Prisutnost i toksičnost talija u okolišu

Žitko, Ivana

Undergraduate thesis / Završni rad

2016

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:014188

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb

zir.nsk.hr

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Ivana Žitko

PRISUTNOST I TOKSIČNOST TALIJA U OKOLIŠU

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: doc. dr. sc. Lucija Foglar

Članovi ispitnog povjerenstva:

izv. prof. dr. sc. Irena Škorić

prof. dr. sc. Mirela Leskovac

dr. sc. Lidija Furač, viši predavač

Zagreb, rujan 2016.

Sažetak

Talij (Tl) je prirodni element u tragovima, široko rasprostranjen diljem Zemlje, ali u jako malim koncentracijama. Smatra se jednim od najtoksičnijih teških metala, međutim, postoji velika potražnja za talijem u visokoj tehnologiji. Povećanjem upotrebe talija u novim tehnologijama i visoko tehnološkoj industriji, povećala se i zabrinutost zbog rizika od izloženosti živih organizama. Trovanje se manifestira na različite načine, ovisno o dozi i putu administracije, kao i o vremenu izloženosti. Iako postoje neke teorije kako dolazi do trovanja, mehanizmi toksičnosti nisu još razjašnjeni u potpunosti. Osoba izložena taliju ili njegovim spojevima može razviti razne simptome kao što su slabost, bol u rukama i nogama, alopecija, mučnina, povraćanje, proljev, konvulzije, a može nastupiti i smrt. Tijekom godina su razvijene mnoge uspješne terapije za liječenje trovanja talijem od kojih je najpoznatiji lijek Berlinsko modrilo ili željezov heksacijanoferat ($Fe_4[Fe(CN)_6]_3$). U ovom radu su opisane karakteristike talija, potencijalni izvori izloženosti te toksičnost na žive organizme.

Ključne riječi: talij, teški metal, izloženost, trovanje, toksičnost, Berlinsko modrilo

Abstract

Thallium (Tl) is a naturally occurring trace element, widely distributed all around the Earth, but at very low concentrations. It is considered to be one of the most toxic heavy metals, however, there is an increasing demand for thallium in high technology. The increasing use in high-tech industry constantly raises concerns about exposure risks to all living organisms. Poisoning is manifested in different ways depending on the dose and route of administration as well as the duration of exposure. Although there are several theories, the exact mechanism of thallium toxicity still remains unknown. A person exposed to thallium and its compounds develops symptoms such as malaise, pain in arms and legs, alopecia, nausea, vomiting, diarrhea, convulsions and even death. Many successful therapies were developed throughout the years, of which Prussian blue or ferric hexacyanoferrate ($Fe_4[Fe(CN)_6]_{3)}$ is the best known cure. Characteristics of thallium, its potential exposure sources and its toxicity to living organisms are described in this work.

Key words: thallium, heavy metal, exposure, poisoning, toxicity, Prussian blue

Sadržaj

1. Uvod 1
2. Opći dio 2
    2.1. Fizikalna i kemijska svojstva talija 2
    2.2. Upotreba talija 4
3. Pregledni dio 5
    3.1. Prisutnost talija u okolišu 5
        3.1.1. Prisutnost talija u prirodnim vodama 6
        3.1.2. Talij u tlu i biljkama 8
    3.2. Štetni učinci talija 8
        3.2.1. Mehanizam toksičnosti 8
        3.2.2. Štetni učinci kod vodenih organizama 9
            3.2.2.1. Toksičnost talija kod bakterija, gljiva i primarnih proizvođača 9
            3.2.2.2. Toksičnost talija kod vodenih beskralježnjaka i riba 12
        3.2.3. Štetni učinci kod ptica 13
        3.2.4. Štetni učinci kod sisavaca 16
            3.2.4.1. Štetni učinci kod ljudi 19
4. Zaključak 29
5. Popis kratica i simbola 31
6. Literatura 32

1. Uvod

Talij je teški, toksični metal otkriven 1861. od strane engleskog kemičara, Williama Crookesa dok je pokušavao ekstrahirati selen iz nusprodukta proizvodnje sumporne kiseline.[1,2] Crookes je taliju dao naziv po grčkoj riječi *thallos* što znači propupala grančica, zbog karakteristične zelene linije u atomskom emisijskom spektru. Godinu dana kasnije, 1862., Claude-Auguste Lamy izolirao je talij u metalnom obliku proučavajući njegova fizikalna i kemijska svojstva.

Upotreba talija seže daleko u prošlost, dok njegovi toksični učinci još nisu bili poznati. Stoga su ljudi bili izloženi njegovom utjecaju ne znajući za posljedice do kojih može doći. Ekotoksikološka važnost talija proizlazi iz njegove visoke akutne toksičnosti na živim organizmima čime je privukao pozornost kao potencijalni izvor onečišćenja u budućnosti.[3,4] Potražnja za talijem je sve veća u području visoke tehnologije, počev od otkrića visoko-temperaturnih supravodljivih komponenti, talij-barij-kalcij-bakreni oksid (Tl-Ba-Ca-Cu-O) sustava. Osim izloženosti taliju u industrijskim postrojenjima, trovanje talijem zabilježeno je i kod mnogih zajednica koje su bile izložene taliju ili njegovim spojevima u prirodi. U literaturi se navode brojni slučajevi trovanja talijem, u Indiji čak i u bliskoj prošlosti, te su pojedini slučajevi, nažalost, završavali i smrću. Do 1934., prijavljeno je 692 slučaja trovanja talijem, među kojima je smrtni ishod opažen u 31. slučaju.[5,6]

Iako je vrlo toksičan element, daleko je manji broj istraživanja njegove štetnosti u usporedbi s istraživanjima ostalih toksičnih elementata poput kadmija, olova ili žive. Razlog tome je što ga se teško detektira klasičnim analitičkim metodama zbog manje osjetljivosti na talij u odnosu na ostale toksične elemente. Talij je 1950-ih godina bio jedan od otrova kojima su se počinjavala ubojstva zbog njegove teške detekcije. Slučajevi trovanja talijem, bilo namjerni ili slučajni, i danas povremeno zbunjuju policiju. Kao i za svaki toksični element, postoje ispitivanja kojima je moguće dokazati postojanje talija u žrtvi, no, potrebno je prvo posumnjati u talij da bi se provelo testiranje.[7]

Iako postoje mnogo veći ekološki problemi od toksičnosti talija, talij može predstavljati veoma ozbiljan problem u određenim rudarskim područjima. Tako je Agencija za zaštitu okoliša u Americi postavila maksimalnu dozvoljenu koncentraciju talija od 2 μg/l u pitkim i 140 μg/l u otpadnim vodama.[8,9] U Hrvatskoj Uredbi o opasnim tvarima u vodama, u Zakonu o vodama iz 1998., dopuštena koncentracija talija u kopnenim vodama je iznosila 3 μg/l, a u moru 50 μg/l.[10]

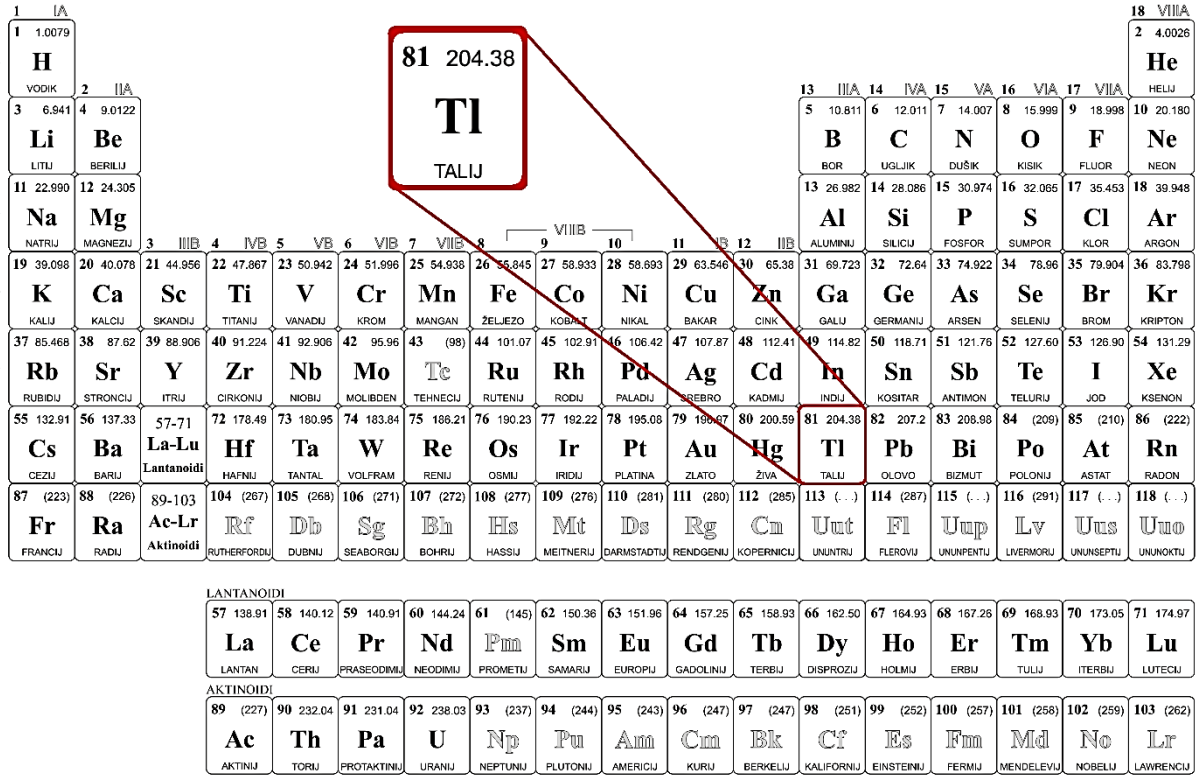
2. Opći dio

2.1. Fizikalna i kemijska svojstva talija

Talij je mekan, sivkasto bijeli metal bez okusa i mirisa te se može pronaći u tragovima u zemljinoj kori. Može se pojavljivati u kombinaciji s drugim elementima, poput broma, klora, fluora i joda, a boja mu je bijela, žuta ili je bezbojan. [3,11] U prirodi se dakle uglavnom ne nalazi u većim količinama. Talij oksidira na vlažnom zraku, pa ga je potrebno čuvati u petroleju. Zbog negativnog redukcijskog potencijala, otapa se u svim kiselinama:

$$Tl^{+} + e^{-} \rightarrow Tl_{(s)} \qquad E° = -0{,}34\ V$$

U periodnom sustavu elemenata, talij se nalazi u 13. skupini, 6. periodi te se označava simbolom „Tl“, slika 1. S atomskim brojem 81 i relativnom atomskom masom od 204,38 g/mol, talij je sveprisutan element u tragovima. Klasificiran je kao teški metal zbog svoje gustoće (11,85 g/cm^3). Fizikalna i kemijska svojstva talija su prikazana u tablici 1. Talij ima 47 izotopa, relativnih atomskih masa od 179 do 210 g/mol. Vrijeme poluraspada pojedinih izotopa kreće se u rasponu 0,06 - 3,78 godina. Tako najstabilniji izotop talija (^{204}Tl) ima vrijeme poluraspada 3,78 godina.[12,13] Prirodni talij, prikazan na slici 2, je smjesa dvaju izotopa, gdje ^{205}Tl ima udio 70,5%, a ^{203}Tl 29,5%.



Slika 1. Talij (Tl) u periodnom sustavu.[94]

Talij se u prirodi pojavljuje kao mono- i tro -valentni element. Talij(III) spojevi relativno su nestabilni i lako prelaze u Tl^+ -ion.[14] Od talijevih spojeva s oksidacijskim brojem +1 važno je spomenuti talij(I) fluorid i talijev hidroksid koji su topljivi u vodi te talijev sulfat (Tl_2SO_4), koji je najpoznatiji i najkorišteniji talijev spoj. Talij tvori mnoge soli, primjerice acetate, karbonate i sulfate.



Slika 2. Izgled talija[7]

Tablica 1. Fizikalna i kemijska svojstva talija[3,15]

Svojstva	Iznos
Atomski broj	81
Elektronska konfiguracija	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$
Elektronski afinitet	20
Efektivni naboj jezgre, Z:	
- Slaterova vrijednost	5,00
- Clementijeva vrijednost	12,25
- Froese-Fishcer skala	13,50
Talište (K)	577
Vrelište (K)	1746
Gustoća (g/cm^3)	11,85
Toplinska vodljivost pri 300 K (W/mK)	46,1
$\Delta H_{isparavanje}$ pri 298 k (kJ/mol)	180,9
$\Delta H_{atomizacija}$ pri 298 K (kJ/mol)	182,2
Standardna entropija pri 298 K (kJ/mol K)	64,18
Elektronegativnost:	
- Paulingova skala	1,62 (Tl^+); 2,04 (Tl^{3+})
- Allredova skala	1,44
- Sandersonova skala	1,96
- Pearsonova skala	3,2
Atomski radijus (Å)	1,704
Kovalentni radijus (Å)	1,55
Van der Waalsov radijus (Å)	2,00

2.2. Upotreba talija

Talijev sulfat upotrebljava se za deratizaciju, ali je zbog svoje toksičnosti zabranjen u mnogim državama. Međutim, još je uvijek u širokoj upotrebi u Južnoj Americi i Aziji, te u određenoj mjeri i južnim djelovima SAD-a.[16] Talijeve su se soli koristile u dermatologiji za depilaciju, ali su ubrzo zabranjene jer je takva upotreba rezultirala paralizom i smrću kod 10-15% podvrgnutih osoba. Talij se koristio i u medicini, za liječenje noćnog znojenja i lišajeva te spolno prenosivih bolesti kao što su sifilis i gonoreja. Talij se još uvijek primjenjuje u kliničkim dijagnostikama kao kontrastno sredstvo za kardiovaskularno i tumorsko snimanje.[12,17]

Industrijska primjena talija u današnje vrijeme je u elektroničkoj opremi. Tako većina uređaja za detekciju gama i infracrvenog zračenja kao aktivator koriste talij. Talij-barij-kalcij-bakreni oksid visoke supravodljivosti se koristi u filterima za bežične komunikacije. Talij-arsen-selen kristali su neophodni u filtrima za difrakciju svjetla u akustično-optičkim mjernim uređajima. Talij se također koristi u kombinaciji sa živom u uređajima za mjerenje niske temperature, kao aditiv u staklu za povećanje refrakcijskog indeksa i gustoće te kao katalizator ili intermedijer u reakcijama sinteze organskih spojeva.[12,18-19] Zbog prisutnosti talija u tvornicama cementa i spalionicama ugljena, u procesima rafiniranja nafte, visokim pećima, čeličanama te u procesu taljenja bakra moguće je onečišćenje okoliša emisijom plinova.

Prema procjenama Agencije Sjedinjenih Američkih Država za geološki nadzor (United States Geological Survey - USGS), na temelju istraživanja sadržaja talija u rudama cinka i željeza, svjetski resursi talija za ove rude kreću se oko 17 tisuća tona, ali je prisutno još dodatnih 630 tisuća tona u ugljenu.[12,19] Svjetska godišnja potrošnja talija kreće se od 10 - 12 tona tijekom zadnjih desetak godina.[12,19] Istraživanjem i otkrivanjem korisnih svojstava talija, dodatno se povećala njegova upotreba. Tako bi se korištenjem novih termo-materijala koji sadrže talij mogli izraditi automobili veće učinkovitosti, zbog mogućeg udvostručenja pretvorbe toplinske energije u električnu.

3. Pregledni dio

3.1. Prisutnost talija u okolišu

Talij, kao prirodni sastojak Zemljine kore, prisutan je u svim medijima okoliša. Zemljina kora sadrži 0,003% talija, a prosječne koncentracije iznose 0,49 mg/l u kontinentalnoj i 0,013 mg/l u oceanskoj kori.[3,20] Uglavnom je prisutan u sulfidnim rudama cinka, bakra i olova te u ugljenu, pri čemu srednje koncentracije iznose 0,1 - 1,7 mg/kg. Prosječne koncentracije talija u pojedinim područjima u okolišu su prikazane u tablici 2. Prema Svjetskoj zdravstvenoj organizaciji (World Health Organization – WHO), 1996. u područjima koja nisu bila kontaminirana talijem, koncentracije u zraku bile su < 1 ng/m^3, u vodi < 1 μg/l, a one u sedimentima < 1 mg/kg.[21]

Antropogeni izvori talija su emisija plinova od izgaranja ugljena i taljenja željeznih i obojenih legura. Budući da talijevi spojevi isparavaju na visokim temperaturama, elektrostatski taložnici ili drugi regulatori emisije plinova ne zadržavaju ih učinkovito te se u konačnici otpuštaju u atmosferu. Onečišćenje tla se javlja zbog krutog otpada nastalog spomenutim procesima. Nakon što talijevi spojevi dospiju u tlo, moguća je disperzija putem vjetra u suhim uvjetima. Talijevi su spojevi topljivi u vodenim medijima za razliku od samog talija, pa tako talij može biti prisutan kao monovalentni kation u slatkovodnim i kao trovalentni kation u slatkovodnim i morskim vodama.[22,3] Zbog jednostavnosti, talij se gotovo uvijek određuje kao ukupni metal, a ne kako njegovi specifični spojevi.

Talij također može dospjeti u podzemne vode i biti apsorbiran od biljaka u tlu. Ispiranje ovisi o sastavu i pH tla – povećanjem pH raste ispiranje talija u podzemne vode. Neki podaci ukazuju da se talij bioakumulira u vodenim i kopnenim prehrambenim lancima.[22,23-26] Talij se apsorbira u tlu koje sadrži glinu, organske tvari i željezne okside, ali se ne transformira niti biološki razgrađuje. Također nisu pronađeni podaci abiotskih i bioloških transformacija talijevih spojeva u vodi. Talij oksidacijom prelazi u atomosferu i ne razgrađuje se fotokemijskim putem, iako je opaženo da je talijev klorid osjetljiv na svjetlo.[22,27] U tablici 3 prikazane su prisutne koncentracije talija u abiotičkom okolišu, te analitičke metode kojima se koncentracija određivala.[36]

Tablica 2. Talij u okolišu[3,28]

Izvor	Koncentracija	
	μg/l	μg/kg
Voda za piće	7,2	
Podzemna voda, riječna voda	20-24	
Dubokomorski sedimenti		200-5700
Duboko-morski talozi mangana		do 100.000
Postrojenja na ugljen (u svijetu), kg/god		599.000
Lanmuchang talijeva ruda (Hg-Tl) –u vodi	0,4-2,7	720.000-3.800.000
Nanhua talijeva ruda (As-Tl) – u vodi	0,1-16,5	960-1900
Sulfidni minerali:		
- ruda olovac (galena: S-Pb)		1400-20.000
- sfalerit		8000-45.000
- pirit		5000-23.000
Proizvodanja iz sulfida (u svijetu), kg/god (1998.)		15.500
Unos za taljenje Pb, Zn i Cu (u svijetu), kg/god		>160.000
Proizvodnja od taljenja željeza, kg/god		>140.000
Ukupna svjetska mobilizacija, kg/god		>2.000.000

3.1.1. Prisutnost talija u prirodnim vodama

Tijekom posljednjih nekoliko godina prikupljena mjerenja pokazuju da su koncentracije otopljenog talija u prosjeku 10 - 15 ng/l u morskim, 5 - 10 ng/l u nezagađenim i 20 - 50 ng/l u zagađenim slatkovodnim vodama.[3,29-30] Koncentracija talija u fitoplanktonima iz središta Tihog oceana iznosi 0,02 - 0,8 μg/g, a u zooplanktonima 0,03 - 0,5 μg/g.[3,31]

Na sjevernom Atlantiku su 1970. pomoću postupka aktivacije neutrona nađene koncentracije talija u rasponu 9,4 - 16,6 ng/l.[3,32] Koncentracije talija u sedimentima kreću se u rasponu 2,1 - 23,1 mg/l, a podaci su prikupljeni iz širokog raspona sedimentnih, magmatskih i metamorfnih stijena.[3,33] U većini površinskih voda koncentracija talija je ispod granica detekcije, ali u blizni ležišta zlatonosnih ruda pronađene su visoke koncentracije talija (do 490 ng/l).[3,34] U riječnim i podzemnim vodama zabilježene su koncentracije od 0,04 odnosno 800 μg/l.[3,20]

Prijenos talija odvija se između voda, riba i vegetacije. Pretpostavlja se da se talij prenosi pomoću voda u rudarskim područjima uglavnom u obliku sulfatnih, arsenatnih i kloridnih kompleksa.[3,35] Postoje podaci da se u rijekama u blizini Kanadskih rudarskih

područja nalaze koncentracije talija 1 - 80 μg/l. Koncentracije talija iz uzoraka algi i mahovina u spomenutim područjima kreću se u rasponu 9,5 - 162 μg/l.[3,26]

Tablica 3. Koncentracija talija u abiotičkom okolišu[36]

	Područje uzimanja uzorka	Raspon koncentracija	Analitičke metode određivanja
Sediment	Jezero Ontario (Kanada)	0,53-4,2 nmol/g	AFS* s laserskom pobudom
	Deûle kanal (Francuska) - u blizini talionica	1,2-1,6 μmol/kg 1,8-1111 μmol/kg	
	Jezera u blizini rudnika ugljena i elektrana na ugljenu (Kanada)	0,001-0,02 μmol/g	AFS s laserskom pobudom
	Jezero Tantaré (Kanada)	0,66-1,89 nmol/g	ICP-MS**
	Jezero Vose (Kanada)	0,59-1,53 nmol/g	ICP-MS
	Potoci i rijeke u Poljskoj	0,0077-0,72 mmol/g	Diferencijalna pulsna, stripping voltametrija
	Wintergreen Jezero (SAD)	0,01-0,11 mmol/g	AAS***
Voda	Jezero Superior (Kanada)	4,4-6,8 pmol/l	AFS s laserskom pobudom
	Jezero Erie (Kanada)	0,03-0,06 nmol/l	
	Jezero Ontario (Kanada)	0,02-0,04 nmol/l	
	Jezero Ovre Skarsjon (Švedska)	36-44 pmol/l	ICP-MS
	Jezero Stensjon (Švedska)	22-39 pmol/l	
	Jezero Tvaringen (Švedska)	24-31 pmol/l	
	Jezero Remmarsjon (Švedska)	32-39 pmol/l	
	Jezero Listersjon	59 pmol/l	
More	Pacifik	58-77 pmol/kg	MS**** s toplinskom
	Atlantik	59-80 pmol/kg	ionizacijom
Zrak	Centar grada Zagreba		
	- 1998.	0-0,09 nmol/m^3	AAS
	- 1999.	0-0,01 nmol/m^3	
	- 2000.	0-0,01 nmol/m^3	
	Stambeni prostor grada Zagreba		
	- 1998.	0-0,02 nmol/m^3	AAS
	- 1999.	0-0,03 nmol/m^3	
	- 2000.	0-0,04 nmol/m^3	
Tlo	Poljska		
	- površinski sloj	0,2-145,8 μmol/kg	Diferencijalna pulsna,
	- duboko u tlu	0,1-171,7 μmol/kg	stripping voltametrija
	Kina, pokrajina Guizhou Područje rudnika Lanmuchang		
	- u blizini rudnika	0,2-0,6 mmol/kg	ICP-MS
	- tla podložna eroziji	0,11-0,14 mmol/kg	
	- prirodna tla	7-34 μmol/kg	

*AFS – atomska fluorescencijska spektrometrija
**ICP-MS – masena spektrometrija s induktivno spregnutom plazmom
***AAS – atomska apsorpcijska spektrometrija
****MS – masena spektrometrija

3.1.2. Talij u tlu i biljkama

Talij u tlima i asimilacija istog od biljaka predstavlja veliku opasnost za ljudsko zdravlje zbog visoke toksičnosti. Talij u biljke ulazi preko korijena i lišća. Na poljoprivrednim zemljištima, talij dospije putem mulja iz otpadnih voda i iz kalijevih gnojiva. Istraživanjem sadržaja talija u tlu i u biljkama u Njemačkoj, Poljskoj i Češkoj Republici, pronađeno je 0,5 mg talija po kilogramu površinskog sloja tla, a u mahovini na tom tlu nađene su koncentracije talija 0,01 - 0,13 μg/g. [3,37] U Japanu su se koncentracije talija u tlu kretale oko 0,33 mg/kg, u Kanadi 0,17 - 0,22 μg/g, a u Sjedinjenim Američkim državama 0,2 - 2,8 μg/g.[3,38-39] 1977. objavljeni su rezultati istraživanja o koncentracijama talija u određenim biljakama, tako je koncentracija talija u jestivim biljakama bila 0,02 - 0,125 μg/g, u djetelini u rasponu 0,008 - 0,01 μg/g, a u livadnim biljkama 0,02 - 0,025 μg/g.[3,40]

3.2. Štetni učinci talija

3.2.1. Mehanizam toksičnosti

Poznato je nekoliko mehanizama koji dovode do toksičnosti talija, iako još nisu razjašnjeni u potpunosti. Zbog istog naboja i sličnog ionskog radijusa, talij često zamijenjuje kalij u distribucijskim putevima unutar stanica.[41] Tako talij može zamijeniti kalij u Na^+/K^+ - ATPazi što je dokazano kod kunića, gdje je talij imao 10 puta veći afinitet za ATPazu nego K^+. Drugi mogući mehanizam toksičnosti je sposobnost talija da reagira s tiolnim skupinama. Talij inhibira niz enzimskih reakcija i miješa se s različitim bitnim metaboličkim procesima, te tako poremećuje ravnotežu stanica što dovodi do općeg trovanja.[12,42] Zbog praznih d-orbitala u elektronskoj konfiguraciji, talij ima visoki afinitet prema sumpornim ligandima. Tako se tvore kompleksi i samim time se inaktiviraju sulfohidrilne skupine proteina koje sudjeluju u reakcijama kataliziranim enzimima. Kada je vezan na anionske membranske fosfolipide talij mijenja reologiju membrana, pakiranje lipida, poredak lipida u dvosloju i hidrataciju polarnih skupina. To može utjecati na aktivnost enzima, unutarstanični prijenos i funkciju receptora koji bi mogli doprinijeti neurotoksičnosti talija. Sposobnost talija da oksidira membranske lipide i mijenja njihovu fluidnost može poremetiti i metaboličke procese organizama. Zabilježeni su slučajevi trovanja kod štakora zbog depozicije talija u mozgu i povećane lipidne oksidacije.[12,43-44] Talij također utječe na metabolizam glutationa –

antioksidansa koji igra ključnu ulogu u trovanju teškim metalima vezivanjem istih na svoje SH skupine, što rezultira njihovim izlučivanjem. Narušavanjem tog sustava, dolazi do akumulacije oksidativnih vrsta koje mogu negativno utjecati na različite molekule i procese povezane s njima. Također, u milimolarnim koncentracijama talij može dovesti do toksičnosti ometanjem mitohondrijske funkcije.

Talij je, prema Agenciji za zaštitu okoliša (Environmental Protection Agency - EPA), toksičniji od žive, kadmija, olova, cinka i bakra. Apsorbira se kroz kožu, inhalacijom i putem probavnog trakta.[45] Nakon apsorpcije, talij se distribuira unutar stanica, gdje se najvećim djelom zadržava u bubrezima, srčanom tkivu i jetri. Izlazak talija iz sustava odvija se putem probavnog trakta i bubrega. Izlučivanje talija putem urina relativno je sporo, te može trajati tjednima. Koncentracije talija u plazmi mogu biti niske, unatoč visokim koncentracijama u urinu. Kod ljudi se izlučivanje talija odvija vrlo sporo, od nekoliko tjedana do nekoliko mjeseci, dok kod životinja puno brže. Osim spomenutim putevima, talij se izlučuje kroz znoj i kosu. Biološki poluživot talija kod čovjeka procjenjen je na oko 10 - 30 dana.[45]

3.2.2. Štetni učinci kod vodenih organizama

3.2.2.1. Toksičnost talija kod bakterija, gljiva i primarnih proizvođača

Dostupne informacije o toksičnosti talija na bakterije, dijatomeje, fitoplanktone i makrofite prikazane su u tablici 4. Istraživanja su pokazala da bakterije, acidofilne alge i cijanobakterije imaju veću toleranciju nego zelene alge i makrofiti. Razlika u osjetljivosti može biti zbog razlike u fiziologiji prokariotskih u odnosu na eukariotske mikroorganizme. Također, organizmi se razlikuju po sposobnosti isključivanja, detoksikacije ili prilagođavanja prisutnosti talija.[36,46]

Kao što je već prije spomenutno, K^+ i Tl^+ ioni su biogeokemijski analozi pa prisutnost K^+ iona može utjecati ne samo na unos nego i na toksičnost talija. Eksperimenti su pokazali da je koncentracija unutarstaničnog K^+ u cijanobakterijama *Synechocystis* značajno smanjena nakon izlaganja Tl^+. Slično tome, K^+ ioni mogu ublažiti toksičnost Tl^+. Istraživanjem učinka talija na bakteriju *Thiobacillus ferrooxidans*, 1974., dobiveni su rezultati koji pokazuju da je talij sprječavao rast bakterije u mediju koji je sadržavao male koncentracije kalija (0,1 mmol/l), dok u mediju bogatim kalijem (4,6 mmol/l) nije bio toksičan.[36,47]

Provedeni eksperimenti s algom *Chlorella vulgaris*, bakterijama *Azotobacter chrococcum* i *Azotobacter vinelandii*, makrofitima *Lemna minor* i *Elodea canadensis*, pokazali su da je talij u većini slučajeva toksičniji od cinka, kadmija, selena, arsena, žive i drugih otrovnih elemenata. Talij je po nekim istraživanjima postavljen na četvrto mjesto prema toksičnosti u odnosu na druge elemente, odmah nakon srebra, kadmija i žive.[36,48]

Tablica 4. Toksičnost talija kod bakterija, gljiva i primarnih proizvođača[36,46-64]

Grupa	Podgrupa	Svojta	Granična vrijednost	[Tl] (μmol/l)
Bacteria (bakterije)	Gamaproteobacteria	*Pseudomonas aeruginosa*	MIC	470
	Bacilli	*Bacillus subtilis*	MIC	940
	Bacilli	*Bacillus megaterium*	EC_{50} (24 h) - rast	15
	Betaproteobacteria	*Thiobacillus ferooxidans*	Inhibicija rasta (bez K^+)	100
	Gammaproteobacteria	*Vibrio fisheri*	EC_{50} (22 h) - rast	30,6
Fungi (gljive)	Ascomycota	*Saccharomyees cerevisiae*	EC_{50} (24 h) - rast	750
Cyanobacteria (cijanobakterije)	Chroococcales	*Anacystis nidulans*	EC_{50} – rast (22 dana)	~25
			EC_{100} – rast (22 dana)	~50
	Chroococcales	*Anacystis nidulans*	Smanjen rast	24,5
			Inhibicija rasta	34,3
Bacillariophyta (dijatomeje)	Lithodesmidales	*Ditylum brightwellii*	EC_{50} (5d)	1,6-1,7
Chlorophyta	Chlorellales	*Chlorella* sp.	EC_{20} (bez K^+)	0,01
			EC_{20} (20 μmol/l K^+)	0,4
			EC_{50} (bez K^+)	0,01
			EC_{50} (20 μmol/l K^+)	0,8
			Rast (72h)	
	Chlorellales	*Chlorella vulgaris*	Max. tolerirana konc.	0,1
			MIC	0,2
			3-4 mjeseci	
	Volvocales	*Chlamydomonas reinhardtii*	EC_{50} (22 dana)	~1
			EC_{100} (22 dana)	~3
	Volvocales	*Chlamydomonas reinhardtii*	EC_{50}	~15
			Inducirano svjetlom	
	Sphaeropleales	*Pseudokirchneriella subcapitata*	EC_{25} (72 h) - rast	0,44
	Chlamydomonadales	*Dunaliella tertiolecta*	EC_{50}	~20
			Inducirano svjetlom	
Heterokontophyta	Naviculales	*Phaeodactylum tricornutum*	EC_{20}	~150
			Inducirano svjetlom	
Rhodophyta (crvene alge)	Cyanidiales	*Cyanidium caldarium*	EC_{50} (20 d) – rast	~422
		Cyanidioschyzon merolae	EC_{50} (20 d) - rast	~1585
		Galdieria sulphuraria	EC_{50} (20 d) - rast	~1445
Angiosperm (kritosjemenjače)	Hydrocharitacea	*Elodea canadensis*	EC_{50} (24 h)	7,0
			EC_{90} (24 h)	13,5
			Inducirano svjetlom	
	Araceae	*Lemna minor*	EC_{50} (14 d)	0,79
			Inhibicija rasta	
		Lemna minor	EC_{50} (10 d)	
			Područje lista	0,16
			Svježa masa	0,20
		Lemna minor	EC_{50} (10 d)	0,2
		Lemna minor	EC_{10} (7 d) - rast	0,54-0,74
			EC_{20} (7 d) - rast	0,74-0,98
			EC_{50} (7 d) - rast	1,23-1,96
		Lemna minor	EC_{20} (24 h)	2,17
			EC_{50} (24 h)	4,29
			Opadanje lista	
		Lemna minor	EC_{50} (14 d)	0,04
			Vizualna ocjena	

3.2.2.2. Toksičnost talija kod vodenih beskralježnjaka i riba

Ispitivanja vodenih beskralježnjaka provedena su samo na kolnjacima i rakovima. Rezultati četverodnevnog eksperimenta na kolnjacima *Brachionus calyciflorus*, uzgojenim u vodama jezera Erie, pokazali su da kalij učinkovito inhibira toksičnost talija bez obzira na korištenu koncentraciju talija.[36,47] Također, u istraživanjima provedenim s rakovima *Hyalella Azteca* je dokazano da je talij manje toksičan u prisutnosti kalija, bila mjerenja rađena za preživljavanje ili za rast rakova. Dobiveni rezultati za LC_{25} za preživljavanje i EC_{25} za rast rakova *Hyalella Azteca* iznosili su 12, odnosno 9 nmol/l.[36,65] Za ovu vrstu rakova, nađeni su i podaci da je Tl manje toksičan od Cd i Hg, toksičan kao i Pb, te više toksičan nego Cu, Ni i Zn.

Ribe su najosjetljivije na toksične učinke mnogih kontaminanata u ranom razvojnom stadiju. Istraživanja su pokazala da najniža koncentracija otopljenog talija koja uzrokuje toksične učinke kod lososa iz Atlanskog oceana iznosi 0,15 μmol/l. Rezultati ovog istraživanja također su pokazali da je talij jednako toksičan kao i kadmij, te više toksičan nego cink.[66] LC_{50} za vrste riba poput smuđa i kalifornijske pastrve kreće se u rasponu 20,9 - 294 μmol/l.

Iako embriji i ličinke debeloglave gavčice (*Pimephales promelas*) s lakoćom akumuliraju talij iz vodenih faza, dokazano je da koncentracije talija do 4,4 nmol/l nemaju učinka na leženje, metabolizam ličinki, preživljavanje embrija i na djelovanje pojedinih enzima (citokrom c oksidaza, laktat dehidrogenaza i nukleozid difosfat kinaza).[36,67] Međutim, mlada debeloglava gavčica koja se hranila vodenbuhama (*Daphnia magna*) kontaminiranim talijem, pokazuje manju aktivnost glutation S-transferaze (GST) i nukleozid difosfat kinaze (NDPK) u odnosu na one ribe koje su se hranile nekontaminiranim plijenom. Drugim riječima, učinak talija na NDPK može negativno utjecati na rast mladih debeloglavih gavčica. Spomenuti učinci talija na pokazatelje metaboličkih kapaciteta naglašavaju važnost izloženosti riba taliju. Time postoji i opasnost za ljude koji konzumiraju velike količine kontaminiranih riba.

Vodeni beskralježnjaci više su osjetljivi na prisutnost talija nego ribe, sa LC_{50} od 2,2 μg/l, dok ribe pokazuju LC_{50} od 120 mg/l.[68,21] Smrtnost riba i vodenih beskralježnjaka nakon izloženosti od 72 sata iznosi 10.000 - 60.000 μg/l, odnosno 2.000 - 4.000 μg/l.[68,26] U tablici 5 prikazano je djelovanje talija na pojedine vodene beskralješnjake i ribe.

Tablica 5. Toksičnost talija kod vodenih životinja[36,26]

Grupa	Podgrupa	Svojta	Granična vrijednost	[Tl] (μmol/l)
Crustacea (rakovi)	Amphipoda	*Gammarus*	Smrtnost	20
		Hyalella azteca	LC_{50} (96 h)	0,053-0,6*
			IC_{25} (4 tjedna)	0,012-0,093*
			IC_{25} (6 tjedana)	0,0086-0,037*
			IC_{25} (10 tjedana) Reprodukcija	0,0025-0,026*
	Cladocera	*Ceriodaphnia dubia*	LC_{50} (7 dana)	1,8
			IC_{25} (7 dana) Reprodukcija	0,5
		Daphnia		10-20
		Daphnia magna	LC_{50} (48 h)	9,8
Amphibian (vodozemci)	-	Tadpole (punoglavci)		2
Pisces (ribe)	Cyprindiae	Roach		195-294
		Pimephales promelas (embriji)	Nema efekta	<0,98
			Leženje	1,7
			100%-tna smrtnost	3,5
		(ličinke)	Smanjen rast	0,6
			Smanjen opstanak	0,2
			100%-tna smrtnost	1,7
	Perciformes	Perch	Smrtnost (72 h)	294
	Salmonidae	*Oncorhynchus mykiss*		49-73
			LC_{50} (96 h)	20,9
		Salmo salar	LC_{50} (300 h)	$\log LT_{50} = 1 / (0{,}161 + 0{,}109 \log C)$
			Početna smrtonosna konc.	0,15

*ovisno o mediju i koncentraciji K^+-iona

3.2.3. Štetni učinci kod ptica

Ispitivanja akutne toksičnosti kod ptica provedena su 1976. na tri zlatna orla (*Aquila chrysaetos*), kojima su dane jednokratne oralne doze talijeva sulfata u želatinskim kapsulama. Jedna ptica primila je dozu od 60 mg/kg, dok su preostale dvije dobile dozu od 120 mg/kg. Budući da je ptica koja je primila dozu od 60 mg/kg preživjela, a ostale dvije uginule, znanstvenici su zaključili da je LD_{50} između 60 i 120 mg/kg.[22,69] Klinički znakovi trovanja su povezani s nekoordiniranošću, gubitkom apetita i pozivima upomoć.[70,69]

Cilj istraživanja provedenog u Poljskoj na kokošima nesilicama bio je pokazati važnost talija kao opojnog sredstva kod živih organizama. Kokoši nesilice hranili su hranom koja sadrži talij sulfat ($TlSO_4$) tijekom 8 tjedana. Ispitivanja su pokazala da je došlo do

akumulacije talija u tkivima, unutarnjim organima i jajima ptica. Najviše koncentracije talija nađene su u kostima, zatim u bubrezima, mišićima, jetri te u krvi.[71] Također je dokazano da koncentracija talija u tijelu ovisi o dozi i vremenu izloženosti, zato što su kokoši bile podijeljene u 4 grupe koje su bile hranjene različitim koncentracijama. Prva grupa nije jela kontaminiranu hranu, druga grupa je hranjena hranom koja je sadržavala 2,6 mg Tl/kg, treća grupa 8 mg Tl/kg, a četvrta 16 mg Tl/kg hrane. Grupa kokoši koja je hranjena većom koncentracijom talija imala je i veće koncentracije talija u tijelu, što je prikazano u tablici 6. Nadalje, koncentracija talija u jajima je također proporcionalna dozi i vremenu izloženosti. Znakovi prisutnosti talija u tijelima ispitivanih kokoši bili su povećan hematokrit, broj bijelih krvnih stanica i razina kreatinina, kao i smanjenja razina glukoze u krvi.[71]

Osim na odraslim kokošama, istraživanja su se provodila i na samim jajima. Znanstvenici bi ubrizgali određene koncentracije talija u jaje te pratili daljnji rast i razvoj pilića. Pilići koji su se izlegli iz kontaminiranih jaja imali su udove patuljastog rasta. Utvrđeno je da je LD_{50} između 1,3 i 2,0 mg Tl po jajetu, ovisno o vremenu injekcije u odnosu na razvojne faze.[22,72]

Studije provedene na prepelicama, guskama i patkama pokazuju da mogu biti fatalno otrovane s 12, 15, odnosno 30 mg talija po kg tjelesne mase.[73] Analize tjelesnih tkiva ukazuju na prisutnost talija u želucu, bedrima, grudima, kao i u vitalnim organima te kostima. Iako jestiva tkiva spomenutih ptica zadržavaju visoke koncentracije talija, postoji mala vjerojatnost za sekundarno trovanje kod čovjeka zbog velike količine mesa koju bi čovjek morao pojesti da bi došlo do trovanja.

Tablica 6. Koncentracija talija u krvi, tkivima i jajima ispitivanih kokoša[71]

Grupa	[Tl] u krvi (mg/l)	[Tl] u tkivima (mg/kg)					[Tl] u jajima (mg/kg)
		Prsni mišići	Bedreni mišići	Jetra	Bubrezi	Kosti	
1.	0,34	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,12
2.	59,66	0,76	0,74	0,24	1,55	2,17	0,54
3.	157,66	1,72	1,76	0,79	3,84	5,23	1,68
4.	248,87	2,70	2,95	1,45	7,43	9,49	3,29

Rezultati ispitivanja toksičnosti talija na divljim patkama prikazana su u tablici 7. Određivane su minimalne letalne koncentracije talija prilikom intraperitonealnih injekcija (aplikacija u trbušnu šupljinu) i prilikom hranjena ispitivanih životinja kontaminiranom

hranom. U tablici se vidi da je minimalna letalna koncentracija za intraperitonealne injekcije oko 25 mg/kg.[74] Nakon petnaest dana kod patki 5, 7 i 8 došlo je do gubitka perja, dok patke 9, 10 i 11 nisu pokazivale nikakve nepovoljne simptome. U tablici 7 su također prikazani rezultati drugog dijela istraživanja. Naime, znanstvenici su tri patke hranili na silu ječmom koji je sadržavao određene koncentracije talija. Dobiveni rezultati ukazuju na to da je minimalna letalna koncentracija talija, oralnim davanjem, oko 50 mg/kg. Osim ispitivanja minimalnih letalnih koncentracija, ispitane su i mase Tl u organima nakon smrti te su dobiveni rezultati prikazani u tablici 8.

Tablica 7. Rezultati ispitivanja toksičnosti talija na divljim patkama[74]

	Divlja patka	[Tl] (mg/kg)	Rezultat
intraperitonealne injekcije	1	100	Smrt preko noći
	2	75	Smrt preko noći
	3	50	Smrt preko noći
	4	35	Smrt nakon 63 sata
	5	25	Preživjela
	6	15	Smrt nakon 63 sata
	7	20	Preživjela
	8	15	Preživjela
	9	10	Preživjela
	10	7,5	Preživjela
	11	5	Preživjela
	12	35	Ubijena za analizu
	13	35	Smrt nakon 13 dana
	14	25	Ubijena za analizu
	15	25	Smrt nakon 13 dana
oralno	16	75	Smrt preko noći
	17	50	Smrt nakon 12 dana
	18	35	Preživjela

Tablica 8. Koncentracije talija u tijelima životinja nakon smrti[74]

Divlja patka	Dana masa Tl (mg)	Vrijeme do smrti	Analizirani organ	Nađena masa Tl (mg)
9	-	11 dana	Jetra i bubrezi	4,5
			Probavni trakt	6,0
			Mišićno tkivo	4,0
10	-	30 sati	Jetra i bubrezi	3,5
12	31,8	30 sati	Jetra i bubrezi	2,0
			Probavni trakt	U tragovima
			Mišićno tkivo	U tragovima
			Krv, srce, pluća	-
			Kosti	-
13	21,7	13 dana	Jetra i bubrezi	1,9
14	22,8	44 sata	Jetra i bubrezi	2,6
			Probavni trakt	2,0
			Mišići	U tragovima
			Krv, srce, pluća	2,0
			Kosti	0
15	27,8	13 dana	Jetra i bubrezi	2,0
17	37,5	12 dana	Jetra i bubrezi	0
			Srce i pluća	0
			Probavni trakt	0
			Mišići	0
			Kosti	0

3.2.4. Štetni učinci kod sisavaca

Akutnu toksičnost talija kod sisavaca karakteriziraju anoreksija, povraćanje, proljev, promjene na koži, gubitak kose, dispneja (otežano disanje) i živčani poremećaji te zatajenje srca koji dovode do smrti.[75] 1960. grupa znanstvenika istraživala je učinke talijevog acetata (TA) i talijevog oksida (TO) na albino štakore, albino kuniće, zamorce i pse tragače. Spomenutim životinjama davale su se jednokratne doze TA i TO intravenozno i intraperitonealnim injekcijama. Rezultati su pokazali da je najniža smrtonosna koncentracija bila 5 mg TO/kg i 12 mg TA/kg. Nadalje, izračunali su sedmodnevni LD_{50} za ženske štakore, koji je iznosio 23 mg TA/kg i 72 mg TO/kg za intraperitonealnu izloženost te 32 mg TA/kg i 39 mg TO/kg oralne izloženosti.[22,76] Koristeći laboratorijske miševe druga grupa istražitelja je utvrdila oralni LD_{50} talija u obliku sulfata kao funkciju vremena, a dobivene vrijednosti su iznosile od 150 mg Tl/kg (36 sati) do približno 2000 mg Tl/kg (1 sat).[22,77]

Akutna toksičnost talija zabilježena je i u odraslog Pit Bulla. Prije smrti, osim anoreksije, povraćanja, slabosti i proljeva, pas je razvio i plućni edem. Koncentracije talija u

jetri i bubrezima psa iznosile su 18 i 26 mg/l. Naknadno je utvrđeno da je izvor talija kojem je pas bio izložen bio talij sulfat koji je bio postavljen s namjerom da naškodi članovima obitelji.[78] Trovanje kod Dobermana koji je progutao mamac s talijem, 2 dana prije hospitalizacije, karakterizirano je anoreksijom, hematemezom (povraćanje krvi) i hemotohezijom (pojava krvi u stolici) te su kolorimetrijskom analizom pronađeni tragovi talija u urinu. Pas je dobro reagirao na antibiotike i naposlijetku preživio.[78]

Istraživanja kronične oralne toksičnosti pokazali su strukturne i funkcionalne promjene u perifernim živcima štakora.[22,79] Osamdeset ženki štakora (180 - 200g) bile su izložene talijevom sulfatu u vodi za piće (10 mg/l) tijekom 36 tjedana. Primjećeni simptomi bili su alopecija (gubitak kose), periorbitalno crvenilo i razdražljivost. Gubitak dlake javio se u 20% tretiranih životinja, a ukupna stopa smrtnosti bila je 15% odnosno 21% nakon 40, odnosno nakon 240 - 280 dana. U istom istraživanju je 44% ispitivanih životinja pokazalo pad u motoričkim sposobnostima. U tablici 9 prikazani su rezultati provedenih eksperimenata na štakorima prikupljeni iz različitih literatura, kao i uočeni štetni utjecaji.

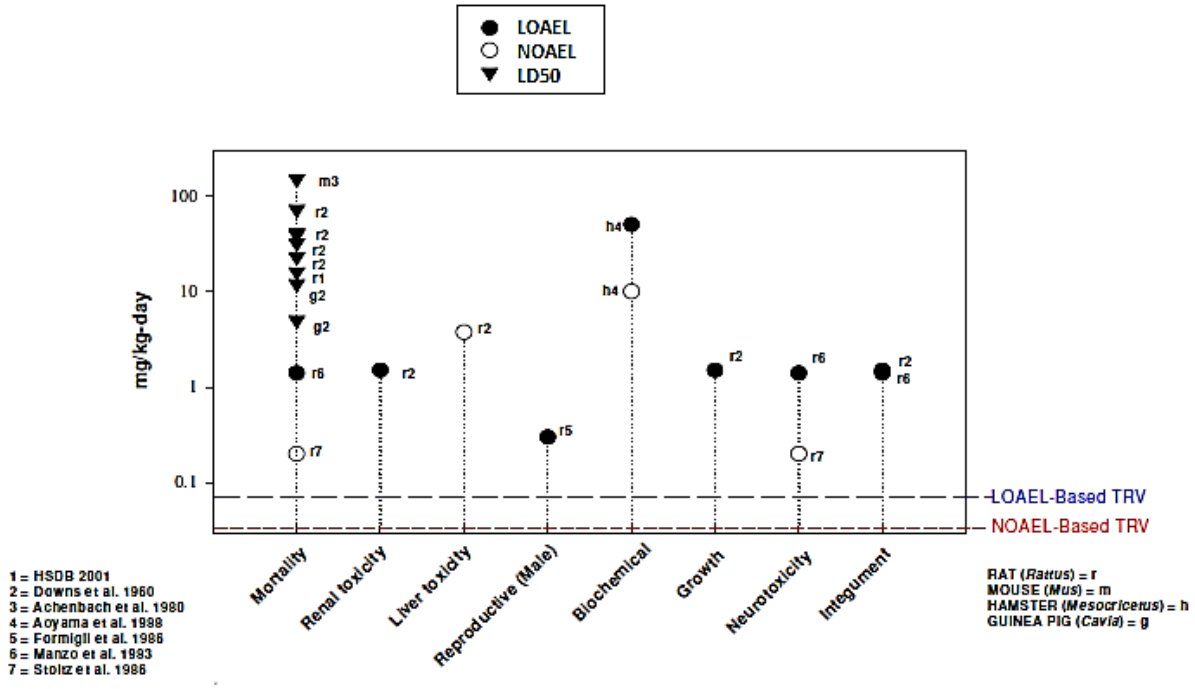
Talij sulfat može utjecati na sve vrste životinja, a početak simptoma može biti odgođen i do 3 dana. Trovanje najviše utječe na probavni sustav, pluća, kožu i živčani sustav. Simptomi uključuju upalu probavnog trakta, bol u trbuhu, otežano disanje, sljepoću, groznicu, konjuktivitis, upalu zubnog mesa te podrhtavanje ili napadaje.[82] Nakon 4 do 5 dana i očitog oporavka, koža može ostati upaljena, crvena i zadebljana, a dio dlake može otpasti. Lječenje prilikom trovanja talijem uključuje povraćanje, ispiranje želuca i uzimanje natrijeva jodida. Difeniltiokarbazon se može koristiti kao protuotrov, ali je učinkovit samo ako se daje u roku od 24 sata od izloženosti. Osim toga se može koristiti i berlinsko modrilo, o kojem će biti više govora kasnije.

Prema podacima Svjetske zdrastvene organizacije (WHO), rezultati istraživanja trovanja talijem koji je korišten u rodenticidima, kod životinja s farmi i predatora, pokazali su negativne učinke na njihov središnji živčani sustav i probavni trakt. Kod goveda je dolazilo do slinjenja iz nosa i usta, a kod ovaca do smanjenja rasta.[75]

Tablica 9. Rezultati provedenih eksperimenata na štakorima[79-81]

Istraživanje	Testirani organizmi	Trajanje eksperimenta	Rezultati eksperimenta	
			LOAEL (mg/kg/d)	Uočeni učinci pri LOAEL
Stoltz et al. 1986	Štakori	15 tjedana	0,01	Ispadanje dlake, suzenje, povišena razina natrija, LDH te smanjena razina glukoze
Manzo et al. 1983	Štakori	240 dana	1,4	Lezije na mijelinskoj ovojnici, pad u motoričkim sposobnostima, 15-21% smrtnost nakon 40 dana te ispadanje dlake
Formigli et al. 1986	Štakori	60 dana	0,3	Reprodukcija – smanjena pokretljivot spermija

Referentne vrijednosti toksičnosti (TRV – toxicity reference values) služe kao mjerila za procjenu ekološkog rizika. Protokol za razvoj TRV-a dokumentiran je u vodiču Američkog vojnog centra za zdravlje i preventivnu medicinu.[84] TRV vrijednosti za sisavce su sljedeće: NOAEL = 0,015 mg/kg^{-d}; LOAEL = 0,075 mg/kg^{-d}. Na slici 3 su prikazane koncentracije pri kojima se pojavljuju, odnosno ne pojavljuju štetni učinci prilikom trovanja talijem kod određenih sisavaca. Podaci prikazani na slici 3 prikupljeni su iz nekoliko izvora.



*NOAEL (no observed adverse effect level) – doza koja ne izaziva štetne učinke

*LOAEL (lowest observed adverse effect level) – najniža doza koja izaziva štetne učinke

Slika 3. Učinci na zdravlje sisavaca[22,76-79,80-83]

3.2.4.1. Štetni učinci kod ljudi

Kao što je već spomenuto, ljudi mogu biti izloženi taliju koji se nalazi u zraku i vodi, ali najveća izloženost događa se pri konzumiranju hrane koja je kontaminirana talijem. Talij kao nusprodukt izgaranja ugljena i mnogih drugih tvornica, zrakom se prenosi do vrtova obližnjih kuća gdje preko korijenja ulazi u voće i povrće. Pušenje cigareta je također izvor talija. Pušači imaju dvostruko više talija u tijelu nego nepušači.[85] Također, konzumiranje ribe može povisiti razinu talija u tijelu. Nakon što talij dođe u tijelo, brzo odlazi u razne djelove tijela, posebno u bubrege i jetru. Eliminacija talija iz tijela teče vrlo sporo, a odvija se kroz urin i u manjoj mjeri kroz izmet. U urinu se talij može naći samo sat vremena nakon izloženosti pa sve do 2 mjeseca nakon, a tek nakon 24 sata u izmetu. Otprilike polovica talija koje je ušlo u tijelo, izađe nakon 3 dana.[85] U jednoj studiji izvjestili su da se putem bubrega izluči oko 73% talija, a kroz gastrointestinalni trakt oko 3,7%.[21] Izlučivanje kroz kosu i kožu je procijenjeno na 19,5% i 3,7%.[21] Postoje pouzdani i točni načini za mjerenje količine talija u tijelu, i do 2 mjeseca nakon izloženosti. Normalne količine talija u urinu iznose 1 mg/l, a u ljudskoj kosi 5 - 10 μg/l.[85] Iako postoje testovi za otkrivanje količine talija u krvi, ovakvi testovi nisu dobri pokazatelji zato što se talij u krvi zadržava kratko jer se brzo nakuplja u stanicama. Još nije utvrđeno mogu li se izmjerene razine talija u tijelu koristiti za predviđanje mogućih zdravstvenih posljedica.

Simptomi akutnog trovanja ovise o dobi, putu administracije i dozi. Doze koje su se pokazale smrtonosne kreću se u rasponu 6 - 40 mg/kg, što je u prosjeku oko 10 - 15 mg/kg.[21] Do smrti dolazi u roku 10 - 12 dana, ali ima i prijavljenih slučajeva u kojima je smrt nastupila nakon 8 - 10 sati. Uzroci smrti uglavnom su zatajenje bubrega i srca. Simptomi trovanja talijem često su difuzni i početno uključuju anoreksiju, mučninu, povraćanje, metalni okus u ustima, slinjenje, bol u grudima i trbuhu, a ponekad i gastroinrestinalno krvarenje (krv u stolici). Nakon 2 - 5 dana počinju se razvijati tipični poremećaji trovanja talijem. Osim učinaka na središnji i periferni živčani sustav, kod ljudi se javlja i parestezija („sindrom gorenja nogu“). Uključenost središnjeg živčanog sustava karakteriziraju halucinacije, pospanost, delirijum, konvulzije i koma, krvožilna hipertenzija, tahikardija i u teškim slučajevima zatajenje srca. Do gubitka kose, a ponekad i dlake na tijelu dolazi nakon drugog tjedna trovanja. Distrofija noktiju, koja se manifestira pojavom bijelih poprečnih pruga (Meesovih linija), javlja se nakon 3 - 4 tjedna, a prikazana je na slici 4.



Slika 4. Distorfija noktiju – Messove linije[1]

U slučajevima kroničnog trovanja, simptomi su slični ali općenito blaži nego u slučajevima akutne intoksikacije. Obdukcije ili biopsije tijela nakon trovanja talijem, otkrivaju oštećenja različitih organa. Primjerice, nakon gutanja letalne doze dolazi do krvarenja u sluznici crijeva, plućima, endokrinim žlijezdama i srcu, masnih nakupina na jetri i srčanom tkivu te degenerativnih promjena bubrega. U mozgu dolazi do masne degeneracije ganglijskih stanica, oštećenja aksona i dezintegracija mijelinskih ovojnica. Varijacije krvnog tlaka posljedica su učinka talija na autonomni živčani sustav. U smrtonosnim trovanjima dolazi do teških trajnih oštećenja živaca, dok se kod subletalnih trovanja može postići djelomični oporavak u roku od dvije godine. Mogu se razviti i vizualni poremećaji te trajati mjesecima nakon prestanka liječenja. O učincima talija na reprodukciju kod čovjeka postoji malo podataka. Poznato je da može negativno utjecati na menstrualne cikluse, libido, mušku potenciju i plodnost. Poznato je oko dvadesetak slučaja trovanja talijem tijekom trudnoće i osim relativno male težine i alopecije nije bilo zabilježeno drugih simptoma na novorođenčadi.[21]

Budući da talij ima kratak biološki poluživot, mjeren u danima, koncentracija talija u urinu se može uzeti kao pokazatelj ukupne doze talija u tijelu nakon udisanja ili oralnog uzimanja. Kod neizloženih populacija srednja koncentracija talija u urinu iznosi 0,3 - 0,4 μg/l, dok kod populacija koje žive u blizini atmosferske emisije talija iznose 5,2 μg/l.[21] Nađeno je da postoji veza između povišenih koncentracija talija i simptoma poput umora, slabosti,

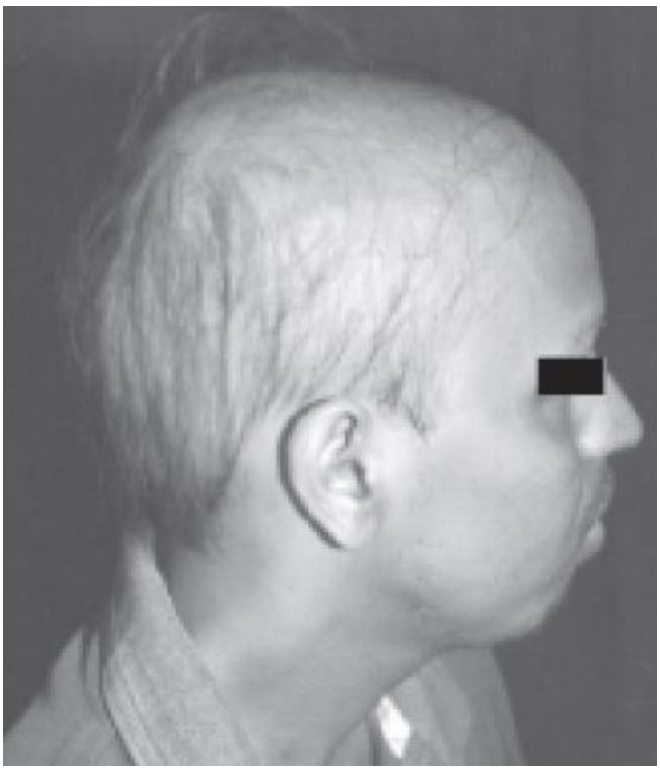
poremećaja spavanja, glavobolje, nervoze, parestezije mišića i boli u mišićima i zglobovima. Slična veza pronađena je i kada se kao indikator izloženosti koristi koncentracija talija u kosi. Nadalje, smatra se da koncentracije talija u urinu ispod 5 μg/l neće izvazvati štetne posljedice za zdravlje čovjeka. U rasponu 5 - 500 μg/l veličina rizika i ozbiljnost nuspojava je neizvjesna, dok su vrijednosti više od 500 μg/l povezane s kliničkim trovanjem.

Uzimajući u obzir da je talij jedan od najtoksičnijih teških metala i da se njegova koncentracija mora brzo utvrditi, razvijene su tehnike za selektivno otkrivanje talija u biološkim uzorcima. Standardna toksikološka metoda oslanja se na određivanju koncentracije talija u urinu atomskom apsorpcijskom spektrometrijom (AAS).[12,86] Do sredine 1960-ih godina, terapija za trovanje talijem uglavnom je bila neuspješna, ali od tada je razvijeno nekoliko uspješnih terapija. U prvih nekoliko sati nakon trovanja pacijentu se ispire želudac i tjera ga se na povraćanje, kako bi se spriječila daljnja apsorpciju u tijelu. Također se preporučuje hemodijaliza za sprječavanja daljnje distribucije talija putem krvi. Da bi se smanjio učinak na jetru, može se koristiti aktivni ugljen, a za ubrzavanje bubrežnog izlučivanja može se koristiti kalijev klorid. Aktivni ugljen, dimerkaprol (BAL – British antilewsite), kalcijeve soli, cistin, ditizon, histamin i teofilin preporučuju se kao protuotrovi kod akutnog trovanja talijem.[3,26] Godinama je željezov heksacijanoferat ($Fe_4[Fe(CN)_6]_3$) bio najčešći lijek za trovanje talijem. Djeluje tako da prekida ponovnu apsorpciju talija u crijevima i povećava izlučivanje iz tijela. Ovaj spoj je također poznat pod imenom Berlinsko modrilo, željezno plava, kineski plava, Paris plava, Brunswick plava i Turnbull plava.[12, 87-88] Osim kao lijek koristi se kao pigment za industriju i slikarstvo. Budući da je talij rendgenski vidljiv, rendgenska snimka može biti korisna za potvrditi prisutnost talija u tijelu. Elektroretinografija također može pomoći u ranoj dijagnozi, otkrivajući vizualni evocirani potencijal koji se pojavljuje prije razvoja kliničkih simptoma.[12,89]

Za bolje razumijevanje utjecaja talija na ljudsko tijelo će se u daljnjem tekstu razmotriti stvarni slučajevi korišenjem literalnih podataka. 67-godišnja Kineskinja je 1997. primljena u bolnicu zbog akutne boli u prsima, trbuhu i donjim ekstremitetima. Nakon 3 dana otpuštena je iz bolnice bez dijagnoze, ali se nakon tjedan dana vratila s paranoidnom psihozom i trihotilomanijom (nemogućnost kontrole nagona za čupanje vlastite kose) te već spomenutim simptomima nakon čega je primljena na psihijatrijsko promatranje. Nakon pet tjedana, fizičkim ispitivanjem se ustanovilo da pacijentica ima difuznu alopeciju (gubitak kose) koja se javila 2 tjedna nakon početka prvih simptoma te su liječnici posumnjali na

trovanje talijem. Atomskom apsorpcijskom spektrometrijom nađena je koncentracija talija od 8,56 μmol/l u uzorku urina čime je to i potvrđeno.[90] Pacijentici je dana doza aktivnog ugljena i nakon što se bolovi nisu smanjili, davano joj je 4 g Berlinskog modrila, svakih 8 sati. Tjedan dana kasnije pacijentica je otpuštena kući s koncentracijom talija u urinu od 0,14 μmol/l. Nakon godinu dana stanje joj se vidljivo poboljšalo, iako je slabost ostala.

33-godišnji menađer prodaje žalio se na abnormalni osjet na vrhu jezika nakon konzumiranja slatkiša na poslovnoj večeri.[91] U roku od 24 sata pojavili su se jaki trnci po cijelom tijelu, a zatim i slabost u svim udovima. Nakon tjedan dana došlo je do paralize svih udova, poteškoća u govoru, boli u trbuhu, povraćanja, proljeva. Zatim se pojavila i alopecija (prikazano na slici 5), tremori, gubitak svijesti, apetita i težine. S obzirom na perifernu neuropatiju, alopeciju i poremećaje u ponašanju, vjerovatna dijagnoza je bila trovanje talijem. Nakon analize krvi, liječenje su započeli s intravenskim kalijevim kloridom, laksativima, aktivnim ugljenom i vitaminskim dodacima. AAS-om određena je koncentracija talija u krvi od 109 g/dl.[91] Nakon spomenutog liječenja, u roku od 4 dana pacijent je pokazao poboljšanje, a nakon 6 mjeseci se znatno oporavio, alopecija (gubitak kose) je nestala (slika 6), vid se poboljšao i mogao je stajati samostalno.



Slika 5. Gubitak kose kod 33-godišnjeg pacijenta[91]



Slika 6. Fotografija istog pacijenta nakon oporavka[91]

Četverogodišnji dječak primljen je u bolnicu sa slabošću koja je trajala 40 dana prije primitka. Osim slabosti u gornjim i donjim ekstremitetima i nemogućnosti hodanja (slika 7) i sjedenja (slika 8), pacijent je imao tremore i promjene u ponašanju, kao i gubitak kose (slika 9) koji je započeo 2 tjedna nakon pojave slabosti. Nisu pronađeni podaci o koncentracijama talija u tijelu pacijenta. Nakon što je postavljena dijagnoza trovanja talijem, pacijentu je dano 8 kapsula Berlinskog modrila, intravenozna terapija, multivitamini i psihološka pomoć. Nakon tjedan dana pacijentu se stanje poboljšalo, a nakon nekoliko tjedana je uslijedio i potpuni oporavak.



Slika 7. Pacijent pokušava hodati uz pomoć roditelja[92]



Slika 8. Pacijent pokušava sjediti uz pomoć roditelja[92]



Slika 9. Gubitak kose kod četverogodišnjeg pacijenta koji je bio izložen taliju[92]

10 članova dvije obitelji otrovali su se nakon što su jeli tortu kontaminiranu talijem. Četiri slučaja (majka, otac i dvoje djece) su članovi jedne obitelji i 6 slučaja (majka, otac i četvoro djece) su članovi druge obitelji. U tablici 10 prikazana je statistika slučajeva, inicijalni simptomi, interval od izloženosti pa do pojave prvih simptoma te koncentracije talija u tijelu pacijenata. Devet pacijenata jelo je tortu kontaminiranu talijem, dok je jedan od njih dijete kojeg je majka hranila svojim mlijekom.

Tablica 10. Statistika slučajeva, inicijalni simptomi, interval od izloženosti do pojave simptoma i koncentracije talija u tijelu pacijenata[93]

Broj slučaja	Spol	Starost (god)	Prvi simptom	Interval od izloženosti do pojave prvog simptoma (h)	Koncentracija talija u krvi (μg/l) po primitku u bolnicu	Koncentracija talija u krvi (μg/l) 2 tjedna nakon tretmana	Koncentracija talija u urinu (μg/l) po primitku u bolnicu	Koncentracija talija u urinu (μg/l) 2 tjedna nakon tretmana
1	Ž	30	Bolovi u udovima i slabost	6	380	46	1802	150
2	M	2	Povraćanje	24	1700	Preminuo	2552	Preminuo
3	Ž	5	Povraćanje	72	289	5	1959	44
4	M	14	Bolovi u udovima i slabost	10	205	11	2312	79
5	M	7	Bolovi u udovima i slabost	5	434	20	2909	131
6	M	39	Bolovi u udovima i slabost	6	1406	730	2462	-
7	Ž	27	Bolovi u udovima i slabost	6	208	10	1495	107
8	Ž	18	Bolovi u udovima i slabost	48	53	53	452	27
9	M	7	Povraćanje	72	358	11	2312	149
10	M	42	Bolovi u udovima i slabost	4	58	6	781	42

U tablici 11 prikazani su gastroenterološki, neurološki i vizualni simptomi prisutni u vrijeme prijema u bolnicu. U tablici 12 prikazani su znakovi trovanja talijem utvrđeni za vrijeme prijema u bolnicu ili tijekom hospitalizacije. Uzorci krvi i urina poslani su na laboratorijsko testiranje. U svim slučajevima nađena je određena koncentracija talija u krvi, a srednja vrijednost svih slučajeva iznosila je 323,5 μg/l, raspona 53 - 1700 μg/l, dok je srednja vrijednost talija u urinu bila 1959 μg/l, raspona 452 - 2909 μg/l.[93] Osim u krvi i urinu, nađeno je i 5,6% talja u glazuri kontaminirane torte i 1,1% u biskvitu. Uzorci krvi i urina preživjelih 8 pacijenata su 2 tjedna nakon početka terapije poslani na ponovnu analizu. Tada je srednja koncentracija talija u krvi iznosila 10,5 μg/l (raspon 5 - 46 μg/l), a u urinu 79 μg/l (raspon 27 - 150 μg/l).

Tablica 11. Simptomi trovanja talijem u vrijeme prijema u bolnicu[93]

Simptomi	Broj slučaja										*n*
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Gastroenterološki											
bolovi u trbuhu	+	*	+	+	+	+	+	+	+		8
mučnina/povraćanje	+	+	+	+		+	+	+	+		8
zatvor	+	*	+	+	+	+	+	+	+		8
proljev			+	+							2
Neurološki											
bolovi u udovima	+	*	*	+	*	+	+	+	+	+	7
uzlazna bol	+	*	*	+	*	+	+	+	+	+	7
slabost	+	+	+	+	+	+	+	+	+		9
gubitak ravnoteže	+	*	+	+	+				+		5
tremor	+	*		+	+				+		4
nekontrolirani pokreti		*	+	+	+				+		4
disfagija (otežano gutanje)	+	+	+	+	+	+	+	+	+		9
poteškoće u govoru	+	*	+	+	*		+		+		5
glavobolja	+	*		+	*	+	+	+	+	+	7
gubitak svijesti	+	+	+	+	+						5
napadaji		+	+	+	+				+		5
nesanica	+	*	+	+	+	+	+	+	+	+	9
psihotične karakteristike	+		*	+	+		+		+		5
Vidni											
dvostruki vid	+	*	*	+	*						2
abnormalna oštrina vida		*	*	+	*						1
Ostali											
osip na koži				+	+			+	+		4
bol u prsima		*	*	+	*	+	+			+	4
stezanje u prsima	+	*	+	+	*	+	+	+	+		7

\+ razvijen simptom
* simptom se ne može procijeniti

Protuotrov Berlinsko modrilo davan je pacijentima u obliku 0,5 g kapsula. Djeca su dobivala 250 mg/kg/dan podijeljeno u četiri jednake doze, a odrasli 3 g tri do četiri puta dnevno. Osim spomenute terapije, pacijenti su dobili još mnoge lijekove koji su pomogli ublažavanju simptoma. Tijekom liječenja neki od pacijenata su bili u komi, razvili upalu pluća, tešku anemiju i razne ostale komplikacije. Jedna od majki je bila trudna u vrijeme trovanja te je trudnoća prekinuta zbog mogućeg teratogenog učinka protuotrova i lijekova koje je dobila.

Slučajevi 2, 3, 5, 6 i 9 su bili primljeni na intenzivnu njegu, gdje su i troje od njih preminuli. Dvoje djece (slučaj 2 i 3) su razvili iznenadni kardio-respiratorni arest, dok je jedna odrasla osoba (slučaj 6) tek nakon gašenja više organa također razvila kardio-respiratorni arest.[93]

Tablica 12. Znakovi trovanja talijem utvrđeni za vrijeme prijema u bolnicu ili tijekom hospitalizacije[93]

Znakovi	Broj slučaja										*n*
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Koža, kosa i nokti											
alopecija	+		+	+	+		+	+	+		7
gubitak trećine obrva	+			+			+		+		4
akne								+			1
obezbojenje kose					+		+	+	+		4
suha koža			+								1
guljenje dlanova i tabana	+		+	+	+	+	+		+		7
Meesove linije				+							1
ekcematozne lezije				+	+			+	+		4
Gastroenterološki											
glositis (upala jezika)								+			1
stomatits (upala usne šupljine)			+								1
crijevni zvukovi							+				1
Neurološki											
ptoza (spuštanje gornje očne vjeđe)		*	*	+	+	+			+		4
abnormalan neurološki pregled	+	+	+	+	+	+	+		+		8
abnormalna snaga	+	+	+	+	+	+	+		+		8
snaga u mišićima	3/5	1/5	*	*	*	3/5	4/5	5/5	*	5/5	
oslabljena propriocepcija		*	*	+	+	+			+		4
smanjen osjećaj za ubod		*	*	+	+	+			+		4
smanjen osjećaj za dodir		*	*	+	+	+			+		4
abnormalni refleksi	+	+	+	+	+	+			+		7

+ razvijen znak
* znak se ne može procijeniti

4. Zaključak

Talij je teški, toksični metal otkriven 1861. od strane Williama Crookesa, sivkasto – bijele boje, bez okusa i mirisa. U prirodi se nalazi u mono- i tro- valentnom stanju, ali zbog jednostavnosti se uvijek određuje kao ukupni metal, a ne pojedinačno po spojevima. Najpoznatiji talijev spoj je talijev sulfat (Tl_2SO_4) koji je imao najveću primjenu kao sredstvo za deratizaciju. Osim toga, talij se koristio i u dermatologiji i medicini, ali se zbog visoke toksičnosti smanjila ili zabranila njegova upotreba. Najveća primjena talija je u elektroničkoj industriji gdje je sastavni dio mnoge elektroničke opreme. Svjetska potrošnja talija iznosi 10 - 12 tona tijekom zadnjih desetak godina.

Prisutnost talija u svim medijima okoliša potencijalno ugrožava ljudsko zdravlje. Prosječne koncentracije u kontinentalnoj zemljinoj kori iznose 0,49 mg/l, a u ocenskoj 0,013 mg/l. Koncentracije u morskim vodama kreću u rasponu 10 - 15 ng/l, u nezagađenim slatkovodnim vodama 5 - 10 ng/l, a u zagađenim 20 - 50 ng/l. Osim prirodne rasprostranjenosti, talij može kao nusprodukt kod izgaranja ugljena dospjeti na tlo te se onda distribuirati u biljke. Diljem Zemlje nađene su različite koncentracije talija u tlu i biljkama, te su koncentracije mnogo veće u podučjima blizu talionica ugljena i mnogih drugih tvornica.

Talij u tijela živih bića može ući oralno, inhalacijom ili apsorpcijom kroz kožu. Nakon ulaska u tijelo talij može zamijeniti K^+ u distribucijskim putevima, inhibirati enzimatske reakcije, utjecati na metabolizam glutationa vezanjem na SH skupine što naposlijetku rezultira njegovim izlučivanjem čime nastupa trovanje. Izlučivanje talija se odvija putem probavnog trakta i bubrega te kroz znoj i kosu. Osim kod ljudi, talij se može pronaći i kod bakterija, gljiva, primarnih proizvođača, vodenih životinja, ptica i ostalih sisavaca.

Budući da se talij može pronaći u urinu samo sat vremena nakon izloženosti, to je ujedno i najpouzdanija metoda detekcije talija u tijelu. Normalna koncentracija talija u urinu iznosi 1 mg/l. Simptomi trovanja talijem su anoreksija, mučnina, povraćanje, bol u grudima i prsima, halucinacije, pospanost, delirijum, alopecija, distorfija noktiju, vizualni poremećaji i mnogi drugi.

Terapija uključuje ispiranje želudca, tjeranje na povraćanje, hemodijalizu, liječenje aktivnim ugljenom, kalcijevim solima te uzimanje Berlinskog modrila. Berlinsko modrilo ili željezov heksacijanoferat ($Fe_4[Fe(CN)_6]_3$) najučinkovitiji je lijek kod trovanja talijem. Djeluje

tako da prekida ponovnu apsorpciju talija u crijevima i povećava njegovo izlučivanje iz tijela. Istraživanja su pokazala da je biološki poluživot talija kod čovjeka 10 do 30 dana.

Iako je korištenje talija kontrolirano i njegova upotreba ograničena još se uvijek pronalaze koncentracije koje su štetne za živi svijet, tj. koje su više od maksimalno dopuštenih koncentracija. Sukladno tome, potrebna su daljnja istraživanja o izloženosti i štetnim učincima talija kako bi ih se moglo smanjiti ili potpuno spriječiti.

5. Popis kratica i simbola

ΔH	promjena entalpije
AAS	atomska apsorpcijska spektrometrija
AFS	atomska fluorescencijska spektrometrija
ATP	adenozin trifosfat
e^-	elektron
E°	standardni elektrodni potencijal
EC	(eng. effect concentration) efektivna koncentracija
EC_{10}	koncentracija tvari koja rezultira 10% štetnim učinkom na populaciju
EC_{20}	koncentracija tvari koja rezultira 20% štetnim učinkom na populaciju
EC_{25}	koncentracija tvari koja rezultira 25% štetnim učinkom na populaciju
EC_{50}	koncentracija tvari koja rezultira 50% štetnim učinkom na populaciju
EC_{90}	koncentracija tvari koja rezultira 90% štetnim učinkom na populaciju
EC_{100}	koncentracija tvari koja rezultira 100% štetnim učinkom na populaciju
EPA	(eng. Environmental Protection Agency) Agencija za zaštitu okoliša
GST	glutation S-transferaza
IC	(eng. inhibitory concentration) inhibitorna koncentracija
IC_{25}	srednja inhibitorna koncentracija
ICP	induktivno spregnuta plazma
LC	(eng. lethal concentration) smrtonosna koncentracija
LC_{25}	koncentracija tvari koja izaziva smrt kod 25% istraživanih jedinki
LC_{50}	koncentracija tvari koja izaziva smrt kod 50% istraživanih jedinki
LD	(eng. lethal dose) smrtonosna doza
LD_{50}	doza koja izaziva smrt kod 50% istraživanih jedinki
LDH	laktat dehidrogenaza
LOAEL	(eng. lowest observed adverse effect level) najniža doza koja izaziva štetne učinke
MIC	minimalna inhibitorna koncentracija
MS	masena spektrometrija
NDPK	nukleozid-difosfat kinaza
NOAEL	(eng. no observed adverse effect level) doza koja ne izaziva štetne učinke
SAD	Sjedinjene Američke Države
TA	talijev acetat
TO	talijev oksid
TRV	(eng. toxicity reference values) referentne vrijednosti toksičnosti
USGS	(eng. United States Geological Survey) Agencija Sjedinjenih Američkih Država za geološki nadzor
WHO	(eng. World Health Organization) Svjetska zdravstvena organizacija

6. Literatura

1. Saha A., Thallium toxicity: A growing concern, Indian Journal of Occupational and Enviromental Medicine, 2005. 53-56
2. Galvan-Arzate S, Santamaria A., Thallium toxicity, Toxicol Lett 1988. 99: 1-13
3. Peter, John A.L.; Viraraghavan T., Thallium: a rewiev of public health and environmental concerns, Environement International 31, 2005. 493-501
4. Kemper FH, Bertram HP., Thallium. Metals and their compounds in the environment: occurrence, analysis, and biological relevance., New York: Weinheim; 1991. 1227-41.
5. Gresham, Chip, MD. Thallium Toxicity, Medcape 04. 2014.,
   URL: http://emedicine.medscape.com/article/821465-overview (2016-07-31)
6. Saddique A, Peterson CD., Thallium poisoning: a review. *Vet Hum Toxicol*., 1983 Feb. 25(1):16-22.
7. Grey, Theodore, Elementi – slikovno istraživanje svih poznatih atoma u svemiru, Školska knjiga d.d., Zagreb, 2010., 187.
8. Sangvanich, Thanapon; Sukwarotwat, Vichaya; Wiacek, Robert J.; Grudzien, Rafal M.; Fryxell, Glen E.; Addleman, R. Shane; Timchalk, Charles; Yantasee, Wassana., Selective Capture of Cesium and Thallium from Natural Waters and Simulated Wastes with Copper Ferrocyanide Functionalized Mesoporous Silica, J Hazard Mater. 2010 October 15; 182(1-3): 225-231.
9. EPA, MWTP (Mine Waste Treatment Program), Issues Identification and technology polarization report, Montana: Thallium; 1999. Activity 1
10. „Narodne Novine“, broj 78/98
11. EnviroTools factsheets. Factsheets on Thallium, 2002.
    URL: http://www.envirotools.org/factsheets/contaminants/thallium.shtml (2016-07-31)
12. Cvjetko, Petra; Cvjetko, Ivan; Pavlica, Marijana, Thallium toxicity in humans, Arh Hig Rada Toksikol 2010. 61:111-119
13. Helath-based Reassessment of Administrative Occupational Exposure Limits – Thallium and water-soluble thallium compounds.
    URL: http://www.gezondheidsraad.nl/en/publications/helth-based-ressessment-administrative-occupational-exposure-lumits-thallium-and-wate. (2016-08-12)

14. Lipanović, Stjepan; Filipović, Ivan., Opća i anorganska kemija. Školska knjiga, d.d., Zagreb, 1995., 884
15. Nriagu JO., Thallium in the environment, Wiley Series in Advances in Environmental Science and Technology, vol. 29. John Wiley and Sons; 1998.
16. Moeschlin, S., Thallium poisoning. Clin Toxicol 1980. 17(1): 133-146
17. US Geological Survey, Mineral Commodity Summaries (2002) URL: http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/thallium/840302.pdf. (2016-08-12)
18. Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME). Summary of existing Canadian environmental quality guidelines, 2003. URL: http://ceqg-rcqe.ccme.ca/download/en/215/ (2016-08-12)
19. USGG Mineral Information, Thallium. Statistics and information. Mineral Commodity Summaries, 2015. URL: http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/thallium. (2016-08-12)
20. Delvalls TA, Saenz V, Arias AM, Blasco J., Thallium in the marine environment: first ecotoxicological assessments in the Guadalquivir estuary and its potential adverse effect on the Doriana Europen natural reserve after the Aznalcollar mining spill, Cienc Mar 1999.; 25(2):161-175
21. World Health Organization (WHO). International Programme on Chemical Safety (IPCS). Thallium. Environmental health criteria.,Vol. 182. Geneva: WHO; 1996.
22. Johnson, Mark S., Wildlife Toxicity Assessment for Thallium, U.S. Army Center for Health Promotion and Preventive Medicine, Final Report, December 2007.
23. Ewers, U., Environmental exposure to thallium, *Sci. Total Environ.* 1988.; 71: 285-292.
24. Sharma, J.; Sharma, R.L.; Singh, H.B., Hazards and analysis of thallium—a review. *Toxicol Environ. Chem.* 1996.; 11: 93-116.
25. Zitko, V.; Carson, W.V., Accumulation of thallium in clams and mussels, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 1975.; 14: 530-533.
26. Zitko, V.; Carson, W.V.; Carson, W.G., Thallium: Occurrence in the environment and toxicity to fish, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 1975.; 13: 23-30.
27. Cotton, F.A.; Wilkinson, G., Advanced inorganic chemistry: A comprehensive text. 4th revised ed. New York, NY: John Wiley and Sons 1980.; 349.
28. Twidwell LG.; Beam CW., Potential technologies for removing thallium from mine and process wastewater: an abbreviated annotation of literature, Eur J Miner Process Environ Prot 2002;2(1):1–10.

29. Cheam V, Lechner J, Desrosiers R, Sekerka I, Lawson G, Mudroch A., Dissolved and total thallium in Great Lakes waters, J Great Lakes Res 1995;21(3):384– 94.
30. Flegal AR; Patterson CC., Thallium concentrations in seawater, Mar Chem 1985;15:327– 31.
31. Flegal AR; Settle DM; Patterson CC., Thallium in marine plankton, Mar Biol 1986;90:501–3.
32. Matthews AD; Riley JP., The occurrence of thallium in seawater and marine sediments, Chem Geol 1970;6:149–52.
33. Mathis BJ; Kevern NR., Distribution of mercury, cadmium, lead and thallium in a eutrophic lake, Hydrobiologia 1975;46(2–3):207–22.
34. Shand P; Edmunds WM; Ellis J., The hydrogeochemistry of thallium in natural waters, Water–rock interaction: proceedings of the 9th International symposium on water–rock interaction, New Zealand. Taupo; 1998.; 75– 8.
35. Zhang Z; Zhang B; Long J; Zhang X; Chen G., Thallium pollution associated with mining of thallium deposits, Sci China, Ser D 1998;41(1):75 – 81.
36. Couture, Patrice; Fortin, Claude; Hare, Landis; Lapointe, Dominique; Pitre, Danae., Critical Review of Thallium in Aquatic Ecosystems, Research Report No R-1272. April 2011.
37. Heim M; Wappelhorst O; Markert B., Thallium in terrestrial environments - occurrence and effects, Ecotoxicology 2002;11:369– 77.
38. Fergusson JE., The heavy elements: Chemistry, environmental impact and health effects, New York: Pergamon; 1990.
39. Pendias AK; Pendias H., Trace elements in soils and plants, 2nd ed. Boca Raton, Florida: CRC Press; 1992.
40. Smith IC; Carson BL, Trace metals in the environment. Thallium, vol. 1. Ann Arbor, Michigan: Ann Arbor Science Publishers; 1977.
41. Rom, William N.; Markowitz, Steven B., Environmental and Occupational Medicine, Fourth Edition. Philadelphia, USA: Lippincott Williams & Wilkins, 2007. pg. 1095
42. Ramsden D. Thallium. In: Waring RH, Steventon GB, Mitchell SC, editors. Molecules of Death. London: Imperial College Press; 2002.; 304-11.
43. Hanzel CE; Verstraeten SV, Thallium induces hydrogen peroxide generation by impairing mitochondrial function, Toxicol Appl Pharmacol 2006;216:485-92.

44. Halliwell B; Gutteridge JMC, Free Radicals in Biology and Medicine, 3rd ed. London: Oxford University Press; 1999.
45. Sullivan, John B.; Krieger, Gary R., Clinical Environmental Health and Toxic Exposures, Second Edition. Philadelphia, USA: Lippincott Williams & Wilkins, 2001.; 955
46. Lustigman B; Lee LH; Morata J; Khan F, Effect of thallium on the growth of *Anacystis nidulans* and *Chlamydomonas reinhardtii*. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 2000.; 64: 565-573.
47. Hassler CS; Chafin RD; Klinger MB; Twiss MR, Application of the biotic ligand model to explain potassium interaction with thallium uptake and toxicity to plankton, Environmental Toxicology and Chemistry 2007.; 26: 1139-1145.
48. Naumann B; Eberius M; Appenroth K-J, Growth rate based dose-response relationships and EC-values of ten heavy metals using the duckweed growth inhibition test (ISO 20079) with *Lemna minor,* L. clone St. Journal of Plant Physiology 2007.; 164: 1656-1664.
49. Kunze M, Influence of thallium acetate on the growth of *Acholeplasmataceae, Mycoplasmataceae,* and some bacteria species, Der Einfluss von Thalliumazetat auf das Wachstum von Acholeplasmataceae, Mycoplasmataceae und einigen Bakterienspezies. 1972.; 535-539.
50. Norris P; Man WK; Hughes MN; Kelly DP, Toxicity and accumulation of thallium in bacteria and yeast, Archives of Microbiology 1976.; 110: 279-86.
51. Tuovinen OH; Kelly DP, Studies on the growth of *Thiobacillus ferrooxidans*. IV. Influence of monovalent metal cations on ferrous iron oxidation and uranium toxicity in growing cultures, Archives of Microbiology 1974.; 98: 167-174.
52. Hsieh CY; Tsai MH; Ryan DK; Pancorbo OC, Toxicity of the 13 priority pollutant metals to *Vibrio fisheri* in the Microtox chronic toxicity test, Science of the Total Environment 2004.; 320: 37-50.
53. Di Gaudio MR; Hirshfield HI, The effect of thallium on photosynthetic respiration in *Anacystis nidulans*, Journal of Cell Biology 1975.; 67: 189.
54. Canterford GS; Canterford DR, Toxicity of heavy metals to the marine diatom *Ditylum brightwellii* (West) Grunow: correlation between toxicity and metal speciation, Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom 1980.; 60: 227-242.

55. den Dooren de Jong LE, Tolerance of *Chlorella vulgaris* for metallic and non-metallic ions, Antonie van Leeuwenhoek 1965.; 31: 301-313.
56. Overnell J, The effect of heavy metals on photosynthesis and loss of cell potassium in two species of marine algae, *Dunaliella tertiolecta* and *Phaeodactylum tricornutum*. Marine Biology 1975a; 29: 99-103.
57. Overnell J, The effect of some heavy metal ions on photosynthesis in a freshwater alga. Pesticide Biochemistry and Physiology 1975b; 5: 19-26.
58. Pickard J; Yang R; Duncan B; McDevitt CA; Eickhoff C, Acute and sublethal toxicity of thallium to aquatic organisms, Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 2001.; 66: 94-101.
59. Albertano P; Pinto G, The action of heavy metals on the growth of three acidophilic algae, Bollettino della Societa dei Naturalisti in Napoli 1986.; 95: 319-328.
60. Brown BT; Rattigan BM, Toxicity of soluble copper and other metal ions to *Elodea canadensis*, Environmental Pollution 1979.; 20: 303-314.
61. Babić M; Radic S; Cvjetko P; Roje V; Pevalek-Kozlina B; Pavlica M, Antioxidative response of *Lemna minor* plants exposed to thallium(I)-acetate, Aquatic Botany 2009.; 91: 166-172.
62. Kwan KHM; Smith S, The effect of thallium on the growth of *Lemna minor* and plant tissue concentrations in relation to both exposure and toxicity, Environmental Pollution 1988.; 52: 203-219.
63. Kwan KHM; Smith S, Some aspects of the kinetics of cadmium and thallium uptake by fronds of *Lemna minor*, L. New Phytologist 1991.; 117: 91-102.
64. Henke R; Eberius M; Appenroth KJ, Induction of frond abscission by metals and other toxic compounds in *Lemna minor*, Aquatic Toxicology 2011.; 101: 261-265.
65. Borgmann U; Cheam V; Norwood WP; Lechner J, Toxicity and bioaccumulation of thallium in *Hyalella azteca*, with comparison to other metals and prediction of environmental impact, Environmental Pollution 1998.; 99: 105-14.
66. Harbison, Raymond D.; Bourgeois, Marie M.; Johnson, Giffe T., Hamilton and Hardy's Industrial Toxicology, Sixth edition. Hoboken, New Jersey, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2015.; 241
67. Lapointe D; Couture P, Accumulation and effects of nickel and thallium in earlylife stages of fathead minnows (*Pimephales promelas*), Ecotoxicology and Environmental Safety 2010.; 73: 572-578.

68. Idaho Cobalt Project: Final Environmental Impact Statement, Volume II, Salmon-Cobalt Ranger District, Salmon-Challis National Forest. 2008.; 95
69. Bean, J.R.; Hudson, R.H., Acute oral toxicity and tissue residues of thallium sulfate in Golden eagles, *Aquila chrysaetos*, *Bull. Environ. Contam. Toxicol*. 1976.; 15: 118-121.
70. Cooper, John E., Birds of Prey: Health and Disease. Third edition. USA: Blackwell Science, 2002.; 157
71. Cwynar, Przmyslaw; Kolacz, Roman; Grudnik, Tomasz. The Influence of Chronic Thallium Intoxication on Laying Hens, Including Its Cumulation in Tissues, Organs and Eggs, Pol. J. Environ. Stud. Vol. 23, No.3. 2014.; 949-954
72. Karnofsky, D.; L.P. Ridgway; Patterson, R.H., Production of achondroplasia in the chick embryo with thallium. *Proc. Soc. Exp. Biol. Med*. 1950.; 78: 255-259.
73. Shaw, Paul A., Toxicity and Deposition of Thallium in Certain Game Birds, California State Division of Fish and Game and Hooper Foundation for Medical Research, University of California, San Francisco, 1932.
74. Ward, Justus C., Thallium Poisoning in migratory birds, Journal of the American pharmaceutical Assocition. Vol. 20, No. 12. 1931.; 1272-1276
75. World Health Organization (WHO). 2002. World Health Organization. Environmental Health Criteria, 182. Thallium. WHO: Geneva, Switzerland.
76. Downs, W.L.; J.K. Scott; L.T. Steadman; E.A. Maynard, Acute and sub-acute toxicity studies of thallium compounds, *Am. Ind. Hyg. Assoc*. 1960.; 21: 399-406.
77. Achenbach, C.; O. Hauswirth; C. Heindrichs et al., Quantitative measurement of time-dependent thallium distribution in organs of mice by field desorption mass spectrometry, *J. Toxicol. Environ. Health* 1980.; 6: 519-528.
78. Hazardous Substances Databank (HSDB). National Library of Medicine, Bethesda, MD.
URL: http://toxnet.nlm.nih.gov.,
79. Manzo, L.; R. Scelsi; A. Moglia, et al., Long-term toxicity of thallium in the rat, Chemical Toxicology and Clinical Chemistry of Metals, Academic Press, London, England. 1983.; 401-405
80. Stoltz, M.L.; M.A. Stedham; L.K. Brown, et al., Subchronic (90-day) toxicity of thallium (I) sulfate in Sprague-Dawley rats. Project No. 8702-L. Report to the U.S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste, Washington D.C., by Dynamac Corp., Rockville, MD., 1984.

81. Formigli, L.; R. Scelsi; P. Poggi et al., Thallium-induced testicular toxicity in the rat. *Environ. Res*. 1984.; 40: 531-539.
82. Rodenticide Poisoning: Merck Manual for Pet Health, 2011.; URL: http://www.merckvetmanual.com/pethealth/special_subjects/poisoning/rodenticide_poisoning.html (2016-08-17)
83. Aoyama, H.; M. Yoshida; Y. Yamamura, Induction of lipid peroxidation in tissues of thallous malonate-treated hamster, *Toxicology* 1988.; 53: 11-18.
84. U.S. Army Center for Health Promotion and Preventive Medicine (USACHPPM), *Standard Practice for Wildlife Toxicity Reference Values*, Technical Guide 254. U.S. Army Center for Health Promotion and Preventive Medicine, Aberdeen Proving Ground, MD., 2000.
85. Toxicological profile for thallium, Agency for Substances and Disease Registry, U.S. Public Health Service, July, 1992.
86. Das AK; Chakraborty R; Cervera ML; Guardia MDI, Determination of thallium in biological samples, Anal Bioanal Chem 2006.; 385:665-70.
87. Thompson DF; Callen ED, Soluble or insoluble Prussian blue for radiocesium and thallium poisoning, Ann Pharmacother 2004.; 38:1509-14.
88. Hoffman RS, Thallium toxicity and the role of Prussian blue in therapy, Toxicol Rev 2003.; 22:29-40.
89. Shamshinova AM; Ivanina TA; Yakovlev AA; Shabalina LP; Spiridonova VS, Electroretinography in the diagnosis of thallium intoxication, J Hyg Epidemiol Microbiol Immunol 1990.; 34:113-21.
90. Pau, PWI, Case report: Management of thallium poisoning. HKMJ Vol. 6, No. 3, September 2000.; 316-318
91. Jha S.; Kumar R., Thallium Poisoning Presenting as Paresthesias, Paresis, Psychosis and Pain in Abdomen, Japi, vol.54; 2006.; 53-55
92. M.B.Ch.B, D.C.H, C.A.B.P Chief of Pediatrics Dept. Fallujah Hospital. Thallium poisoning. Case report, Al-anbar Medical Journal. Vol. 10, No.2; 2012.; 96-99
93. Hammouri, Fawzi Al; Darwazeh, Ghaleb; Said, Anas; Ghosh, Raed Abu. Acute Thallium Poisoning: Series od Ten Cases., American College of Medical Toxicology. J. Med. Toxicol.; 2011.; 7:306–311
94. Generalić, Eni. Preuzimanje slika. *EniG. Periodni sustav elemenata*. KTF-Split, 22.07.2016. URL: http://www.periodni.com/hr/images.html (2016-09-05)

Životopis

Ivana Žitko, rođena 29. srpnja 1993. u Splitu. Živjela na otoku Visu 19 godina, gdje pohađa Osnovnu školu „Vis“, a zatim i opću gimnaziju u Srednjoj školi „Antun Matijašević Karamaneo“. Godine 2012. seli se u Zagreb gdje upisuje preddiplomski studij Primijenjene kemije na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu. Na trećoj godini preddiplomskog studija uspješno odrađuje praksu u Hrvatskoj Agenciji za okoliš i prirodu, na odsjeku za kopnene vode i mora.