

KRZYSZTOF DMOWSKI, ANNA KOZAKIEWICZ i MICHAŁ KOZAKIEWICZ

Zakład Ekologii

Uniwersytet Warszawski

Banacha 2, 02-097 Warszawa

e-mail: kadm@biol.uw.edu.pl

kozak@biol.uw.edu.pl

BIOINDYKACYJNE POSZUKIWANIA TALU NA TERENACH POŁUDNIOWEJ POLSKI

TAL – TOKSYCZNOŚĆ, RÓDŁA SKAŻENIA

Tal jest pierwiastkiem silnie toksycznym, choć tylko sporadycznie badanym. Wielu specjalistów uważa, że jego oddziaływanie na organizmy kręgowców może być bardziej niebezpieczne niż rtęci, kadmu czy ołowiu (MANZO i SABBIONI 1988, NRIAGU 1998). Najbardziej dobitnym świadectwem toksyczności talu jest fakt, że pierwiastek ten od lat 20. ubiegłego stulecia wchodził w skład trutek na szczury oraz insektycydów jako podstawowy, bardzo skuteczny składnik. W 1965 r. rząd amerykański, ze względu na zagrożenie dla ludzi i zwierząt, wydał zakaz produkcji pestycydów talowych. Podobnie postąpiło wiele krajów rozwiniętych, zgodnie z obowiązującymi od 1973 r. zaleceniami WHO (NRIAGU 1998). Nie wykorzystuje się już również talu w terapiach medycznych, choć stosowano go przez wiele dekad – na zasadach chemioterapii – do zwalczania chorób wenerycznych, czerwonki, gruźlicy i niektórych odmian grzybicy skóry. W wielu krajach wprowadzono także zakaz wytwarzania preparatów depilujących, zawierających tal. W państwach uboższych pestycydy talowe – zwłaszcza rodentycydy – są jednak nadal w użyciu ze względu na niskie koszty produkcji.

Obecnie tal ma znacznie mniejsze zastosowanie, głównie do produkcji: szkielec o dużej gęstości i współczynnika załamania światła (kryształów, sztucznej biżuterii, soczewek optycznych), wyposażenia elektronicznego

(komór fotoelektrycznych, liczników scyntylacyjnych), termometrów do pomiaru niskich temperatur oraz stopów odpornych na korozję. Wykorzystywany jest także jako katalizator do syntez organicznych i znacznik scyntygraficzny w diagnostyce układu krwionośnego (KEMPER i BERTRAM 1991, KELNER 1994, NRIAGU 1998).

Światowe zapotrzebowanie przemysłu na tal w latach 70. i 80. XX w. było niewielkie – ok. 12–18 ton/rok, a w latach 90. ok. 10–15 ton. Obecnie, ze względu na potencjalne problemy środowiskowe, produkcja jeszcze bardziej zmniejsza się (KEMPER i BERTRAM 1991, WHO 1996, NRIAGU 1998).

Tal jest srebrzystoszarym metalem z grupy borowców (grupa 13, dawniej IIIa) o liczbie atomowej 81, masie atomowej 204,37 i wysokiej gęstości $d=11.86 \text{ g/cm}^3$. Pierwiastek ten występuje na +1 i +3 stopniu utlenienia (KEMPER i BERTRAM 1988, KELNER 1994, NRIAGU 1998).

Przez ludzi tal jest pobierany drogą pokarmową, wdychany wraz z pyłami oraz może być wchłaniany poprzez skórę. Zatrucia ostre są przeważnie efektem bezpośredniego spożycia związków talu, zatrucia chroniczne – skutkiem długotrwałego przebywania w skażonym środowisku.

Główną przyczyną toksycznych właściwości talu jest jego podstawianie się zamiast potasu w wielu reakcjach biochemicznych.

Wywołuje zatem zmiany takich podstawowych procesów fizjologicznych jak neurotransmisja czy pobudzenie komórek mięśniowych. Zastępując K^+ , tal inhibuje funkcjonowanie ważnych enzymów – np. kinaz czy ATP-az. Wykazuje duże powinowactwo do grup sulfhydrylowych -SH, które mają istotne znaczenie w wielu klasach enzymów, takich jak hydrolazy, oksydoreduktazy czy transferazy. Inaktywacja grup sulfhydrylowych powoduje wzrost przepuszczalności błon mitochondrów, zaburzając ich funkcjonowanie. Tal wywołuje także nieodwracalne uszkodzenia rybosomów (MANZO i SABBIONI 1988, SAGER 1994, WHO 1996, REPETTO i współaut. 1998).

Efektom zmian na poziomie molekularnym są zaburzenia: układu pokarmowego, centralnego i obwodowego układu nerwowego oraz układu sercowo-naczyniowego. Obserwuje się też zmiany dermatologiczne (MANZO i SABBIONI 1988, KABATA-PENDIAS i PENDIAS 1979, SAGER 1994, REPETTO i współaut. 1998).

Szczególnie niebezpieczna dla ludzi dysfunkcja centralnego układu nerwowego objawia się bezsensacją, nadmierną nerwowością, ogólnym pogorszeniem się sprawności intelektualnej, psychozami, halucynacjami. W miarę obniżającej się sprawności mięśni pojawia się bezwład ruchowy, paraliż mięśni ocznych (towarzyszy mu opadanie powiek) i twarzowych, a wreszcie śpiączka. Jednym z wczesnych objawów ze strony układu nerwowego są bóle i zaburzenia czucia dolnych kończyn, drętwienie palców oraz nadmierna subiektywna reakcja na działanie bodźców skórnych (tzw. bóle fantomowe). Efektom zaburzeń układu autonomicznego jest stopniowe przyspieszanie czynności serca (częstoskurcz) oraz wzrost ciśnienia krwi. Zmienia się także obraz krwi – obniża stężenie hemoglobiny, zmniejsza liczba erytrocytów, limfocytów, płytek krwi (MANZO i SABBIONI 1988, KELNER 1994, WHO 1996, REPETTO i współaut. 1998).

Uszkodzając rybosomy oraz utrudniając tworzenie połączeń S-S pomiędzy resztami cysteinowymi w keratynie tal wyraźnie inhibuje proces keratynizacji. Efektom jest nieprawidłowy wzrost paznokci oraz pojawianie się na skórze rozległych plam pozbawionych włosów, prowadzące do całkowitego wyłysienia. Wypadanie włosów, białe półksiężycowate linie na paznokciach (tzw. linie Mee) i czarną pigmentację korzeni włosów uważa się za ważne cechy diagnostyczne świadczące o zatruciu talem. W związku z niszczeniem gruczołów po-

towych, co zwykle poprzedzanie jest nadmiernym poceniem się, skóra przybiera niekiedy suchą, nieomal łuskowatą postać (MANZO i SABBIONI 1988, WHO 1996, NRIAGU 1998).

Kumulacja talu może zaburzać także rozród ssaków. Uszkodzeniu ulegają jądra i obniża się ruchliwość plemników. U ludzi obserwowano obniżenie popędu płciowego i impotencję. Opinie na temat teratogenego wpływu talu są bardzo zmienne. Choć tal przenika przez łożysko, w wielu przypadkach intoksykacji tym pierwiastkiem kobiet w ciąży, nie stwierdzano pojawienia się wad wrodzonych u potomstwa. Obserwowano jednak wyraźne zmniejszenie się ciężaru płodu. Zaburzenia rozwoju płodu wiążą się najczęściej z achondroplazją – nieprawidłowościami procesu kostnienia, co szczególnie często obserwowano u ptaków. Nie ma wyraźnych dowodów kancerogenego oddziaływania talu (MANZO i SABBIONI 1988, LEONARD i GERBER 1997, WHO 1996, GREGOTTI i FAUSTMAN 1998).

Minerały zawierające tal, takie jak np. lorandyt $TlAsS_2$, crookezyt $(Cu, Tl, Ag)_2Se$ czy hutchinsonit $(Pb, Tl)_2(Cu, Ag)As_5S_{10}$, występują w przyrodzie bardzo rzadko i nie mają komercyjnego znaczenia. Tal stanowi przede wszystkim domieszkę rud cynku, żelaza, miedzi i ołowiu; towarzyszy zwłaszcza siarczkom tych metali (ALLOWAY 1990, NRIAGU 1998). Według ZITKO (1975) koncentracja talu w minerałach może osiągać wartość: w galenie PbS , 1.4–20 mg/kg, w sfalerycie ZnS , 8–45 mg/kg i pirycie FeS_2 , 5–23 mg/kg.

Uwalnianie talu do środowiska wiąże się głównie z działalnością hut (Pb , Zn , Cd , Fe), cementowni, zakładów produkcji kwasu siarkowego oraz elektrowni spalających węgiel kamienny. Obliczono, że wraz z różnego typu odpadami przemysłowymi rocznie na świecie do środowiska dostaje się nawet do 5000 ton talu (WHO 1996); jest to znacznie więcej niż wynosi przemysłowe zapotrzebowanie.

SCHOLL (1980) stwierdził, że gleby w pobliżu starych kopalń cynku w Badenii-Wirtembergii zawierały 0.1–73 mg Tl /kg (śr. 14.7), a w pobliżu cementowni 0.1–15 mg/kg (śr. 1.4). Zwykle stężenie talu w glebach nieskażonych waha się w granicach 0.2–1.0 (CRÖSSMANN 1984), 0.02–2.8 (KABATA-PENDIAS i PENDIAS 1999) lub wynosi średnio 0.2 mg/kg (NRIAGU 1998). Średnią zawartość Tl w węglu szacuje się na 0.05 mg/kg (NRIAGU 1998), w węglach na obszarze Stanów Zjednoczonych – 0.1 mg/kg (KABATA-PENDIAS i PENDIAS 1999).

Pyły lotne z cementowni mogą zawierać nawet do kilku tysięcy mgTl/kg (SCHOLL 1980; śr. badanych próbek 428 mg/kg; zakres 42–2370). Jeden z lepiej udokumentowanych w Europie przypadków poważnego skażenia środowiska związkami talu dotyczył właśnie emisji z cementowni. Resztki pirytów po przeróbce w kombinacie górniczo-hutniczym, zawierające ok. 400 mg/kg Tl, wykorzystywano w cementowni Lengerich w Westfalii jako dodatek do produkcji wysokiej klasy cementu. Przez kilka lat emisje talu sięgały tu 3–5 kg/dzień (SCHOER 1984, ALLOWAY 1990, KEMPER i BERTRAM 1991).

Przykładami innego typu środowiskowego oddziaływania talu mogą być:

- zatrucia lisów, borsuków i kun rodentycydami talowymi w Danii (CLAUSEN i KARLOG 1974, MUNCH i współaut. 1974);

- zatrucia bielików amerykańskich nad Wielkimi Jeziorami w USA/Kanadzie w latach 70 ubiegłego wieku (NRIAGU 1998).

U ssaków stwierdza się kumulację talu głównie w nerkach (nawet w stężeniach 10 x większych niż w innych tkankach), w mięśniu sercowym, gruczołach ślinowych, jądrach, mięśniach szkieletowych, tarczycy i nadnerczach. Pierwiastek ten może się także odkładać we włosach i kościach. Niektórzy autorzy podkreślają, że u zatrutych talem ludzi równie duże stężenia występowały zarówno w nerkach, jak i mięśniu sercowym (TALAS i WELLHONER 1983, MANZO i SABBIONI 1988, WHO 1996, NRIAGU 1998). Tal przechodzi także przez barierę krew-mózg (RIOS i współaut. 1989, NRIAGU 1998).

Poziom talu we krwi, moczu oraz włosach może być wskaźnikiem stopnia intoksykacji tym pierwiastkiem (MANZO i SABBIONI 1988, WHO 1996, NRIAGU 1998). Przyjmuje się stężenia 0.001–0.015 mg Tl/kg we włosach (SCHOER 1984, CISZEWSKI i współaut. 1997, NRIAGU 1998), 2 µg/l we krwi (KEMPER i BERTRAM 1991) oraz ok. 0.3–0.4 µg Tl/l w moczu (DOLGNER i współaut. 1983, WHO 1996) za typowe dla osób nieskażonych. Stężenie po-

wyżej 50 µg Tl/l w moczu powinno być traktowane jako bardzo niepokojące, a 300 µg Tl/l jako krytyczny limit intoksykacji (MANZO i SABBIONI 1988, KEMPER i BERTRAM 1991, WHO 1996). U 80% ludzi mieszkających w pobliżu cementowni Lengerich wykazano w moczu podwyższone stężenia talu – maksymalnie do 74.5 µg Tl/l (DOLGNER i współaut. 1983, ALLOWAY 1990). W Polsce, dużo wyższe od naturalnych, stężenia talu stwierdzono we włosach pracowników fabryki akumulatorów (CISZEWSKI i współaut. 1997; 0.93–9.9 mg/kg; śr. 4.68).

Wydalanie talu odbywa się głównie z moczem oraz kałem, w mniejszym stopniu ze łzami i śliną, jest jednak procesem powolnym (MANZO i SABBIONI 1988, REPETTO i współaut. 1998).

Naturalna zawartość talu w tkankach zwierzęcych waha się od 0.00X do 0.X mg/kg s.m. (MANZO i SABBIONI 1988, KEMPER i BERTRAM 1991, NRIAGU 1998, KABATA-PENDIAS i PENDIAS 1999). Naturalna zawartość Tl w roślinach wynosi: w warzywach 0,02–0,3 mg/kg, w trawach 0,02–0,6 mg/kg, w koniczynach 0,008–0,01 (KABATA-PENDIAS i PENDIAS 1999). Szacunkowe naturalne stężenie talu w roślinie „wzorcowej” określono na 0,05 mg/kg s.m. (MARKERT 1992). Szczególnie wyraźną tendencję do kumulowania talu wykazują rośliny z rodzaju *Brassica* (kapusta głowiasta, rzepa, kalarepa, rzepak, jarmuż), znacznie większą niż np. marchew czy seler. Gatunki te zdecydowanie nie są zalecane do uprawy na terenach zagrożonych emisjami talowymi (SCHOLL 1980, MAKRIDIS i AMBERGER 1989). LEHN i BOPP (1987) wykazali, że rzepak kumulował ponad 1000 razy więcej talu niż różne gatunki zbóż. Stężenie talu w kapustnych wyraźnie wzrasta wraz z obniżaniem pH, co na terenach zindustrializowanych zdarza się dość często (SAGER 1998).

W Stanach Zjednoczonych przyjęto, że stężenie talu w wodzie pitnej nie powinno przekraczać 2 µg/l (Environmental Protection Agency, EPA). W Polsce norma nie została ustalona.

SKAŻENIE TALEM OKOLIC BUKOWNA

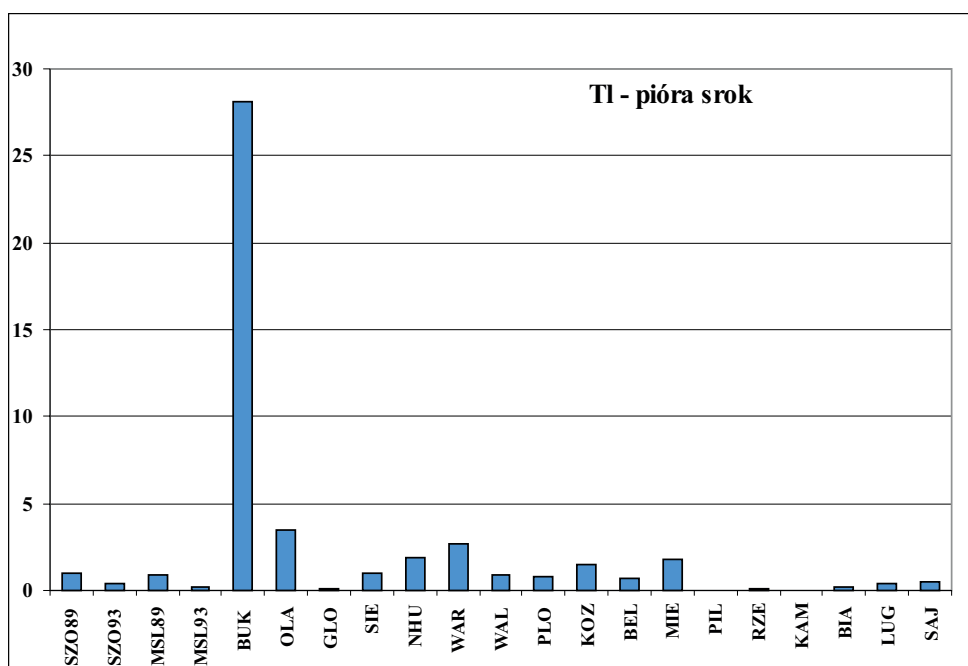
Pierwsze informacje o podwyższonych poziomach talu w tkankach kręgowców z terenu południowej Polski otrzymano w 1995 r., badając przy pomocy spektrometrii masowej z indukcyjnie sprzężoną plazmą (ICP-MS) kon-

centrację wielu pierwiastków śladowych w sterówkach srok (DMOWSKI 1997, 1999, 2000). Stosowanie piór ogonowych srok w analizie środowiskowej należy obecnie do wypróbowanych, standardowych metod bioin-

dykacyjnych, a informacje o stanie skażenia środowiska można uzyskiwać w ten sposób bez potrzeby zabijania zwierząt. Próbkę pochodziły z wielu polskich obszarów zindustrializowanych i kontrolnych, a ogromnym poziomem skażenia talem wyróżniały się pióra pozyskiwane od ptaków z okolic Kombinatu Górniczo-Hutniczego „Bolesław” w Bukownie koło Olkusza (Ryc. 1).

łatwości przechowywania piór i wykorzystywania ich jako próbek retrospekcyjnych.

Wysoki poziom skażenia próbek biologicznych w rejonie Bukowna mógł być spowodowany: (i) przeróbką rud Zn-Pb, a głównie emisjami ze składowisk odpadów popłotacyjnych, (ii) emisją pyłów kominowych z kombinatu (skażenie talem miałoby wówczas znaczny zasięg), (iii) konsumowaniem przez sroki ciał



Ryc. 1. Stężenia talu (mg/kg s.m.) w sterówkach srok z terenów o różnym stopniu industrializacji (wg DMOWSKIEGO 2000, zmodyfikowane).

SZO – huta cynku „Szopienice”, MSL – huta cynku „Miasteczko Śląskie”, BUK – huta cynku „Bolesław” w Bukownie, OLA – huta ołowiu „Oława”, GLO – huta miedzi „Głogów”, SIE – huta chromu „Siechnice”, NHU – stalownia w Nowej Hucie, WAR – stalownia w Warszawie, WAL – koksownia w Wałbrzychu, PLO – rafineria w Płocku, KOZ – elektrownia „Kozienice”, BEL – elektrownia „Bełchatów”, MIE – Miedzeszyn, suburbium Warszawy, PIL – fabryka lamp rtęciowych w Pile, RZE – fabryka lamp rtęciowych w Rzeszowie, KAM – Kampinoski Park Narodowy, BIA – Białowiecki P.N., LUG – stacja naukowa UW koło Mikołajek, SAJ – stacja terenowa UW koło Elku.

Wyniki te należy odnosić do lat 1989-1993, gdyż w tym okresie odławiane były sroki. Zebrany wówczas materiał miał posłużyć do analiz Pb, Cd, Zn, i Cu przy realizacji projektu badawczego KBN (DMOWSKI i GOLIMOWSKI 1995) i tal nie był w nich uwzględniany. W tamtych latach tal w ogóle nie należał do pierwiastków systematycznie badanych, m. in. ze względu na trudności analityczne. Choć towarzyszy rudom metali nieżelaznych, nie był (i nadal nie jest) obejmowany standardowymi procedurami monitoringowymi. Przeprowadzenie analiz wielopierwiastkowych, w tym także talu, było możliwe dzięki dostępowi do aparatury ICP-MS na Uniwersytecie w Grazu (Austria), a także dzięki

martwych szczurów padłych w wyniku działania trutek talowych (skażenie tym pierwiastkiem byłoby wówczas ograniczone do osiedli ludzkich). Zwalczanie gryzoni rodentycydami mogło wiązać się z faktem, że w owym czasie wielu mieszkańcom wsi Ujków Stary koło Bukowna, skąd pochodziły sroki, proponowano przesiedlenie z powodu silnego skażenia kadmem i ołowiem. W opuszczonych przez niektórych mieszkańców domach pojawiły się dokuczliwe gryzonie.

Aby ustalić dokładnie źródło (lub źródła) skażenia, w 1995 r. przeprowadzono eksperyment, w którym wykorzystano tkanki drobnych gryzoni – myszy i nornic.

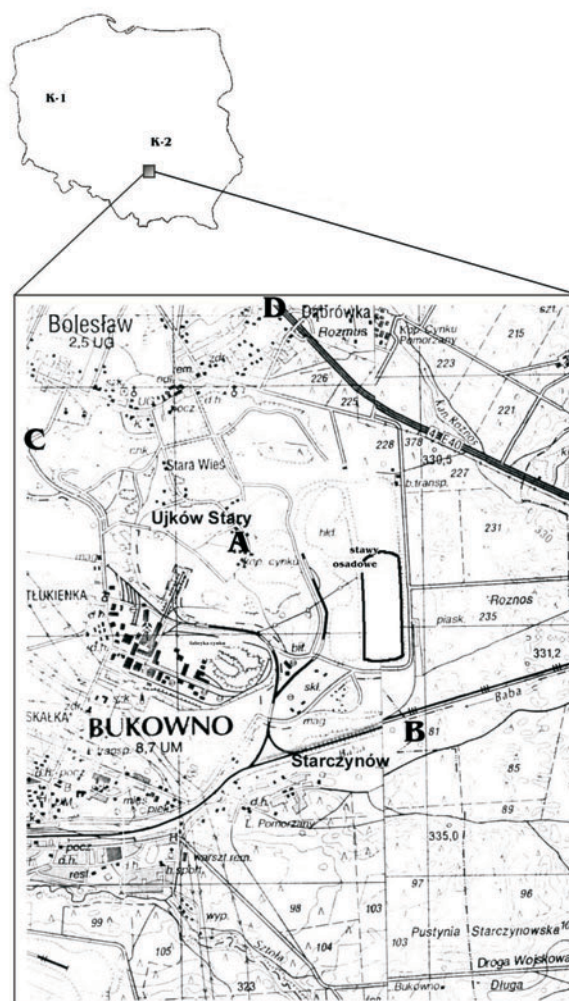
W Zakładzie Ekologii Uniwersytetu Warszawskiego od wielu już lat testowane są gatunki zwierząt i tkanki najbardziej przydatne w ocenie stanu skażenia środowiska. Zastosowana dwustopniowa biodetekcja należy do rutynowych metod wykorzystywanych przez Zakład: bardzo często pierwszych informacji o występowaniu skażenia dostarczają tkanki srok, *Pica pica* (w przypadku niektórych pierwiastków wystarczą nawet pióra), a następnie źródeł skażenia poszukuje się badając koncentrację danego pierwiastka w tkankach gryzoni. Centrum skażenia wyznaczają wzrastające poziomy badanego pierwiastka w tkankach tych drobnych ssaków zasiedlających dany teren, głównie myszy z rodzaju *Apodemus* oraz nornic rudych, *Clethrionomys glareolus*.

Badania srok traktuje się jako etap wstępny, gdyż ptaki te – w porównaniu z gryzoniami – mają znacznie większy zasięg penetracji. Wielkość terytorium osobniczego srok szacowana jest na 10–50 ha (DECKERT 1980, GAST 1984), zaś gryzoni – z reguły na 0,0X–0,X ha (MAZURKIEWICZ 1983, KOZAKIEWICZ i SZACKI 1995). Zarówno sroka, jak i gryzoni spełniają wiele kryteriów dla tzw. dobrych bioindykatorów kumulacyjnych (ELLENBERG 1982, PEAKALL 1992, KLEIN i PAULUS 1995, DMOWSKI 1999), zwłaszcza zaś istotne znaczenie ma ich osiadłość i nie podejmowanie długodystansowych migracji oraz pospolite występowanie w wielu biotopach.

Pozyskiwane w 1995 r. w rejonie Bukowna/Olkusza gryzoni były odławiane na czterech powierzchniach położonych w różnej odległości od kombinatu (Ryc. 2; DMOWSKI i współaut. 1996, 1998). Większość powierzchni miała charakter obszarów leśnych, a tylko jedna (A – Ujków Stary) znajdowała się w obrębie osiedla ludzkiego. Osobniki kontrolne, potencjalnie nieskażone, pozyskiwano na terenach dawnego województwa częstochowskiego i poznańskiego.

Jeszcze zanim przystąpiono do analiz stężeń talu w wybranych tkankach gryzoni, uzyskano pośredni dowód obecności tego pierwiastka w środowisku. W punkcie B (bór sosnowy koło osiedla Starczynów) schwytano kilka myszy zaroślowych, *Apodemus sylvaticus*, z wyraźnymi cechami alopecji (ołysienia). Ubytki sierści występowały szczególnie licznie w tylnej części grzbietu i u nasady ogona (Ryc. 3).

Analizy tkanek gryzoni wykonywane metodą AAS wykazały, że stężenia talu w nerkach wszystkich osobników odławianych w pobliżu



Ryc. 2. Lokalizacja obszarów kontrolnych (K-1, K-2) i miejsc odłowu gryzoni w rejonie Bukowna (A, B, C, D).

punktów A i B były bardzo wysokie (zakresy stężeń odpowiednio: 3,14–34,27 oraz 2,02–33,33 mg/kg s.m.) oraz, że tylko część gryzoni z terenów C i D wykazywała podwyższony poziom talu (Ryc. 4). U pozostałych stężenia przyjmowały wartości poniżej granicy oznaczalności, podobnie jak u wszystkich zwierząt z obszarów kontrolnych (DMOWSKI i współaut. 1998). Pozwoliło to wyeliminować emisje kominowe jako źródło skażenia, gdyż wówczas skażenie, w mniejszym lub większym stopniu, dotyczyłoby wszystkich osobników. Skażenie talem próbek z obszarów leśnych, oddległych od osiedli ludzkich, świadczyło natomiast o tym, że rodentycydy talowe nie mogą być główną przyczyną skażenia talem w tym regionie.

Stężenia talu w wątrobach gryzoni również były bardzo wysokie – maksymalnie do 14,52

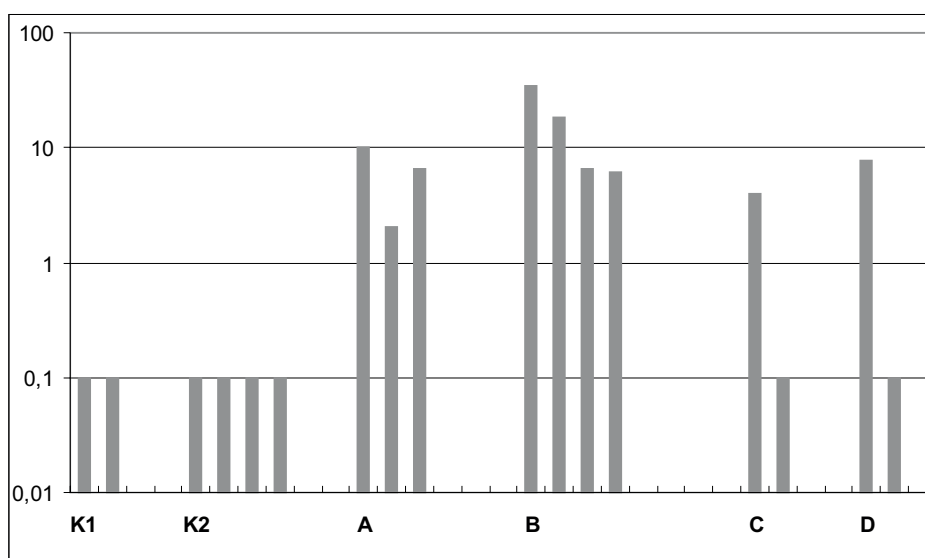


Ryc. 3. Wyraźne ubytki sierści w tylnej części grzbietu i u nasady ogona jednej z myszy zaroślowych *Apodemus sylvaticus* z okolic Bukowna.

mg/kg s.m. u nornicy z boru w rejonie Starczynowa. Analiza danych, uwzględniająca wzrost lub zmniejszenie się stężeń talu w badanych tkankach gryzoni wykazała, że główne źródło skażenia powinno znajdować się pomiędzy punktami A i B, co dokładnie pokrywa się z lokalizacją stawów osadowych gromadzących odpady poftotacyjne po wstępnej przeróbce rud cynkowo-olowianych. Zbiorniki te mają

Pobrana w 1996 r. przez pracowników Zakładu Ekologii UW i zanalizowana w Centralnym Laboratorium Chemicznym Państwowego Instytutu Geologicznego w Warszawie próbka szlamu z obrzeża hałdy zawierała 149 mg Tl/kg s. m. Obecnie stwierdza się regularnie w odpadach poftotacyjnych 30–40 mg/kg (dane dyrekcji KGH „Bolesław”, za prasą lokalną 2001).

W latach 1997–98 przeprowadzono kompleksowe badania roślin, grzybów i zwierząt w pobliżu osiedli Starczynów i Ujków Stary (DMOWSKI i BADUREK 2001, 2002). Odławiane zwierzęta należały do gatunków pospolicie występujących w okolicach stawów osadowych oraz reprezentowały różne grupy systematyczne i różne poziomy troficzne. Były to m. in. bezkręgowce – owady, pająki, ślimaki oraz kręgowce – głównie gryzonie i płazy. Ponadto analizowano stężenie talu w mchach i porostach, w warzywach i owocach z przydomowych ogródków oraz w owocach mogących stanowić pokarm migrujących ptaków. Ze względu na koszty, liczbę niektórych próbek znacznie ograniczono, ale była ona wystarczająca do stwierdzenia czy podwyższony po-



Ryc. 4. Stężenia talu w nerkach gryzoni (wartości średnie dla różnych gatunków; mg/kg s.m.) z okolic KGH „Bolesław” (A, B, C, D) i terenów kontrolnych (K-1, K-2) (wg DMOWSKIEGO i współaut. 1998, zmodyfikowane).

charakter wypiętrzony na 25–30 m ogromnej hałdy, a do wnętrza tego niby-krateru są doprowadzane rurami płynne odpady (Ryc. 5). Stawy nieczynne (nr 1, 2, 3 i 3a) zajmują łącznie powierzchnię 71 ha, staw czynny (nr 4), położony blisko osiedla Starczynów – 37 ha (GÓRECKA i BELLOK 1998).

ziom talu jest charakterystyczny dla wielu biotycznych elementów środowiska.

Wysokie stężenia talu odnotowano we wszystkich próbkach wątrób (od 3.42 do 49.57 mg/kg) oraz mięśni gryzoni (od 3.45 do 10.67 mg/kg s.m.). Talem silnie skażone były także płazy, a szczególnie wysokie stężenia stwier-



Ryc. 5. Wysychające odpady po flotacyjnej we wnętrzu wypiętrzonego na 25–30 m zbiornika osadowego koło KGH „Bolesław” w Bukownie.

dzono w ich jajnikach – do 51.61 mg/kg (Ryc. 6). Nie wykazano tendencji do biomagnifikacji talu, t.j. wzrostu stężenia na coraz wyższych poziomach troficznych. U mrówek rudnic, *Formica rufa*, czy pająków-pogońców Lycosidae, podobnie jak u wszystkich bezkręgowców z terenów kontrolnych (rolniczych okolic Elku i Mikołajek), poziom talu nie przekraczał granic oznaczalności (Tabela 1).

Niepokojąco wysokie stężenia talu (śr. 33.48) wykazano u ślimaków-śliników *Arion sp.*, być może ze względu na ich odżywanie się grzybami – naturalnymi kumulatorami wielu metali ciężkich. Ślimaki te są chętnie zjadane

przez licznych konsumentów wyższych rzędów, w tym także kręgowce.

Stężenie talu w roślinach z terenów nieskażonych mieszczą się zwykle w zakresie 0.03–0.1 mg/kg suchej masy (BOWEN 1979). Znaczna część próbek warzyw (liści i korzeni pietruszki, marchwi, buraka) z Ujkowa Starego i Starczynowa zawierała od 1.2 do 3.7 mg TI/kg s.m. (DMOWSKI i BADUREK 2001, 2002). Świadczy to o poważnym zagrożeniu okolicznej ludności. Niemiecki Federalny Urząd ds. Zdrowia uznał za dopuszczalny poziom talu w żywności, w tym w owocach i warzywach – 0,1 mg/kg świeżej masy oraz w rzepaku (*Brassica napus*) – 1 mg/kg suchej masy (KEMPER i BERTRAM 1991, CRÖSSMANN 1994). Według amerykańskiej organizacji Occupational Safety and Health Administration (OSHA) dopuszczalna łączna dawka dziennego poboru talu (ADI) wraz z płynami, pożywieniem i wdychanym powietrzem nie powinna przekraczać 15.4 mikrogramów, co jest dokładnie zgodne z propozycją ZARTNER-NYILAS i współaut. (1983) i zbliżoną do propozycji EWERSA (1988; 14 µg/dzień). Konsumpcja zaledwie kilku gramów korzenia pietruszki czy marchewki z ogródków w Starczynowie jest równoznaczna z przekroczeniem tej normy.

We wszystkich próbkach owoców (np. winogronach, borówkach) z rejonu Bukowna stwierdzono stężenia talu poniżej granicy oznaczalności (DMOWSKI i BADUREK 2002). Jest to

Tabela 1. Przykładowe stężenia talu (mg/kg s.m; wartość uśredniona) w bezkręgowcach z okolic Bukowna i terenów kontrolnych (wg DMOWSKIEGO i BADUREK 2001)

Bezkęgowce	Tereny	Stężenia TI
pajaki-krzyżaki <i>Araneus sp.</i>	Ujków stary	4.72
pajaki-pogońce Lycosidae	Starczynów	<g.o.
ślimaki-śliniki <i>Arion sp.</i>	Starczynów	33.48
biedronki siedmiokropki <i>Coccinella septempunctata</i>	Starczynów	3.39
pasikonikowate Tettigoniidae	Ujków stary	5.37
mrówki rudnice <i>Formica rufa</i>	Starczynów	<g.o.
pluskwiaki tarczówkowate Pentatomidae	Ujków stary	<g.o.
pajaki-pogońce Lycosidae	tereny kontrolne	<g.o.
ślimaki-śliniki <i>Arion sp.</i>	tereny kontrolne	<g.o.
pasikonikowate Tettigoniidae	tereny kontrolne	<g.o.
pluskwiaki tarczówkowate Pentatomidae	tereny kontrolne	<g.o.

< g.o. – poniżej granicy oznaczalności

zgodne z tendencją do znacznie większej kumulacji w korzeniach czy pędach niż owocach, wykazywaną przez wiele metali ciężkich.

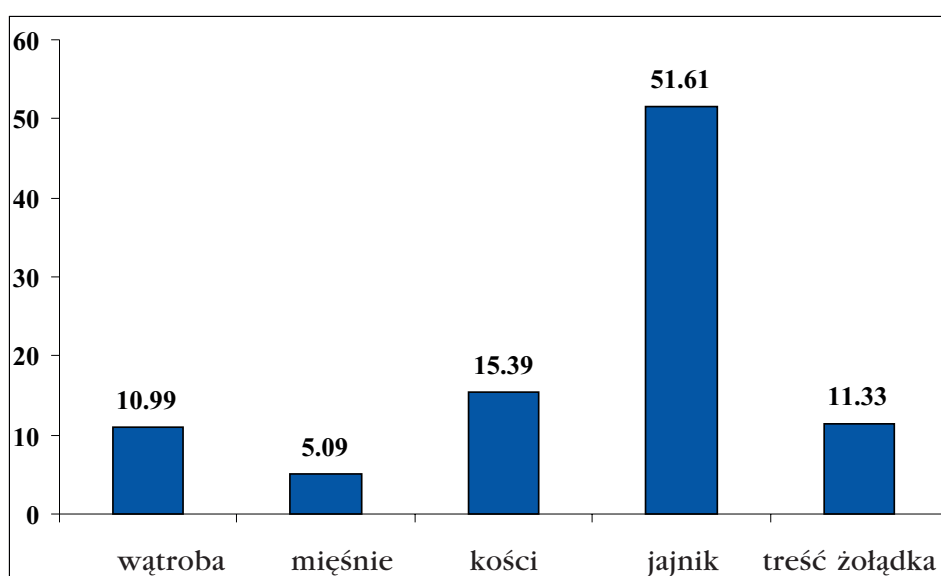
Poza emitowaniem pyłów zawierających tal, stawy osadowe koło Starczynowa mogą być także przyczyną innych problemów ekologicznych:

— odciekająca u spodu hałdy woda jest poprzez system kanałów zwracana do kopalni, ale płynie wieleset metrów na otwartej przestrzeni. Kontakt z wodą może stanowić zagrożenie dla licznych gatunków zwierząt, np. płazów — które, jak wykazały badania — kumulują znaczne ilości talu. Na zatrucia narażone są

innej było stężenie 400 $\mu\text{g Tl / l}$ (ZITKO i CARSON 1975);

— ze względu na spokój i brak zagrożenia ze strony drapieżników, na tafli szlamu często odpoczywają przelotne ptaki, w tym także zaliczane do gatunków łownych. Mogą one przyczyniać się do transportu skażeń na znaczne odległości;

— odpady poflotacyjne z Bukowna, a także Trzebionki, są od wielu lat transportowane do Szopienic (dzielnica Katowic, ok. 5 km na wschód od centrum aglomeracji) i poddawane dalszej przeróbce w Hucie Metali Nieżelaznych „Szopienice”. Otrzymywany w piecach



Ryc. 6. Stężenia talu (mg/kg s.m.) w tkankach wewnętrznych i treści żołądka żaby trawnej (*Rana temporaria*) z okolic Bukowna.

także inne kręgowce — potencjalni konsumenci tych płazów. Bardzo nieliczne są dane o wpływie talu na rozwój jaj i form młodocianych słodkowodnych kręgowców. O takiej toksyczności można wnioskować np. na podstawie eksperymentów LEBLANCA i DEANA (1984), którzy stwierdzili, że przeżywalność młodego narybku drobnych ryb karpiowatych z rodzaju *Pimephales* była wyraźnie ograniczona przy ekspozycji w wodzie o stężeniu 40 $\mu\text{g Tl/l}$, a żaden osobnik nie przeżył w wodzie o stężeniu 350 $\mu\text{g/l}$. Letalne dla kijanek w próbie 72-godz-

fluidyzacyjnych tlenek cynku ługowany jest następnie kwasem siarkowym. Po elektrolizie siarczanu cynku i uzyskaniu czystego cynku, szlamy o wysokiej zawartości Zn, H_2SO_4 (i talu?) składowane są w stawach osadowych na terenie huty (dane HMN „Szopienice”; informacja ustna). Do 1989 r. szlamy te wybierano i poddawano przeróbce w piecach przewałowych Zakładów „Orzeł Biały” w Piekarach Śląskich. Po zamknięciu tych zakładów, w latach 1989–2000, szlamy zalegały w stawach osadowych na terenie huty.

SKAŻENIE TALEM REGIONU SZOPIENIC

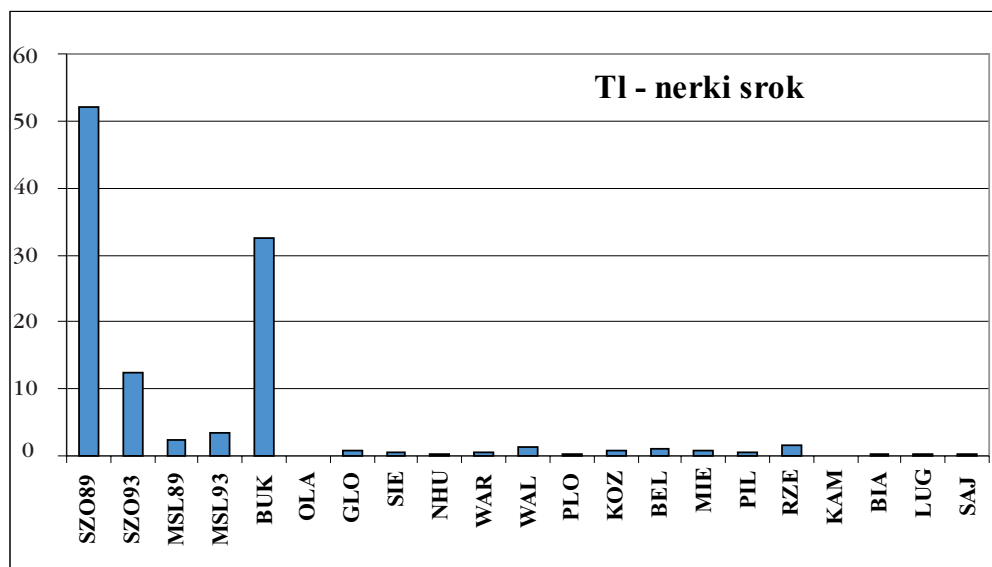
Informacja o wykorzystywaniu odpadów poflotacyjnych w Szopienicach stała się punktem wyjścia do dalszych badań bioindykacyj-

nych i poszukiwania kolejnych obszarów południowej Polski skażonych związkami talu.

Zastanawiające było, że tal nie ujawnił się – i to dwukrotnie, w roku 1989 i 1992 – w piórach srok odławianych na terenie Szopienic. Mogło to wynikać z zupełnie innego usytuowania stawów osadowych w Szopienicach niż w Bukowni. W Bukowni stawy mają charakter wysokiego wypiętrzenia, wokół którego podsycające odpady poflotacyjne rozwiewane są przez wiatr. W Szopienicach stawy osadowe są rozległym zagłębieniem w ziemi, chronionym

ilości talu, prawdopodobnie ze względu na stosowanie do produkcji cynku materiału bardziej uszlachetnionego – koncentratów cynkowych m.in z Chile, Peru, Kanady, po separacji nieużytecznych składników rud.

W latach 1998–2000, metodą ICP-AES, przeprowadzono kompleksowe analizy roślin, grzybów i zwierząt z okolic stawów osadowych w Szopienicach, pozyskując w miarę możliwości podobne gatunki jak we wcześniej-



Ryc. 7. Stężenia talu (mg/kg s.m.) w nerkach srok (DMOWSKI 1999). Opis miejsc odłowu – jak na Ryc. 1

wysokimi obwałowaniami. Ogranicza to emisje pyłowe, a tym samym możliwość wnikania talu do piór tak zwaną „drogą egzogenną” – z powierzchni piór (patrz: zasady dystrybucji metali ciężkich w piórach; DMOWSKI 1999, 2000). Żyjące w pewnej odległości od stawów osadowych sroki w Szopienicach mogły zatem pobierać tal głównie z pokarmem. Tal, wynoszony poza obręb stawów osadowych np. przez bezkręgowce, mógł kumulować się we krwi, a następnie w tkankach wewnętrznych ptaków i w znacznie mniejszym stopniu przenikał do piór, niż miało to miejsce u osobników z Bukowna.

Sięgnięto zatem po resztki głęboko zamrożonych tkanek wewnętrznych srok pozyskiwanych w Polsce w latach 1989–92 (ich większość wykorzystano wcześniej do badań Pb i Cd w ramach projektu badawczego KBN). Analizy ICP-MS w pełni potwierdziły hipotezę o znacznym skażeniu talem także okolic Szopienic (Ryc. 7). Spośród badanych hut cynku jedynie Huta Cynku „Miasteczko Śląskie” wydaje się być źródłem emisji znacznie mniejszych

szczyh badaniach na terenie Bukowna (GIERAŁTOWSKA i współaut. 2001, Dmowski, Gierałtowska i Karas, dane nieopublikowane). Analizy te potwierdziły występowanie wysokiego skażenia talem także w rejonie Szopienic. Stężenia talu w tkankach drobnych ssaków znacznie przekraczały poziom 0.00X–0.X mg/kg suchej masy, typowy dla obszarów nieskażonych. Średnie stężenia talu w nerkach, wątrobach i kościach myszy zarosłowych wynosiły odpowiednio: 15.9, 12.4 i 13.7 mg/kg, a w nerkach i wątrobach ryjówek aksamitnych, *Sorex araneus*, odpowiednio: 5.8 i 9.1 mg/kg. Jedzenie miejscowych warzyw, podobnie jak w okolicach Bukowna, może być poważnym źródłem skażenia; liście pietruszki zawierały do 4.0, a korzenie pietruszki – do 2.2 mg Tl/kg s. m. Szczególnie niepokojące były wysokie stężenia talu stwierdzone w dżdżownicach *Lumbricus sp.* (16.7–35.1) oraz pasikonikach z rodziny Tettigonidae (24.7–83.6), które są wykorzystywane jako pokarm przez wiele grup zwierząt – konsumentów wyższych rzędów (GIERAŁTOWSKA i współaut. 2001). Bezskoru-

powe ślimaki-śliniki zawierały od 2.3 do 26.6 mg Tl/kg. Podobnie jak w próbach z Bukowna nie wykazano tendencji do biomagnifikacji

tal w łańcuchach pokarmowych (Dmowski Gierałtowska i Karas, dane nieopublikowane).

NEGACJE I POTWIERDZENIA

Informacje zgłaszane Państwowej Inspekcji Ochrony Środowiska i Sanepidowi nie spowodowały wszczęcia na obydwu terenach kompleksowych badań, które uwzględniałyby cały szereg próbek środowiskowych (rośliny użytkowe i dzikie, zwierzęta dzikie i hodowlane, tkanki ludzkie) czy badałyby stan zdrowia miejscowej ludności pod kątem objawów skażenia talem. Powoływano się przy tym na brak norm, często wręcz bagatelizując problem i wykazując jednocześnie całkowitą nieumiejętność czerpania informacji z badań bioindykacyjnych. Również od hut trudno było uzyskać jakieś dane dotyczące pomiarów stężeń tego pierwiastka. Dominowała odpowiedź: „nie jest badany” lub „nie jest objęty systematycznym monitoringiem”.

Stoi to w wyraźnej opozycji do danych o geologicznych uwarunkowaniach obecności talu w rejonie Bukowna-Olkusza. Charakterystycznym zespołem typochemicznym pierwiastków śladowych śląsko-krakowskich rud cynkowo-ołowiowych są arsen, tal i german. Według CABAŁY (1996) nieużyteczne składniki tych rud (siarczki żelaza, materiały ilaste, nieflotowalne frakcje siarczków cynku i ołowiu) w większości przechodzą do szlamów poflotacyjnych. A zatem tal, arsen, mangan, nikiel i selen, które są związane z siarczkami żelaza, prawie w całości trafiają do odpadów. Autor podkreślał, że w stawach osadowych, najdrobniejsze frakcje odpadów gromadzą się w przypo-

wierzchniowych warstwach i łatwo mogą być transportowane przez wiatr, zanieczyszczając w ten sposób znaczną część rejonu olkuskiego. Przeprowadzenie odwiertów w stawach osadczycach Bukowna i pobranie próbek osadów z różnej głębokości w 1991 r. (a więc w okresie zbliżonym do lat odłowu srok w tamtym rejonie) pozwoliło oszacować ilość zgromadzonego wówczas talu w nieczynnych stawach 1, 2, 3 i 3a na 664.9 ton! (GÓRECKA i BELLOK 1998). Bardzo wysoką zawartość talu w rudach Zn-Pb z różnych miejsc regionu olkuskiego wykazywali wcześniej GÓRECKA (1993) – ok 500 mg/kg oraz HARAŃCZYK (1962) – 3505 mg/kg. Najnowsze badania LISA i współaut. (2001) zwracają uwagę na problem osadów rzek i strumieni okolic Bukowna. Maksymalne stężenie 146,57 mg Tl/kg stwierdzono w próbce osadu strumienia Warwas drenującego rejon huty. Wysokie stężenia autorzy stwierdzili także w aluwjach Białej Przemszy (do 25,23 mg/kg poniżej ujścia potoku Warwas).

Badania prowadzone niedawno przez botaników w rejonie Bukowna wykazały, że korzenie roślin porastających hałdę ołowiowo-cynkową koło Bolesławia zawierają także podwyższone stężenia talu, np. babka wąskolistna *Plantago lanceolata* – śr. 45 mg/kg s.m. czy goździk kartuzek, *Dianthus carthusianorum* – śr. 9 mg Tl/kg s.m. (ten ostatni skumulował w pędzie 13 mgTl/kg s.m.) (WIERZBICKA i współaut. 2001).

PODSUMOWANIE

Przedstawione wyniki badań świadczą o bardzo wysokim skażeniu talem okolic zakładów hutniczych w Bukownie i Szopienicach. Regiony te powinny być stale monitorowane, a liczba i spektrum analizowanych próbek – radykalnie zwiększone. Badaniami należy objąć zarówno abiotyczne, jak i biotyczne elementy środowiska, w tym próbki produktów spożywczych i tkanki ludzkie. Regularnie – obok Pb, Cd czy Zn – powinny być mierzone stężenia talu w wodach gruntowych i powierzchniowych. Niezbędna jest również kontrola stanu zdrowia mieszkańców tych tere-

nów i poszukiwanie metod ograniczenia skażenia, zwłaszcza emisji pyłowych.

Systematycznie wykonywane muszą być pomiary stężeń talu w moczu (i we krwi?) pracowników obu hut oraz osób mieszkających w pobliżu hut cynku, a szczególnie na terenach przyległych do stawów osadowych. Miejscowa ludność powinna być informowana o tym, że w ich środowisku oprócz ołowiu, cynku czy kadmu można się także spodziewać talu (do czasu pojawienia się w 2001 r. artykułów w prasie codziennej, był to fakt mieszkańcom zupełnie nieznan). Muszą oni również wie-

dzieć, że z ich upraw powinny być wyeliminowane rośliny szczególnie kumulujące ten pierwiastek, np. takie jak kapusta, rzepak, kalarepa czy sałata, a kumulacja talu w owocach jest znacznie mniejsza. Podobnym badaniom należałoby pilotażowo poddać okolice innych zakładów przetwórstwa rud metali niezela-

nych, a także – ze względu na doświadczenia innych krajów europejskich – okolice przy najmniej niektórych cementowni.

Tal powinien być na stałe włączony do listy pierwiastków systematycznie monitorowanych w strefach oddziaływania wszystkich w/w typów zakładów przemysłowych.

SEARCH FOR THALLIUM IN THE AREAS OF SOUTHERN POLAND BY MEANS OF BIOINDICATION METHODS

S u m m a r y

Thallium is a highly toxic element. For this reason it was applied in production of rodenticides and insecticides for many years. At present, after a ban on Tl rat poisons, it is used only in small amounts. At the beginning of the article, is presented the toxic impact of thallium at the molecular level, its cumulation in particular plant and animal tissues as well as its influence on the condition of individuals and populations. In vertebrate tissues the element cumulates mostly in kidneys and livers and causes very severe neurological, gastrointestinal and cardiovascular disturbances.

Despite its toxicity, thallium is an element very rarely studied in Poland and it is not under any routine monitoring. The research, carried out in the 1990-ties at the Department of Ecology, Warsaw University, in industrialised areas, allowed to point out several regions of the country which are seriously threatened by thallium, as well as to indicate direct sources of pollution. A two-step bioindication method was applied. Thallium concentrations were first measured in magpie feathers, and then in internal tissues of rodents. Polluted regions included mainly the surroundings of the zinc smelter "Bolesław" in Bukowno near Olkusz and a non-ferrous metal smelter in Szopienice (district of

Katowice). The thallium originated from post-floatation waste arising during Pb, Zn and Cd ore processing and stored in deposit reservoirs.

The study of many plants, fungi, invertebrates and rodents carried out afterwards at the Department of Ecology in both these areas pointed to Tl tissue concentrations distinctly exceeding those that are typical for unpolluted samples, i.e. 0.00X-0.X mg/kg dry weight. In Bukowno the highest values were found: in kidneys of rodents – up to 34.27 mg/kg, in *Arion* slugs – up to 33.48, in ovaries of frogs – up to 51.61 mg/kg. In Szopienice the highest values were found in earthworms – up to 35.1 mg/kg, and in bush crickets *Tettigonidae* – up to 83.6 mg/kg. Inhabitants of the villages living in the vicinity of the reservoir in Bukowno can be threatened with Tl pollution for example due to direct consumption of vegetables that contained 1.28–3.70 mg/kg d.w. of thallium.

The mentioned above regions, as well as areas near other ore smelters should be constantly monitored for thallium. This article proposes a range of preventive actions which would limit the influence of Tl pollution on humans and the environment.

LITERATURA

- ALLOWAY B., 1990. *Heavy metals in soils*. Blackie Acad. & Professionals, London, Glasgow.
- BOWEN H., 1979. *Environmental chemistry of the elements*. Acad. Press London, New York, Toronto.
- CABAŁA J., 1996. *Koncentracje pierwiastków śladowych w rudach Zn-Pb i możliwości przechodzenia ich do odpadów*. Prace Nauk. GIG, Konferencje 13, 17–32.
- CISZEWSKI A., WASIAK W., CISZEWSKA W., 1997. *Hair analysis, Part 2, Differential pulse anodic stripping voltammetric determination of thallium in human hair samples of persons in permanent contact with lead in their workplace*. Anal. Chim. Acta 343, 225–229.
- CLAUSEN B., KARLOG O., 1974. *Loading with thallium among wild animals of the Marten genus and badgers in Denmark*. Nord. Vet.-Med. 26, 339–350.
- CRÖSSMANN G., 1984. *Thallium - eine neue Umweltkontaminante?* Angew. Botanik 58, 3–10.
- CRÖSSMANN C., 1994. *Transfer und Akkumulation von Thallium bei Gemuse und Obstarten*. Verband Deutscher Landw. Untersuchungs- und Forschungsanstalten Kongress, Jena.
- DECKERT G., 1980. *Siedlungsdichte und Nahrungssuche bei Elster, Pica pica L., und Nebelkrähe, Corvus corone cornix (L.)*. Beitr. Vogelk. 26, 305–334.
- DMOWSKI K., 1997. *Biomonitoring with the use of Magpie Pica pica feathers: heavy metal pollution in the vicinity of zinc smelters and national parks in Poland*. Acta Orn. 32, 15–23.
- DMOWSKI K., 1999. *Birds as bioindicators of heavy metal pollution: review and examples concerning European species*. Acta Orn. 34, 1–25.
- DMOWSKI K., 2000. *Environmental monitoring of heavy metals with magpie (Pica pica) feathers – an example of Polish polluted and control areas*. [W:] *Trace elements in the environment*. MARKERT B., FRIESE P. (red.) Elsevier Publ., Amsterdam, 455–477.

- DMOWSKI K., BADUREK M., 2001. *Thallium contamination of selected biotic elements of ecosystems neighboring the zinc smelter in Bukowno*. Obieg pierwiastków w przyrodzie. GWOREK B., MOCKA A. (red.). Monografia, Tom 1, Inst. Ochr. Środ., Warszawa, 19–23.
- DMOWSKI K., BADUREK M., 2002. *Thallium contamination of selected plants and fungi in a vicinity of the Zinc Smelter "Bolesław" in Bukowno (southern Poland)*. Acta Biol. Crac., ser. Bot. (w druku).
- DMOWSKI K., GOLIMOWSKI J., 1995. *Pióra srok (Pica pica) jako materiał bioindykacyjny dla oceny stopnia skażenia środowiska metalami ciężkimi*. Sprawozdanie z grantu KBN 6 6361 91 02
- DMOWSKI K., KOZAKIEWICZ M., KOZAKIEWICZ A., 1996. *Small mammal populations and community under conditions of extremely high thallium content in the environment*. Proc. 4th SECOTOX Eur. Conf. Ecotoxicol. Environ. Safety, Metz, France, 104
- DMOWSKI K., KOZAKIEWICZ A., KOZAKIEWICZ M., 1998. *Small mammal populations and community in conditions of extremely high thallium contamination in the environment*. Ecotoxicol. Env. Safety 41, 2–7.
- DOLGNER R., BROCKHAUS A., EWERS U., WIEGAND H., MAJEWSKI F., SODDERMANN H., 1983. *Repeated surveillance of exposure of thallium in a population living in the vicinity of cement plant emitting dust containing thallium*. Int. Arch. Occup. Env. Hlth. 52, 79–94.
- ELLENBERG H. 1982. *Was ist ein Bioindikator - Sind Vögel Bioindikatoren?* Seevögel (Wyd. Specj.), 153–158.
- EWERS U. 1988. *Environmental exposure to thallium*. Sci. Tot. Env. 71, 285–292.
- GAST F. 1984. *Die Elster (Pica pica) als Bioindikator für die Belastung von Nahrungsnetzen durch Umweltchemikalien*. Praca doktorska, Univ. Saarbrücken, Niemcy.
- GIERAŁTOWSKA M., DMOWSKI K., KARAŚ A. 2001. *Thallium pollution in selected elements of ecosystems in the impact area of the Non-ferrous Metal Smelter "Szopienice" – Proc. 6th SECOTOX Eur. Conf. Ecotoxicol. Environ. Safety, Cracow, Poland, 106*.
- GÓRECKA E. 1993. *Genetic model of Zn-Pb deposit in the Olkusz ore district (S. Poland)*. Arch. Miner. 99, 23–77.
- GÓRECKA E., BELLOK A. 1998. *Possibilities of metal use from floatation wastes of zinc and lead ores (ZGH "Bolesław", the Olkusz region)*. [W:] *Protection of the lithosphere*. KOZŁOWSKI S. (red.). Państwowy Inst. Geol., Warszawa.
- GREGOTTI C., FAUSTMAN E. 1998. *Reproductive and developmental toxicity of thallium*. [W:] *Thallium in the Environment*. NRIAGU J. (red.). J. Wiley & Sons, New York, Chichester, Weinheim, 201–216.
- HARAŃCZYK C., 1962. *Mineralogia kruszców śląsko-krakowskich złóż cynku i ołowiu*. Prace Kom. Nauk Geol. PAN, Oddział w Krakowie, 8, 1–74.
- KABATA-PENDIAS A., PENDIAS H., 1979. *Pierwiastki śladowe w środowisku biologicznym*. Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa.
- KABATA-PENDIAS A., PENDIAS H. 1999. *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa.
- KELNER M., 1994. *Thallium*. [W:] *Handbook on metals in clinical and analytical chemistry*. SEILER H., SIGEL A., SIGEL H. (red.). Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, 601–610.
- KEMPER F., BERTRAM H., 1991. *Thallium*. [W:] *Metals and their compounds in the environment*. MERRIAN E. (red.). Weinheim VCH, 1227–1241.
- KLEIN R., PAULUS M., 1995. *Umweltproben für die Schadstoffanalytik im Biomonitoring*. G. Fischer Verlag, Jena, Stuttgart.
- KOZAKIEWICZ M., SZACKI J., 1995. *Mammal movements in a landscape; patch restriction or nomadism*. [W:] *Landscape approaches in mammalian ecology and conservation*. LIDICKER W. (red.). Univ. of Minnesota Press, Minneapolis, London, 78–94.
- LEBLANC G., DEAN J., 1984. *Antimony and thallium toxicity to embryos and larvae of fathead minnow (Pimephales promelas)*. Bull. Env. Contam. Toxic. 32, 565–569.
- LEHN H., BOPP M., 1987. *Prediction of heavy metal concentrations in mature plants by chemical analysis of seedlings*. Plant Soil 101, 9–14.
- LEONARD A., GERBER G., 1997. *Mutagenecity, carcinogenicity and teratogenicity of thallium compounds*. Mutation Research 387, 47–53.
- LIS J., ŁUKASZEWSKI Z., PASIECZNA A., ZEMBRZUSKI W., KARBOWSKA B., 2001. *Tal w gruntach i aluwialach w rejonie występowania złóż Pb-Zn na arkuszu Sławków*. Sprawozdanie grantu KBN 9T.12B. 046.19
- MAKRIDIS H., AMBERGER A., 1989. *Thallium-Aufnahme aus Zementofenstäuben in Gefäßversuchen mit Grünraps, Buschbohnen und Weidelgras*. Landw. Forsch. 42, 324–332.
- MANZO L., SABBIONI E., 1988. *Thallium*. [W:] *Handbook on toxicity inorganic compounds*. SEILER H., SIGEL W. (red.). Marcel Dekker Ink. New York, Basel, 678–685.
- MARKERT B., 1992. *Multi-element analysis in natural materials – analytical tools and biological questions*. [W:] *Biogeochemistry of trace elements*, ADRIANO D. (red.). Lewis Publishers, Boca Raton.
- MAZURKIEWICZ M., 1983. *Spatial organization of the population*. [W:] *Ecology of the Bank Vole*. PETRUSEWICZ K. (red.). Polish Scientific Publishers, Warszawa, 117–128.
- MÜLLER P., DMOWSKI K., GAST F., HAHN E., WAGNER G., 1984. *Zum Problem der Bioindikation von standortspezifischen Schermetallbelastungen mit Vögelfedern*. Wiss. Umwelt., 3, 139–144.
- MUNCH B., CLAUSEN B., KARLOG O., 1974. *Thallium poisoning in red foxes (Vulpes vulpes) and badgers (Meles meles) in Denmark*. Nord. Vet.-Med. 26, 323–338.
- NRIAGU J. 1998. *Thallium in the Environment*. J. Wiley & Sons, New York, Chichester, Weinheim.
- PEAKALL D., 1992. *Animal biomarkers as pollution indicators*. Chapman and Hall, London.
- REPETTO G., DEL PESO A., REPETTO M., 1998. *Human thallium toxicity*. [W:] *Thallium in the Environment*.

- NRIAGU J. (red.). J. Wiley & Sons, New York, Chichester, Weinheim, 167–200.
- RIOS C., GALVAN-ARZATE S., TAPIA R., 1989. *Brain regional thallium distribution in rats acutely intoxicated with Tl_2SO_4* . Arch. Toxic. 63, 34–37.
- SAGER M., 1994. *Thallium*. Toxicol. Environmental. Chemistry 45, 11–32.
- SAGER M., 1998. *Thallium in agricultural practice*. [W:] *Thallium in the environment*. NRIAGU J. (red.). J. Wiley & Sons, New York, Chichester, Weinheim, 59–87.
- SCHOER J., 1984. *Thallium*. [W:] *The handbook of environmental chemistry*. HUTZINGER O. (red.). Springer Verlag, Berlin, 148–214.
- SCHOLL W., 1980. *Bestimmung von Thallium in verschiedenen anorganischen und organischen Matrices, ein einfaches photometrisches Routineverfahren mit Brillantgrün*. Landw. Forsch. 37, 275–286.
- TALAS A., WELLHONER H., 1983. *Dose-dependency of Tl^+ kinetics as studied in rabbits*. Arch. Toxic. 53, 9–16.
- WHO, 1996. *Thallium; Environmental health criteria 182*. WHO Geneva.
- WIERZBICKA M., SZAREK-ŁUKASZEWSKA G., GRODZIŃSKA K. 2001. *Skażenie talem w południowej Polsce*. [W:] *Obieg pierwiastków w przyrodzie*. GWOREK B., MOCKA A. (red.). Monografia, Tom 1, Inst. Ochr. Środ., Warszawa, 124–129.
- ZARTNER-NYILAS, VALENTIN H., SCHALLER K.-H., SCHIELE B. 1983. *Thallium – ökologische, umweltmedizinische und industrielle Bedeutung, Agrar- und Umweltforschung in Baden-Württemberg*. Tom 3. Verlag Eugen Ulmer, Stuttgart.
- ZITKO V., 1975. *Chemistry, application, toxicity and pollution potential of thallium*. Technical Report Number 518, Department of the Environment, Fisheries and Marine Service, Research and Development Directorate, Biological Station, St. Andrews, New Brunswick, Canada.
- ZITKO V., CARSON W., 1975. *Accumulation of thallium in clams and mussels*. Bull. Env. Contam. Toxic. 14, 530–533.