomimo zbliżonej zawartości miedzi w próbkach kawy, praktycznie pierwiastek ten nie łąguje się do

naparu (tab. II). Cynk łąguje się w większym stopniu z liści herbaty niż z ziarna kawy (średnio w ok. 77% z herbaty i 55% z kawy); mangan łąguje się trochę lepiej z liści herbaty niż z ziarna kawy (średnio w ok. 47% i 41% odpowiednio), ale z uwagi na znacznie wyższą średnią zawartość tego pierwiastka w suchym materiale herbaty, jego ilość wprowadzana do organizmu człowieka na przykład ze szklanką herbaty będzie znacznie większa w przypadku napoju herbacianego.

Tab e l a IV. Zawartości wybranych składników w naparach kaw

Tab l e IV. Contents of selected components in coffee infusions

Rodzaj kawy	Zawartość składników w naparu				
	mg /100 cm ³ ± PU			μg /100 cm ³ ± PU	
	kwasy galusowy	kwasy fenolowe	całkowita polifenoli	Zn	Mn
Rozpuszczalna	6,34±0,54	18,11±1,31	32,12±2,32	5,4±0,8	17,9±1,0
	8,91±0,82	17,07±1,44	33,26±2,30	5,8±0,8	18,6±1,2
Mielona	2,79±0,51	8,58±0,92	16,69±1,61	10,7±0,5	10,5±1,6
	3,34±0,72	10,28±0,99	24,13±1,67	6,0±0,7	4,2±0,8
Ziarnista	2,84±0,89	8,43±0,88	23,11±1,83	7,1±0,6	3,6±1,0
	1,96±0,46	5,27±0,93	19,78±1,25	6,7±0,7	8,2±1,2

Analiza po 5 min; zawartość Cu poniżej granicy oznaczalności; PU – przedział ufności dla n=3

Zaobserwowano spadek zawartości analizowanych pierwiastków w większości naparów sporządzanych w czasie zaparzania 10 min.(tab. III i IV). Może to wynikać z wtórnego osiadania tych składników na liściach herbaty oraz na pozostałościach po sporządzonej kawie. Podobne spostrzeżenie opisano w literaturze (16) w przypadku osiadania glinu.

Całkowita zawartość związków fenolowych w naparach herbat i kaw była podobna i mieściła się w granicach 16,7–37,1 mg/100 cm³.

Na podstawie oznaczonego składu mineralnego herbat i kaw oraz procentu łągowania poszczególnych pierwiastków do naparu obliczono stopień pokrycia dziennego zapotrzebowania na dany składnik, zgodnie z zalecanymi normami dla osoby dorosłej (17). Dla obliczeń założono, że wypija się 660 cm³ naparu herbacianego i 2 filiżanki kawy (440 cm³). Wypicie 3 szklanek herbaty dziennie wprowadza do organizmu około 20% zalecanej dawki miedzi. Ta sama ilość wypitej herbaty wprowadza do organizmu człowieka porównywalne z wypiciem 2 filiżanek kawy ilości cynku i manganu, stanowiące ok. 4% i 30% zalecanej dawki (17). Należy pamiętać, że ilość pierwiastka dostającego się do organizmu wraz z pożywieniem, która zostanie przyswojona, zależy od rodzaju pierwiastka, jego postaci chemicznej, od skłonności organizmu do kumulacji, a także od interakcji występujących pomiędzy poszczególnymi pierwiastkami (10). Zawartości analizowanych metali w próbkach przygotowanych z naparów liści herbaty i ziaren kawy nie stanowią zagrożenia dla zdrowia człowieka. W przypadku kaw można stwierdzić, że napary sporządzane z kaw mielonych zawierają więcej składników mineralnych niż kawy rozpuszczalne

czego się można było spodziewać, ponieważ w czasie produkcji część mikroelementów zostaje utracona.

Zróżnicowanie zawartości składników mineralnych w badanym materiale roślinnym może zależeć od wielu czynników ekologicznych i antropogenicznych, a także od odmiany rośliny, wieku drzewa czy krzewu, warunków glebowych, na których roślina wzrasta, opadów deszczu, lokalizacji upraw (9).

C. Pieszko, J. Grabowska, N. Jurek

DETERMINATION AND SELECTED ELEMENTS POLYPHENOL IN COFFEE,
TEA AND HONEY

Summary

Tea, coffee and honey are natural products known to mankind for a long time. Because they contain polyphenols, they have therapeutic properties. At the same time those products are a source of micronutrients required by human body. Therefore, the aim of the study was to determine polyphenols and selected elements in the above-mentioned food products. Total concentration of polyphenols, gallic acid and caffeic acid were determined with the use of UV/VIS spectrophotometry based on the selective reactions. Flame atomic absorption spectrometry was used for determination of copper, zinc, manganese, nickel and iron. The determinations were performed in tea infusions, coffee infusions as well as honey samples.

PIŚMIENNICTWO

1. *Lopez-Matrinez B., Lopez-de-Alba P.L., Garcia-Campos R., de Leon-Rodriguez L.M.*: Simultaneous determination of methoxyanthrines in coffee and teas by UV-Vis spectrophotometry and partial least squares. *Anal. Chem. Acta*, 2003; 493: 83-94.
2. *Fiedoruk A.*: Kawa; Wydawnictwo Pascal Bielsko-Biała 2008.
3. *Budryn G., Nebesny E.*: Fenolokwasy – ich właściwości, występowanie w surowcach roślinnych, wchłanianie i przemiany metaboliczne. *Bromat. Chem. Toksykol.* 2006; 39(2): 103-110.
4. *Kędzia B., Holderna-Kędzia E.*: Występowanie związków fenolowych w miodzie pszczołim. *Postępy Fitoterapii*, 2008; 4: 225-232.
5. *Vermerris W., Nicholson R.*: Phenolic Compound Biochemistry, Springer Netherlands, 2005.
6. *Zujko M.E., Witkowska A.M., Łapińska A.*: Właściwości antyoksydacyjne miodów pszczołich. *Bromat. Chem. Toksykol.* 2005; 38(1): 7-11.
7. *Chudzińska M., Dębska A., Baralkiewicz D.*: Method validation for determination of 13 elements in honey samples by ICP-MS. *Accred. Qual. Assur.*, 2012; 1: 65-73.
8. *Malinowska E., Grembecka M., Zabko K., Szefer P.*: Ocena zawartości wybranych biopierwiastków w herbatkach ziołowych i mieszankach herbat z dodatkami roślinnymi. *Bromat. Chem. Toksykol.* 2006; 29(1): 15-23.
9. *Kabata-Pendias A., Szeke B.*: Problemy jakości analizy śladowej w badaniach środowiska przyrodniczego; Wydawnictwo Edukacyjne Zofii Dobkowskiej, Warszawa 1998.
10. *Kabata-Pendias A., Pendias H.*: Biogeochemia pierwiastków śladowych. PWN Warszawa 1999.
11. *Mueller-Harvey I.*: Analysis of hydrolysable tannins. *Anim. Feed Sci. Technol.*, 2001; 91: 3-20.
12. *Dudek-Makuch M.*: Badania fitochemiczne *Azadirachta indica*. praca doktorska Uniwersytetu Medycznego, Poznań, 2008.
13. *Ndhlala A.R., Kasiyamhuru A., Mupure C., Chitindingu K., Benhura M.A., Muchuweti M.*: Phenolic composition of *Flacourtiaindica*, *Opuntiaamegacantha* and *Sclerocaryabirrea*. *Food Chem.*, 2007; 103: 82-87.
14. *Bertoncelj J., Dobersek U., Jamnik M., Golob T.*: Evaluation of the phenolic content, antioxidant activity and colour of Slovenian honey. *Food Chem.*, 2007; 105: 822-828.
15. *Chudzińska M., Baralkiewicz D.*: Zawartość pierwiastków w miodach na świecie. *Analityka: nauka i praktyka*, 2010; 3: 40-45.
16. *Street R., Drabek O., Szakova J., Mladkova L.*: Total content and speciation of aluminium in tea leaves and tea infusions. *Food Chem.*, 2007; 104: 1662-1669.
17. *Ciba J., Trojanowska J., Zolotajkin M.*: Mała encyklopedia pierwiastków. WNT Warszawa 1999.