

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno – matematički fakultet
Kemijski odsjek
Poslijediplomski studij kemije

TALIJ U UKUPNOM ATMOSFERSKOM TALOŽENJU

Kemijski seminar 1

Valentina Gluščić, dipl.ing.kem.

(Pan, Y. i sur. Bulk Deposition and Source Apportionment of Atmospheric Heavy Metals and Metalloids in Agricultural Areas of Rural Beijing during 2016–2020, *Atmosphere* 2021, 12,283.<https://doi.org/10.3390/atmos12020283>)

Sadržaj

1.UVOD	3
1.1. TALIJ	3
2. TALIJ U OKOLIŠU	5
3. UTJECAJ TALIJA NA OKOLIŠ	6
4. UTJECAJ TALIJA NA ČOVJEKA.....	7
5. TALIJ U ATMOSFERSKOM TALOŽENJU	8
6. TALIJ U REGULATIVI.....	11
7. PRIMJENA INSTRUMENTALNIH TEHNIKA ZA ODREĐIVANJA TALIJA	15
8. DOSADAŠNJA ISTRAŽIVANJA.....	15
9. ZAKLJUČAK	28

1.UVOD

1.1. TALIJ

Čisti talij je srebrno-bijele boje, vrlo mekan i savitljiv, bez mirisa i okusa¹. S drugim nemetalima kao što su brom, klor, fluor i jod čini spojeve koji su bezbojno-bijele do žute boje. U prirodi je široko rasprostranjen, ali izrazito nisko zastupljen. U zemljinoj kori koncentracije talija variraju između 0,3 mg/kg do 0,6 mg/kg, dok je u kori oceana ta koncentracija niža, oko 0.013 mg/kg².

Talij je element 13. skupine i 6. periode Periodnog sustava elemenata, atomskog broja 81 (Z=81) i relativne atomske mase (A= 204.383 amu). Talište mu je na 303,5 °C, a vrelište pri 1482 °C. Radi visoke gustoće (11.71 g/cm³ pri 20 °C) ga se naziva „teškim metalom“³. Otkrio ga je 1861. g William Crookes plamenom spektroskopijom. Crookes je analizirao otpadni mulj selenijeva-željeza koji nastaje pri procesu proizvodnje sumporne kiseline i u spektru primjetio intenzivne zelene linije koje su ga podsjećale na zelene pupoljke. Zaključio je da ispitivani mulj sadrži do tada nepoznati element koji je nazvao talij prema grčkoj riječi thallos - zeleni izdanak ili grana, a 1862. g Claude-Auguste Lamy je elektrolizom izolirao čisti talij⁴. Talij se nalazi u istoj periodi kao olovo (Pb) i živa (Hg) te je po elektronskoj i atomskoj strukturi najsličniji tim toksičnim metalima³.

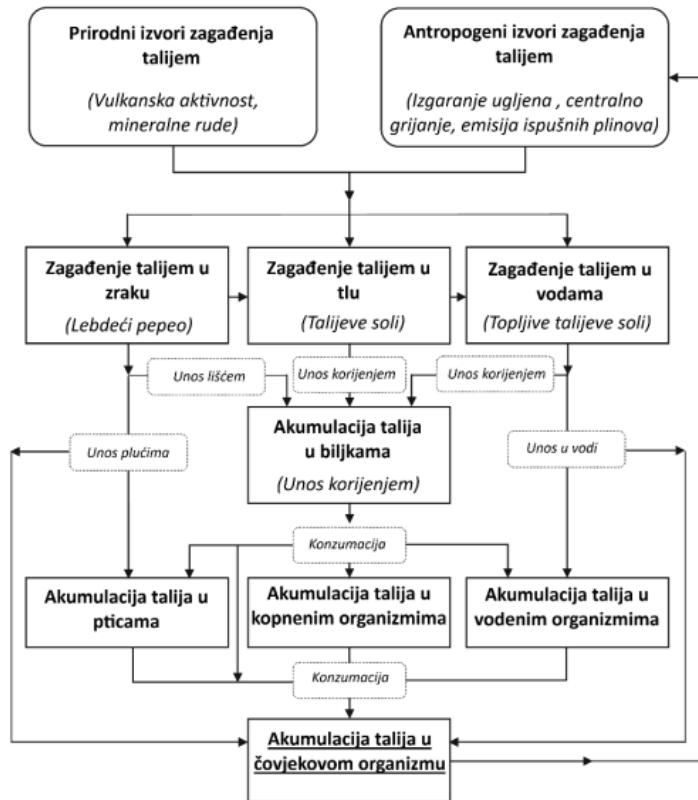
Talij na zraku oksidira u crni Tl₂O koji je higroskopan i lako se oksidira dalje u Tl₂O₃ pa ga je potrebno čuvati u petroleju. U prirodi se talij pojavljuje u dva oksidacijska stanja; monovalentni Tl⁺ ili trovalentni Tl³⁺. U ovisnosti o pH i redoks-potencijalu (Eh), Tl⁺ ioni su stabilniji što ukazuje da se lako prenosi iz jednog eko sustava u drugi kao npr. iz vode u tlo i obrnuto¹.

Spojevi talija stupnja oksidacije +1 su i njegovi najvažniji spojevi stabilni u vodenim otopinama. Soli talija su bez mirisa i okusa, s ionskim kristalnim rešetkama, koje nastaju redukcijom talij (III)-spojeva s bilo kojim reduksijskim sredstvom uključujući i H₂O₂. Radi istog naboja i sličnog ionskog radijusa, Tl⁺ se lako zamjenjuje s ionima alkalijskih metala kalija, rubidija i cezija (K⁺, Rb⁺ i Cs⁺). Talij se radi negativnog reduksijskog potencijala (Tl⁺ + e⁻ → Tl_(s), E^o = -0,34V) dobro otapa u kiselinama HNO₃ i H₂SO₄, dok je otapanje u HCl nešto teže jer talijevi halidi nisu topljivi u vodi. Najtopljiviji u vodi je talijev (I)-fluorid u obliku jake lužine³.

Spojevi talija stupnja oksidacije +3 su vrlo jaka oksidacijska sredstva (Tl³⁺ + 2e⁻ → Tl⁺, E^o = -1,25V) te lako prelaze u Tl⁺. Nestabilni su u vodenom mediju, ali stabilni u organskim otapalima i radi sličnosti po naboju i ionskom radijusu lako se zamjenjuju s trovalentnim ionom aluminija; Al³⁺³.

Talij je u prirodi zastupljen kao smjesa dva prirodna stabilna izotopa ^{205}Tl (70,5 %) i ^{203}Tl (29,5 %), a poznato je još 26 umjetnih Tl izotopa čija masa varira između 184u i 210u s vremenima poluraspada od 2,1ms do 8,8 god².

Talij u prirodi tvori rijetke minerale kao što su lorandit, TlAsS_2 koji je i najrašireniji mineral talija, i crookesite, $\text{Cu}_7(\text{Tl},\text{Ag})\text{Se}_4$. Lorandit se često povezuje sa mineralima sfaleritom (ZnS(s)) i galenitom (PbS(s)) te se radi toga Tl izdvaja kao nusproizvod prerade ruda cinka i olova ^(5, 6).



Slika 1. Shema prijenosa talija u okolišu– prilagođeno iz literature⁶

Talij se od otkrića pa do početka 20. stoljeća koristio u medicini za liječenje noćnog znojenja i tuberkuloze, malarije, spolnih bolesti kao što su sifilis i gonoreja te gljivičnih oboljenja na koži². Talijeve soli, posebice talijev-sulfat, koristile su se kao rodenticidi, insekticidi i anticidi sve do 1970. kada je u SAD-u zabranjena njihova upotreba u domaćinstvima radi povećanog broja iznenadnih smrti dok se u nekim zemljama u razvoju primjenjuju i danas². U obliku vodotopive soli izotop Tl^{201} koristi se kao kontrastno sredstvo u nuklearnoj medicini za otkrivanje kardiovaskularnih bolesti i karcinoma².

Radi jedinstvenih svojstava, talij i njegovi spojevi nalaze široku primjenu i u industriji za proizvodnju specijalizirane elektroničke opreme i fotoelektričnih ćelija⁷. Tako se npr. talij-barij-kalcij-bakar oksid

koristi kao visokotemperaturni supravodič (HTS) u filtrima za bežičnu komunikaciju, dok se kristali talij-arsen-selen koriste za difrakciju svjetlosti u filtrima akustično-optičkih mjernih uređaja⁷. U leguri s živom se koristi za dobivanje specijalnih termometara za mjerjenje niskih temperatura². Talijev oksid se koristi za proizvodnju stakla s visokim indeksom loma i niskim talištem². Talij se koristi kao katalizator za oksidaciju ugljikovodika i olefina i za polimerizaciju, a nalazi se u sastavu boja i pigmenata, sredstva za impregnaciju drva i kože protiv gljivica i bakterija i pirotehničkim proizvodima².

2. TALIJ U OKOLIŠU

Talij je u okolišu prirodno široko rasprostranjen, ali i nisko zastupljen². Svrstan je na 60. mjesto po zastupljenosti elemenata u Zemljinoj kori, a razlog njegove široke rasprostranjenosti su njegova halkofilna i litofilna svojstva⁸. Najčešće je prisutan u sulfidnim rudama (ruda kod kojih je metal vezan sa sumporom) teških metala (olova, bakra ili cinka) kao komponenta u tragovima (koncentracije od 0,1 mg/kg do 1,7 mg/kg), silikatima, mineralima i u ugljenu⁵. Mnogo veće vrijednosti su pronađene u organski bogatim škriljevcima i ugljenu iz razdoblja Jure s vrijednostima do 1000 mg/kg². Koncentracije talija, ovisno o vrsti tla, variraju između 0,014 mg/kg i 2,8 mg/kg, dok je prosjek u svijetu 0,5 mg/kg. U morskoj vodi procijenjena je prosječna koncentracija talija od 65 pmol/kg, a u nezagađenim slatkim vodama ta je koncentracija u rasponu od 5 ng/l do 10 ng/l. U vulkanskim izvorima izmjerene koncentracije talija su od 0,25 µg/l. Poznata nalazišta talija u svijetu su: Sjeverna Makedonija, Kina, Njemačka, Poljska, Sjedinjene Američke Države i Brazil².

Prirodni izvora talija su vulkanske erupcije, kozmičke zrake i prašina nastala trošenjem minerala i ruda obogaćenih talijem dok su antropogeni izvori talija emisije iz industrijske proizvodnje posebice, proizvodnja ugljena te crnih i obojenih metala te procesi njihovih taljenja, termoelektrane koje kao pogonsko gorivo koriste rude bogate talijem, te proizvodnja cementa i cigle², a u manjoj mjeri poljoprivreda i duhanski dim⁹. Iako se procjenjuje da je godišnja proizvodnja Tl u talionicama Pb i Zn samo 0,9 t¹⁰, procjenjuje se da ga u okoliš u istom periodu različitim industrijskim procesima bude otpušteno između 2000–5000 t Tl⁸. Primjerice u Kini, najvećem proizvođaču, ali i potrošaču cementa u svijetu s proizvodnjom od 2.2 10⁹ tona (podatak iz 2018), od ukupnih antropogenih emisija čestica u zrak, 40 % čini proizvodnja cementa¹¹.

Talij se u zrak iz prirodnih izvora otpušta prvenstveno u obliku čestica pepela obogaćenih Tl promjera <100 nm¹², a iz antropogenih izvora u obliku lebdećih čestica promjera i do nekoliko µm¹³, krutog i tekućeg otpadnog materijala, koji su rezultat industrijskih procesa obrade sirovina te hlapljivih plinova. Tehnološki procesi obrade sirovina bogatih talijem odvijaju se pri visokim temperaturama što pogoduje isparavanju

talija koji radi neučinkovitih elektrostatskih taložnika ili drugih regulatora emisija bude lako otpušten u atmosferu². Lopez Anton (2013)¹⁴ je pokazao da sagorijevanjem ugljena koji sadrži tragove talija nastaje 40 % Tl u plinovitoj i 60 % Tl u čestičnoj fazi. Također, za razliku od drugih teških metala, izrazito niska efikasnost metode uklanjanja Tl iz otpadnih voda u talionicama konvencionalnom precipitacijom u lužnatoj sredini¹⁰ izaziva otjecanje tragova talija u okoliš.

Koncentracije talija u zraku su najčešće ispod 1 ng/m³, međutim u neposrednoj blizini rudnika i talionica te industrijskih postrojenja za proizvodnju cementa koncentracije talija značajno rastu i u tlu i u vodama što predstavlja potencijalnu opasnost za lokalno stanovništvo¹⁵. Xu i sur. 2019 su izmjerili koncentracije Tl u tlu u neposrednoj blizini rudika u Kini 40 mg/kg do 124 mg/kg, dok je u neposrednoj blizini cementare u Njemačkoj, sadržaj talija u atmosferskoj depoziciji iznosio je 400 µg/m²d što uzrokuje i povišene razine talija u tlu i biljkama¹¹.

3. UTJECAJ TALIJA NA OKOLIŠ

Talij u kopnenim i vodenim ekosustavima nije biorazgradiv niti podliježe transformaciji već ostaje dugotrajno prisutan, adsorbira se i/ili prenosi iz sedimenta i tla u vode i obrnuto geokemijskim procesima te putem hranidbenog lanca lako dospijeva u čovjekov organizam (Slika 1.)¹⁵. Radi toga su neke zemlje u svijetu, prvenstveno SAD i Kina, prepoznale potrebu nadziranja razina Tl u vodama te ga uvrstile u listu prioritetnih zagađivala¹⁰. Agencija za zaštitu okoliša SAD-a propisala je maksimalnu dozvoljenu granicu Tl u vodi za piće (2 µg/l), a u industrijskim otpadnim vodama 140 µg/l. U Kini je pak propisana maksimalnu dozvoljena granica Tl u vodi za piće 0,1 µg/l, u otpadnim vodama talionca (2 µg/l), a u industrijskim otpadnim vodama 5 µg/l¹⁰. Također, talij je uvršten na popis polutanata od strane Europskog parlamenta i Vijeća europske unije Direktivom o vodama (The European Water Framework Directive (EC, 2000))²⁶. U Hrvatskoj je u 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/l¹⁶.

Faktori koji određuju utjecaj talija u okoliš su njegov oblik i stabilnost, kemijska priroda sastavnice (kao npr. pH, kemijski sastav, struktura) u kojoj ga istražujemo te mehanizam vezanja odnosno bioremedijacija¹³. Iako se analitičkim tehnikama talij uglavnom određuje kao ukupan, upravo kemijska specijacija Tl određuje njegovu toksičnost. U prirodnim vodama, talij se prvenstveno nalazi u obliku dobrotopljivog stabilnog monovalentnog iona Tl⁺ u širokom rasponu pH, dok u morskoj vodi 1-5 % ukupnog talija dolazi u obliku Tl³⁺¹⁵. Tl⁺ se radi sličnosti u ionskom radijusu lako zamjenjuje s ionima alkalijskih metala K⁺, Rb⁺ i Cs⁺ dok se Tl³⁺ lako zamjenjuje s ionom Al³⁺, a upravo je sličnost s ionima K⁺

i Al^{3+} jedan je od mehanizama njegove toksičnosti¹⁵. Stoga onečišćenje vode, tla i zraka talijem predstavlja potencijalnu opasnost za sav živi svijet.

4. UTJECAJ TALIJA NA ČOVJEKA

Iako je talij toksičniji od žive, kadmija i olova, mali broj epidemioloških studija bavi se ispitivanjem njegove toksičnosti¹⁷. Razlog tome su izrazito niske koncentracije talija te nedovoljno osjetljive analitičke tehnike koje se koriste za njegovu detekciju. Stoga ni mehanizam toksičnosti talija do danas nije u potpunosti razjašnjen. Mehanizam toksičnosti talija prvenstveno se temelji na sličnosti s ionom K^+ . Radi istog naboja i sličnog ionskog radijusa kao i K^+ , Tl^+ lako ulazi u stanicu putem stanične membrane koja nije u mogućnosti razlikovati ova dva iona te utječe na biološke procese ovisne o prijenosu kalija. Tl^+ ion zamjenjuje K^+ u aktivnom mjestu enzima Na/K -ATPaze i inhibira aktivni transport te se akumulira u stanici i relativno sporo se iz nje otpušta. Akumulira se u jetri, bubrezima i kosi¹⁷.

Neke studije pokazuju da Tl u stanci izaziva oksidativni stres tj. stvaranje reaktivnih kisikovih čestica koje pak uzrokuju oksidaciju membranskih lipida i proteina¹⁷. Talij u elektronskoj strukturi ima praznu d-orbitalu stoga ima visok afinitet vezanja liganda sumpora kao npr. tiolnih skupina. Stoga talij utječe na metabolizam glutationa čija je uloga višestruka; vezanje teških metala i njihova ekskrecija iz organizma, te održavanje prirodne homeostaze oksidansa u plazmi. Osim toga, talij utječe na proizvodnju energije u pojedinim metaboličkim reakcijama staničnog disanja: glikolizi, Krebovom ciklusu i oksidativnoj fosforilaciji što nepovoljno utječe na sintezu proteina¹⁷.

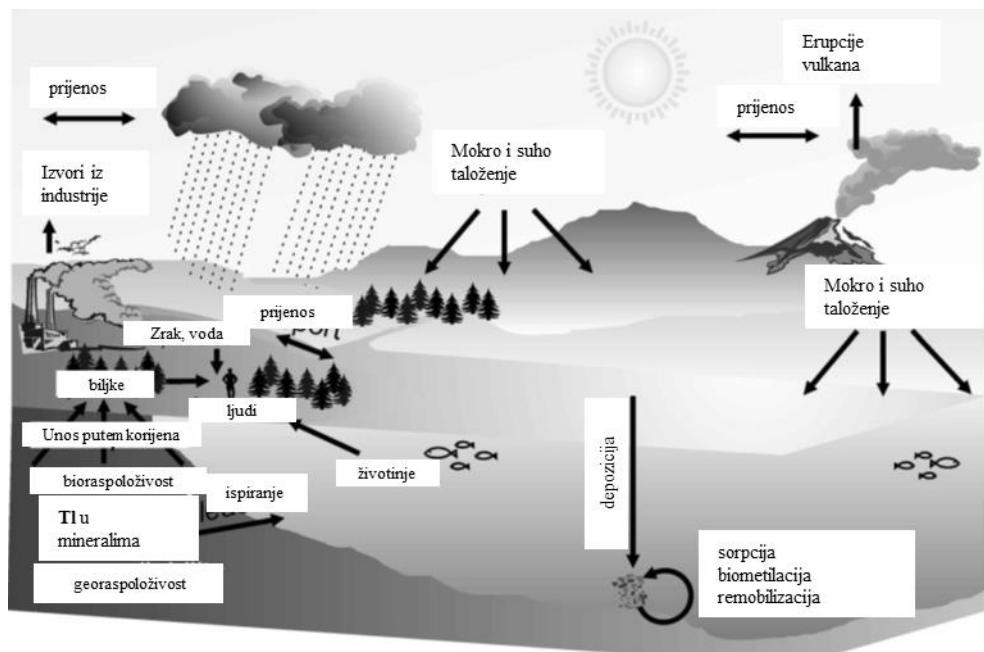
Svi spojevi talija toksični su za ljude te mogu uzorkovati i akutno i kronično trovanje, a stupanj toksičnosti ovisi o dozi i putu unošenja u organizam, vremenu izloženosti i dobi¹⁷. Talij u organizam najčešće ulazi ingestijom, inhalacijom ili putem kože, a ekskrecija je spora i uglavnom se odvija putem urina i feca. Letalna doza Tl za odraslog čovjeka iznosi 8-10 mg/kg⁸. Talij u ljudi može izazvati simptome akutnog ili kroničnog trovanja, što ovisi o dozi i načinu unosa u organizam. Simptomi akutnog trovanja javljaju se unutar nekoliko sati od izloženosti (glavobolja, povraćanje, mučnina, bol u trbušu), dok se nakon nekoliko tjedana javlja alopecija (gubitak kose), deformacija noktiju, a može nastupiti i smrt. Simptomi kroničnog trovanja vezani su uz dugotrajnu akumulaciju talija u tkivima. Izaziva bolesti živčanog sustava, gastrointestinalnog sustava, kardiovaskularnog sustava, bolesti reproduktivnog sustava. Obzirom da se lako posteljicom prenosi sa zaražene majke na plod može izazvati i malformacije ploda. Tijekom godina su razvijene mnoge uspješne terapije za liječenje trovanja talijem od kojih je najpoznatiji lijek Berlinsko modrilo ili željezov heksacijanoferat ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$).¹⁷

5. TALIJ U ATMOSFERSKOM TALOŽENJU

Onečišćujuće tvari se procesima čišćenja atmosfere iz zraka prenose u vodu i na tlo, biljke i građevine u neposrednoj blizini izvora u obliku atmosferskog taloženja (depozicije). Praćenje količine atmosferskog taloženja predstavlja važan mehanizam kontrole sADBne onečišćujućih tvari u zraku i njihova uklanjanje iz atmosfere.

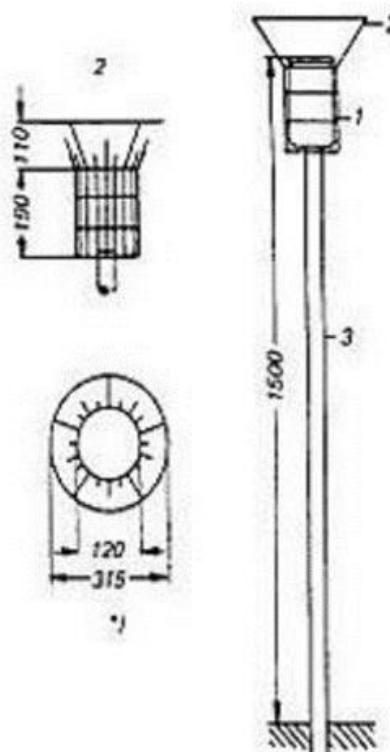
Općenito, atmosfersko taloženje može biti: suho (*dry*), mokro (*wet*) ili ukupno (*wet+dry*). Ukupno atmosfersko taloženje ujedinjuje dva mehanizma; suho (*dry*) i mokro (*wet*) taloženje. Suhim taloženjem pod utjecajem gravitacije prvenstveno se iz zraka prenose čestice većeg aerodinamičkog promjera tzv. gruba frakcija dok se mokrim taloženjem (oborina-snijeg, kiša) prenose sve ostale frakcije (fina frakcija, nanočestice) i plinovi.

Prema Agenciji za zaštitu okoliša SAD-a (USEPA) iz 1988. talij je iz antropogenih izvora u atmosferu najčešće ispušten u obliku nestabilnih spojeva i to oksida (Tl_2O), hidroksida ($TlOH$), sulfata Tl_2SO_4 ili sulfida (Tl_2S). Sulfat, hidroksid i sulfid će se radi dobre topljivosti u vodi prvenstveno odvajati mokrim taloženjem (oborinama), dok će oksid biti podložan isključivo suhom taloženju (Slika 2.). Međutim strujanjima zračnih masa, moguć je i prijenos na značajno veće udaljenosti od izvora tzv. daljinski transport¹².

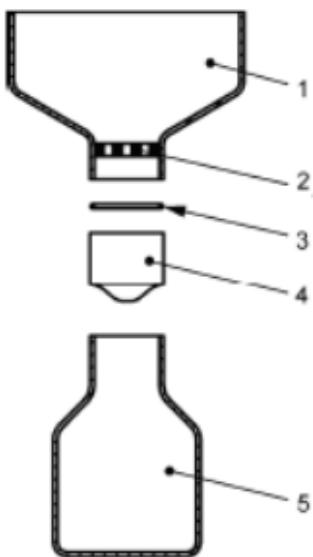


Slika 2. Geokemijski procesi kruženja talija u okolišu-prilagođeno iz literature¹⁵

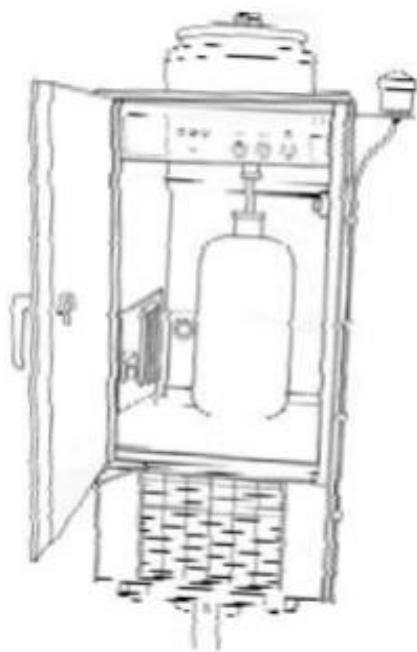
Ukupno atmosfersko taloženje ili ukupna taložna tvar (UTT) se sakuplja pomoću uzorkivača koji je kontinuirano otvoren i izložen atmosferskim uvjetima tijekom cijelog perioda uzorkovanja. Takav tip uzorkivača je i Bergerhoffov sakupljač (Slika 3.)¹⁹. Sastoji se od plastične posude za sakupljanje uzorka (1) i stalka od nehrđajućeg čelika (3) opremljenog kavezom za zaštitu od ptica (2)¹⁹. Izložen je atmosferskim uvjetima tijekom cijelog perioda uzorkovanja. Neke od prednosti sakupljanja UTT ovim sakupljačem su jednostavnost sakupljanja, niski troškovi, nema potrebe za električnom energijom, jednostavnost održavanja¹⁸. U literaturi je moguće pronaći i drugačije izvedbe sakupljača UTT-a koji su kombinacija posude za sakupljanje uzorka i lijevka (Slika 4.)¹⁹. Zbog sprječavanja ulaska kukaca i lišća i drugih iznad sakupljača se nalazi sito od polikarbonata, a prstenom je povezan lijevak s bocom za sakupljanje uzorka¹⁹. Lijevak se koristi kako bi se povećala površina sakupljanja, a time i količina sakupljenog uzorka¹⁹.



Slika 3. Slika Bergerhoffova sakupljača¹⁹



Slika 4. Sakupljač UTT kombinacija boce s lijevkom¹⁹



Slika 5. Sakupljač mokrog (*wet*) taloženja¹⁹

Sakupljač mokrog taloženja (Slika 5) je automatizirani sakupljač koji se sastoji od posude za uzorkovanje tj. od boce na kojoj je lijevak, poklopca iznad otvora posude za sakupljanje koji se otvara i zatvara ovisno o padalinama, senzora za detekciju padalina, motoriziranog mehanizma s pripadajućom elektroničkom

kontrolom i potporne strukture koja štiti od vanjskih uvjeta. Otvoren je samo tijekom procesa sakupljanja uzorka, odnosno mokrog taloženja (kiša, snijeg) dok je tijekom perioda bez oborina zatvoren¹⁹.

6. TALIJ U REGULATIVI

Antrhopogeno djelovanje u vidu gorenja fosilnih goriva, proizvodnje električne, toplinske ili druge energije, transporta, industrijskih procesa, primjene novih tehnologija, povećana urbanizacija i poljoprivreda, te prirodnji procesi, kao što su seizmička i geotermalna aktivnost, požari i vulkanske erupcije, uzrokuju povećane emisije onečišćujućih tvari u zrak²⁵.

Onečišćujuće tvari izravno ispuštene u okoliš iz različitih izvora nazivamo primarnim, a uključuju lebdeće čestice različitih dimenzija koje se talože u okoliš, spojeve sumpora (SO_2), dušikove okside (NO , NO_2 , N_2O), ostale dušikove spojeve (NH_3 , HCN), ugljikove spojeve (CO , CO_2), hlapljive organske spojeve, čestice teških metala. Sekundarne onečišćujuće tvari, kao što je ozon, nastaju međudjelovanjem primarnih onečišćujućih tvari u nižim slojevima atmosfere pod utjecajem Sunčeve svjetlosti²⁵.

Onečišćujućih tvari u zraku mijenjaju njegove prirodne karakteristike odnosno smanjuju njegovu kvalitetu. Smanjena kvaliteta zraka može narušiti zdravlje ljudi, kvalitetu življenja (dodijavanje mirisom) i štetno utjecati na okoliš (doprinos klimatskim promjenama, eutrofifikacija, acidifikacija). Prema procjenama Svjetske zdravstvene organizacije, 99 % svjetske populacije živi u području smanjene kvalitete zraka, a u 2019. godini je onečišćenje vanjskog zraka uzrokovalo 4,2 milijuna prijevremenih smrti diljem svijeta²⁰. Ta visoka smrtnost je prvenstveno uzrokovana izlaganjem $\text{PM}_{2,5}$ česticama koje uzrokuju kardiovaskularne i respiratorne bolesti te rak²⁰. Radi toga Svjetska zdravstvena organizacija izdaje smjernice za dugoročno praćenje onečišćujućih tvari kako bi svaka zemlja uvela politiku smanjenja onečišćenja zraka i na taj način smanjila teret bolesti od moždanog udara, bolesti srca, raka pluća te kroničnih i akutnih bolesti dišnog sustava, uključujući astmu²⁰.

Od izrazite je važnosti zakonski regulirati ne samo razine onečišćujućih tvari prisutnih u zraku nego propisati i lokacije mjernih mjesta na kojima se mjerjenja provode, kao i mjerne metode, a sve u cilju ocjenjivanja kvalitete zraka te identifikacije izvora i procjene njihova doprinosa.

U Republici Hrvatskoj, Uredbom o razinama onečišćujućih tvari u zraku (NN 77/2020)²¹ propisuju se granične vrijednosti (GV) (Tablica 1., Tablica 2.) i ciljne vrijednosti (CV) (Tablica 3.) za pojedine onečišćujuće tvari u zraku, dugoročni ciljevi i ciljne vrijednosti za prizemni ozon u zraku obzirom na zaštitu zdravlja ljudi te kvalitetu življenja (Tablica 4.), dok je Pravilnikom o praćenju kvalitete zraka (NN

72/2020)²² propisan način praćenja kvalitete zraka i prikupljanja podataka, mjerila za lokacije mjernih mjesa, referentne metode mjerena te način provjere kvalitete mjerena i podataka.

Tablica 1. Granične vrijednosti koncentracija onečišćujućih tvari u zraku s obzirom na zaštitu zdravlja ljudi²¹

Onečišćujuća tvar	Vrijeme usrednjavanja	Granična vrijednost (GV)	Učestalost dozvoljenih prekoračenja
Sumporov dioksid (SO_2)	1 sat	350 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	GV ne smije biti prekoračena više od 24 puta tijekom kalendarske godine
	24 sata	125 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	GV ne smije biti prekoračena više od 3 puta tijekom kalendarske godine
Dušikov dioksid (NO_2)	1 sat	200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	GV ne smije biti prekoračena više od 18 puta tijekom kalendarske godine
	kalendarska godina	40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	-
Ugljikov monoksid (CO)	maksimalna dnevna osmosatna srednja vrijednost	10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	-
PM ₁₀	24 sata	50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	GV ne smije biti prekoračena više od 35 puta tijekom kalendarske godine
	kalendarska godina	40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	-
Benzen	kalendarska godina	5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	-
Olovo (Pb) u PM ₁₀	kalendarska godina	0,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	-
Ukupna plinovita živa (Hg)	kalendarska godina	1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	-

Tablica 2. Granične vrijednosti razina ukupne taložne tvari (UTT) i sadržaja metala u njoj²¹

Onečišćujuća tvar	Vrijeme usrednjavanja	Granična vrijednost (GV)
UTT	kalendarska godina	350 $\text{mg}/\text{m}^2\text{d}$
Olovo (Pb)	kalendarska godina	100 $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{d}$
Kadmij (Cd)	kalendarska godina	2 $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{d}$
Arsen (As)	kalendarska godina	4 $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{d}$
Nikal (Ni)	kalendarska godina	15 $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{d}$
Živa (Hg)	kalendarska godina	1 $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{d}$

Talij (Tl)	kalendarska godina	2 µg/m ² d
------------	--------------------	-----------------------

Tablica 3. Ciljne vrijednosti za PM_{2,5} te arsen, kadmij, nikal i benzo(a)piren u PM₁₀ s obzirom na zaštitu zdravlja ljudi²¹

Onečišćujuća tvar	Vrijeme usrednjavanja	Ciljna vrijednost (CV)
PM _{2,5}	kalendarska godina	25 µg/m ³
Arsen (As) u PM ₁₀	kalendarska godina	6 ng/m ³
Kadmij (Cd) u PM ₁₀	kalendarska godina	5 ng/m ³
Nikal (Ni) u PM ₁₀	kalendarska godina	20 ng/m ³
Benzo(a)piren u PM ₁₀	kalendarska godina	1 ng/m ³

Tablica 4. Granične vrijednosti koncentracija onečišćujućih tvari u zraku s obzirom na kvalitetu življena (dodijavanje mirisom)²¹

Onečišćujuća tvar	Vrijeme usrednjavanja	Granična vrijednost (GV)	Učestalost dozvoljenih prekoračenja
Sumporovodik (H ₂ S)	1 sat	7 µg/m ³	GV ne smije biti prekoračena više od 24 puta tijekom kalendarske godine
	24 sata	5 µg/m ³	GV ne smije biti prekoračena više od 7 puta tijekom kalendarske godine
Merkaptani	24 sata	3 µg/m ³	GV ne smije biti prekoračena više od 7 puta tijekom kalendarske godine
Amonijak (NH ₃)	24 sata	100 µg/m ³	GV ne smije biti prekoračena više od 7 puta tijekom kalendarske godine
Metanal (formaldehid)	24 sata	30 µg/m ³	-

Zakon o zaštiti zraka²³ utvrđuje sljedeće kategorije kvalitete zraka, prema razinama onečišćenosti, s obzirom na propisane granične vrijednosti, ciljne vrijednosti i ciljne vrijednosti za prizemni ozon:

1. prva kategorija kvalitete zraka – čist ili neznatno onečišćen zrak: nisu prekoračene granične vrijednosti, ciljne vrijednosti i ciljne vrijednosti za prizemni ozon
2. druga kategorija kvalitete zraka – onečišćen zrak: prekoračene su granične vrijednosti, ciljne vrijednosti i ciljne vrijednosti za prizemni ozon

Onečišćujuće tvari se procesom čišćenja atmosfere iz zraku prenose u vodu i na tlo, biljke i građevine u obliku ukupne taložne tvari (UTT). UTT je ukupna masa onečišćujućih tvari koja se prenosi iz zraka na

površine (tlo, vegetacija, voda, građevine i drugo) po površini kroz određeno razdoblje i mjerilo je vidljivog onečišćenja zraka²².

Sadržaj UTT čine različiti klase organskih (policiklički aromatski ugljikovodici, poliklorirani dibenzo-p-dioksini, polibromirani bifenili, furani i dr.) ili anorganskih (teški metali (arsen, živa, kadmij, oovo), vodotopivi anioni i kationi i dr.) spojeva koji mogu imati toksična, kancerogena, teratogena i/ili mutagena svojstva te mogu uzrokovati zakiseljavanje (najčešće spojevi dušika i sumpora) i/ili eutrofikaciju (najčešće spojevi fosfora) kopnenih i vodenih ekosustave. Neesencijalan metal izrazite toksičnosti koji ulazi u sastav UTT je talij (Tl)²⁴.

Pravilnikom o praćenju kvalitete zraka (NN 72/2020)²² u Hrvatskoj je propisana metoda mjerjenja ukupne taložne tvari u zraku te se ukupna taložna tvar sakuplja i određuje prema Bergerhoffovoj metodi opisanoj u VDI 4320 Part 2:2012²⁵. Osim ukupne taložne tvari, propisane su i metode za mjerjenje metala, benzo(a)pirena i drugih policikličkih aromatskih ugljikovodika te žive u ukupnoj taložnoj tvari (Tablica 5.)²².

Tablica 5. Referentne metode mjerjenja Hg, As, Cd, Ni i Pb, benzo(a)pirena i drugih policikličkih aromatskih ugljikovodika u ukupnoj taložnoj tvari²²

Onečišćujuća tvar	Princip mjerne/analitičke metode	Metoda mjerjenja
UTT	Ukupno taloženje	VDI 4320 Part 1:2010 VDI 4320 Part 2:2012.
As, Cd, Ni, Pb	GF-AAS ili ICP-MS	HRN EN 15841:2010 – Određivanje arsena, kadmija, oova i nikla u taložnoj tvari (EN 15841:2009)
Tl	GF-AAS ili ICP-MS	Primjenjuju se opće prihvaćene metode mjerjenja
benzo(a)piren i drugi policiklički aromatski ugljikovodici	GC ili HPLC	HRN EN 15980 – Određivanje taloženja benzo(a)pirena i drugih policikličkih aromatskih ugljikovodika (EN 15980)
Hg	CV-AAS ili CV-AFS	HRN EN 15853:2010 - Određivanje taloženja žive (EN 15853:2010)

7. PRIMJENA INSTRUMENTALNIH TEHNIKA ZA ODREĐIVANJA TALIJA

Za određivanje sadržaja Tl u okolišnim uzorcima najčešće se koriste spektroskopske instrumentalne tehnike i to: spektrometrija masa uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-MS) i atomska apsorpcijska spektroskopija s grafitnom peći (GF AAS) te elektrokemijska tehnika diferencijalne pulsne voltametrije (DPV).

ICP-MS je tehnika u kojoj se induktivno spregnuta plazma koristi kao ionizacijski izvor, a detekcija se vrši spektrometrijom masa. Da bi se uzorak analizirana ICP-MS tehnikom potrebno ga je prevesti u tekući oblik razaranjem u kiselini najčešće mikrovalnom digestijom pri visokoj temperaturi. Ovom tehnikom se u vremenu trajanja jedne analize može u uzorku analizirati više metala te se dobiju se podaci o relativnoj zastupljenosti i odnosu izotopa pojedinog metala. Prednosti ove tehnike je lako povezivanje u vezane sustave kao npr. s tekućinskom kromatografijom čime se iz mogu odrediti sve prisutne specije metala (odjeljivanje po valenciji) i niska granica detekcije, a ne samo ukupna količina metala u uzorka²⁷.

GF-AAS je tehnika u kojoj se uzorak upari do pepela pri niskoj temperaturi u električno grijanoj grafitnoj platformi ili u grafitnoj cijevi, potom se povisi temperatura i uzorak isparava, analit se pobuđuje i apsorbacija se mjeri u atomskoj pari tik iznad ugrijane površine. Prednost je niska granica detekcije. Nedostatak ovakve analize je skup i dugotrajan proces te je moguće određivati samo pojedinačan metal (za svaki metal je potrebna druga lampa za detekciju)²⁷.

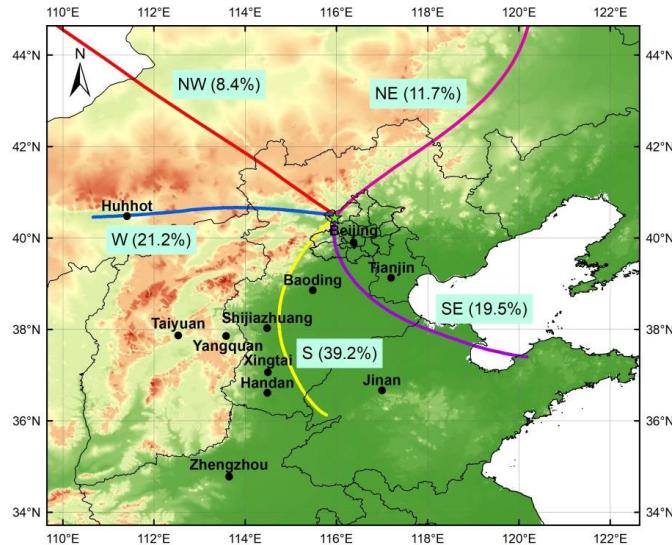
DIFERENCIJALNA PULSNA VOLTAMETRIJA (DPV) je elektrokemijska tehnika kod koje se mali pravokutni naponski impuls, amplitude od 10mV do 100 mV, superponira se na stubasto rastući napon pobude, a mjeri se diferencija u struji ćelije koja je uzrokovana naponskim impulsom. Granica detekcije DPV iznosi oko 10^{-8} mol/dm³. Prednost je to što je jeftina, ne zahtijevaj komplikiranu pripremu uzorka, brza, selektivna i precizna²⁸.

8. DOSADAŠNJA ISTRAŽIVANJA

Pan i sur. (2021)²⁹ su proveli istraživanja ukupne taložne tvari i sadržaja teških metala i metaloida, uključujući Tl, u razdoblju od 2016. do 2020. godine na mjernom mjestu smještenom u ruralnom području sjeverno Kineske nizine (Slika 6.) na 70 km sjeverozapadno od Pekinga. Uzorkovanje UTT je provedeno kontinuirano otvorenim uzorkivačem koji se sastoji od plastične posude s polietilenskim lijevkom promjera 20 cm²⁹. Sadržaj metala je određen ICP-MS tehnikom²⁹.

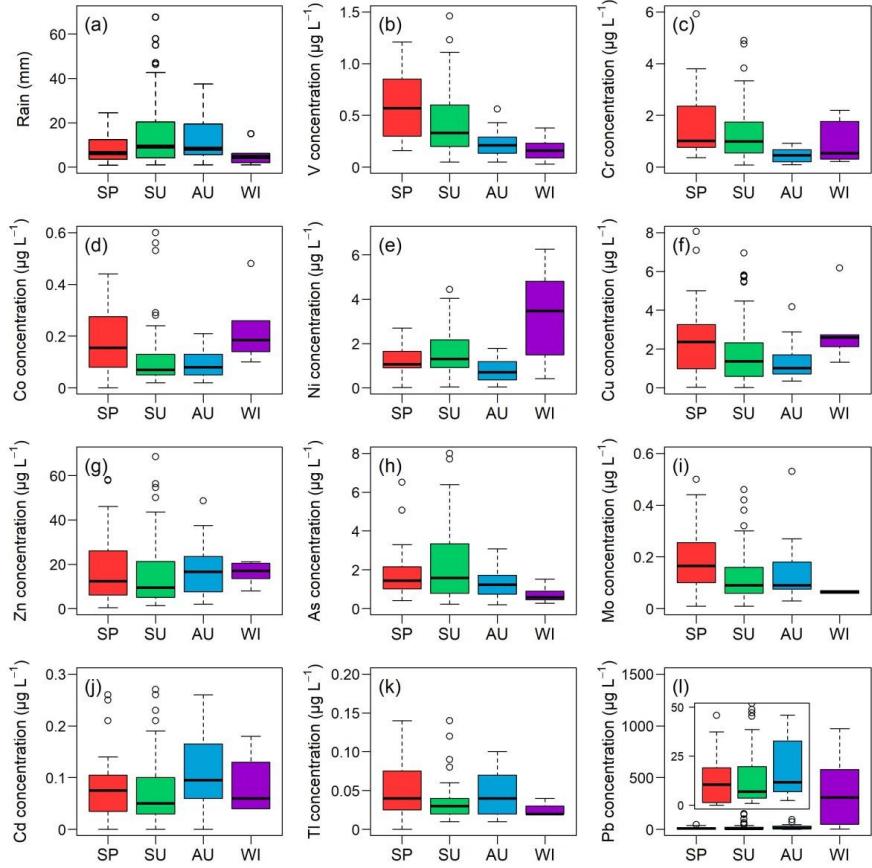
Razlog ovog istraživanja su rezultati istraživanja provedenog 2014. godine o onečišćenosti poljoprivrednih tala u Kini koje je provelo kinesko Ministarstvo zaštite okoliša i Ministarstvo zemljišta i resursa. Istraživanje je pokazalo da je 19,4 % poljoprivrednog zemljišta u Kini onečišćeno, odnosno da je 82 % uzorka uzorkovanog tla sadržavalo toksične anorganske komponente teških metala kadmija (Cd), žive (Hg), arsena (As), kroma (Cr) i olova (Pb) koji izazivaju kronične zdravstvene probleme²⁹. Od 2016. godine kineska vlada uložila je velike napore u rješavanje problema onečišćenja tla provedbom Akcijskog plana za prevenciju i kontrolu onečišćenja tla²⁹. Ranije 2013. godine također je pokrenut niz kontrolnih mjera za poboljšanje kvalitete zraka u Kini²⁹. Kao posljedica toga, koncentracije PM_{2,5} čestica i sulfatnih aerosola značajno su smanjene tijekom perioda od 2013. do 2017. godine²⁹. Međutim, u kojoj mjeri zakon o čistom zraku u Kini može utjecati na atmosfersko taloženje uglavnom je nepoznato zbog nedostatka mjerjenja²⁹. Također, ranija istraživanja Pan i sur. (2015)³⁰ pokazala su da je područje pod jakim utjecajem taloženja teških metala i metaloida iz zraka pa je svrha ovog istraživanja bila: 1. odrediti razine koncentracija 11 odabralih metala i metaloida u uzorcima ukupne taložne tvari, 2. ispitati njihove godišnje količine (fluks) nakon primjene kontrolnih mjera za poboljšanje kvalitete zraka te 3. odrediti prisutne izvore onečišćujućih tvari koji uzrokuju taloženje metala i metaloida na ruralnim poljoprivrednim područjima²⁹. Međutim, rezultati istraživanja važni su za kreiranje politika i osmišljavanje strategija ublažavanja i/ili smanjenja onečišćujućih tvari u zraku u ovoj regiji, ali i značajnim implikacijama za druge regije u razvoju koje se suočavaju s problemom izrazito onečišćenog zraka²⁹.

Source Apportionment (SA) odnosno Raspodjela izvora je metoda dobivanje informacija o procjenama prisutnih izvora onečišćenja i količinama onečišćenja koju ti izvori ispuštaju odnosno koliko doprinose ukupnom onečišćenju zraka u neposrednoj blizini³¹. Uglavnom se koriste tri glavna pristupa: inventar emisija, modeli orijentirani na izvor i modeli orientirani na receptore³¹. Modeli orijentirani na receptore (također poznati kao receptorski modeli (RM)) raspoređuju izmjerenu masu onečišćujuće tvari na određenom mjestu, zvan receptor, na svoje izvore emisije koristeći multivarijantnu analizu za rješavanje bilance mase jednadžba³¹. Ovi alati pružaju informacije izvedene iz stvarnog svijeta mjerjenja, uključujući procjene mjerne nesigurnost provedenog mjerjenja i dobivenog rezultata³¹. Međutim, postoje ograničenja u primjeni za procjene vrlo reaktivnih vrste³¹. RM se intenzivno koriste za kvantifikaciju doprinosa izvor na lokalnoj i regionalnoj razini diljem svijeta³¹. Jedan od takvih modela je i PMF (Positive matrix factorisation) koji su Pan i sur. (2021)²⁹ koristili u svom istraživanju. Također Pan i sur. (2021)²⁹ koristili su i statističku analizu povratnih putanja zračnih masa. Koristili su softver TrajStat koji se temelji na geografskom informacijskom sustavu (GIS) za pregled, postavljanje upita i grupiranje putanja te izračunavanje funkcije doprinosa potencijalnog izvora (PSCF) i analize putanje ponderirane koncentracijom (CWT) kada su uključeni mjerni podaci²⁹.

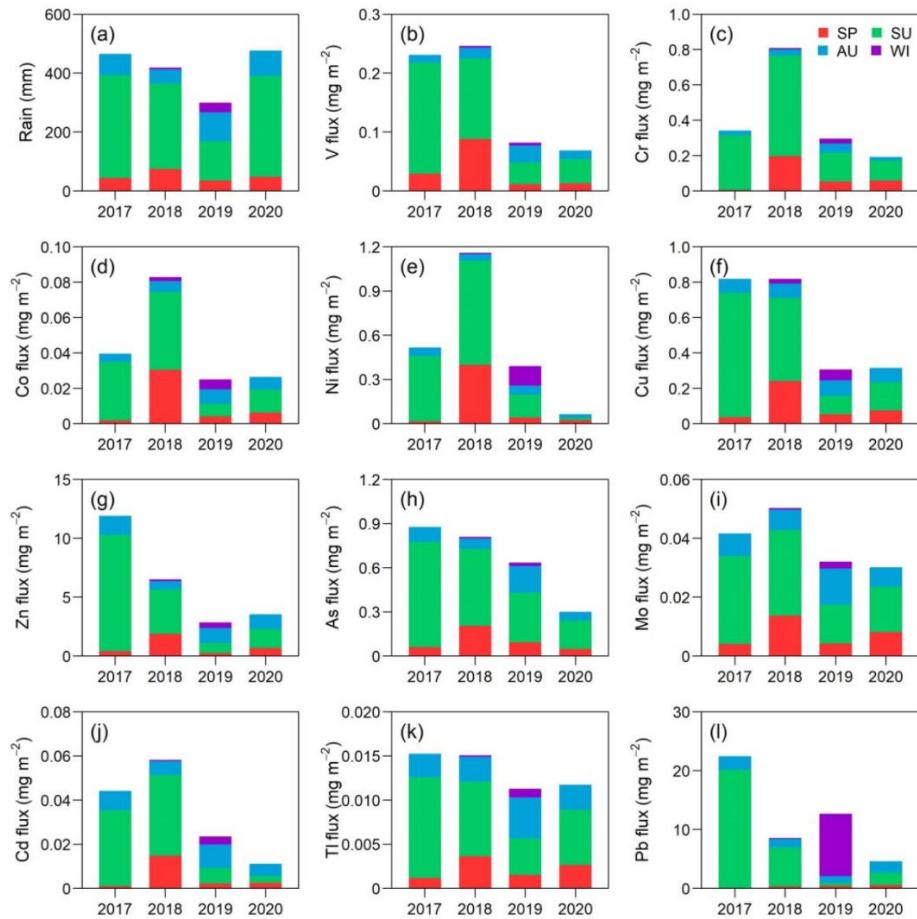


Slika 6. Položaj mjernog mjesta (zelena zvjezdica) u nizini sjeverne Kine. Statistička klaster analiza povratnih putanja zračnih masa koja pokazuje putanje zračnih masa prije dolaska na mjesto uzorkovanja. Prikazan je postotak trajektorija koje se pojavljuju u svakom klasteru, uključujući sjeverozapad (NW, 8,4 %), zapad (W, 21,2 %), jug (S, 39,2 %), jugoistok (SE, 19,5 %) i sjeveroistok (SI, 11,7 %).²⁹

Na Slici 7. prikazane su sezonske varijacije koncentracija teških metala u UTT tijekom perioda od 2017. do 2020. godine te nije pronađen dosljedan obrazac raspodjele²⁹. Uzimajući u obzir nepravilnu raspodjelu podataka, prikazane su medijan (*median*) vrijednosti, radi bolje sumarne statistike, izbjegavajući pristranost prema velikim vrijednostima²⁹. U usporedbi s hladnim godišnjim dobima, relativno niski medijan koncentracija za većinu teških metala u UTT pronađen je ljeti ili u jesen zbog učinka razrjeđivanja otopljene tvari visokom količinom oborina (monsuni)²⁹. Međutim za V, As, Mo i Tl, medijan koncentracija je najniže zimi²⁹. Nasuprot tome, medijan koncentracija većine teških metala je viši u proljeće ili zimi što autori objašnjavaju povišenim emisijama prašine i izgaranja ugljena²⁹. To je posebno slučaj za Pb, s koncentracijama deset puta većim nego u ostalim godišnjim dobima²⁹. Nakon detaljnog pregleda koncentracija Pb tijekom razdoblja istraživanja, identificirano je nekoliko ekstremnih vrijednosti između studenog 2019. godine i veljače 2020. godine, tipičnog razdoblja grijanja kuća u ciljnoj regiji²⁹. Stoga su intenzivna uporaba ugljena u kućanstvu za grijanje kućanstva i manje razrjeđivanje uklonjenog Pb zbog manje oborine zajedno rezultirali višim koncentracijama Pb zimi²⁹.

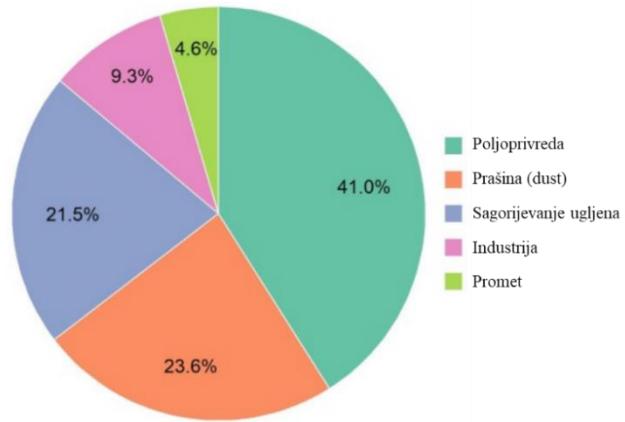


Slika 7. Sezonske varijacije količine padalina (a) i odabranih teških metala i metaloida (MMs, (b) = V, (c) = Cr, (d) = Co, (e) = Ni, (f) = Cu, (g) = Zn, (h) = As, (i) = Mo, (j) = Cd, (k) = Tl, (l) = Pb) u velikoj kiši tijekom perioda od 2017. do 2020.godine(SP = proljeće, SU = ljeto, AU = jesen, WI = zima). Box plot i whiskers koji prikazuju maksimalne i minimalne vrijednosti (whiskers), gornji i donji kvartil (box) i medijan (srednja vodoravna podebljana linija). Krugovi označavaju izvanredne vrijednosti izvan brkova. Nisu uključeni podaci za jesen i zimu 2016. godine (n = 2).²⁹

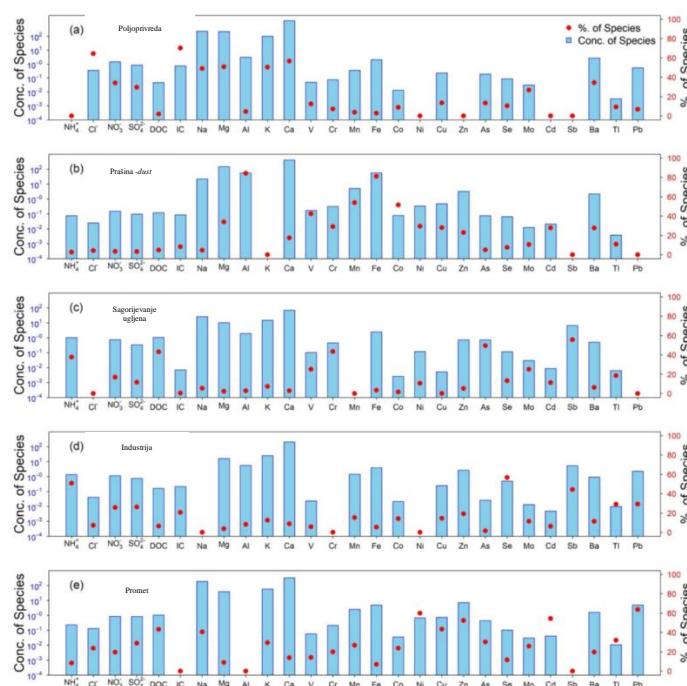


Slika 8. Godišnji fluks količine padalina (a) i količine teških metala u UTT ((b) = V, (c) = Cr, (d) = Co, (e) = Ni, (f) = Cu, (g) = Zn, (h) = As, (i) = Mo, (j) = Cd, (k) = Tl, (l) = Pb) za period od 2017. do 2020. godine. Slika prikazuje i sezonsku količinu padalina i sezonsku količinu teških metala u UTT unutar svake godine (SP = proljeće, SU = ljetno, AU = jesen, WI = zima). Podaci za jesen i zimu 2016. (n = 2) nisu uključeni.²⁹

Slika 8. prikazuje vremensku i sezonsku raspodjelu količina teških metala u UTT tijekom perioda od 2017. do 2020. godine. Primjećene su više vrijednosti količina UTT ljeti u odnosu na ostala godišnja doba, a razlog je što su ljeta bogata oborinama radi jakih monsunskih vjetrova. Godišnji fluks Zn, As i Tl se postupno smanjivao od 2017. do 2020. godine. Iako i drugi teški metali također imaju tendenciju smanjenja godišnjeg fluksa od 2017. do 2020. godine, u 2018. godini je godišnji fluks V, Cu, Mo, Cd, Cr, Co i Ni bio znatno viši od ostalih godina. Padajući trend godišnjih količina Pb također je utvrđen tijekom cijelog razdoblje istraživanja, s iznimkom dobivenih rezultata u zimi 2019. godine. Vremenska i sezonska raspodjela količina teških metala u UTT unutar godine nije slijedila obrazac raspodjele količine padalina. Iz toga se zaključuje da godišnje varijacije količina teških metala u UTT nisu kontrolirane količinom oborine već da na to utječu drugi čimbenici kao npr. promjene u količinama emisija tijekom ovih godina.



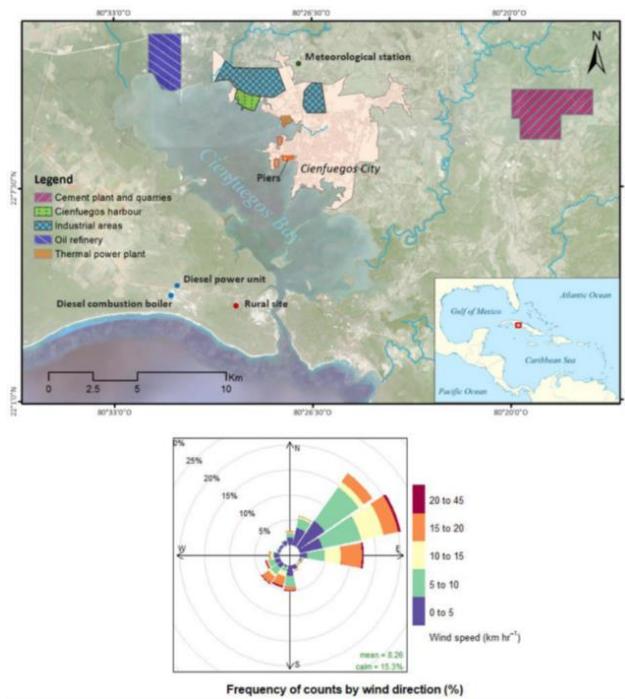
Slika 9. Doprinosi izvora procijenjeni iz atmosferskih taloženja na mjestu promatranja-prilagođeno iz literature²⁹



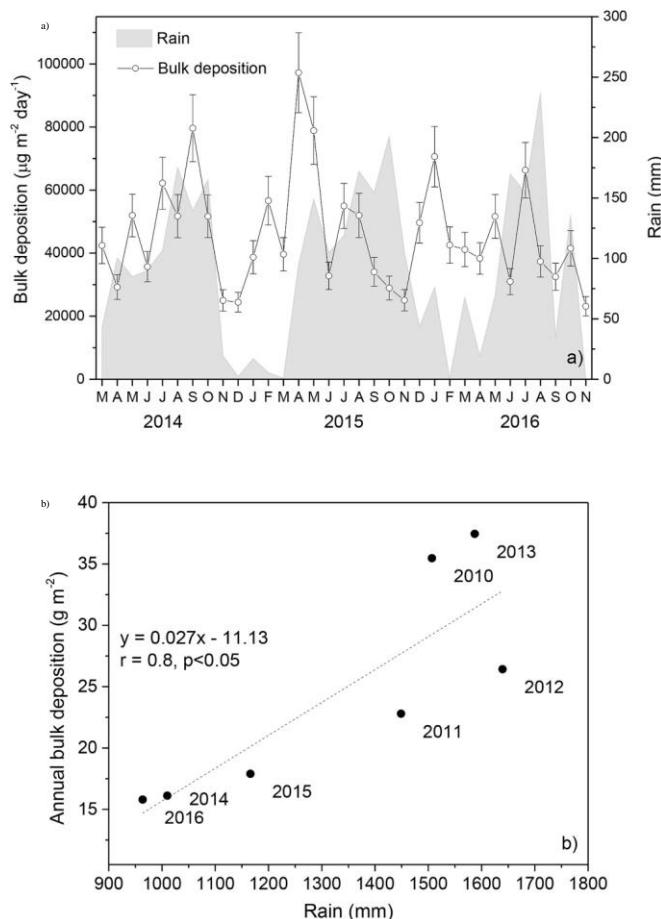
Slika 10. Profili izvora razlučeni iz atmosferskih taloženja na mjestu promatranja. Pet izvora identificirano je kao poljoprivredni izvori (a), prašina (b), izgaranje ugljena (c), industrijske (d) i prometne emisije (e)²⁹

Doprinosi izvora i dijagrami profila izvora prisutnih na mjernom mjestu promatranja prikazani su na slikama 9. i 10. Identificirano je pet izvora (faktora): poljoprivredni izvori, prašina, izgaranje ugljena, industrijske i prometne emisije (Slika 6)²⁹. Ovi izvori doprinijeli su identificiranju 41,0 %, 23,6 %, 21,5 %, 9,3 % odnosno 4,6 % kemijskog sastava ukupne taložne tvari²⁹.

Morera Gomez i sur. (2019)³² objavili su rad koji je zapravo prvo iscrpno izvješće o taloženju metala u tragovima atmosferskom depozicijom na Kubi. Cilj je bio odrediti količinu UTT i količine 47 glavnih elemenata u sastavu UTT, među kojima i talija, na obali Karipskog mora i istražiti glavne izvore koji doprinose njihovu taloženju³². Uzorci ukupnog atmosferskog taloženja (mokro + suho) prikupljeni su između ožujka 2014. i studenog 2016. u ruralnom području³². Mjesečni uzorci UTT su sakupljeni pomoću pet sakupljača (50 l polietilen) ukupne površine 1,25 m² koji su postavljeni oko 5 m iznad tla i zakiseljeni prije postavljanja s koncentriranom HCl³². Količina UTT je određena gravimetrijski, a sadržaj metala ICP-MS tehnikom³². Mjerno mjesto je dio Mreže radiološkog nadziranja okoliša (RNVRA) koja je 1990. osnovana na Kubi uz potporu Međunarodne agencije za atomsku energiju (IAEA)³². Na slici 11. je prikazano mjesto uzorkovanja, raspodjela potencijalnih izvora onečišćenja te frekvencija i učestalost vjetrova ovisno o smjeru³².

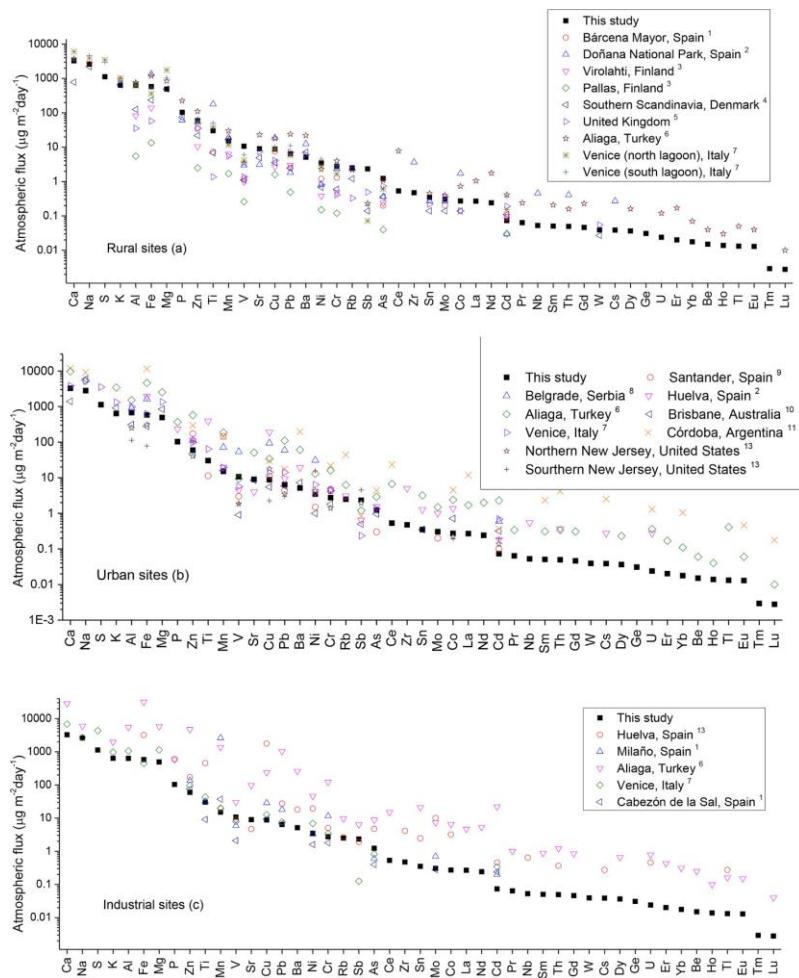


Slika 11. Položaj mjernog mesta, prostorna raspodjela potencijalnih izvora onečišćenja te frekvencija i učestalost vjetrova ovisno o smjeru³²



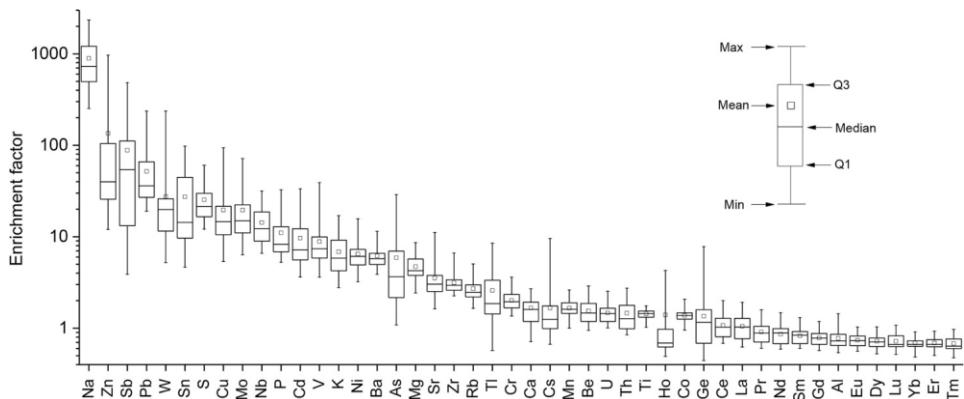
Slika 12. (a) Mjesečna raspodjela količine UTT i količine kiše (b) korelacija između godišnje količine UTT i količine padalina³²

Mjesečne količine UTT kretale su se od $23129 \mu\text{g/m}^2\text{d}$ do $97224 \mu\text{g/m}^2\text{d}$ (u prosjeku $46018 \mu\text{g/m}^2\text{d}$) (Slika 12.) i niže su od vrijednosti u urbanom mjestu u Havani ($86460 \mu\text{g/m}^2\text{d}$), ali usporedive s drugim obalnim regijama diljem svijeta³². Dobivene mjesečnih količina UTT u svim uzorcima su bile ispod australske smjernice od $4 \text{ g/m}^2\text{m}$ ($130000 \mu\text{g/m}^2\text{d}$) za istaloženu prašinu³². Nije uočena značajne korelacijske (t -test, $p < 0,05$) između količine UTT i mjesečno količine oborina. Maksimalne količine UTT izmjerene su u tipično vlažnim i suhim mjesecima³². Međutim godišnje količine UTT značajno koreliraju ($r=0,8, p < 0,05$) s godišnjom količinom oborine³². Ovi rezultati sugeriraju da mjesečne varijacije skupnog taloženja vjerojatno odražavaju varijacije u količini čestica emitiranih iz njihovih glavnih izvora, dok godišnje varijacije odražavaju promjene u meteorološkim uvjetima na proučavanom mjestu poput oborina³².



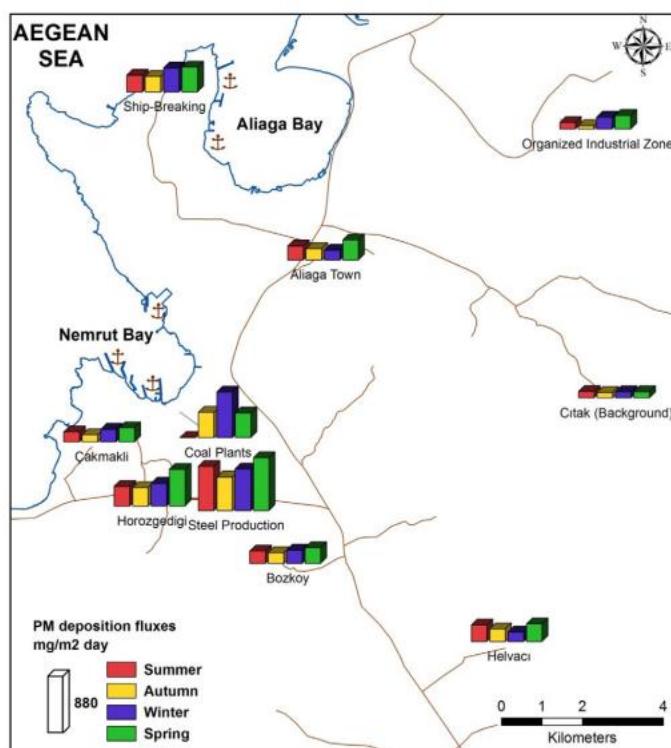
Slika 13. Usporedba dobivenih srednjih mjesecnih količina metala u UTT sakupljenim između 2014. i 2016. godine s literaturom³²

Dobiveni rezultati količina elemenata u UTT u usporedbi sa ostalim istraživanjima provedenim na ruralnim, urbanim i industrijskim mjestima prikazana su na slici 13³². Rezultati su pokazali da su dobivene značajno niže vrijednosti količina Tl u usporedbi sa literaturnim podacima za ruralno, urbano i industrijsko mjesto u Turskoj te industrijsko mjesto Španjolskoj, dok su izmjerene količine V, Ni, Sb i As u UTT bili više u usporedbi sa literaturom (Slika 14.)³². V i Ni obično se povezuju s izvorima izgaranja nafte, dok se As i Sb obično povezuju sa spaljivanjem otpada, izgaranjem ugljena i talionicama metala³². Stoga visoke količine V, Ni, Sb i As u UTT vjerojatno odražavaju utjecaj emisija koje potječu iz lokalnih antropogenih izvora što objašnjavaju i dobivene visoke vrijednosti faktora obogaćivanja (*enrichment factor, EF*, Slika 15)³².



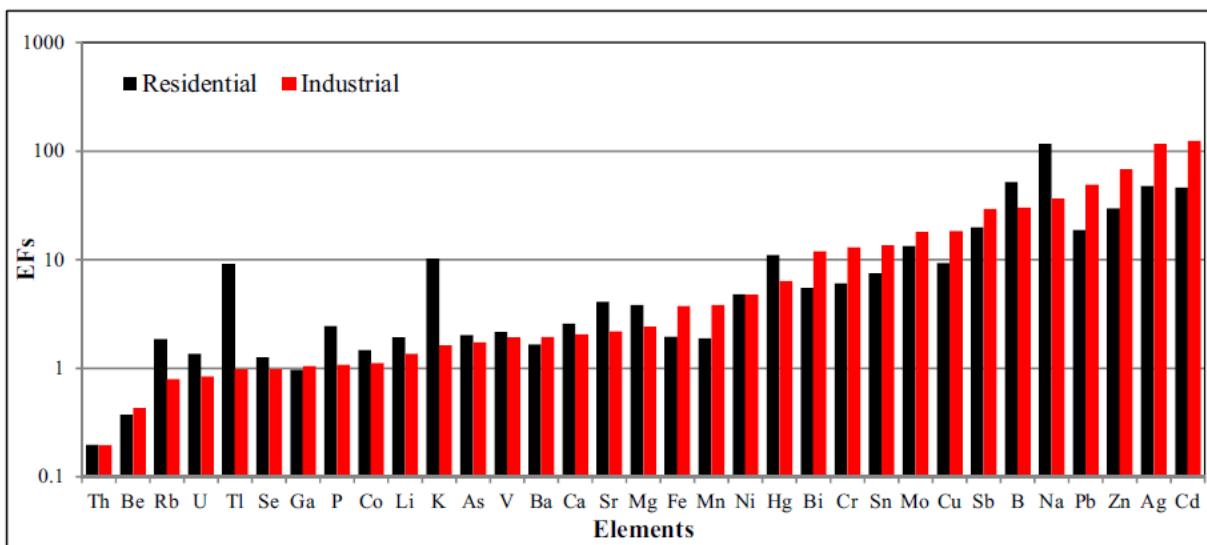
Slika 14. Faktor obogaćivanja izračunat za svaki pojedini element u uzorcima UTT sakupljenim između 2014. i 2016. godine³²

Kara i sur. (2014)¹⁸ proveli su istraživanje ukupne taložne tvari (suho i mokro) i sadržaja metala u četiri sezone u periodu od lipnja 2009. godine do travnja 2010. godine na 10 mjernih mjesta (Slika 15.) unutar izrazito industrijom opterećene regije u zapadnom dijelu Turske na obali Egejskog mora. Uzorci UTT su sakupljeni 30 dana pomoću otvorenog polietilenskog uzorkivača s lijevkom (26 cm promjera i 30 cm visine) s komorom za prikupljanje postavljenom na postolje na oko 2 m iznad tla, a sadržaj metala određen je ICP-MS tehnikom¹⁸.



Slika 15. Prostorne i sezonske varijacije UTT na svim mjestima uzorkovanja¹⁸

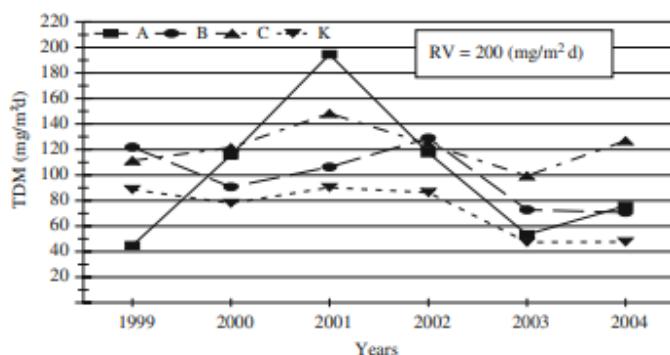
Iako su postojale značajne razlike u količini UTT između mjernih mesta, sezonske varijacije nisu bile statistički značajne (Kruskal–Wallisov test, $p<0,05$)¹⁸. I količine UTT i količine metala bili su povećani na mjestima uzorkovanja u blizini industrijske djelatnosti, posebice se to odnosi na količine Fe, Zn, Ni i V¹⁸. Elementi kore (tj. Ca, Mg) i neki antropogeni elementi (kao što je Fe, Zn, Mn, Pb, Cu i Cr) bili su visoki, a najveći fluksovi su uglavnom izmjereni tijekom ljetne i zimske sezone, dok su za elemente rijetkih zemalja kao Bi, Th, U, Se, Tl, Hg, Be i Lu izmjerene najniže količine, općenito ispod 1 $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{d}$ ¹⁸. Primjenjeni su izračuni faktor obogaćivanja (EF) (aluminij kao referentni element) analiza glavnih komponenti (PCA) za utvrđivanje mogućih izvora u području istraživanja¹⁸. Dobivene su visoke EF vrijednosti za antropogenih elemenata kao što su Ag, Cd, Zn, Pb, Cu i Sb. Iako su vrijednosti EF za Tl u stambenom i industrijskom području ukazivale na blago obogaćenje, više vrijednosti su dobivene na stambenom području (Slika 16)¹⁸. Mogući izvori identificirani su kao antropogeni izvori (tj. proizvodnja željeza i čelika) (45,4 %), kora i resuspendirana prašina (27,1 %), morski aerosol (7,9 %), te izgaranje ugljena i drva (8,2 %). Dakle, proizvodnja željeza i čelika i s njom povezane aktivnosti glavni izvori onečišćivača za ovu regiju¹⁸.



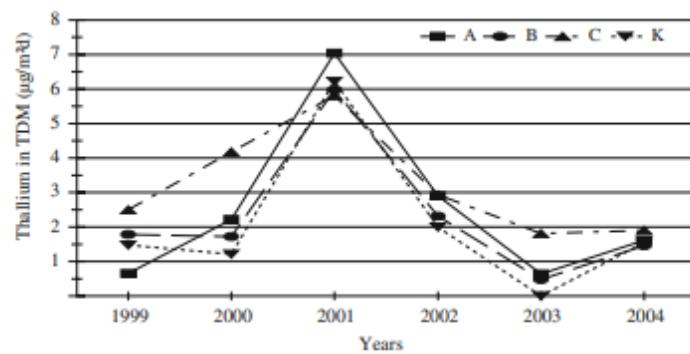
Slika 16. Izračunati EF faktori za svaki element obzirom na aluminij, na industrijskom i urbanom mjernom mjestu¹⁸

U Hrvatskoj su jedna od prvih istraživanja Tl u UTT proveli Čačković i sur. (2009) na području grada Šibenika jer je do 1991. Šibenik bio važno industrijsko središte s industrijom laktih metala (više od šest desetljeća proizvodnje aluminija), tekstilne i prehrambene industrije³³. Čačković i sur. (2009) proveli su istraživanje koje je uključivalo mjerjenje UTT te određivanje sadržaja teških metala i kiselih komponenti³³. Uzorkovanje je provedeno tijekom 6 godina na tri mjerna mesta u Šibeniku i na jednom mjernom mjestu na Kornatima³³. Mjesečni uzorci UTT sakupljeni su Bergerhoffovim sakupljačem i odvojeno je određen

topljivi i netopljivi dio ukupne taložne tvari filtracijom uzorka kroz membranske filtre veličine pora $3 \mu\text{m}$ te gravimetrijskim određivanjem mase³³. U obje frakcije uzorka određena je koncentracija metala (Pb, Ni, Tl) plamenom atomskom apsorpcijskom spektrometrijom, a kiseli anioni (fluoridi, kloridi, nitrati i sulfati) mjereni su samo u topljivoj frakciji ukupne taložne tvari ionskom kromatografijom³³. Mjerna mjesta bila su: A: urbano, industrijsko područje, visoka koncentracija prometa, B: urbano područje s hotelima i apartmanima, umjerena gustoća prometa, C: gusto naseljeni centar grada sa umjerenim do gustim prometom, K: otok Žakan, dio Nacionalnog Parka Kornati, u potpunosti bez prometa³³. Na slici 17 je prikazan trend srednjih godišnjih količina ukupne taložne tvari sakupljene na četiri mjerna mjesta u Šibeniku u razdoblju od 1999. do 2004. godine i vidljivo je da su ispod propisane granične vrijednosti³³.



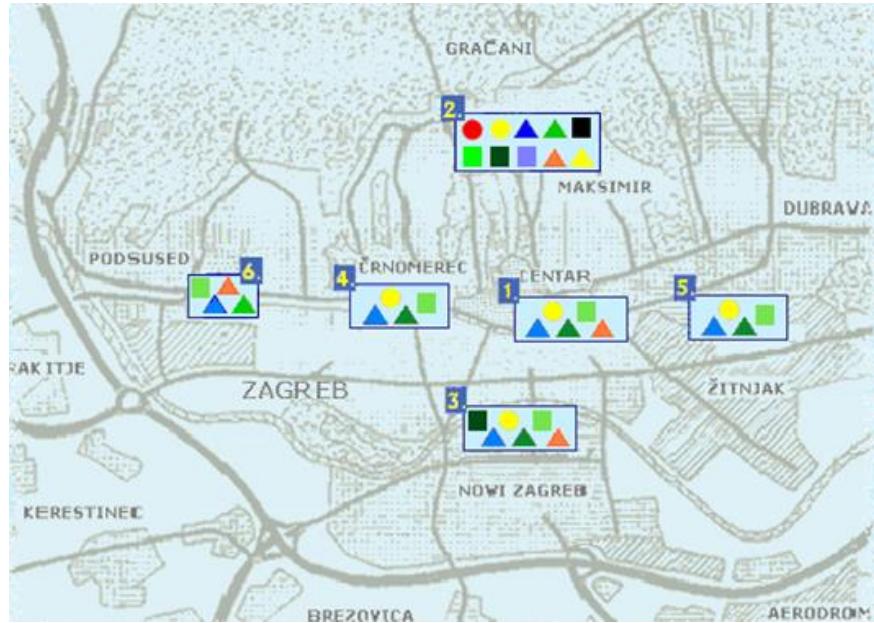
Slika 17. Godišnji trend UTT na četiri mjerna mjesta u razdoblju od 1999. do 2004. godine³³



Slika 18. Godišnji trend količine Tl u UTT na četiri mjerna mjesta u razdoblju od 1999. do 2004. godine³³

Sadržaj Tl (Slika 18) i ostalih metala u ukupnoj taložnoj tvari pokazuju trend laganog pada na svim mjernim mjestima, što pokazuje da su ovisni o lokalnim izvorima, prirodnim i antropogenim, što je posljedica sve većeg korištenja bezolovnog benzina³³.

U gradu Zagrebu Tl u UTT se kontinuirano mjeri od 2008. godine, od čega akreditiranom metodom od 2017. godine (Tablica 6). Mjerenja se provode na 6 mjernih mjesta (Slika 19.) koja su dio lokalne mreže za praćenje kvalitete zraka grada Zagreba³⁴. Mjerna mjesta su klasificirana kao: Stanica za hitnu pomoć (HIT – na slici Centar) - gradska prometna, Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada (IMI) - gradska pozadinska, Peščenica (PEŠ) - gradska industrijska, Črnomerec (ČRN) - gradska prometna, Signet (SIG) - gradska prometna i Susedgrad (SUS) - gradska industrijska mjerna postaja³⁴.



Slika 19. Položaj mjernih postaja u gradu Zagrebu (zeleni trokutić ▲ mjerjenje količine Tl u UTT)³⁴

Tablica 6. Srednja godišnja količina Tl ($\mu\text{g}/\text{m}^2\text{d}$) izmjerene na mjernim postaja lokalne mreže grada Zagreba za period od 2017. do 2022. godine³⁴

Godina	Mjerno mjesto					
	HIT	IMI	PEŠ	ČRN	SIG	SUS
2017.	0,02	0,03	0,04	0,02	0,03	0,03
2018.	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,03
2019.	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02
2020.	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02
2021.	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02
2022.	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02

Rezultati praćenja količina Tl na svim mjernim postajama u gradu Zagrebu pokazuju da su srednje godišnje količine Tl u UTT ispod Uredbom propisane GV od $2 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{d}$.

9. ZAKLJUČAK

Različiti antropogeni i prirodni izvori uzrokuju povećane razine onečišćujućih tvari u zraku koje mijenjaju prirodne karakteristike zraka i smanjuju njegovu kvalitetu. Onečišćujuće tvari se iz zraku prenose u vodu i na tlo, biljke i građevine u obliku ukupnog atmosferskog taloženja (UTT) stoga se praćenjem količine UTT-a i njegova sastava kontrolira utjecaj UTT na sve sastavnice okoliša.

Iz literature je vidljivo da dugoročnim praćenjem količina UTT i sadržaja toksičnih komponenti kao što je Tl te upotrebot različitim statističkim modela možemo procijeniti prisutne izvore onečišćenja te njihovu prostornu i/ili vremensku raspodjelu i kvantitativno odrediti doprinose ukupnom onečišćenju zraka nekog područja. Iz literature je vidljivo da ipak antropogeni izvori talija jače doprinose onečišćenju zraka od prirodnih izvora, što je posebno vidljivo u ruralnim područjima.

Stoga je od izrazite važnosti implementirati politike smanjenja onečišćenja zraka na lokalnoj i regionalnoj razini jer smanjena kvaliteta zraka može narušiti zdravlje ljudi, kvalitetu življenja (dodijavanje mirisom), štetno utjecati na okoliš (doprinos klimatskim promjenama, eutrofikacija, acidifikacija) ili pak uzrokovati prijevremenu smrt.

REFERENCE

1. Viraraghavan, T. , Srinivasan A. Thallium: Environmental Pollution and Health Effects 2011.
2. Frattini P. 2005. THALLIUM PROPERTIES AND BEHAVIOUR - A Litterature Study
3. Filipović, I., Lipanović, S. Opća i anorganska kemija - I. i II. Dio, Školska knjiga, 1990.
4. Belzile, N., Chen, Y.-W., Thallium in the environment: A critical review focused on natural waters, soils, sediments and airborne particles, *Applied Geochemistry* (2017), doi: 10.1016/j.apgeochem.2017.06.013.
5. Les J. Evans and Sarah J. Barabash Molybdenum, Silver, Thallium and Vanadium Trace Elements in Soils, ISBN: 978-1-405-16037-7
6. Karbowska B. Presence of thallium in the environment: sources of contaminations, distribution and monitoring methods, *Environ Monit Assess* (2016) 188: 640, doi: 10.1007/s10661-016-5647-y
7. Liu, J., Luo, X., Sun, Y., Tsang, D.C.W., Qi, J., Zhang, W., Li, N., Yin, M., Wang, J., Lippold, H., Chen, Y., Sheng, G. 2019. Thallium pollution in China and removal technologies for waters: A review. *Environment International* (126) 771-790. doi: 10.1016/j.envint.2019.01.076 .
8. Zhong, Q., Qi, J., Liu, J., Wang, J., Lin, K., Ouyang, Q., Zhang, X., Wei, X., Xiao, T., El-Naggar, A., Rinklebe, J. Thallium isotopic compositions as tracers in environmental studies: A review, *Environment International* 162 (2022) 107148
9. Nuvolone, D.; Petri, D.;Aprea, M.C.; Bertelloni, S.; Voller, F.;Aragona, I. Thallium Contamination of Drinking Water: Health Implications in a Residential Cohort Study in Tuscany (Italy). *Int. J. Environ. Res. Public Health* 2021, 18, 4058. <https://doi.org/10.3390/>
10. Xu, H., Luo, Y., Wang, P., Zhu, J., Yang, Z., Liu, Z. Removal of thallium in water/wastewater: A review, *Water Research* 165 (2019) 114981, doi: 10.1016/j.watres.2019.114981
11. Huang, Y. Liu, J., Feng, X., Hu, G., Li, X., Zhang, L., Yang, L., Wang, G., Sun, G., Li, Z. Fate of thallium during precalciner cement production and theatmospheric emissions, *Process Safety and Environmental Protection* 151 (2021) 158–165, doi: 10.1016/j.psep.2021.05.013
12. Mikhail S. Ermolin, Petr S. Fedotov, Natalia A. Malik, Vasily K. Karandashev, Nanoparticles of volcanic ash as a carrier for toxic elements on the global scale, *Chemosphere* (2018), doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.02.089
13. Vanek, A., Grosslová, Z., Mihaljevič, M., Ettler, V., Chrastny, V., Komárek, M., Tej-necky, V., Drábek, O., Penízek, V., Galusková, I., Vanecková, B., Pavlu, L., Ash, A., Thallium contamination of soils/vegetation as affected by sphalerite weathering: a model rhizospheric experiment., 2015. *J. Hazard. Mater.* 283, 148–156
14. López-Antón, M.A., Spears, D.A., Díaz-Somoano, M., Martínez-Tarazona, M.R., 2013. Thallium in coal: analysis and environmental implications. *Fuel* 105 (7), 13–18.
15. Migaszewski, Z.M., Gałuszka, A. Abundance and fate of thallium and its stable isotopes in the environment, *Rev Environ Sci Biotechnol* (2021) 20:5–30, doi: 10.1007/s11157-020-09564-8
16. Vlada RH, Zakon o vodama NN 107/95, 150/05 , <https://www.zakon.hr/z/2103/Zakon-o-vodama-1995-2009>
17. Cvjetko, P., Cvjetko, I., Pavlica, M. THALLIUM TOXICITY IN HUMANS, *Arh Hig Rada Toksikol* 2010;61:111-119, doi: 10.2478/10004-1254-61-2010-1976
18. Kara, M., Dumanoglu, Y., Altıok, H., Elbir, T., Odabasi, M., Bayram, A. Seasonal and spatial variations of atmospheric trace elemental deposition in the Aliaga industrial region, Turkey, *Atmospheric Research* 149 (2014) 204–216, doi: 10.1016/j.atmosres.2014.06.009
19. HRN EN 15841: 2010 – Kvaliteta vanjskog zraka – Standardna metoda za određivanje arsena, kadmija, olova i nikla u taložnoj tvari, HZN, 2010

20. Svjetska zdravstvena organizacija, 2021. WHO global air quality guidelines: particulate matter (PM2.5 and PM10), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide
21. Vlada RH, Uredba o razinama onečišćujućih tvari u zraku NN 77/2020 https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2020_07_77_1465.html
22. Vlada RH, Pravilnik o praćenju kvalitete zraka NN 72/2020 https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2020_06_72_1410.html
23. Vlada RH, Zakon o zaštiti zraka NN 127/19, 57/22 na snazi od 28.05.2022 <https://www.zakon.hr/z/269/Zakon-o-za%C5%A1titi-zraka>
24. Morabito, E., Contini, D., Belosi, F., Stortini, A. M., Manodori, L., Gambaro, A. Atmospheric Deposition of Inorganic Elements and Organic Compounds at the Inlets of the Venice Lagoon. 2014. Advances in Meteorology, Hindawi Publishing Corporation, volume 2014, 158902
25. VDI 4320 Part 2: 2012 - Measurement of atmospheric depositions; Determination of the dust deposition according to the Bergerhoff method
26. <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2000/60/oj>
27. Skripta iz analitičke kemije https://www.pmf.unizg.hr/_download/repository/8_AK2_atom_spektr.pdf 2
28. Ivan Piljac SENZORI FIZIKALNIH VELIČINA I ELEKTROANALITIČKE METODE 2010.
29. Pan, Y., Liu, J., Zhang, L., Cao, J., Hu, J., Tian, S., Li, X., Xu, W. Bulk Deposition and Source Apportionment of Atmospheric Heavy Metals and Metalloids in Agricultural Areas of Rural Beijing during 2016–2020. *Atmosphere* 2021, 12, 283. doi:10.3390/atmos12020283
30. Pan, Y. P., Wang, Y. S. Atmospheric wet and dry deposition of trace elements at 10 sites in Northern China, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 951–972, 2015, doi:10.5194/acp-15-951-2015
31. Claudio A. Belis, Bo R. Larsen, Fulvio Amato, Imad El Haddad, Olivier Favez, Roy M. Harrison, Philip K. Hopke, Silvia Nava, Pentti Paatero, André Prévôt, Ulrich Quass, Roberta Vecchi, Mar Viana 2014. European Guide on Air Pollution Source Apportionment with Receptor Models (Report EUR 26080 EN)
32. Morera-Gómez, Y., Santamaría, J. M., Elustondo, D., Lasheras, E., Alonso-Hernández, C. M., Determination and source apportionment of major and trace elements in atmospheric bulk deposition in a Caribbean rural area, *Atmospheric Environment* 202 (2019) 93–104, doi: 10.1016/j.atmosenv.2019.01.019
33. Čačković, M., Kalinić, N., Vađić, V., Pehnec, G. Heavy Metals and Acidic Components in Total Deposited Matter in Šibenik and National Park Kornati, Croatia, *Arch Environ Contam Toxicol* (2009) 56:12–20, DOI 10.1007/s00244-008-9169-7
34. <http://www1.zagreb.hr/kvzraka/index.htm>