

Załącznik nr 2

Do wniosku o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego

Autoreferat w języku polskim

dr inż. Bożena Karbowska

Spis treści

1. Imię i nazwisko	3
2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe/artystyczne – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej	3
3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych	4
4. Opis osiągnięcia naukowego będącego podstawą do złożenia wniosku o wszczęcie postępowania habilitacyjnego	4
4.1. Tytuł osiągnięcia naukowego	4
4.2. Wykaz publikacji wchodzących w skład osiągnięcia naukowego	4
4.3. Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników, będących podstawą wniosku habilitacyjnego	6
Wprowadzenie	6
Cele monotematycznego cyklu publikacji	10
Charakterystyka uzyskanych wyników	11
Podsumowanie osiągnięcia naukowego	26
Bibliografia	26

1. IMIĘ I NAZWISKO**Bożena Karbowska**

Nazwisko panieńskie: Wiaderna

2. POSIADANE DYPLOMY, STOPNIE NAUKOWE / ARTYSTYCZNE – Z PODANIEM NAZWY, MIEJSCA I ROKU ICH UZYSKANIA ORAZ TYTUŁU ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

- Magister inżynier** **1998 rok**, Wydział Materiałoznawstwa i Technologii Obuwia, Politechnika Radomska im. Kazimierza Pułaskiego, Tytuł: „*Ocena występowania podstawowych form chromu w wodach rzeki Radomki*”
Promotor: prof. dr hab. Ryszard Świątlik
- Doktor nauk chemicznych** **2004 rok**, nauki chemiczne w zakresie chemia Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Tytuł: „*Woltamperometryczne oznaczanie talu w roztworach otrzymanych po sekwencyjnej ekstrakcji gleby*”
Promotor: prof. dr hab. inż. Zenon Łukaszewski
- Dyplomy uzupełniające** **15.03.2010 r. – 15.03.2011 r.**
Kurs dla oświatowej kadry kierowniczej
Dyplom z zakresu Organizacji i Zarządzania Oświatą
Mazowieckie Samorządowe Centrum Doskonalenia Nauczycieli
- 01.10.2014 r. – 30.06.2015 r.**
Studia podyplomowe
Menedżer Projektu Badawczo - Rozwojowego
Wyższa Szkoła Bankowa w Poznaniu
- 01.03.2014 r. – 31.03.2014 r.**
Szkolenie na egzaminatora zewnętrznego oceniania
Dyplom Egzaminatora Maturalnego z przedmiotu chemia
Okręgowa Komisja Egzaminacyjna w Poznaniu
- 07.04.2005 r. – 16.09.2005 r.**
Kurs pedagogiczny
Wyższa Szkoła Finansów i Bankowości w Radomiu.

3. INFORMACJE O DOTYCHCZASOWYM ZATRUDNIENIU W JEDNOSTKACH NAUKOWYCH

01.03.2003 r. – 30.09.2003 r. Asystent na ¼ etatu, Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej, Zakład Chemii Nieorganicznej i Ogólnej

01.11.2008 r. – 30.09.2009 r. Asystent na rok, Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej, Zakład Chemii Nieorganicznej i Ogólnej

01.10.2009 r. – obecnie Adiunkt, Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej, Zakład Chemii Ogólnej i Analitycznej.

4. OPIS OSIĄGNIĘCIA NAUKOWEGO BĘDĄCEGO PODSTAWĄ DO ZŁOŻENIA WNIOSKU O WSZCZĘCIE POSTĘPOWANIA HABILITACYJNEGO

Zgodnie z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 z późniejszymi zmianami) przedkładałam osiągnięcie naukowe.

4.1. TYTUŁ OSIĄGNIĘCIA NAUKOWEGO

„Ocena zanieczyszczenia talem różnych komponentów środowiska z zastosowaniem nowych metod pomiarowych”

4.2. WYKAZ PUBLIKACJI WCHODZĄCYCH W SKŁAD OSIĄGNIĘCIA NAUKOWEGO

Przedłożone osiągnięcie naukowe udokumentowane jest cyklem 6 publikacji naukowych (w 5 pracach jestem pierwszym autorem a w 4 publikacjach autorem korespondencyjnym) o łącznej sumie punktów MNiSW **150** oraz sumarycznym IF wg bazy Journal Citation Reports (JCR) wynoszącym **11,091** (zgodnie z rokiem opublikowania):

[H1] Karbowska B. (2016). Presence of thallium in the environment: sources of contaminations, distribution and monitoring methods. Environmental Monitoring and Assessment, 188: 640

IF₍₂₀₁₆₎=1;687; 25 pkt. MNiSW (2016)

[H2] Lukaszewski Z., **Karbowska B.**, Zembrzuski W., Siepak M. (2012). Thallium in fractions of sediments formed during the 2004 tsunami in Thailand. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 80: 184–189.

IF₍₂₀₁₂₎=2,203; 30 pkt. MNiSW (2016)

[H3] **Karbowska B.**, Zembrzuski W. (2016). Fractionation and Mobility of Thallium in Volcanic Ashes after Eruption of Eyjafjallajökull (2010) in Iceland. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 97: 37–43.

IF₍₂₀₁₆₎=1,412; 20 pkt. MNiSW (2016)

[H4] **Karbowska B.**, Zembrzuski W. (2016). Determining Thallium in a Commercial Tobacco Brand Available in Poland. *Polish Journal of Environmental Studies*, 25: 2217–2220.

IF₍₂₀₁₆₎=0,793; 15 pkt. MNiSW (2016)

[H5] **Karbowska B.**, Rebis T., Milczarek G. (2018). Electrode Modified by Reduced Graphene Oxide for Monitoring of Total Thallium in Grain Products. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 15, 653.

IF₍₂₀₁₇₎=2,145; 30 pkt. MNiSW (2016)

[H6] **Karbowska B.**, Rebis T., Milczarek G. (2017). Mercury-modified Lignosulfonate-stabilized Gold Nanoparticles as an Alternative Material for Anodic Stripping Voltammetry of Thallium. *Electroanalysis*, 29: 2090–2097.

IF₍₂₀₁₇₎=2,851; 30 pkt. MNiSW (2016)

Oświadczenia wszystkich współautorów ww. prac wraz z określeniem ich indywidualnego udziału stanowią **załącznik 11**. Żadna z przedstawionych prac nie była częścią monotematycznego cyklu prac w innym postępowaniu habilitacyjnym.

4.3. OMÓWIENIE CELU NAUKOWEGO WW. PRAC I OSIĄGNIĘTYCH WYNIKÓW, BĘDĄCYCH PODSTAWĄ WNIOSKU HABILITACYJNEGO

Wprowadzenie

Tematyka badawcza prezentowanego osiągnięcia habilitacyjnego, istotna zarówno ze względów poznawczych, jak i utylitarnych, dotyczy ważnej przyrodniczo kwestii zanieczyszczenia środowiska talem. Wyrazem moich poszukiwań potencjalnych źródeł znaczącego zagrożenia ekologicznego tym metalem była praca przeglądowa [H1] Karbowska B. (2016). **Presence of thallium in the environment: sources of contaminations, distribution and monitoring methods. Environmental Monitoring and Assessment, 188: 640.** Tal jest pierwiastkiem toksycznym dla ludzi, zwierząt, mikroorganizmów i roślin (Nriagu 1998; Peter 2005; Repetto 1998) o toksyczności większej aniżeli rtęć, kadm i ołów (Rodríguez-Mercado 2013; Kazantzis 2000). Doustna dawka śmiertelna dla człowieka wynosi 10 – 15 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

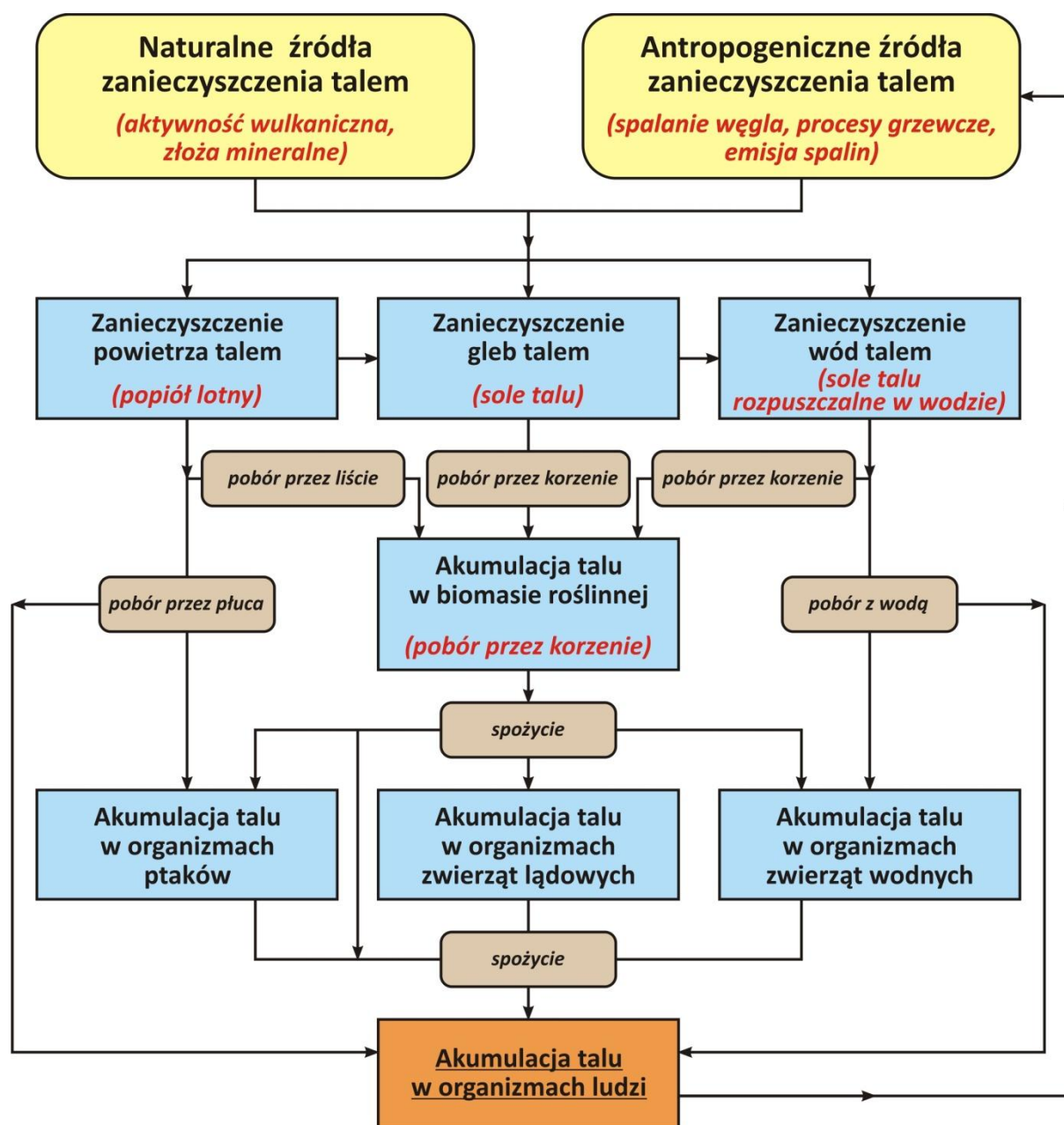
W USA przyjęto, że dopuszczalna zawartość talu w wodzie pitnej nie powinna przekraczać 2 $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$, podczas gdy w Polsce żadna norma nie została ustalona (Muszyńska 2015).

Szkodliwe działanie związków tego metalu wynika z podobieństwa kationu talu (I) do jonu potasu i wchodzenia w jego szlaki metaboliczne. Tal podstawiając się – wbudowując się w produkt – w miejsce potasu w licznych reakcjach biochemicznych, zmienia szereg procesów fizjologicznych, inhibując w ten sposób aktywność kluczowych enzymów m. in.: kinaz, transferaz, hydrolaz, oksydoreduktaz (Muszyńska 2015). Ponadto wiąże się on z grupami sulfhydrylowymi, co powoduje wzrost przepuszczalności błon mitochondriów i nieodwracalne uszkodzenie rybosomów (Querol 1995; Lukaszewski 2010). Tal natychmiast wnika do krwioobiegu i jest transportowany przez cały organizm, co prowadzi do jego akumulacji w kościach, nerkach i układzie nerwowym. Przyczyną klasycznych objawów zatrucia talem są wrzody żołądka i jelit, łysienie i polineuropatia. Inne objawy obejmują zaburzenia astralne, bezsenność, paraliż, utratę masy ciała, krwawienie wewnętrzne, uszkodzenie mięśnia sercowego a w konsekwencji śmierć (Peter 2005; Kazantzis 2000; Galván-Arzate 1998). Na ogół metal ten występuje w środowisku na niskim poziomie stężeń, jednakże działalność antropogeniczna w sposób znaczący podwyższa jego powszechnie spotykaną zawartość (w odniesieniu do tła geochemicznego). Tal i jego związki są lepiej rozpuszczalne w wodzie niż inne metale ciężkie, co sprawia, że charakteryzują się one znaczącą mobilnością. Dwa główne źródła talu to emisja naturalna (wulkaniczna) i antropogeniczna: spalanie węgla, górnictwo i hutnictwo rud cynkowo-ołowiowych.

Tal obecny w przetwarzanych rudach jest wprowadzany w ten sposób bezpośrednio do środowiska. Emisja ze źródeł przemysłowych powoduje wzrost stężenia talu w pobliżu hut i zakładów spalania węgla (Karbowska 2016). Szacuje się, że na skutek działalności przemysłowej ok. 5000 ton talu uwalniane jest do środowiska każdego roku na świecie (Dmowski 2002), przy czym około 1000 ton pochodzi ze spalania węgla (Galván-Arzate 1998; Querol i wsp. 1995). Około 70% talu zawartego w węglu związane jest z jego siarczkami, podczas gdy pozostała część z glinokrzemianami i związkami organicznymi (Querol 1995). Produkty spalania węgla – głównie żużel i popiół – zawierają podwyższone stężenia talu. Podczas spalania węgla i produkcji cementu, tal zostaje utleniony w wyższych temperaturach, a następnie skrapla się na powierzchni drobin popiołu, szczególnie

w obszarach o niskiej temperaturze. Przedłużony czas kontaktu popiołu ze spalinami prowadzi do znacznego podwyższenia stężenia talu (2-10-krotnie) w popiele lotnym (Cvijetko. 2010; Finkelman 1999). Zawartość talu w popiele pochodzącym z cementowni w Polsce wynosi od 18 do 40 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (Kabata-Pendias 2002). Próbkę popiołu zebrane z filtrów zainstalowanych na kominach pieców w Hucie "Bolesław", zawierały średnio 882 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ talu (popiół pochodzący z obrotowego filtra piecowego) i do 5% różnych form talu w popiele z pieca do spiekania (Kicińska 2009). Powstające zanieczyszczenie powietrza (pył lotny) jest pierwszą drogą transportu, wpływającą na rozprzestrzenianie się zanieczyszczeń związków talu na duże odległości, co w konsekwencji sprawia zwiększone pobieranie talu przez organizmy żywe (pobór bezpośredni).

Zagrożenie talem jest wynikiem bezpośredniego transportu tego metalu z możliwością jego kumulacji w ostatnim ogniwie łańcucha troficznego – organizmie człowieka (Rys. 1).

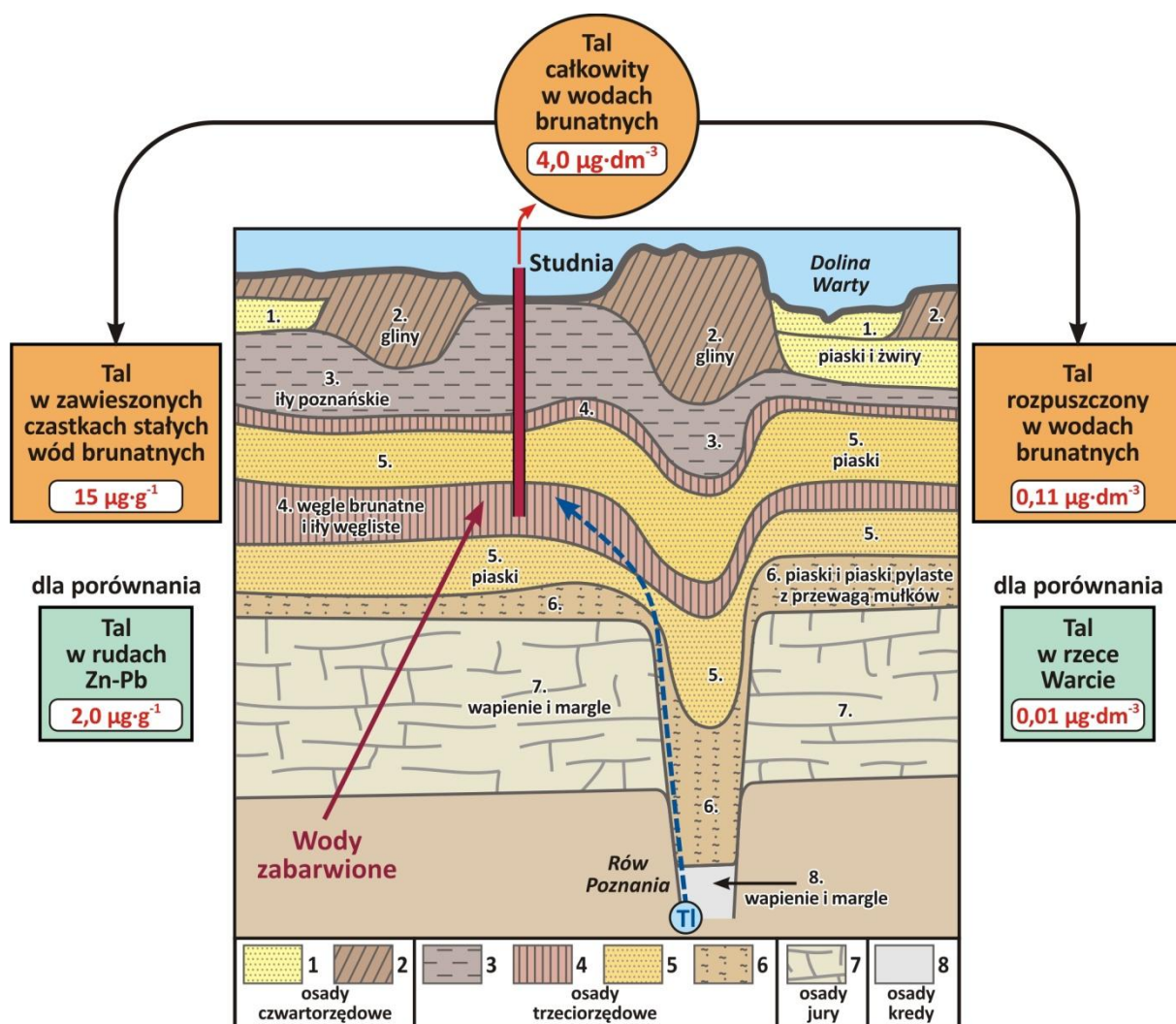


Rys. 1. Schemat ideowy prezentujący transport talu w środowisku [H1]

Podwyższone zawartości talu w wodach gruntowych (do $80 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$) oraz w osadach dennych (do $150 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) w rejonie eksploatacji rud cynkowo-ołowiowych (Lis 2003), jednoznacznie wskazują na rolę, jaką pełni przemysł w generowaniu problemu ekologicznego związanego z dystrybucją związków talu. Należy jednoznacznie stwierdzić, że naturalna zawartość talu w roślinach wynosi zwykle ok. $0,05 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (Krasnodębska-Ostręga 2008). Zawartość talu w wodach rzecznych w Polsce wynosi od 5 do $17 \text{ng}\cdot\text{dm}^{-3}$, podczas gdy wody morskie zawierają zwykle $10\text{-}15 \text{ng}\cdot\text{dm}^{-3}$ tego metalu (Lukaszewski 1996; Lis 2003; Kabata-Pendias 2002; Małuszyński 2009).

Talu jest składnikiem minerałów, takich jak lorandyt TlAsS_2 , huthinsonit $(\text{PbTl})_2\text{As}_5\text{S}_9$, buowit $\text{Tl}_2\text{Cu}_3\text{FeS}_4$ (Emsley J. 2006), urbanit $\text{TlAs}_2\text{SbS}_5$ (Małuszyński 2009; Kabata-Pendias 2002; Galván-Arzate 1998). Wysoką zawartość talu można stwierdzić w skałach meteorytów, granitów i tworów wulkanicznych. Talu pod względem rozpowszechnienia w skorupie ziemskiej zajmuje 67 miejsce. Jego całkowita zawartość wynosi w przybliżeniu $3 \times 10^{-4} \%$ wagowych. Stężenie talu w litosferze wynosi od 0,3 do $0,6 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (Kabata-Pendias 2002). Zawartość talu w glebach jest ściśle związana z obecnością jonów talu (I) w skałach macierzystych, z których te gleby powstały. Talu w układach hydrotermalnych jest związany z siarczkami, takimi jak piryt, sfaleryt lub markasyt. Wentylacja tych siarczków powoduje rozprzestrzenianie się talu w skałach osadowych i w związkach organicznych. Stężenie talu w skałach magmowych wynosi od 0,05 do $1,7 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (Lin 1998). W glebach powstałych z wapienia, margla lub granitu stwierdzono znacznie większą zawartość talu, w zakresie od 1,7 do $55 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (Tremel 1997). Skrajne zawartości talu na poziomie $1000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ stwierdzono w łupkach organicznych i węgla pochodzącym z okresu jurajskiego (Yang 2005). Wysokie stężenie tego metalu jest związane z solami siarkowymi na bazie talu: jordanitem, gratonitem i sfalerytem (Vanek 2015). W sfalerytach stężenie talu wynosi $500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (Górecka 1996). Stężenie tego pierwiastka w zakresie od 36 do $70 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ stwierdzono w bogatych rudach sfalerytu z kopalni Pomorzany, w rejonie Olkusza (Cabała 2009; Górecka 1996).

Istnieją także rejon, na obszarze których występuje podwyższone stężenie talu na skutek anomalii geologicznych. Przykładem są występujące w utworach piaszczystych miocenu zabarwione wody podziemne z obszaru Wielkopolski, które są niezwykle zasobnym źródłem talu (Rys. 2).



Rys. 2. Przekrój warstw geologicznych w rejonie uskoku tektonicznego (linia przerywana obrazuje hipotetyczną drogę talu do wód zabarwionych).

Obszary na podstawie: A. Pawuła (1975) Chemizm wód podziemnych kenozoiku Środkowej Wielkopolski.

Występowanie wzdłuż rzeki Warty wysokich stężeń, zarówno talu całkowitego, jak i rozpuszczonego oraz zawartego w zawieszynie, związane jest niewątpliwie z występowaniem na tym terenie aktywnych uskoku tektonicznych z głęboką cyrkulacją wodną z poziomu mezozoiku. Strefy nietypowego koloru prawdopodobnie związane są z wypiętrzeniem warstw z podłoża mezozoicznego (Siepak 2010) lub z warstwą mułków i brązowych węgli pokrywających drobnoziarniste oraz pyliste pokłady piasku górnego miocenu.

W odniesieniu do stężeń talu w próbkach wód, nawet z obszarów silnie zanieczyszczonych są to wyniki skrajnie wysokie, blisko 10-krotnie wyższe aniżeli stwierdzone w wodach rzeki Warty (Lukaszewski 1996).

Warto porównać te wartości również ze stężeniami talu w rudach cynkowo-olowiowych, które do tej pory uznawano za najbardziej skoncentrowane źródło jego dyspersji w środowisku. Surowe rudy zawierają $1,95 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ talu, podczas gdy koncentrat blendy uzyskany w procesie flotacji wykazuje zawartość $8,23 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (Karbowska 2014).

Kształtowanie się składu chemicznego wód poziomu mioceńskiego, potwierdza ich przynależność do surowców pochodzenia naturalnego, do których zaliczane są wody lecznicze (Górski 2012; Górski 2014). Fakt ten jest niepokojący, biorąc pod uwagę ekstremalnie wysoką zawartość talu w badanych wodach podziemnych, stanowiącą bezpośrednie zagrożenie nie tylko w ekosystemie wodnym, ale również poza nim z uwagi na dużą podatność na mobilizację i transport metalu do innych ekosystemów (Wojtkowiak 2016).

Wraz ze wzrostem zapotrzebowania na szczegółowe informacje o stanie środowiska, uwaga analityków koncentruje się na analizie frakcyjnej, umożliwiającej precyzyjne określenie migracji metali. Wyniki te dostarczają więcej informacji zarówno o badanych metalach, jak i są bardziej użyteczne w ocenie stopnia zanieczyszczenia środowiska. Ze względu na wysoką toksyczność talu i występujące zazwyczaj niskie jego stężenia w rozmaitych komponentach środowiska, istotne znaczenie ma dobór odpowiedniej techniki jego oznaczania. Woltamperometria strippingowa należy do grupy bardzo czułych metod analitycznych, co zawdzięcza etapowi zatężania analitu na powierzchni elektrody pracującej. Dużym postępem w obszarze wykrywania substancji okazało się również zastosowanie nanotechnologii.

Cele monotematycznego cyklu publikacji:

- Poszukiwanie nowych dotychczas nie opisanych źródeł zanieczyszczenia środowiska talumem.
- Określenie zagrożenia związanego z aktualnymi drogami rozprzestrzeniania się talu w środowisku.
- Rozpoznanie form biodostępnych talu oraz określenie możliwości jego migracji z wybranych komponentów środowiska.
- Wyeliminowanie czynników niebezpiecznych dla zdrowia i środowiska poprzez zastosowanie nowych materiałów pomiarowych (do oznaczania talu w próbkach środowiskowych: roślinnych, wodnych, glebowych), które stanowiłyby substytut dotychczas stosowanej toksycznej błonkowej elektrody rtęciowej.

Realizacja wskazanych zadań służyła weryfikacji następujących **hipotez badawczych:**

- Osady pochodzące ze strefy przybrzeża i plaży pozostawione przez fale tsunami zawierają toksyczny tal.
- Popiół wulkaniczny po erupcji wulkanu Eyjafjallajökull w południowej Islandii, który opadł na niemalże całą powierzchnię Morza Bałtyckiego wykazuje obecność jonów tego metalu.

- Sumaryczna zawartość talu w osadach po tsunami oraz popiołach wulkanicznych nie jest obiektywnym kryterium oceny zagrożenia środowiska, nie informuje jaka ilość jest dostępna dla roślin i wejdzie do obiegu biochemicznego.
- Frakcje metalu oznaczone za pomocą ekstrakcji sekwencyjnej umożliwiają prognozowanie istotnych geochemicznie procesów związanych z obiegiem talu w środowisku, w tym mechanizmów uwalniania i biodostępności.
- Obecność talu nie musi powodować negatywnych skutków dla środowiska gdy dominuje on w stabilnych formach o ograniczonej biodostępności.
- Występowanie pierwiastka w mobilnych frakcjach chemicznych, mimo niskich jego stężeń, stanowić może istotne zagrożenie ekologiczne.
- Palacze papierosów narażeni są na toksyczne działanie tego metalu.
- Zastosowana nowa metoda pomiarowa z użyciem unikalnego nanomateriału – zredukowanego tlenku grafenu, zamiast dotychczasowej toksycznej rtęci, pozwoli na określenie poziomu zanieczyszczenia talem produktów zbożowych.
- Opracowana nowa elektroda stanowiąca substytut metalicznej rtęci w woltamperometrycznej analizie talu na bazie stabilizowanych lignosulfonianem nanocząsteczek złota, z powodzeniem może zostać wykorzystana do oznaczania talu w próbkach gleb pochodzących z obszaru głogowskiego, będącego w bliskim sąsiedztwie huty miedzi.

Charakterystyka uzyskanych wyników

W celu realizacji powyższych celów, wykonano cykl badań laboratoryjnych, których wyniki zostały opublikowane w czasopismach indeksowanych o zasięgu międzynarodowym oraz zaprezentowane w formie referatów i prezentacji posterowych, zarówno w trakcie konferencji krajowych, jak i zagranicznych.

Dynamiczny rozwój elektroanalitycznych metod instrumentalnych, przyczynił się w znaczący sposób do wzrostu zainteresowania ich wykorzystaniem w monitoringu zanieczyszczeń środowiska, a tym samym stał się bezcennym narzędziem w zdecydowanie bardziej precyzyjnej ocenie tego stanu. Techniki elektrochemiczne charakteryzują się wysoką czułością i selektywnością, jak również mniejszą wrażliwością wpływu matrycy w porównaniu do metod separacyjnych i spektralnych. Nie bez znaczenia jest również fakt względnie niskiego kosztu zakupu aparatury, możliwość automatyzacji oraz miniaturyzacji, a dodatkowo powszechne – na dużą skalę – wykorzystanie elektrody nadającej się doskonale do oceny zanieczyszczenia środowiska (Barek 2001; Barek 2007).

Analityka talu pomimo licznych, prowadzonych od wielu lat badań, nadal stanowi istotne wyzwanie. Zasadniczą trudnością w kontroli stężenia talu jest jego występowanie na bardzo niskim poziomie zawartości w różnorodnych próbkach. Wybór woltamperometrii wynikał z możliwości oznaczania talu w próbkach środowiskowych na poziomie ekstremalnie

niskich stężeń – poniżej 10^{-11} mol·dm⁻³ (0,002 ng·g⁻¹) (Karbowska 2016). W przypadku jego oznaczeń w glebach, główną barierą są składniki matrycy, których obecność uniemożliwiała precyzyjne określenie zawartości tego pierwiastka. Jednym z rozwiązań jest separacja talu z próbki gleby poddanej dekompozycji (stosowana również przez innych autorów, polegająca na elektrolitycznym zatężaniu talu w błoncie rtęciowej (wytwarzanej elektrolitycznie) w obecności składników matrycy i dalszym rozpuszczaniu wytworzonego amalgamatu w czystym elektrolicie podstawowym. Połączenie pulsowej różnicowej woltamperometrii anodowej stripingowej (DPASV) z analizą w przepływie, umożliwiło oznaczenie talu w warunkach długotrwałej cyrkulacji badanej próbki oraz wymianę elektrolitu po zakończeniu etapu zatężania [H2 – H4].

Kierując się wzrostem zainteresowania dotyczącego określenia frakcji różnych form metalu, skupiłam swoją uwagę na analizie specjacyjnej talu [H2, H3]. Uzyskane wyniki wniosły do światowej literatury wiele wartościowych informacji o badanych komponentach środowiska, cennych również z punktu widzenia oceny stanu środowiska, zarówno na poziomie lokalnym, jak również także skali globalnej. Procedura ekstrakcji sekwencyjnej ujawnia obszerniejsze informacje o badanym metalu niż dane uzyskane z pomiarów wyłącznie jego całkowitego stężenia (Karbowska 2014). Głównym celem ekstrakcji sekwencyjnej jest ocena potencjalnej mobilności i biodostępności pierwiastka, który stanowi zanieczyszczenie, gdyż metoda ta umożliwia również badanie migracji metalu (Perez-Cid 1999; Perez-Cid 1998).

Istnieje wiele procedur ekstrakcji sekwencyjnej opisanych w literaturze. Dają one możliwość przeprowadzenia pewnego rodzaju symulacji, polegającej na sprawdzeniu jak dany metal (w próbkach stałych) zachowa się pod wpływem zmieniających się warunków środowiskowych. Podstawą, do której odwołuje się większość autorów zajmujących się frakcjonowaniem metali w próbkach stałych, jest procedura opracowana w 1979 roku przez A. Tessiera, P. Campbella i M. Bisona. Metoda ta umożliwia oznaczanie pięciu frakcji: jonowymiennej, węglanowej, tlenkowej, organicznej i siarczkowej oraz frakcji pozostałości. Pierwszy etap obejmuje uwalnianie frakcji jonowymiennej, ekstrahowanej octanem lub azotanem amonu. W drugiej kolejności jony metali związanych z węglanami są traktowane buforem octanowym (pH = 5) lub kwasem octowym (pH = 3 – 3,5), w trzecim etapie – we frakcji redukowalnej uzyskuje się głównie formę metalu związanego z tlenkami i wodorotlenkami żelaza i manganu. Zwykle ta frakcja metalu wymywana jest roztworem hydroksyloaminy (czynnik redukujący). Czwarty etap – frakcja utleniająca – wykorzystuje odczynniki niszczące fazę organiczną i utleniające siarczki do siarczanów (VI). Najczęściej stosowanym w tym celu ekstrahentem jest H₂O₂ (pH = 2, (HNO₃)). Zasadniczo w kolejnym etapie przeprowadzany jest całkowity rozkład próbki (HF oraz HClO₄) w celu wyodrębnienia metalu trwale związanego z pierwotnym materiałem geologicznym, a uzyskana frakcja określana jest mianem pozostałości.

Zaproponowana przez Eichwelda i wsp. (2002) ekstrakcja sekwencyjna obejmuje cztery etapy ługowania. Pierwszy to ekstrakcja frakcji węglanowej (jonowymiennej) (Mg(NO₃)₂, (pH = 7), która dostarcza informacji o takiej formie metalu, która może być przenoszona do środowiska, jeżeli jego stan ulegnie zakwaszeniu w sposób naturalny lub w wyniku działań

antropogenicznych. Metale występujące w tej frakcji (słabo związane i bardzo łatwo biodostępne) mogą mieć pochodzenie antropogeniczne. Drugi etap uwzględnia metal związany ze związkami umiarkowanie poddającymi się redukcji – ekstrakcja frakcji tlenkowej (0,1 M $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ / 25% AcOH). Trzeci – frakcja utleniaalna dostarcza informacji o metalu związanym ze związkami organicznymi i siarczkami, czyli tej formie pierwiastka, która może być uwolniona do środowiska w warunkach utleniających (ekstrahent 30% H_2O_2 , $\text{pH} = 2$, a następnie 3,2 M NH_4OAc / 20% HNO_3). Czwarty etap – ekstrakcja frakcji pozostałej (woda królewska) powoduje rozkład składników organicznych i wstępny rozpad składników nieorganicznych.

W celu ujednoczenia metodologii oraz porównania wyników pochodzących z różnych laboratoriów, opracowano schemat BCR – European Community Bureau of Reference (Ure 1993). Ma on szerokie zastosowanie w analizie ekstrakcji sekwencyjnej zarówno gleb, osadów rzecznych, jak i osadów z oczyszczalni ścieków (Vaněk 2010). W celu poszerzenia informacji na temat mobilności talu rozbudowano procedurę o dwa etapy: etap wstępny – ekstrakcja wodą (do oznaczenia rozpuszczalnych w wodzie, najbardziej mobilnych form metalu, stwarzającego największe zagrożenie dla środowiska) oraz etap końcowy – całkowita mineralizacja próbki po czterech etapach ekstrakcji w celu oznaczenia metalu trwale związanego z matrycą krzemianową [**H2**, **H3**] (Lukaszewski 2007; Lukaszewski 2014).

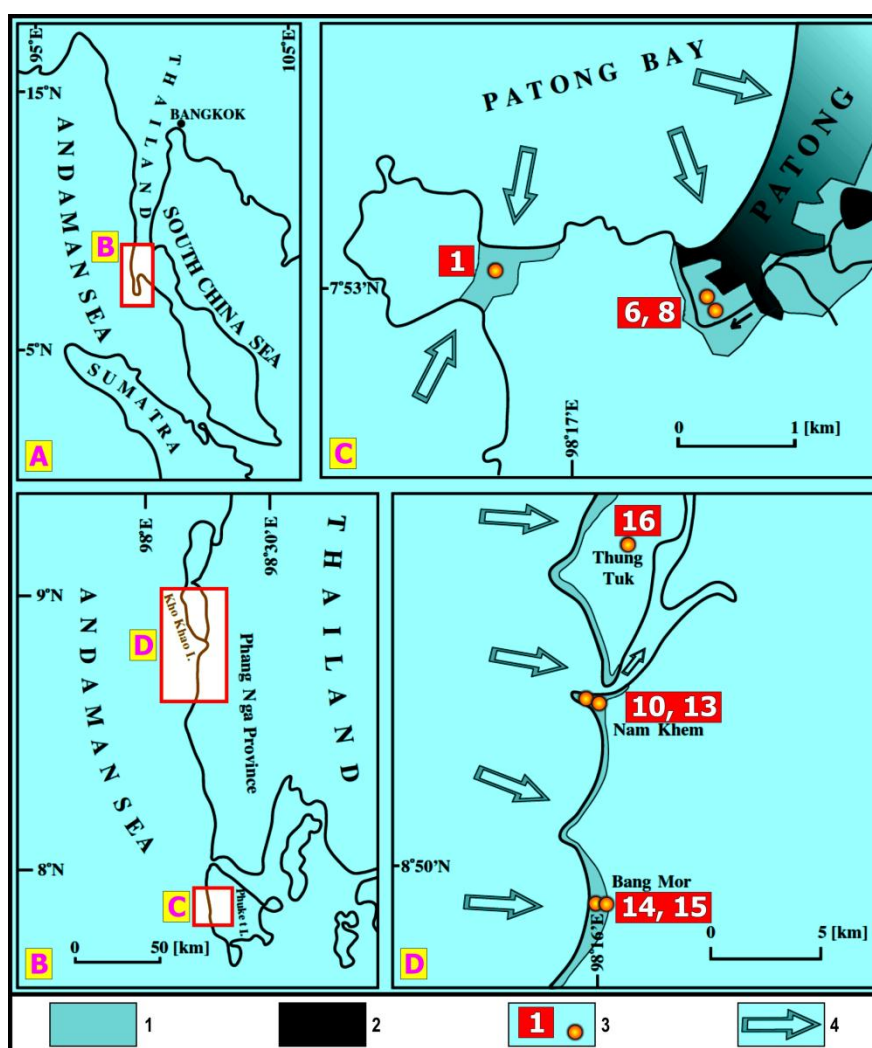
W kontekście potencjalnych zagrożeń związanych z obecnością związków talu w środowisku, kwestią kluczową jest biodostępność tego metalu w próbkach różnego pochodzenia. Ekstrakcje sekwencyjne powszechnie stosowane w badaniach środowiskowych stanowią istotne narzędzie do określenia rozpuszczalnych, przyswajalnych, biodostępnych form metalu. Frakcje pierwiastka rozpuszczalne w wodzie oraz związane wymiennie są szczególnie uznawane za potencjalnie biodostępne dla organizmów.

Katastrofa geologiczna w 2004 roku – potężne trzęsienie ziemi na Oceanie Indyjskim, (drugie co do wielkości na świecie jakie kiedykolwiek zarejestrowano przez sejsmograf), które wywołało fale tsunami, powodując nieznane dotąd w literaturowym opisie zanieczyszczenia środowiska – potężne przemieszczanie warstw geologicznych i mas zróżnicowanego podłoża ziemnego, dało impuls do kolejnego nowego nurtu badań. Analiza dostępnych materiałów wskazywała, że fala pobrała ogromne ilości osadów ze strefy przybrzeża i plaży, powodując wymieszanie się różnych warstw z drobnymi osadami zabranymi z lądu. Biorąc pod uwagę środowiskowe następstwa fal tsunami: zasolenie gleb, wód gruntowych i powierzchniowych, uwalnianie zanieczyszczeń z podmorskich i lądowych składowisk (Moore 2004), zdeponowane osady mogły zawierać zanieczyszczenia – np. metale ciężkie (Szczuciński 2006). Dlatego osady pozostawione przez fale tsunami, poddane zostały badaniom zawartości talu w poszczególnych frakcjach, w celu określenia realnego zagrożenia tym metalem.

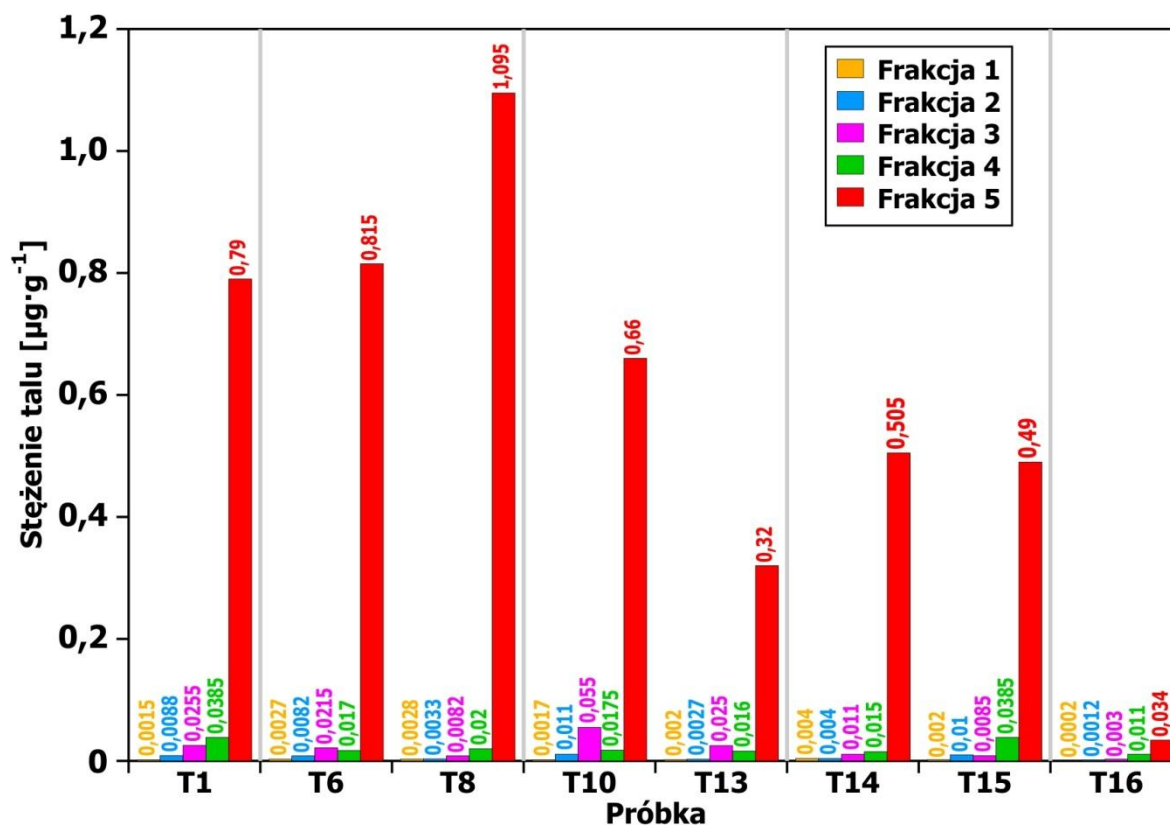
Ważnym zadaniem było sprawdzenie hipotezy mówiącej, że tal jest uwięziony przede wszystkim we frakcji pozostałości (trwale związany z matrycą krzemianową), a próbki osadów po tsunami okazały się doskonałym materiałem do takiej weryfikacji. Uzyskane w wyniku ekstrakcji sekwencyjnej frakcje metalu umożliwiają prognozowanie istotnych geochemicznie procesów związanych z obiegiem pierwiastków w środowisku, w tym mechanizmów uwalniania i biodostępności.

[H2] Lukaszewski Z., Karbowska B., Zembrzusi W., Siepak M. 2012. Thallium in fractions of sediments formed during the 2004 tsunami in Thailand. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 80: 184-189

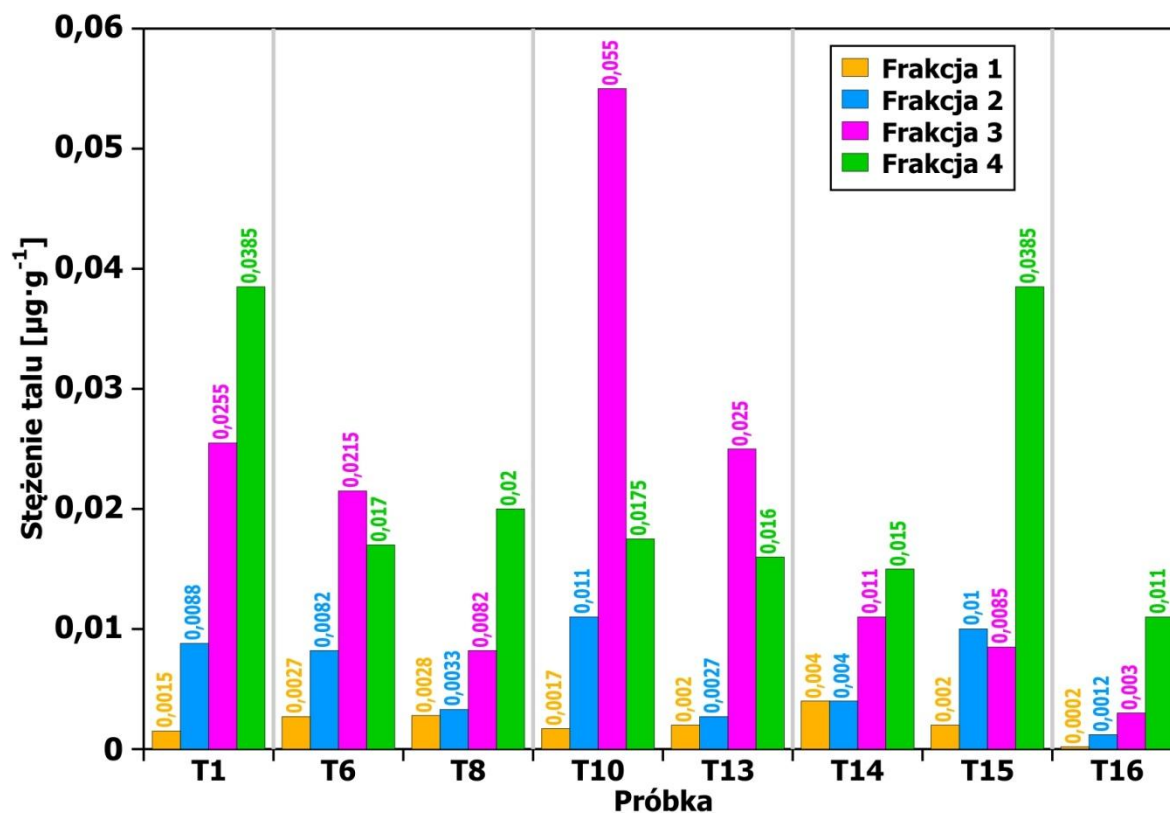
Biorąc pod uwagę najnowszą literaturę, w publikacji [H2] przedstawione zostały po raz pierwszy wyniki oznaczeń talu w roztworach otrzymanych po ekstrakcji sekwencyjnej osadów pozostawionych przez fale tsunami, które wcześniej zostały scharakteryzowane w dwóch pracach (Szczuciński 2005, 2006). Osady zlokalizowane były na wyspie Phuket (okolice Zatoki Patong) (próbki T1, T6 i T8) oraz wzdłuż linii brzegowej między Khao Lak i Kho na zachodnim wybrzeżu Tajlandii (próbki T10, T13, T14 i T15) natomiast próbkę T16 pobrano z obszaru odniesienia wolnego od osadów tsunami zlokalizowanego w sąsiedztwie wioski Thung Tuk (rozmieszczenie punktów poboru próbek osadów przedstawiono na Rys. 3). Zawartość talu we frakcjach oznaczono wg rozszerzonego schematu ekstrakcji sekwencyjnej metodą FIA-DPASV.



Rys. 3. Mapa wybrzeża środkowo-zachodniego Tajlandii. 1 - obszar zalania falami tsunami, 2 - obszar miejski, 3 - miejsca poboru próbek, 4 - kierunek fal tsunami.



Rys. 4. Zawartość talu ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) we frakcjach (1 – 5) osadów pozostawionych przez fale tsunami.



Rys. 5. Zawartość talu ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) we frakcjach (1 – 4) osadów pozostawionych przez fale tsunami.

Zawartość talu ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) we frakcjach (1 – 5) osadów pozostawionych przez fale tsunami przedstawiono na Rys. 4. Całkowite stężenie talu w badanych osadach po tsunami w różnych próbkach mieściło się w przedziale od 0,37 do 1,13 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ i było znacząco wyższe aniżeli w próbkach pobranych z obszaru odniesienia wolnego od osadów tsunami (0,05 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$). Zdecydowana większa zawartość talu (86-97%) w badanych osadach była wbudowana chemicznie w matrycę glinokrzemianową. Próbka z obszaru odniesienia zawierała 68% talu w tej frakcji. Tal zawarty w czterech pierwszych zasadniczo rozpuszczalnych frakcjach zawierał jedynie 3,1-13,6% całkowitego stężenia talu oraz 32% w przypadku osadu referencyjnego (Rys. 5). Dokładność oznaczania talu zależała od poziomu jego stężenia i jednorodności osadu. W przypadku stosunkowo jednorodnego osadu (T1), standardowe odchylenie stopniowo zmieniało się z 37% dla frakcji wodnej do 3,7% w przypadku frakcji reszkowej.

Generalnie, stężenie mobilnych frakcji talu wzrastało w sposób następujący: frakcja talu rozpuszczonego w wodzie < frakcja jonowymienna < redukowalna < utleniaalna. Jednak w trzech próbkach (T6, T10, T13) stężenie talu we frakcji redukowalnej było wyższe niż we frakcji utleniaalnej. Warto podkreślić, że stężenie talu w najbardziej mobilnych frakcjach (rozpuszczalnej w wodzie i jonowymiennej) było niskie i wahało się w przedziale od 0,55 do 1,6% całkowitej zawartości talu. W osadzie referencyjnym (T16) te dwie frakcje stanowiły 2,9%.

Istotnym osiągnięciem w publikacji [H2] było potwierdzenie hipotezy, że tal jest uwięziony przede wszystkim we frakcji pozostałości (reszkowej materii macierzystej). W warunkach naturalnych potencjalne ryzyko toksycznego efektu talu jest więc silnie ograniczone ze względu na jego niską mobilność.

Unikatowy charakter prowadzonych przeze mnie badań przedstawionych w publikacji [H3] dotyczył oznaczenia mobilności talu w próbkach popiołu powstałego podczas erupcji wulkanu Eyjafjallajökull w 2010 r. na Islandii.

[H3] Karbowska B., Zembruski W. 2016. Fractionation and Mobility of Thallium in Volcanic Ashes after Eruption of Eyjafjallajökull (2010) in Iceland. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 97: 37-43

Erupcje wulkaniczne są jednym z głównych źródeł metali ciężkich w środowisku. Rozprzestrzenianie się popiołu wulkanicznego na dużym obszarze jest poważnym problemem, który prowadzi do licznych zagrożeń zdrowia ludzi, zwierząt i roślin (Dawson 2010). Erupcja Eyjafjallajökull, jedna z największych w Europie w ostatnich latach, spowodowała emisję do atmosfery chmury pyłów wulkanicznych, w wyniku których w płu. Europie jak również i w Polsce zamknięto strefę powietrzną.

Specyfiką wybuchu wulkanu Eyjafjallajökull był kontakt magmy o temperaturze powyżej 1000°C z wodą i lodem. Spowodowało to wzrost eksplozywności (tzw. erupcja freatyczna, gdzie gwałtownie tworząca się para wodna zwielokrotnia eksplozywność erupcji). W efekcie tego procesu wytworzyły się olbrzymie ilości drobnoziarnistego popiołu (cząstki o średnicy < 2 mm). Pył rozproszony w powietrzu, który osiągnął niezwykle wysoki poziom koncentracji, stał się głównym powodem naruszenia szaty roślinnej i problemów w rolnictwie

(Sudnik-Wójcikowska 2011). Efekty erupcji wulkanu odnotowywane są w różnych miejscach w Europie do dnia dzisiejszego.

Mając na uwadze powyższe informacje prowadzone badania naukowe skierowane zostały na oznaczenie stężenia talu we frakcjach próbek popiołów wulkanicznych pochodzących z wulkanu Eyjafjallajökull. Opisany wcześniej schemat rozszerzonej ekstrakcji sekwencyjnej BCR, pozwolił na określenie stopnia migracji talu i ocenę jego biodostępności. Popiół wulkaniczny poddano również analizie granulometrycznej (wykorzystując metodę analizy sitowej). Wyniki wykazały największy udział frakcji o średnicy ziaren $0,05 < d < 0,10$ mm (39,6%) oraz $0,10 < d < 0,250$ mm (29,5%).

Podobnie jak w publikacji [H2], tak i w niniejszej pracy wykazano, że potencjalne ryzyko toksycznego działania talu jest mocno ograniczone na skutek niskiej mobilności tego metalu. Tal zawarty w czterech pierwszych zasadniczych frakcjach, stanowił jedynie 36% całkowitej zawartości. Kolejność stężeń ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) talu w powyższych frakcjach była następująca: frakcja rozpuszczalna w wodzie (0,0012) < frakcja jonowymienna 0,004 < frakcja redukowalna 0,0125 < frakcja utleniająca 0,173. Warto podkreślić, że stężenie talu w najbardziej ruchliwych frakcjach wodnej oraz jonowymiennej było niskie i stanowiło odpowiednio 0,23% oraz 0,77% jego całkowitego stężenia. Zdecydowanie najwyższą średnią zawartość talu w pyłe wulkanicznym zawierała frakcja pozostałości, trwale związana z matrycą krzemianową ($0,329 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), stanowiąc ponad 63% całkowitego stężenia talu.

Potwierdzono także w publikacji [H3], że sumaryczna zawartość metalu w popiołach wulkanicznych nie jest równoważna z możliwością jego uwolnienia do środowiska. Bardzo istotna w aspekcie toksykologicznym jest jego forma występowania. Informacja ta jest niezbędna przy ocenie zdolności migracji oraz biodostępności. W związku z tym, że całkowita zawartość talu w próbce nie jest jednoznaczna z biodostępnością, istotne jest stężenie talu we frakcjach czterofazowych (utleniającej, redukowalnej, kwasowej, rozpuszczalnej w wodzie). Tę formę talu przyjmuje się za mobilną, podczas gdy metal uwięziony we frakcji reszkowej jest praktycznie niedostępny.

Wyniki badań pozwoliły wysnuć bardzo ważne wnioski, że obecność talu nie musi powodować negatywnych skutków dla środowiska, gdy dominuje on w stabilnych formach o ograniczonej mobilności, natomiast występowanie pierwiastka w mobilnych frakcjach chemicznych, mimo niskich jego stężeń, stanowić może istotne zagrożenie ekologiczne [H3].

Kontynuacją badań zawartości talu w próbkach środowiskowych była praca [H4], dotycząca oznaczania talu w tytoniu papierosowym.

[H4] Karbowska B., Zembruski W. 2016. Determining Thallium in a Commercial Tobacco Brand Available in Poland. Polish Journal of Environmental Studies. 25: 2217-2220.

Działalność wydobywcza i przemysłowa na niektórych obszarach spowodowała poważne zanieczyszczenie środowiska, powodując tym samym dramatyczny wzrost talu oraz innych metali w produktach rolnych (Cheng 2003; Xiao 2004a; Xiao 2004b). Zawartość talu w tytoniu zależy od właściwości gleby, warunków atmosferycznych i technik rolniczych związanych z uprawą tytoniu. Przyczynia się to do znacznych różnic w zawartości talu

w tytoniu między różnymi obszarami. Ze względu na fakt, że wyroby tytoniowe pochodzą z wielu różnych regionów geograficznych kraju i świata, istotnym jest określenie w nich poziomu talu (Pappas 2007). Badaniom poddano tytoń pochodzący z papierosów marki Marlboro, dostępnej na polskim rynku, uzyskując wyniki metodą dodatku wzorca wyrażone jako zawartość talu w 1 g tytoniu. Wielkość ta mieściła się w zakresie od 0,0070 do 0,0113 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ przy średniej wartości wynoszącej 0,0089 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Uzyskane wyniki sugerują, że ludzie palący papierosy oraz tzw. bierni palacze są narażeni na toksyczne działanie talu wskutek migracji metalu do organizmu. Biorąc pod uwagę dostępne dane literaturowe dotyczące rozkładu metali ciężkich w tytoniu podczas palenia, określające, że około 70-75% metali jest zatrzymywanych w popiele, a pozostałe 20-25% jest transportowane w dymie [H4], wypalanie 20 papierosów dziennie odpowiada doustnemu pobraniu około 0,0445 μg toksycznego talu. Ponadto dym i popiół wytwarzane podczas palenia tytoniu, mogą być ważnym źródłem obciążenia metalami ciężkimi gleby, powietrza i wody (Verma 2010).

Ze względu na brak danych dotyczących zawartości talu w papierosach dostępnych na polskim rynku, przedstawione wyniki dostarczają istotnych informacji na ten temat i są cenną wskazówką dla organizacji związanych z opieką zdrowotną.

Głównym osiągnięciem w publikacji [H4] było ukazanie wymiernych danych na temat potencjalnego ryzyka narażenia ludzi na tal zawarty w tytoniu. Ma to zasadnicze znaczenie dla życia i zdrowia przyszłych pokoleń.

Wykonane wszechstronne badania jak i uzyskane wyniki potwierdziły, że metoda FIA-DPASV (z granicą wykrywalności 0,25 $\text{pmol}\cdot\text{dm}^{-3}$) może być z powodzeniem stosowana do oznaczania talu w próbkach środowiskowych. Ze względu na szkodliwość rtęci stosowanej w analizach woltamperometrycznych podjęto próbę zastąpienia jej innym materiałem elektrodowym, który pozwoliłby na oznaczenie tego metalu techniką anodowej woltamperometrii strippingowej [H5, H6].

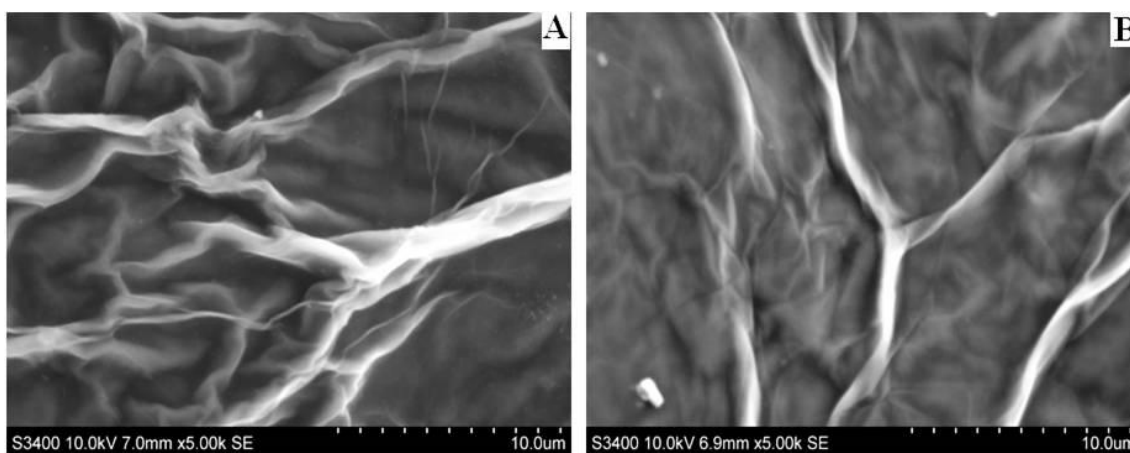
Kolejny cykl badań koncentrował się na poszukiwaniu nowych alternatywnych materiałów elektrodowych, które poprawiając właściwości użytkowe sensorów elektrochemicznych, pozwoliłyby na detekcję jonów talu. Nowatorskim nanomateriałem opracowanym i zastosowanym przeze mnie w pracy [H5], jako materiał do elektroanalizy talu był elektrochemicznie zredukowany tlenek grafenu (RGO).

[H5] Karbowska B., Rebis T., Milczarek G. 2018. Electrode Modified by Reduced Graphene Oxide for Monitoring of Total Thallium in Grain Products. International Journal of Environmental Research and Public Health 15, 653

Metoda elektrochemicznej redukcji tlenu grafenu uznawana jest za jedną z najbardziej ekologicznych sposobów produkcji grafenu i umożliwia wytworzenie zredukowanych form bezpośrednio na elektrodzie pracującej. Zredukowany tlenek grafenu, jako obiecujący materiał węglowy, wyróżnia się doskonałym przewodnictwem, wytrzymałością mechaniczną oraz wyjątkowo dużą powierzchnią i stabilnością chemiczną. Ze względu na dobre właściwości elektroanalityczne wykorzystywany był szeroko w konstrukcji sensorów i biosensorów chemicznych (Istrate 2016; Falkowski 2017; Liu 2015).

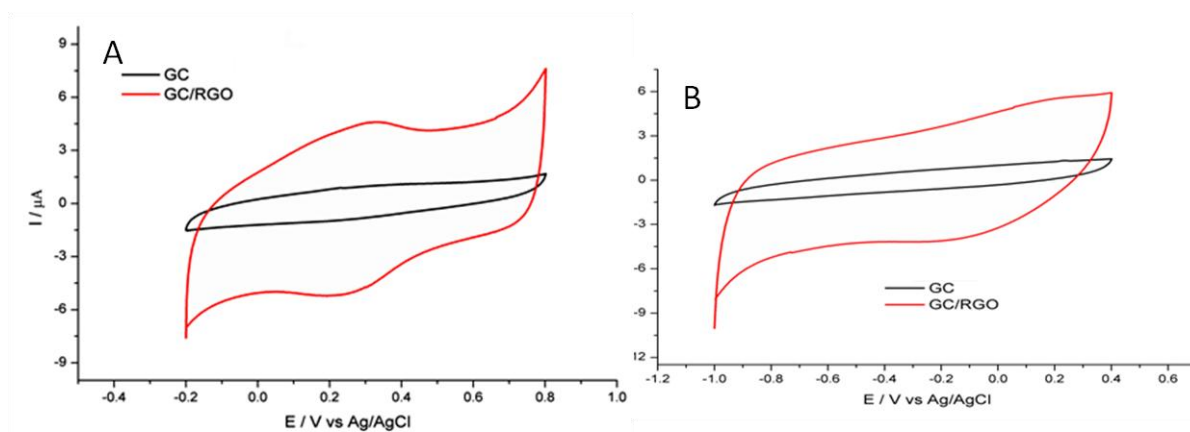
W celu modyfikacji elektrody z węgla szklanego (GC) przy wykorzystaniu zredukowanego tlenku grafenu (RGO) w pierwszym etapie nanoszono na powierzchnię elektrody 1 μl wodnego roztworu tlenku grafenu GO (stężenie $4 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) i osuszano w piecu ($60 \text{ }^\circ\text{C}$) uzyskując cienką powłokę. Elektrochemiczną redukcję GO prowadzono techniką woltamperometrii cyklicznej (10 skanów) w odtlenionym $0,05 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ($\text{pH} = 7,4$) buforze fosforanowym (PB), w zakresie potencjałów od $-0,4$ do $-0,9 \text{ V}$ przy amplitudzie pulsu 50 mV . Po całym dniu prowadzenia pomiarów zmodyfikowaną elektrodę można było ponownie użyć bez wykrywalnego spadku czułości, regeneracja elektrody była prosta i szybka. Najpierw warstwę modyfikatora usuwano poprzez polerowanie powierzchni GC za pomocą wodnej zawiesiny Al_2O_3 (o średnicy $30\text{-}60 \text{ nm}$), a następnie ponownie umieszczano nową porcję tego samego roztworu GO na powierzchni GCE i pozostawiano do osuszenia jak powyżej.

Sprawdzono dodatkowo morfologię materiałów GO i RGO za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). Powierzchnia GO miała cienką, pofałdowaną i pomarszczoną strukturę. Na Rys. 6 (będącym obrazem mikroskopowym) można zauważyć, że elektrochemiczna redukcja GO nie wpłynęła znacząco na morfologię powierzchni, ale zdecydowanie powierzchnia RGO stała się bardziej chropowata i silniej rozwinięta co zwiększa tym samym jej właściwości sorpcyjne.



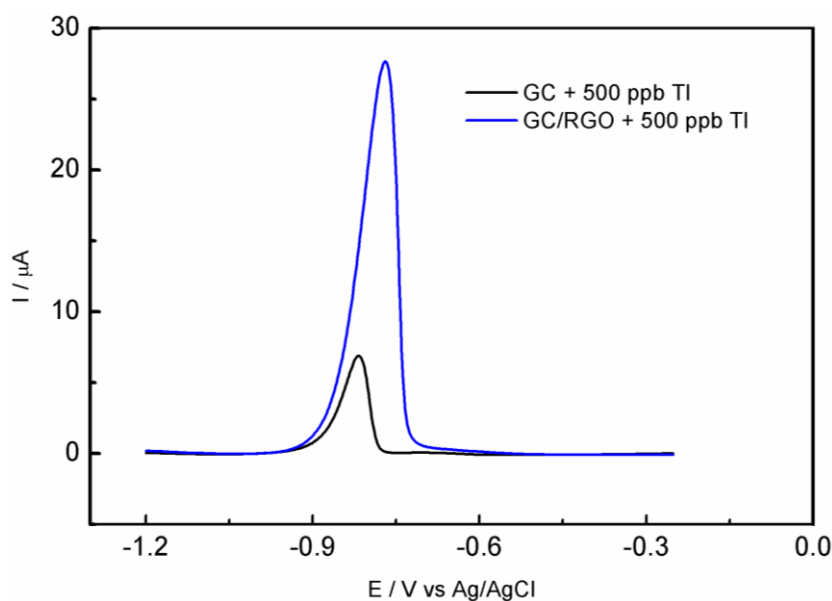
Rys. 6. Skaningowe zdjęcia z mikroskopu elektronowego powierzchni tlenku grafenu (A) i elektrochemicznie zredukowanego tlenku grafenu (B).

Woltamperogramy dla elektrody GC/RGO zarejestrowane w roztworze $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ HClO}_4$ oraz $0,05 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ EDTA}$ (Rys. 7) wykazały jej zdecydowanie wyższy charakter pojemnościowy niż samej elektrody GC, co sugeruje znacznie zwiększoną powierzchnię elektroaktywną.



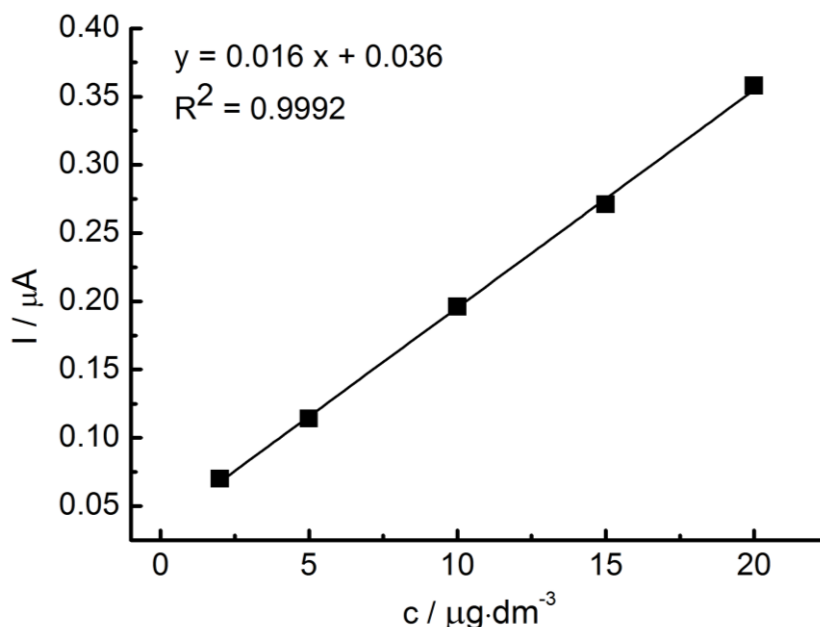
Rys. 7. Woltamperogramy cykliczne elektrody GC oraz GC/RGO w $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HClO}_4$ oraz w $0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ EDTA}$.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że modyfikacja elektrody glassy carbon w znacznym stopniu poprawiła czułość elektrody względem jonów talu (Rys. 8).



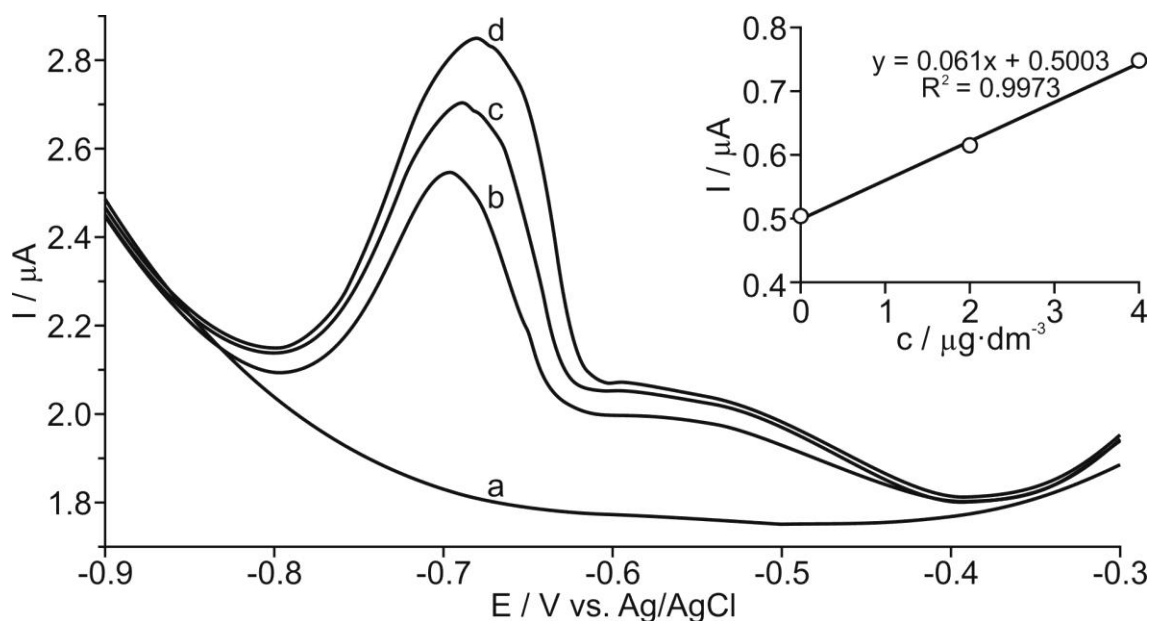
Rys. 8. Woltamperogramy DPASV z zastosowaniem elektrody GC/RGO rejestrowane w $0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ roztworze EDTA (pH = 4,5).

Modyfikowana elektroda wykazywała zakres liniowości w zakresie stężeń od $9,78 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ do $97,8 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Granicę wykrywalności (LOD) obliczono zgodnie ze wzorem $\text{LOD} = (\kappa \times \text{SDa}) / b$, gdzie κ wynosi 3,3, SDa jest standardowym odchyleniem punktu przecięcia, natomiast b jest nachyleniem. Ustalona wartość LOD wynosiła $1,229 \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ ($6,01 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, Rys. 9).



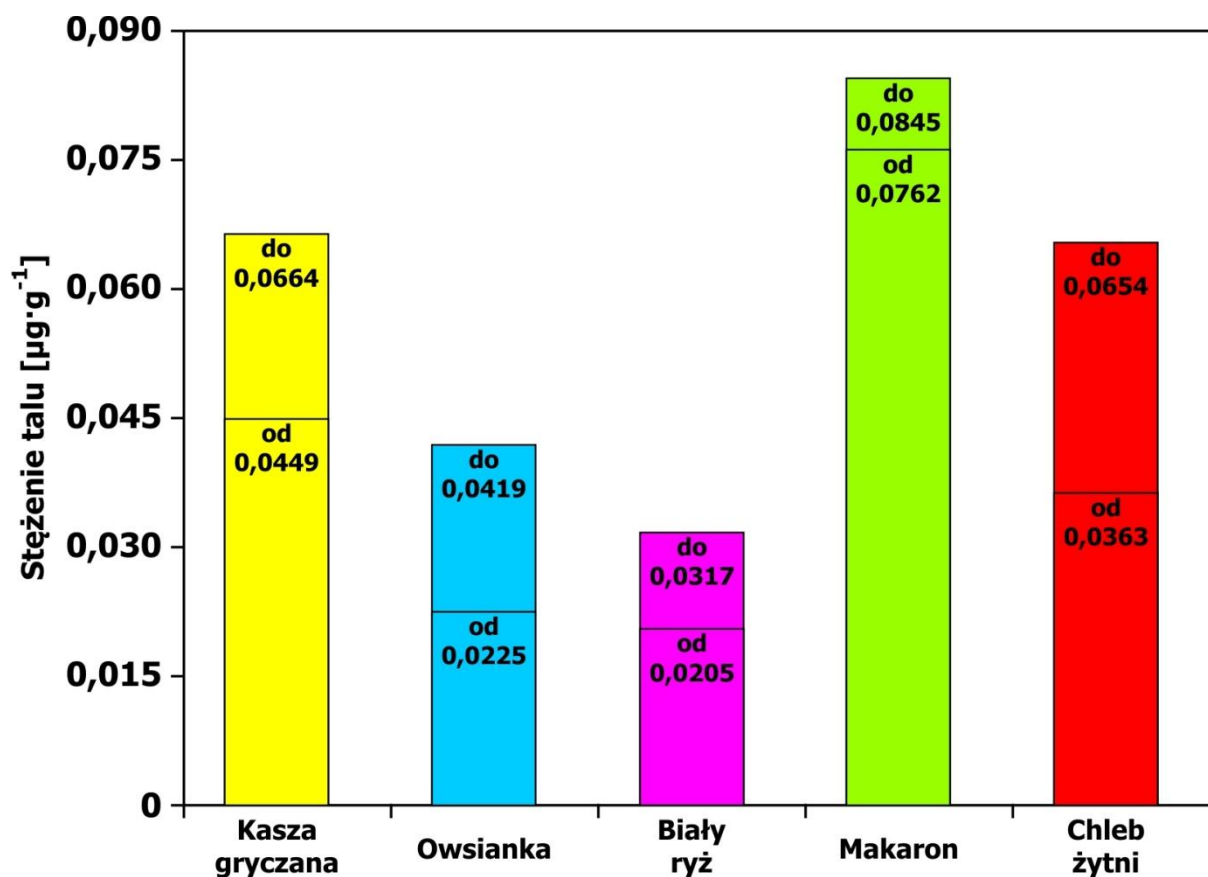
Rys. 9. Krzywa kalibracyjna uzyskana dla elektrody GC/RGO w $0,05 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ EDTA dla: 2, 5, 10, 15 i $20 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ Tl (Czas zateżania 600s, potencjał zateżania $-1,2 \text{ V}$ względem Ag/AgCl, amplituda pulsu 50 mV, potencjał krokowy 2 mV).

Opracowanie woltamperometrycznej procedury oznaczania talu z zastosowaniem modyfikowanej elektrody z węgla szklanego pokrytego powłoką zredukowanego tlenku grafenu (RGO), umożliwiło oznaczenie talu w wybranych produktach zbożowych. Stężenie talu w próbkach wyznaczano metodą dodatku wzorca (zazwyczaj trzy dodatki) (Rys. 10). Zredukowany tlenek grafenu (RGO) stanowił idealny materiał elektrodowy ze względu na wysoką przewodność, dużą powierzchnię i doskonałą aktywność elektroanalityczną.



Rys. 10. Przykładowy woltamperogram próbki produktu zbożowego (b), woltamperogramy próbki z dodatkiem talu: $2 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ (c) i $4 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ (d), elektrolit podstawowy (a): $0,05 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ EDTA (pH = 4,5) (Potencjał zateżania: $-1,2 \text{ V}$, czas zateżania 600s); na wykresie wewnętrznym: sposób wyznaczania stężenia talu.

Uzyskane wyniki badań pozwoliły na potwierdzenie obecności talu w produktach zbożowych w ilościach śladowych w zakresie od 0,0268 do 0,0798 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Najniższą zawartość tego pierwiastka stwierdzono w białym ryżu (0,0268 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), natomiast najwyższą odnotowano w makaronach spaghetti (0,0798 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) (Rys. 11).



Rys. 11. Zawartości talu ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) w produktach zbożowych [H5]

Tal nie jest uważany za mikroelement, stąd spożywanie pokarmów o takiej zawartości talu może wiązać się z potencjalnie szkodliwą akumulacją tego metalu w narządach wewnętrznych powodując różnego rodzaju dolegliwości i toksyczne oddziaływanie przede wszystkim na układ nerwowy, kostny czy krwionośny. Biorąc pod uwagę zarówno dzienne spożycie produktów zbożowych (dane Rocznik Statystyczny Rolnictwa, 2014), jak i regularne ich przyjmowanie szacuje się, że przeciętny człowiek spożywa z tego źródła poniżej 5 μg talu na dzień. Stężenie tego metalu w tzw. czerwonym mięsie zawiera się w przedziale 50 – 70 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, w rybach słodkowodnych 800 – 6800 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, natomiast w jadalnych częściach różnych warzyw i zbóż 20 – 300 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. Należy podkreślić, że tal jest całkowicie wchłaniany z przewodu pokarmowego, a skutki trwałej ekspozycji na niskie stężenia talu nie są do końca poznane. Dane analityczne przedstawione w tym badaniu mogą stanowić podstawę do ustalenia dopuszczalnych granic zawartości tego pierwiastka w żywności, podobnie jak w wytycznych Komisji Europejskiej w odniesieniu do ołowiu i kadmu.

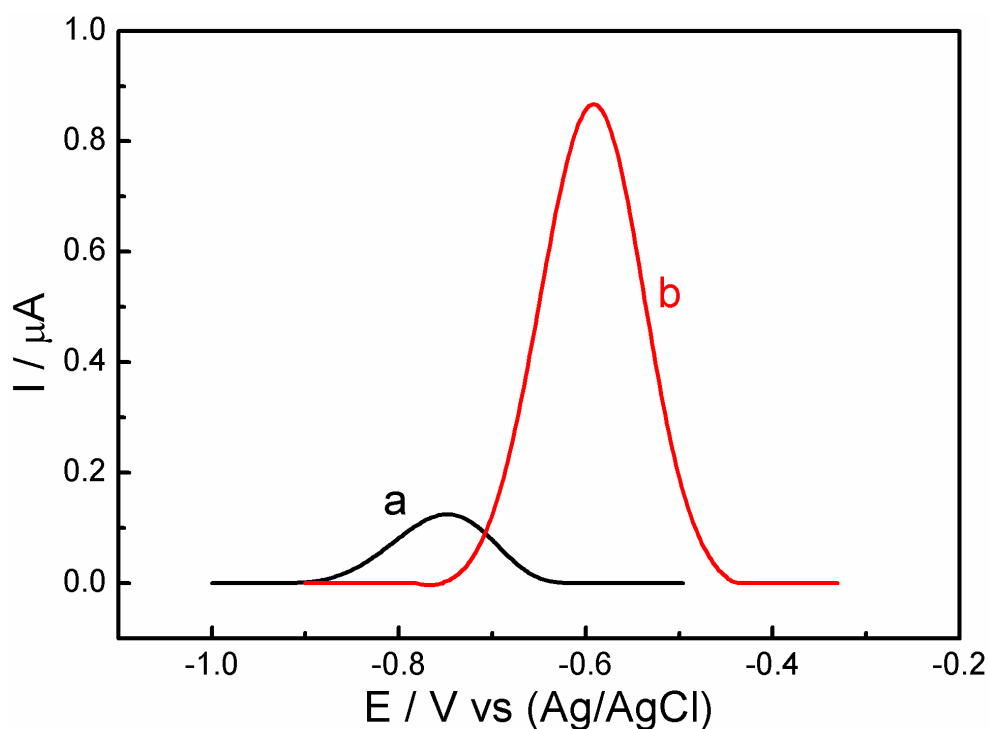
Ważnym osiągnięciem w publikacji [H5] było wykrycie obecności talu w produktach zbożowych z użyciem innowacyjnej elektrody nanostrukturalnej. Eliminacja w elektroanalizie

związków rtęci jako materiału elektrodowego na rzecz zredukowanego tlenku grafenu jest atrakcyjnym rozwiązaniem z punktu widzenia zdrowotnego i środowiskowego.

W kolejnej pracy [H6] Karbowska B., Rebis T., Milczarek G. (2017). **Mercury-modified Lignosulfonate-stabilized Gold Nanoparticles as an Alternative Material for Anodic Stripping Voltammetry of Thallium. *Electroanalysis*, 29: 2090–2097** istotne znaczenie miały badania nad nowym materiałem elektrodowym, a poświęcone kompleksowaniu jonów rtęci za pomocą stabilizowanych lignosulfonianem nanocząsteczek złota (AuNPs-LS). Postanowiono sprawdzić, czy AuNPs-LS może działać jako biosorbent o dobrych właściwościach wiążących w odniesieniu do Hg^{2+} i czy jony te pozostaną unieruchomione w strukturze AuNPs-LS ze względu na tworzenie kompleksów z lignosulfonianem i dalszą aglomerację cząstek koloidalnego złota (Konował 2015; Milczarek 2013).

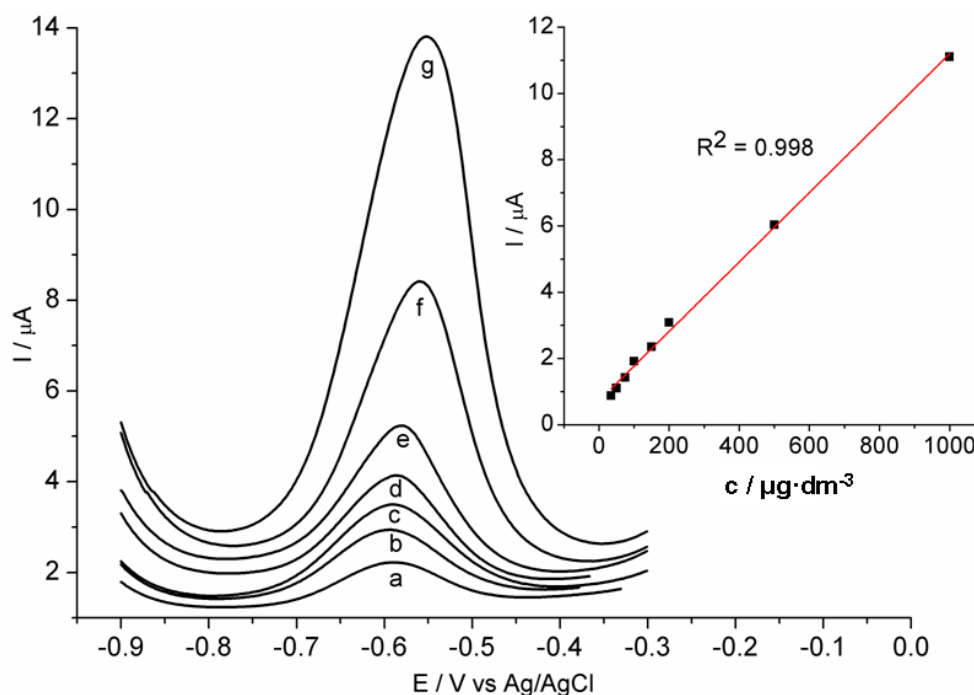
Uzyskany kompleks AuNP-LS/ Hg^{2+} został scharakteryzowany za pomocą różnych technik fizykochemicznych (spektroskopia UV-Vis, transmisyjna mikroskopia elektronowa i woltamperometria cykliczna). Otrzymany AuNPs-LS/ Hg^{2+} zastosowano do opracowania chemicznie zmodyfikowanej elektrody. Połączenie rtęci i AuNPs-LS stanowiło cenny materiał elektrochemiczny do wykrywania metali ciężkich, szczególnie talu, ze względu na synergistyczne oddziaływanie między jonami rtęci i złota na powierzchni elektrody.

Analiza wyników wykazała, że zmodyfikowana elektroda GCE/AuNPs-LS/Hg wykazywała lepszą elektroaktywność w odniesieniu do talu (I) w porównaniu do elektrody glassy carbon (GC), (Rys. 12).



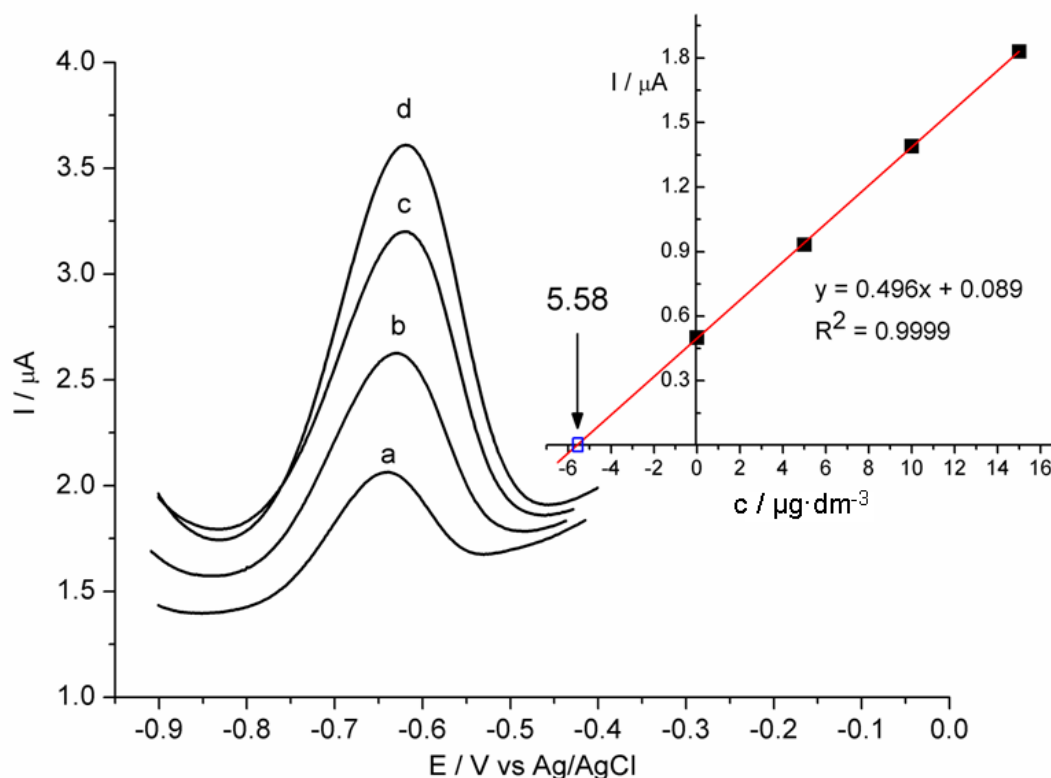
Rys. 12. Woltamperogramy DPASV z zastosowaniem elektrody GC/AuNp-LS/Hg rejestrowane w 0,05 M roztworze EDTA (pH = 4,5) zawierającym $40 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ Tl na elektrodzie GC (a) i modyfikowanej elektrodzie GC/AuNp-LS/Hg (b) (Czas zateżenia 300 s przy -1,0 V względem Ag/AgCl, amplituda pulsu 50 mV, potencjał skokowy 2 mV).

Modyfikowana elektroda wykazywała szeroki zakres liniowości wynoszący od $1,7 \times 10^{-7}$ do $5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, z granicą wykrywalności (LOD) $1,4 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (Rys. 13).



Rys. 13. Woltamperogramy DPASV z zastosowaniem elektrody GC/AuNp-LS/Hg rejestrowane w 0,05M roztworze EDTA (pH = 4,5) zawierającym 35 (a), 75 (b), 100 (c), 150 (d), 200 (e) 500 (f), 1000 (g) $\mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ Tl (Czas zatężenia 300 s przy -1,0 V względem Ag/AgCl, amplituda pulsu 50 mV, potencjał skokowy 2 mV) Na wykresie wewnętrznym: zależność liniowa dla mierzonych zakresów stężeń.

Zaproponowana modyfikowana elektroda GC/AuNPs-LS/Hg została z powodzeniem zastosowana do oznaczania stężenia talu w rzeczywistych próbkach pochodzących z powierzchniowej warstwy gleby (poziom orno-próchniczy tzn. 0-20 cm) obszaru bezpośrednio przylegającego do strefy ochronnej huty miedzi Głogów (Polska). Zatężanie talu poprzez jego wydzielanie na elektrodzie dokonywano przy stałym potencjale (chronoamperometrycznie) -1,0 V względem Ag/AgCl w czasie zatężania 300 s. Przyłożony potencjał był wystarczająco niski, aby zredukować jony talu do postaci metalicznej. Woltamperogram rejestrowano w kierunku anodowym z amplitudą pulsu 50 mV i potencjałem skokowym 2 mV. Stężenie talu w próbkach rzeczywistych określano metodą dodatku wzorca (Rys. 14). Wyniki pomiarów zawartości talu mieściły się w granicach $0,150 - 0,218 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, ze średnią zawartością talu wynoszącą $0,178 \pm 0,025 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, RSD = 14,27%. Biorąc pod uwagę fakt, że stężenie talu w litosferze wynosi od $0,3$ do $0,6 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ (Kabata-Pendias 2002), otrzymane wartości mieściły się w dolnej granicy podanego przedziału.



Rys. 14. Woltamperogramy DPASV zarejestrowane na zmodyfikowanej elektrodzie GC/AuNp-LS/Hg w badanej próbce gleby (a) wraz z dodatkami wzorca: $5 \mu g \cdot dm^{-3}$ (b), $10 \mu g \cdot dm^{-3}$ (c) i $15 \mu g \cdot dm^{-3}$ (d). Elektrolit podstawowy 0,05 M EDTA (pH = 4,5). Potencjał zateżenia: -1,0 V względem Ag/AgCl; amplituda pulsu 50 mV, potencjał skokowy 2 mV, czas zateżenia: 600 s. Na wykresie wewnętrznym: krzywa dodatku wzorca talu.

Wyniki badań wykazały, że nowa elektroda GC/AuNp-LS/Hg może zostać uznana za substytut metalicznej rtęci w woltamperometrycznej analizie talu w próbkach naturalnych. Uzyskane dane stanowią istotny element kontroli zawartości tego metalu w glebie, która jest bardzo ważnym elementem środowiska przyrodniczego. Należy zwrócić uwagę, że parametry elektrodynamiczne nie są aż tak konkurencyjne w stosunku do konwencjonalnych elektrod rtęciowych, które charakteryzuje wyższa czułość ze względu na zdolność do tworzenia amalgamatu z metalem. Główną zaletą nowego rodzaju materiału elektrodowego jest jednak zdecydowanie niższa toksyczność niż powszechnie stosowanej elektrody rtęciowej. Zastosowana metoda odznacza się wysoką selektywnością dla jonów talu, co pozwala na uniknięcie interferencji związanych z obecnością innych jonów. Dodatkowymi zaletami proponowanego czujnika są: łatwość wykonania (nie jest wymagany proces powlekania rtęcią) oraz proste działanie, utrzymanie i regeneracja.

Innowacyjne podejście w publikacji [H6], jakim było opracowanie i zastosowanie elektrody na bazie lignosulfonianu (LS) (będącego rozpuszczalną w wodzie pochodną ligniny) z dodatkiem nanocząsteczek złota i skompleksowanych jonów rtęci (GC/AuNp-LS/Hg) oraz techniki anodowej woltamperometrii strippingowej (ASV) do oznaczania talu w próbkach gleby uważam za sukces zarówno konstrukcyjny jak i analityczny.

Obszar Legnicko-Głogowskiego Zagłębia Miedziowego jest uznawany powszechnie za region naszego kraju, w którym doszło do intensywnych procesów przeobrażeń środowiska. Bezpośrednie sąsiedztwo huty z gruntami ornymi może niekorzystnie oddziaływać na poszczególne elementy środowiska ze względu na obecność talu. W wyniku kumulowania się w glebie możliwe jest jego dalsze rozprzestrzenianie, a także gromadzenie w poszczególnych ogniwach łańcucha pokarmowego.

Podsumowanie osiągnięcia naukowego

Najważniejsze osiągnięcia naukowe przedstawione w cyklu sześciu monotematycznych publikacji [H1] do [H6], które zawierały element nowości naukowej i stanowią istotny wkład w poszerzenie wiedzy w zakresie ochrony i kształtowania środowiska, pozwalają na podsumowanie moich wyników badań:

- 1. Potencjalne ryzyko toksycznego efektu talu zawartego w osadach po tsunami jest silnie ograniczone ze względu na jego niską mobilność.**
- 2. Sumaryczna zawartość pierwiastka w popiołach wulkanicznych pochodzących z wulkanu Eyjafjallajökull nie jest równoważna z możliwością jego uwolnienia do środowiska.**
- 3. Palacze papierosów są narażeni na działanie toksycznego talu obecnego w tytoniu papierosowym.**
- 4. Modyfikowana zredukowanym tlenkiem grafenu (GO) elektroda GC umożliwiła oznaczenie talu w produktach zbożowych.**
- 5. Unikatowy nanomateriał do elektroanalizy talu na bazie stabilizowanych lignosulfonianem nanocząsteczek złota i rtęci (AuNPs-LS/Hg) stanowił cenny materiał elektrochemiczny do oznaczania talu w próbkach gleb pochodzących z obszaru głogowskiego.**

Wykorzystując zdobyte doświadczenie w analityce środowiska zamierzam dalej rozwijać swoje zainteresowania w kierunku zarówno badania źródeł zanieczyszczenia talem oraz jego migracji w środowisku jak również opracowania, scharakteryzowania oraz zastosowania nowych elektrod modyfikowanych.

Bibliografia

- [1] Barek J., Fischer J., Navratil T., Peckova K., Yosypchuk B., Zima J. (2007). Nontraditional electrode materials in environmental analysis of biologically active organic compounds. *Electroanalysis*, 19(19–20), 2003–2014.
- [2] Barek J., Fogg A. G., Muck A., Zima J. (2001). Polarography and voltammetry at mercury electrodes. *Critical Reviews In Analytical Chemistry*, 31(4), 291–309.

- [3] Cabała J. (2009). Metale ciężkie w środowisku glebowym olkuskiego rejonu eksploatacji rud Zn-Pb. Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego. Katowice.
- [4] Cheng S. (2003). Heavy metal pollution in China: origin, pattern and control. *Environmental Science and Pollution Research*, 10, 192–198.
- [5] Cvjetko P., Cvjetko I., Pavlica M. (2010). Thallium toxicity in humans. *Archives of Industrial Hygiene and Toxicology*, 61(1), 111–119.
- [6] Dawson J., Delbos E., Hough R., Lumsdon D., Mayes B., Watson H. (2010). Impacts of volcanic ash originating from the April 2010 eruption in Eyjafjallajökull (Iceland) on the natural resources of Scotland. The Macaulay Land Use Research Institute, 1–2.
- [7] Dmowski K., Kozakiewicz A., Kozakiewicz M. (2002). Bioindykacyjne poszukiwania talu na terenach południowej Polski. *Kosmos*, 51(2), 151–163.
- [8] Eichweld S., Einax J. W., Knapp G. (2002). Resolution of uncertainty of a four-stage sequential extraction procedure using analysis of variance. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 372, 801–807.
- [9] Emsley J. (2006). Thallium. the elements of murder: a history of poison (pp. 326–327). New York. Oxford University Press.
- [10] Falkowski M.; Rebis T.; Kryjewski M.; Popena L.; Lijewski S.; Jurga S.; Mielcarek J.; Milczarek G. Goslinski T. (2017). An enhanced electrochemical nanohybrid sensing platform consisting of reduced graphene oxide and sulfanyl metalloporphyrines for sensitive determination of hydrogen peroxide and L-cysteine. *Dyes Pigments*, 138, 190–203.
- [11] Finkelman R. (1999). Trace elements in coal. Environmental and health significance. *Biological Trace Element Research*, 67(3), 197–204.
- [12] Galván-Arzate S., Santamaria A. (1998). Thallium toxicity. *Toxicology Letters*, 99(1), 1–13.
- [13] Górecka E. (1996). Mineral sequence development in the Zn-Pb deposits of the Silesian-Cracow area, Poland. *Prace Instytutu Geologicznego*, 154, 25–35.
- [14] Górecka E., Kozłowski A., Kibitlewski S. (1996). The Silesian-Cracow Zn-Pb deposits, Poland: consideration on ore-forming processes. *Prace Państwowego Instytutu Geologicznego*, 154, 167–182.
- [15] Górski J., Latour T., Siepak M., Drobnik M., Sziwa D. (2012). Perspektywy wykorzystania wód intensywnie zabarwionych z poziomu mioceńskiego w Wielkopolsce dla potrzeb przyrodolecznictwa. *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego*, 452, 59–66.
- [16] Górski J., Latour T., Siepak M., Drobnik M., Sziwa D. (2014). Wody zabarwione w utworach miocenu środkowej Wielkopolski – występowanie, geneza, możliwość wykorzystania w przyrodolecznictwie. *Studia i Prace z Geografii i Geologii* nr 40, Bogucki Wydawnictwo Naukowe, Poznań.
- [17] Istrate O. M., Rotariu L., Bala C. (2016). Electrochemical determination of NADH using screen printed carbon electrodes modified with reduced graphene oxide and poly(allylamine hydrochloride). *Microchimica Acta*, 183, 57–6521.

- [18] Jakubowska M., Pasieczna A., Zembruski W., Swit Z., Lukaszewski Z. (2007). Thallium in fractions of soil formed on floodplain terraces. *Chemosphere*, 66, 611–618.
- [19] Kabata Pendias A., Pendias H. (2002). *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. Warszawa, PWN.
- [20] Karbowska B., Zembruski W., Jakubowska M., Wojtkowiak T., Pasieczna A., Lukaszewski Z. (2014). Translocation and mobility of thallium from zinc–lead ores. *Journal of Geochemical Exploration*, 143, 127–135.
- [21] Kazantzis G. (2000). Thallium in the environment and health effects. *Environmental Geochemistry and Health*, 22(4), 275–280.
- [22] Kicińska A. (2009). Arsen i tal w glebach i roślinach rejonu Bukowna. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych*, 40, 199–208.
- [23] Konowal E., Modrzejewska-Sikorska A., Milczarek G. (2015). Synthesis and multifunctional properties of lignosulfonate-stabilized gold nanoparticles. *Materials Letters*, 159, 451–454.
- [24] Krasnodębska Ostręga B., Golimowski J. (2008). Zielona gałązka, która truje – Thallus. *Analityka: nauka i praktyka*, 1, 46–50.
- [25] Lin T. S., Nriagu J. O. (1998). Thallium in the environment (pp. 31–44). New York, Wiley.
- [26] Lis J., Pasieczna A., Karbowska B., Zembruski W., Lukaszewski Z. (2003). Thallium in soils and stream sediments of a Zn–Pb mining and smelting area. *Environmental Science and Technology*, 37(20), 4569–4572.
- [27] Liu D.; Long Y. T. (2015). Superior Catalytic Activity of Electrochemically Reduced Graphene Oxide Supported Iron Phthalocyanines toward Oxygen Reduction Reaction. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7, 24063–24068.
- [28] Lukaszewski Z., Jakubowska M., Zembruski W., Karbowska B., Pasieczna A. (2010). Flow-injection differential-pulse anodic stripping voltammetry as a tool for thallium monitoring in the environment. *Electroanalysis*, 22(17–18), 1963–1966.
- [29] Lukaszewski Z., Zembruski W., Piela A. (1996). Direct determination of ultratracés of thallium in water by flow-injection differential-pulse anodic stripping voltammetry. *Analytica Chimica Acta*, 318, 159–165.
- [30] Małuszyński M. (2009). Thallium in environment. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych*, 40, 31–38.
- [31] Moore A., Nishimura Y., Gelfenbaum G., Kamataki T., Triyono R. (2006). Sedimentary deposits of the 26 December 2004 tsunami on the northwest coast of Aceh, Indonesia. *Earth, Planets and Space*, 58 (2), 253–258.
- [32] Muszyńska B., Rojowski J., Dobosz K., Opoka W. (2015). Biological and physico-chemical properties of thallium. *Medicina Internacia Revuo*, 26 (105), 180–185.
- [33] Nriagu J. O. (1998). History, production and uses of thallium. In J. O. Nriagu (Ed.), *Thallium in the environment* 29 (pp. 1–14), New York, Wiley.

- [34] Pappas R. S., Polzin G. M., Watson C. H., Ashley D. L. (2007). Cadmium, lead and thallium in smoke particulate from counterfeit cigarettes compared to authentic US brands. *Food and Chemical Toxicology*, 45, 202–209.
- [35] Pawuła A. (1975). *Chemizm wód podziemnych kenozoiku Środkowej Wielkopolski*. Instytut Kształtowania Środowiska, Poznań.
- [36] Pérez-Cid B., Lavilla I., Bendicho C. (1998). Speeding up of a three-stage sequential extraction method for metal speciation using focused ultrasound. *Analytica Chimica Acta*, 360, 35–41.
- [37] Pérez-Cid B., Lavilla I., Bendicho C. (1999). Comparison between conventional and ultrasound accelerated Tessier sequential extraction schemes for metal fractionation in sewage sludge. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 363, 667–672.
- [38] Peter A. L. J., Viraraghavan T. (2005). Thallium: a review of public health and environmental concerns. *Environment International*, 31(4), 493–501.
- [39] Querol X., Fernandez-Turiel J. L., Lopez-Soler A. (1995). Trace elements in coal and their behaviour during combustion in a large power station. *Fuel*, 74(3), 331–343.
- [40] Repetto G., Del Peso A., Repetto M. (1998). Human thallium toxicity. In J. O. Nriagu (Ed.), *Thallium in the environment* 29 (pp. 167–199), New York, Wiley.
- [41] *Rocznik Statystyczny Rolnictwa* (2014), GUS, Warszawa, ISSN 2080–8798
- [42] Rodríguez-Mercado J., Altamirano-Lozano M. (2013). Genetic toxicology of thallium: a review. *Drug and Chemical Toxicology*, 36(3), 369–383.
- [43] Sager M. (1998). Thallium in agriculture practice. In J. O. Nriagu (Ed.), *Thallium in the environment* 29 (pp. 59–87), New York, Wiley.
- [44] Siepak M., Novotny K., Vaculovic T., Górski J., Przybyłek J. (2010). Variability of chemical composition of groundwater at the miocene aquifer in the Poznań-Gostyń fault graben region (Poland). *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego*, 441, 145-156.
- [45] Sudnik-Wójcikowska B. (2011). Aktywność wulkanów w Islandii a naturalna i antropogeniczna roślinność w strefie tundry. *Kosmos*, 60, 305–312.
- [46] Švorc L. (2013). Determination of Caffeine: a comprehensive review on electrochemical methods. *International Journal of Electrochemical Science*, 8, 5755–5773.
- [47] Szczuciński W. (2006). Osady tsunami - historia potężnych kataklizmów zapisana w piasku. *LAB* 11(1), 10–13 i 28.
- [48] Szczuciński W., Chaimanee N., Niedzielski P., Rachlewicz G., Saisuttichai D., Tepsuwan T., Lorenc S., Siepak J. (2006). Environmental and geological impacts of the 26 December 2004 tsunami in coastal zone of Thailand – overview of some short and long-term effects. *Polish Journal of Environmental Studies*, 15 (5), 793-810.
- [49] Szczuciński W., Niedzielski P., Rachlewicz G., Sobczyński T., Ziola A., Kowalski A., Lorenc S., Siepak J. (2005). Contamination of tsunami sediments in a coastal zone inundated by the 26 December 2004 tsunami in Thailand. *Environmental Geology*, 49(2), 321-331.

- [50] Tessier A., Campbell P., Bisson M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51(7). 844-851.
- [51] Tremel A., Masson P., Sterckeman T., Baize D., Mench D. (1997). Thallium in French agrosystems–I. Thallium contents in arable soils. *Environmental Pollution*, 19. 293–302.
- [52] Ure A. M., Quevauviller P., Muntau H., Griepink B. (1993). Speciation of heavy metal in soil and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 51, 135–151.
- [53] Vaněk A., Groesslova Z., Mihaljevic M., et al. (2015). Thallium contamination of soils/vegetation as affected by sphalerite weathering: a model rhizospheric experiment. *Journal of Hazardous Materials*, 283, 148–156.
- [54] Vaněk A., Grygar T., Chrástný V., Tejnecký V., Drahoš P., Komárek M. (2010). Assessment of the BCR sequential extraction procedure for thallium fractionation using synthetic mineral mixtures. *Journal of Hazardous Materials*, 176, 913–918.
- [55] Verma S., Yadav S., Singh I. (2010). Trace metal concentration in different Indian tobacco products and related health implications. *Food and Chemical Toxicology*, 48, 2291–2297.
- [56] Wojtkowiak T., Karbowska B., Zembrzuski W., Siepak M., Lukaszewski Z. 2016. Miocene colored waters: A new significant source of thallium in the environment. *Journal of Geochemical Exploration*, 161:42-48.
- [57] Xiao T., Guha J., Boyle D., Liu C.-Q., Chen J. (2004b). Environmental concerns related to high thallium levels in soils and thallium uptake by plants in southwest Guizhou, China. *Science of the Total Environment*, 318, 223–244.
- [58] Xiao T., Guha J., Boyle D., Liu C.-Q., Zheng B., Wilson G. C., Rouleau A., Chen J. (2004a). Naturally occurring thallium: a hidden geoenvironmental hazard? *Environment International*, 30, 501–507.
- [59] Yang C., Chen Y., Peng P., Chang X., Xie C. (2005). Distribution of natural and anthropogenic thallium in the soils in an industrial pyrite slag disposing area. *Science of Total Environment*, 341, 159–172.

Bożena Karbowska