

Koncentracije talija u vodi, zemlji, povrću i biološkim uzorcima stanovništva na području istočne Hrvatske

Samardžić, Filip

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:182:440167>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-16**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Department of Chemistry, Osijek](#)



Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Preddiplomski studij kemije

Filip Samardžić

Koncentracije talija u vodi, zemlji, povrću i biološkim uzorcima stanovništva na području
istočne Hrvatske

Završni rad

Mentor:

doc. dr. sc. Vlatka Gvozdić

Osijek, 2018.

Sažetak

Korištenjem metode masene spektrometrije induktivno spregnutom plazmom (*ICP-MS*), izmjerili smo koncentracije talija u vodi, zemlji, povrću i u biološkim uzorcima (urinu, serumu i kosi) 501 stanovnika iz 8 naselja na području istočne Hrvatske (Vladislavci, Dalj, Čepin, Našice, Vinkovci, Vukovar, Slavonski Brod i Osijek). Cilj rada je bio odrediti referentne vrijednosti koncentracija talija u različitim navedenim uzorcima za spomenuto područje te usporediti rezultate s drugim analizama koje su se odvijale na sličnom prostoru. *ICP-MS* metoda je uspjela izmjeriti razine talija u većini analiziranih uzoraka osim u kosi i u serumu gdje su koncentracije često bile ispod granice detekcije. Analizom uzoraka i obradom podataka dobiveni su slijedeći rezultati u obliku centralnih vrijednosti (medijana): raspon koncentracija talija u urinu iznosio je od 0,059-0,161 $\mu\text{g L}^{-1}$. Dobivene koncentracije za serum bile su u rasponu od <0,001-0,021 $\mu\text{g L}^{-1}$, a za kosu od <0,001 do 0,0356 $\mu\text{g g}^{-1}$. U vodi je određena koncentracija od 0,003 $\mu\text{g L}^{-1}$, dok je za zemlju vrijednost iznosila od 0,10-0,61 mg kg^{-1} . Za maslačak srednje vrijednosti su bile u rasponu od 2,95-19,20 $\mu\text{g kg}^{-1}$, dok su za kupus bile u rasponu od 22,2-174,6 $\mu\text{g kg}^{-1}$.

Ključne riječi: Talij, voda, zemlja, povrće, biološki uzorci, Hrvatska, *ICP-MS* metoda

Abstract

Using inductively-coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), we measured the concentrations of thallium in water, soil, vegetables and in biological samples (urine, serum, and hair) taken from 501 residents of settlements located in the eastern part of Croatia (Vladislavci, Dalj, Čepin, Našice, Vinkovci, Vukovar, Slavonski Brod i Osijek). The aim of this paper was to determine reference values of thallium concentrations in different samples for the given area and to compare our results with other measurements which occurred in nearby regions. ICP-MS was successful in measuring levels of thallium in most of the analyzed samples, except within the hair and in serum where concentrations were often below the detection limit. With the analysis of collected samples, and processing of its data, we have obtained the next results in median values: concentration range of thallium in urine was between 0,059-0,161 $\mu\text{g L}^{-1}$. Concentrations for serum were between <0,001 and 0,021 $\mu\text{g L}^{-1}$, and for hair between <0,001-0,0356 $\mu\text{g g}^{-1}$. In water, the measured concentration was at 0,003 $\mu\text{g L}^{-1}$, while in the soil it was between 0,10-0,61 mg kg^{-1} . In dandelion median concentration values were between 2,95-19,20 $\mu\text{g kg}^{-1}$, while in cabbage they were between 22,2 and 174,6 $\mu\text{g kg}^{-1}$.

Keywords: Thallium, water, soil, vegetables, biological samples, Croatia, ICP-MS

Sadržaj

1. Uvod	4
1.1. Biološki izvori.....	4
1.2. Toksičnost talija	5
2. Materijali i metode.....	7
2.1. Prikupljanje i analiza uzoraka	8
2.2. ICP-MS	9
2.3. Klaster analiza.....	10
3. Rezultati.....	11
3.1. Biološki uzorci	11
3.2. Klaster analiza za biološke uzorke.....	13
3.3. Uzorci vode, zemlje i biljaka	15
4. Rasprava	16
5. Zaključak	18
6. Literatura	19

1. Uvod

Talij je rasprostranjen u Zemljinoj kori s vrlo niskim koncentracijama, što ga ubraja u takozvane elemente u tragovima. Nalazi se u elementarnom obliku ili u obliku slitina s drugim metalima. Također se može pronaći u spojevima s bromom, klorom, jodom i florom, to jest u njegovim solima. U većim koncentracijama može se pronaći u nekoliko minerala koji nemaju komercijalnu primjenu. Dobiva se pri prženju sulfidnih ruda cinka i olova, gdje se koncentrira u dimnoj prašini [1].

Atmosferske emisije i depozicije od industrijskih izvora rezultirale su povećanom razinom talija u blizini talionica, elektrana na ugljen i tvornica cementa [1].

Otkrio ga je 1861. godine britanski znanstvenik Sir William Crookes prilikom proizvodnje sumporne kiseline iz pirita koji sadrži selenij, pri čemu je došlo do nastanka karakteristično zelene linije u atomskom spektru kojeg je Crookes proučavao. 1862. Crookes i francuski znanstvenik Claude-Auguste Lamy nezavisno su ga izolirali i dokazali da je metal [2].

Ima vrlo malu primjenu u industriji, najviše se koristi u industriji poluvodiča pri proizvodnji električnih uređaja, prekidača i pregrada. Neki njegovi spojevi mogu se koristiti pri proizvodnji specijalnih stakala, leća te fotosenzitivnih ćelija. Do 1972. godine koristio se kao otrov za štakore, ali je zabranjen zbog mogućnosti nanošenja štete ljudima [1].

1.1. Biološki izvori

Talij organizmu nije potreban niti u jednoj razvojnoj fazi te ga kao takvog ne ubrajamo u grupu esencijalnih elemenata. Procijenjeno je da prosječna osoba svakoga dana unese manje od 5 μg talija u organizam. Može se unijeti preko vode za piće (manje od 1 $\mu\text{g L}^{-1}$) te preko hrane životinjskog i biljnog porijekla [3].

Nađeno je da su koncentracije talija u mlijeku od 10-30 $\mu\text{g kg}^{-1}$, u peradi 2,8 $\mu\text{g kg}^{-1}$, u crvenom mesu od 50-70 $\mu\text{g kg}^{-1}$, a u svinjetini 1,7 $\mu\text{g kg}^{-1}$. U povrću i žitaricama su određene koncentracije od 30-300 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ovisno o vrsti analizirane biljke te je također

određeno da se talij nalazi u duhanskim proizvodima u koncentraciji od 1,1-2,4 ng po cigareti [3].

U organizam sisavaca talij ulazi uglavnom putem hrane, inhalacijom i pri kontaktu s kožom te se distribuira kroz tijelo sistematskom cirkulacijom nakon što se poveže s krvnim stanicama. Prelaskom krvno-moždane barijere nakuplja se u mozgu gdje može uzrokovati neurodegeneraciju. Glavni put eliminacije talija iz organizma je preko urina i izmeta [3].

Za ovaj smo rad odabrali urin, serum i kosu kao biološke uzorke jer se smatraju dobrim pokazateljima kontaminacije iz različitih izvora talija u okolini. Urin je odličan pokazatelj neposredne kontaminacije u kratkom vremenskom roku preko vode i konzumacije hrane. Serum je pokazatelj dugotrajnije kontaminacije vodom i hranom, dok je kosa dobar pokazatelj vanjske kontaminacije zrakom i vodom tijekom pranja kose.

U radu je izvršeno preliminarno istraživanje koncentracija talija u vodi, zemlji i biljkama te kao takvo može poslužiti u daljnjim istraživanjima.

1.2. Toksičnost talija

Točni mehanizmi toksičnosti talija su još uvijek vrlo slabo shvaćeni i nepoznati jer talij sa stanicama međusobno djeluje na različite načine. Talij može imitirati kalijev ion u većini bioloških procesa zbog sličnog ionskog radijusa i nemogućnosti stanične membrane da razlikuje ova dva kationa. Talij također prati kalijev put raspodjele i na ovaj način mijenja mnoge procese koji su ovisni o kaliju. Na primjer, talij može zamijeniti kalij u Na^+/K^+ -ATPazi. Interferencija s kalijevim transportom demonstrirana je kod zečeva, gdje je talij imao 10 puta veći afinitet za Na^+/K^+ -ATPazu od kalija [4].

Još jedan moguć mehanizam toksičnosti je talijev kapacitet da reagira s tiolnim skupinama. Talij sprječava veći raspon enzimskih reakcija i smeta u raznim životnim metaboličkim procesima, remeti ravnotežu stanice, što dovodi do generalnog trovanja. Zbog prisutnosti praznih *d*-orbitala u elektronskoj konfiguraciji, talij ima visok afinitet prema sumpornim ligandima. Prilikom stvaranja kompleksa inaktivira sulfhidrilnu skupinu proteina koji su uglavnom uključeni u reakcije enzimske katalize. Vezan na membranu fosfolipida, posebice za anionske grupe, talij mijenja membransku reologiju, pakiranje lipida i raspored lipida u bočnoj fazi dvostrukog sloja i hidrataciji polarnih grupa. Kao rezultat ovo utječe na

aktivnost enzima povezanih sa staničnom membranom, međustanični transport i funkciju receptora [4].

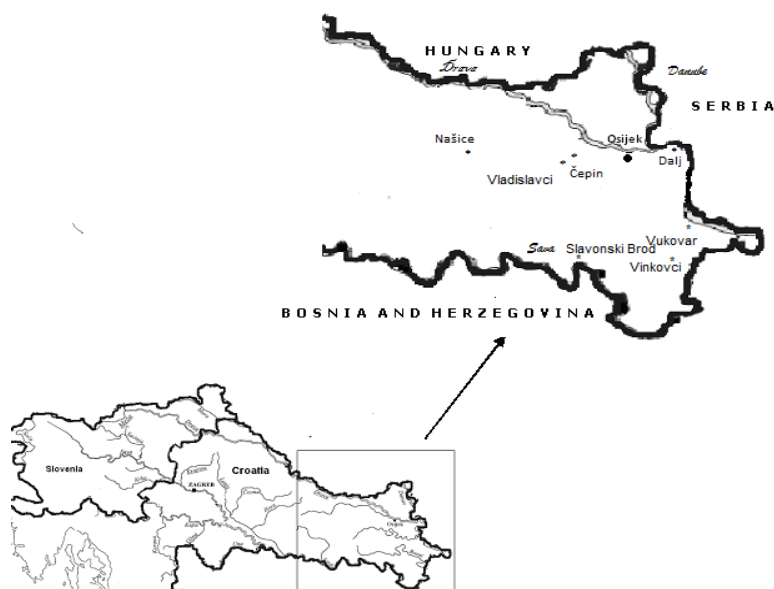
Dodatno, talijeva sposobnost oksidacije membrane lipida može dovesti do remećenja metaboličkih procesa povezanih s membranom. Talij utječe na metabolizam glutaciona, ne-proteinskog tiola čija je glavna uloga održavanje plazma oksidacijske homeostaze što postiže obranom od kisikovih radikala. Poremećajem ovog zaštitnog sustava može dovesti do akumulacije oksidativnih tvari koje negativno utječu na različite molekule i njihove stanične procese [4].

Talij može biti toksičan na način da ometa mitohondrijske funkcije. U milimolarnim koncentracijama talij je utjecao na funkciju izoliranog mitohondrija otvaranjem prijelaznih pora i kidanjem respiratornog lanca [4].

Trenutno ne postoje podaci o mutagenim, kancerogenim i teratogenim učincima talijevih spojeva na čovjekov organizam. Bez tih podataka ne može se procijeniti doza koja uzrokuje reakciju organizma [4].

2. Materijali i metode

Istočni dio Hrvatske, regije Slavonija i Baranja su područja okružena s tri rijeke: Dunav na istoku, Sava na jugu i Drava na sjeveru. Na tome su području prikupljeni uzorci vode, zemlje, kupusa i maslačka (*taraxacum officinale*) dok su biološki uzorci (urin, serum i kosa) prikupljeni od 501 stanovnika iz 8 naselja tog prostora. Uzorci su analizirani metodom induktivno spregnute plazme (ICP-MS). Osim standardne opisne statistike, korištena je i klaster analiza u svrhu klasifikacije rezultata.



Slika 1. Područje prikupljenih i analiziranih bioloških uzoraka, uzoraka vode, tla i biljaka

2.1. Prikupljanje i analiza uzoraka

Ispitanici su dali prvi jutarnji uzorak urina prikupljen u polietilenske bočice za urin (100mL).

Ispitanicima je izvađena jedna epruveta krvi, njenim centrifugiranjem dobiven je serum. Supernatant je odliven, a uzorci su prebačeni u krioeprovete i uskladišteni na -30 °C. U svaku je kivetu dodano 10mL 1% dušične kiseline na 0,5mL uzorka (isto vrijedi za urin).

Prikupljeni uzorci kose su oprani acetonom, sušeni na zraku 24 sata, odvagani do točno 0,1g, otopljeni u 1mL 65%-tne dušične kiseline te razrijeđeni do 12mL za analizu.

Uzorci zemlje su prikupljeni tako što se uklonio gornji sloj i sondom uzeo dublji dio tla (između 5-50cm). Uzorci su zatim osušeni, usitnjeni i prosijani kroz sito. Da bi se utvrdila koncentracija metala razoreni su u zlatotopki.

Listovi maslačka su sakupljeni na istim mjestima, dok je kupus uzet na dijelu lokacija u vrtovima udaljenim do 20m od uzorkovanja tla tamo gdje je to bilo moguće. 1g uzorka je odvagano u kivetu te prelijevano s 9mL HNO₃ i 3mL H₂O₂.

Uzorci vode za piće su zakiseljeni 10mL/L koncentracijom otopine i uskladišteni na -30°C do analize. Nakon odmrzavanja napravljena je analiza.

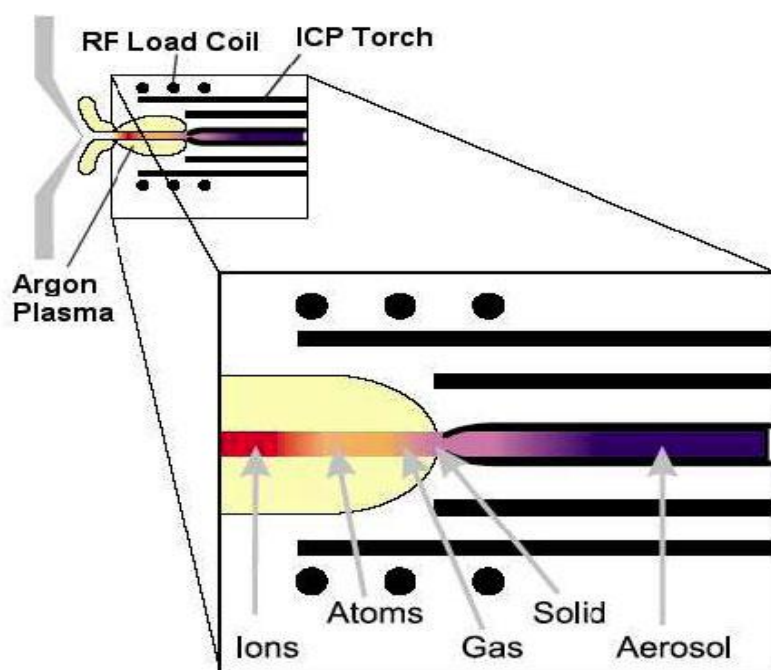
Svi su uzorci analizirani metodom masene spektrometrije induktivno spregnutom plazmom.

Uvjeti rada na ICP-MS-u: Napon struje: 1050W, Argon

1. faza protoka – tzv. plazma protok između vanjske i srednje kolone - brzina 15,00L/min.
2. faza protoka – tzv. pomoćni protok plina – brzina 1,20L/min.
3. faza protoka plina argona – tzv. rashladni (engl. nebulizer) protok kroz indukcijsku kolonu – brzina 0,88L/min.

2.2. ICP-MS

ICP-MS je analitička metoda koja se koristi za određivanje koncentracija elemenata u uzorcima. Najraširenija je metoda za određivanje koncentracije metala u organskim i anorganskim uzorcima. ICP-MS kombinira visoko temperaturni ICP izvor s masenim spektrometrom. ICP izvor prevodi atome elemenata u ione, ti se ioni zatim razdvajaju i detektira ih spektrometar. Kada ioni dođu do masenog spektrometra, razdvajaju se po njihovom omjeru mase/naboja [5].



Slika 2. Sudbina uzorka u instrumentu ICP-MS metode [16].

Najjednostavniji ICP-MS uzorak je otopina uzorka u razrijeđenoj dušičnoj kiselinu. Otopina se pumpa u instrument kao dobro raspršen sprej prije nego što dotakne plazmu [6].

Njena visoka senzitivnost, visoki dinamični linearni domet, niske granice detekcije, jednostavan spektar i najbitnije mogućnost da istovremeno izmjeri većinu elemenata PSE doveli su do toga da je zamijenila slične tehnike za određivanje koncentracije specifičnih elemenata poput atomske apsorpcije i emisijske spektroskopije [6].

Kod ove metode su moguće interferencije uzrokovane poliatomnim ionima iste nominalne mase kao analit, signalne supresije te blokada između raspršivača i posude s uzorkom [6].

2.3. Klaster analiza

Klaster analiza je metoda multivarijatne obrade podataka čiji je glavni cilj klasificiranje odnosno klasteriranje opažanja u skupine ili klastere tako da je:

1. Svaka skupina ili klaster homogena s obzirom na određene varijable tj. da su sva opažanja u jednoj skupini slični jedni drugima
2. Svaka skupna različita od druge s obzirom na iste varijable tj. da se opažanja u jednoj skupini moraju razlikovati od opažanja o drugoj skupini [7].

Geometrijski je koncept klaster analize, u dvodimenzionalnom prostoru, vrlo jednostavan: svako opažanje moguće je prikazati kao točku. Uopćeno, svako je opažanje moguće prikazati kao točku i u p dimenzionalnom prostoru, gdje je p broj varijabli (ili svojstava) koje opisuju opažanje [7].

Prvi korak u analizi je izbor mjerila sličnosti. Mjerilo sličnosti, u dvodimenzionalnom prostoru, je udaljenost između dvije točke. Sljedeći korak je izbor između dvije osnovne metode klaster analize.

Hijerarhijska klaster analiza, radi na principu algoritma koji formira klastere po hijerarhiji tako da je u svakoj sljedećoj razini broj klastera manji za jedan. Ova metoda analize se najčešće prikazuje grafički, dendrogramom. Dva su osnovna tipa ove metode: a) aglomerativna ili rastuća te b) divizivna. Obje metode daju isti rezultat ali u obratno dođe do njega [7].

Nekoliko metoda je poznato za razvoj klastera:

1. Metoda centroida
2. Pojedinačna vezanost ili metoda najbližeg susjeda
3. Potpuna vezanost ili metoda najdaljeg susjeda
4. Prosječna vezanost
5. Wardova metoda [7].

Postoji i nehijerarhijska klaster analiza koja se ne pojavljuje u našem radu.

3. Rezultati

3.1. Biološki uzorci

U tablicama 1.-3. prikazani su rezultati osnovne statistike: vrijednosti medijana i 25-75 percentila

Tablica 1. Medijan koncentracija talija u urinu ($\mu\text{g L}^{-1}$) stanovništva različitih naselja i vrijednosti 25-75 percentila

URIN ($\mu\text{g L}^{-1}$)				
Lokacija	N	Medijan	25. percentila	75. percentila
Vladislavci	84	0,059	0,000	0,168
Dalj	86	0,061	0,034	0,125
Čepin	51	0,161	0,000	0,294
Našice	79	0,114	0,050	0,210
Osijek	62	0,154	0,098	0,297
Vinkovci	27	0,140	0,100	0,249
Slavonski Brod	31	0,159	0,117	0,249
Vukovar	54	0,156	0,070	0,214

*Za urin normalne koncentracije talija su iznosile $0,20 \mu\text{g L}^{-1}$ dok kod osoba koji rade s talijem ili njegovim spojevima $0,41 \mu\text{g L}^{-1}$ [8].

Tablica 2. Medijan koncentracija talija u serumu ($\mu\text{g L}^{-1}$) stanovništva različitih naselja i vrijednosti 25-75 percentila

SERUM ($\mu\text{g L}^{-1}$)				
Lokacija	N	Medijan	25. percentila	75. percentila
Vladislavci	87	0,001	0,000	0,042
Dalj	87	0,000	0,000	0,041
Čepin	52	0,021	0,000	0,168
Našice	80	0,001	0,000	0,000
Osijek	64	0,000	0,000	0,091
Vinkovci	23	0,009	0,007	0,011
Slavonski Brod	31	0,015	0,011	0,022
Vukovar	56	0,013	0,009	0,019

* Normalna koncentracija talija u krvi iznosi manje od $1 \mu\text{g L}^{-1}$. Značajna izloženost taliju je povezana s koncentracijama većim od $10 \mu\text{g L}^{-1}$, a visoka preko $50 \mu\text{g L}^{-1}$ [9].

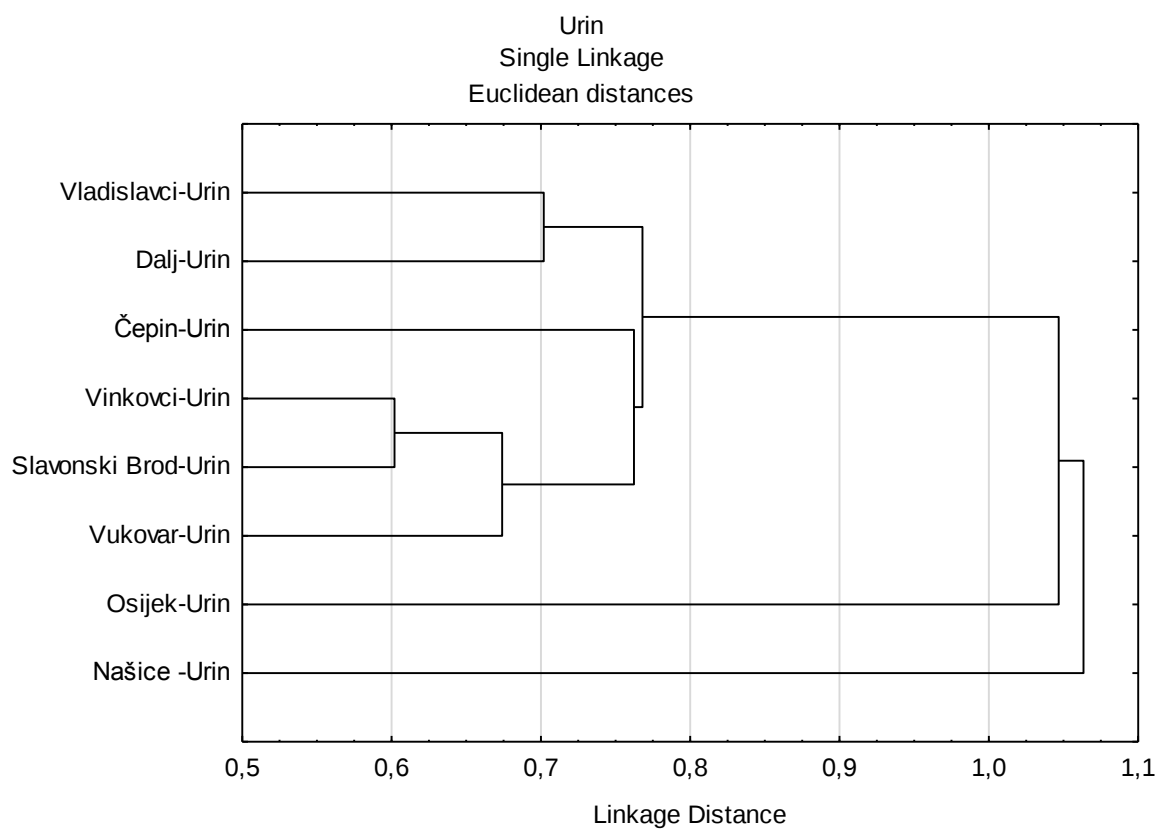
Tablica 3. Medijan koncentracija talija u kosi ($\mu\text{g g}^{-1}$) stanovništva različitih naselja i vrijednosti 25-75 percentila.

KOSA ($\mu\text{g g}^{-1}$)				
Lokacija	N	Medijan	25. percentila	75. percentila
Vladislavci	86	0,0000	0,0000	0,0040
Dalj	87	0,0356	0,0000	0,1450
Čepin	52	0,0000	0,0000	0,0010
Našice	81	0,0000	0,0000	0,0000
Osijek	64	0,0000	0,0000	0,0020
Vinkovci	24	0,0005	0,0002	0,0013
Slavonski Brod	31	0,0007	0,0003	0,0011
Vukovar	56	0,0004	0,0002	0,0008

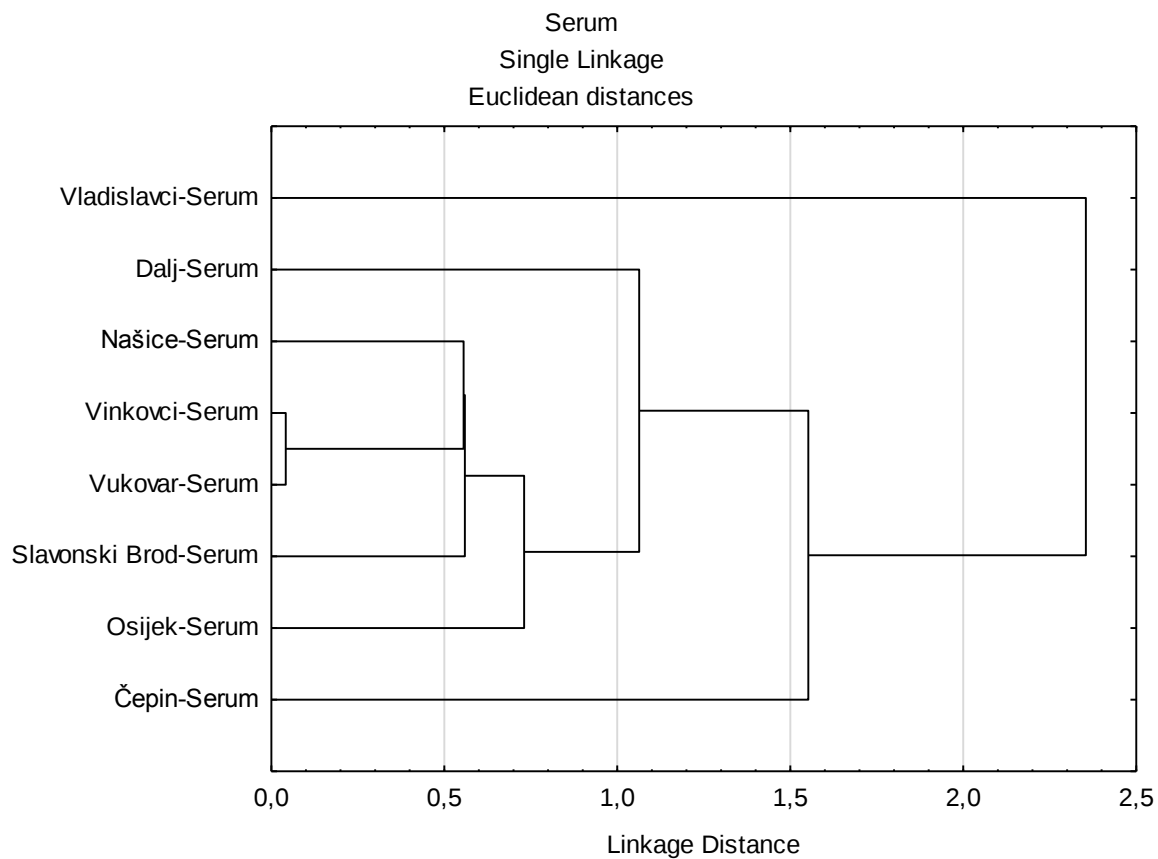
*Normalna koncentracija talija u kosi iznosi od 0,005 do 0,01 $\mu\text{g g}^{-1}$ [10].

3.2. Klaster analiza za biološke uzorke

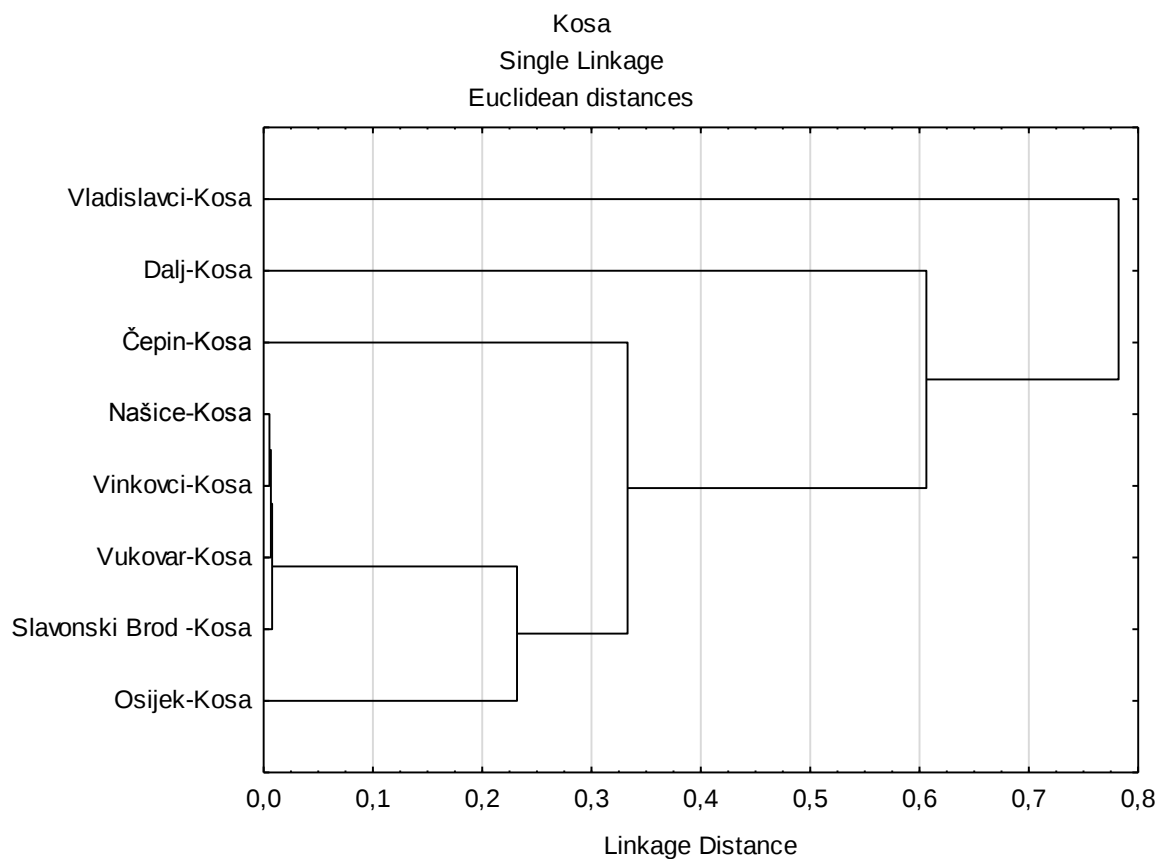
Na slikama 3, 4 i 5 prikazani su rezultati klaster analize.



Slika 3. Rezultat klaster analize (za koncentracije talija u urinu)



Slika 4. Rezultat klaster analize (za koncentracije talija u serumu)



Slika 5. Rezultat klaster analize (za koncentracije talija u kosi)

Na slici 3 prikazan je rezultat klaster analize prikazan u obliku dendrograma za koncentracije talija u urinu: Na slici je vidljivo da su se gradovi Osijek i Našice razvrstali u zasebne jednočlane klastere dok su ostala mjesta razvrstana u kompleksni šestočlani klaster.

Na dendrogramu koji predstavlja rezultat klaster analize za koncentracije talija u serumu, prikazanom na slici 4 vidljivo je da Vladislavci čine zaseban jednočlani klaster dok ostalih 7 naselja čine zaseban sedmeročlani klaster od kojega su djelomično odvojena naselja Čepin i Dalj.

Dendrogram (koncentracija talija u kosi) prikazan na slici 5 pokazuje veću korelaciju među naseljima Vladislavci, Dalj i Čepin (na manjoj su međusobnoj udaljenosti). Gradovi Vinkovci, Vukovar, Slavonski Brod i Našice skupa sa Osijekom čine zajednički klaster u kojem je grad Osijek ipak izdvojen.

3.3. Uzorci vode, zemlje i biljaka

Tablica 4. Srednje vrijednosti koncentracija talija u vodi, zemlji, maslačku i kupusu za ispitivano područje slijedećih lokacija: Vladislavci, Čepin, Dalj, Osijek i Našice te za Vukovar, Vinkovce i Slavonski Brod

Materijal	*Skupina naselja	Vukovar	Vinkovci	Slavonski Brod
Voda ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,003	---	---	---
Zemlja (mg kg^{-1})	0,10	0,50	0,56	0,61
Kupus ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	22,2	174,6	---	---
Maslačak ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	2,95	19,20	5,84	11,50

*Skupinu naselja čine Vladislavci, Čepin, Dalj, Osijek i Našice

Prema Američkoj agenciji za zaštitu okoliša maksimalna dopuštena koncentracija talija u vodi za piće iznosi $2 \mu\text{g L}^{-1}$ [11].

Određene referentne vrijednosti za povrće iznose $20\text{--}125 \mu\text{g kg}^{-1}$, a za trave od $20\text{--}1000 \mu\text{g kg}^{-1}$ [12].

Raspon koncentracija talija u zemlji je od $0,014$ do $2,8 \text{ mg kg}^{-1}$, a prosjek oko $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$ [12].

4. Rasprava

U Tablici 5 prikazane su vrijednosti koncentracija talija određenih u biološkim uzorcima prikupljenih na području Slavonskog Broda [11], Baranje i dva naselja u istočnom dijelu Slavonije [12].

Tablica 5. Usporedba srednjih vrijednosti koncentracija talija u biološkim uzorcima naše analize s ostalim radovima u istoj regiji

Biološki materijal	Slavonski Brod – naša analiza	Slavonski Brod-rad [13] *Grupa 1	Slavonski Brod-rad [13] *Grupa 2	Raspon koncentracija u 8 naselja-naša analiza	Raspon koncentracija u 3 naselja-rad [14]
Urin ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,159	0.17	0.18	0,059-0,161	0,07-0,15
Serum ili Krv ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,015	0.012	0.021	<0,001-0,021	<0,05
Kosa ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0,0007	0,0003	0,0002	<0,001-0,0356	0,07-0,14

*[13] Cvitković A, et al. *Metal concentration study in a population living in the vicinity of an oil refinery*

*Grupa 1 – Sjeverni dio Slavonskog Broda, udaljeno od naftne rafinerije

*Grupa 2 – Centralni i Južni dio Slavonskog Broda, u blizini naftne rafinerije

*[14] Ćurković M, et al. *detection of Tl and U in water and biological samples*

Usporedbom naših rezultata s rezultatima istraživanja koncentracija talija provedenim u Hrvatskoj (Tablica 5) vidljivi su slični koncentracijski rasponi. Koncentracije talija u Slavonskom Brodu [13] gotovo se podudaraju s našim, u svim biološkim uzorcima. Rezultati mjerenja koncentracija talija u biološkim materijalima na području tri naselja u Istočnoj Slavoniji pokazuju da su koncentracije urina i seruma slične našem koncentracijskom rasponu, dok su koncentracije talija pronađene u kosi stanovnika Draža, Čelija i Potnjana bile veće od naših.

Pregledom anketnog upitnika utvrđeno je da su osobe s većom koncentracijom talija u kosi iz manjih naselja (Čepin, Vladislavci, Dalj). Na upit o mogućoj profesionalnoj izloženosti i izloženosti u domu odgovorili su da su u kontaktu s: gnojivima, pesticidima, herbicidima,

deponijama smeća ili su poslom vezani za boravak na većim prometnicama. Rezultati primijenjene multivarijatne metode (klaster analiza) upućuju na određeno zasebno grupiranje gradova i sela, što u slučaju urina i seruma nije tako jasno izraženo kao u slučaju uzoraka kose (Slika 5). Budući da koncentracije talija u serumu i urinu svih 501 ispitanika ne pokazuju povećane koncentracije u ovisnosti o izloženosti tijekom dana na poslu i kod kuće, moguće je zaključiti da su nešto više vrijednosti (Dalj) povezane s vanjskim utjecajima.

Tablica 6. Usporedba srednjih vrijednosti koncentracija talija u vodi i zemlji uzoraka našeg rada s ostalim radovima u istoj regiji

Materijal	Ćelije, Dalj, Potnjani [14]	Naselja u našem radu	Europa [15]	Sisak [15]	Idrija, Slovenija [15]
Voda ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,001	0,003	0,003-0,012	---	---
Zemlja (mg kg^{-1})	---	0,10-0,61	0,10-0,57	0,15	0,3

[15] - Publicly available datasets on thallium (Tl) in the environment by Bozena Karbowska, Environ Monit Assess (2016)

Kao što je vidljivo u tablicama 4 i 6 izmjerene koncentracije u vodi, zemlji i biljkama su u rasponu normalnih literaturnih koncentracija, što se odrazilo i na koncentracije u biološkim materijalima stanovništva istočne Hrvatske koje su bliske donjoj granici referentnih vrijednosti pronađenim u literaturi. Rezultati klaster analize ne upućuju na jasno razlikovanje selo-grad, određeno svrstavanje u zajednički klaster vidljivo je samo u slučaju gradova: Slavonski Brod, Vinkovci i Vukovar.

5. Zaključak

Rezultati ovoga rada daju uvid u koncentracije talija u vodi, zemlji, biljkama i biološkim uzorcima stanovništva na području Istočne Hrvatske. Koncentracije talija u biološkim materijalima ne pokazuju odstupanja od onih utvrđenih u preliminarnim radovima provedenim na područjima ovoga dijela Hrvatske. Koncentracije talija u vodi, ispod su maksimalno dopuštene koncentracije od $2 \mu\text{g L}^{-1}$, a koncentracije talija u tlu i biljkama bliske onima navedenim u literaturnim podacima istraženim na područjima bez mogućih antropogenih utjecaja. Rezultati ovoga rada pomogli su u određivanju referentnih vrijednosti za stanovništvo Istočne Hrvatske što je od iznimne važnosti za upotpunjenje tablice referentnih vrijednosti stanovništva EU.

6. Literatura

- 1.. <http://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp.asp?id=309&tid=49> 17.9.2018.
- 2.. <http://www.britannica.com/science/thallium> 17.9.2018.
3. Rodriguez, Juan José & Altamirano-Lozano, Mario. (2012). Genetic toxicology of thallium: A review. Drug and chemical toxicology. 36. 10.3109/01480545.2012.710633.
4. Cvjetko P, Cvjetko I, Pavlica M. Thallium Toxicity in Humans. Arh Hig Rada Toksikol. [Internet]. 17.03.2010. [pristupljeno 20.09.2018.];61(1):111-118. doi: <https://doi.org/10.2478/10004-1254-61-2010-1976>
5. <https://crustal.usgs.gov/laboratories/icpms/intro.html> 17.9.2018.
6. Linda V.Godfrey, Jennifer B.Glass, Chapter 22 - The Geochemical Record of the Ancient Nitrogen Cycle, Nitrogen Isotopes, and Metal Cofactors, Methods in Enzymology Volume 486, 2011, pages 483-506
7. Prof. dr. sc. Marija Pecina; Metode multivarijantne analize, Zagreb 2006 ; 31-33
8. James F. Staff, Richard J. Cotton, Nicholas D. Warren, and Jackie Morton, Comparison of urinary thallium levels in non-occupationally exposed people and workers Int Arch Occup Environ Health. 2014; 87(3): 275–284.
9. <https://www.mayomedicallaboratories.com/test-catalog/Clinical+and+Interpretive/8149> 17.9.2018
10. <https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/a?dbs+hsdb:@term+@DOCNO+6910> 17.9.2018.
11. <https://www.mass.gov/guides/drinking-water-standards-and-guidelines> 20.9.2018.
12. Alina Kabata-Pendias, Henryk Pendias; Trace Elements in Soils and Plants (FourthEdition) (2011), pp 330-332
13. Cvitković A, et al.Metal concentration study in a population living in the vicinity of an oil refinery, Conference Paper in WIT Transactions on Ecology and the Environment · April 2017

14. Ćurković M, et al. Detection of Tl and U in water and biological samples, Arh Hig Rada Toksikol 2013;64:385-394
15. Publicly available datasets on thallium (Tl) in the environment—a comment on “Presence of thallium in the environment: sources of contaminations, distribution and monitoring methods” by Bożena Karbowska, Environ Monit Assess (2016) 188:640 (DOI 10.1007/s10661-016-5647-y)
16. Slika preuzeta s: https://crustal.usgs.gov/laboratories/icpms/images/ICP_torch.jpg