

Thallium (7440-28-0). Fastsættelse af kvalitetskriterier**Strukturformel****Tl*****Vandkvalitetskriterie, ferskvand: 0,48 µg/l tilføjet******Vandkvalitetskriterie, saltvand: 0,048 µg/l tilføjet******Korttidsvandkvalitetskriterie: 1,2 µg/l tilføjet*****English Summary**

Chronic toxicity values were available for five species from three higher taxonomic groups (plants, crustaceans and fish), with the lowest value being an EC₁₀ of 4.8 µg/l for mortality in juvenile salmon (*Salmo salar*). In short term tests the lowest toxicity value was from the crustacean *Hyalella azteca* with a LC₅₀ of 12 µg/l. According to the EU technical guidance document, assessment factors of 10 for freshwater and 100 for saltwater are considered appropriate under these circumstances which yields PNECs of 0.12 and 0.012 µg/l for freshwater and saltwater respectively. The maximum acceptable concentration (MAC) was calculated from the *H. azteca* data with an assessment factor of 10. This gives a MAC of 1.2 µg/l. Since the PNEC values are in the same proximity as the natural background concentration (0.02 µg/l), the values are applied as added concentrations.

WQS_{freshwater} = 0.48 µg/l added**WQS_{saltwater} = 0.048 µg/l added****MAC = 1.2 µg/l added**

Brug af stoffet

60 – 70 % af thallium produktionen anvendes i den elektroniske industri. Desuden anvendes stoffet i den farmaceutiske industri og til fremstilling af glas. Endeligt har thallium været anvendt som rottegift og insekticid på grund af den høje giftighed (Wikipedia, 2008).

Opløselighed i vand

Elementær thallium angives i litteraturen som uopløseligt eller meget lidt opløseligt i vand. Det skal dog nævnes at der er meget lidt tilgængeligt data på området. Thalliumionerne er biotilgængelige for akvatiske organismer, da der er fundet effekter ved de testede koncentrationer.

Giftighed overfor vandorganismer (EC₅₀, NOEC, EC_x, PNEC osv.)

I vandmiljøet forekommer thallium i de to oxidationstrin thallium(I) og thallium(III). Thallium(I)ioner er stabile i vandmiljøet og danner ikke let forbindelser med andre stoffer mens thallium(III)ioner kan indgå i organometalliske forbindelser. Ifølge (Zitko *et al.*, 1975 i IPCS, 1996a) er giftigheden af thallium, i modsætning til mange andre metaller, ikke påvirket af vandets hårdhed, kobberindhold etc. da det ikke let danner komplekser med andre stoffer. Der er dog et enkelt eksempel i litteraturen, hvor giftigheden af thallium er højere i blødt vand end i hårdt vand (Borgmann *et al.*, 2009).

Kalium i vækstmediet nedsætter hos nogle arter optagelsen og dermed den giftige effekt af thallium ved at mætte optagelsesstederne i cellemembranen (Zeleznock, 2004). Det er derfor muligt at kalium i miljøet virker som en antagonist til giftigheden af thallium.

Ferskvandsorganismer

Akut giftighed

	Form	Målt	Varighed	Effekt	Effekttype	Værdi µg/l	Reference
Alger							
<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	TI(I)	Nej	15 min	Iltudvikling	EC ₅₀	2.000	Overnell, 1975*
<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	TI(I)	Nej	22 t	Konc. af pigmenter	EC ₅₀	20.000	Maier-Reiter <i>et al.</i> , 1987*
<i>Selenastrum capricornutum</i>	TI(I)	Nej	96 t	Vækst	EC ₅₀	100	U.S. EPA, 1978*
Karplanter							
<i>Elodea canadensis</i>	TI(I)	I.A.	24 t	Iltudvikling	EC ₅₀	1.400	Brown & Rattigan, 1979*
<i>Lemna minor</i>	TI(I)	Ja	10 d	Vækstrate	EC ₅₀	33	Kwan & Smith, 1988
Nematoder							
<i>Caenorhabditis elegans</i>	I.A.	Nej	96 t	Dødelighed	LC ₅₀	123.000	Williams & Dusenbery, 1990**
Krebsdyr							
<i>Daphnia magna</i>	TI(I)	I.A.	48 t	Dødelighed	LC ₅₀	2.200	LeBlanck, 1984*
<i>Daphnia magna</i> (juvenile)	TI(I)	I.A.	24 t	Ubevægelighed	EC ₅₀	110	Bringmann & Kühn, 1982*
<i>Hyalella azteca</i>	I.A.	Ja	7 d	Dødelighed	LC ₅₀	12	Borgmann <i>et al.</i> , 2005**
<i>Hyalella azteca</i>	I.A.	Ja	7 d	Dødelighed	LC ₅₀	46	Borgmann <i>et al.</i> , 2005**
Padder							
<i>Gastrophryne carolinensis</i>	TI(I)	Nej	7 d	Dødelighed	LC ₅₀	110	Birge <i>et al.</i> , 1979**
Fisk							
<i>Cyprinodon variegatus</i>	TI(I)	Nej	96 t	Dødelighed	LC ₅₀	20.900	U.S. EPA, 1978*
<i>Lepomis macrochirus</i>	TI(I)	I.A.	96 t	Dødelighed	LC ₅₀	132.000	U.S. EPA, 1978*

	Form	Målt	Varighed	Effekt	Effekttype	Værdi µg/l	Reference
<i>Lepomis macrochirus</i>	TI(I)	I.A.	96 t	Dødelighed	LC ₅₀	120.000	LeBlanc, 1984*
<i>Pimephales promelas</i>	TI(I)	I.A.	96 t	Dødelighed	LC ₅₀	860	LeBlanc, 1984*
<i>Pimephales promelas</i>	TI(I)	I.A.	96 t	Dødelighed	LC ₅₀	1.800	U.S. EPA, 1978*
<i>Salmo salar</i> (juvenile)	TI(I)	I.A.	47 t	Dødelighed	LC ₅₀	10.000	Zitko <i>et al.</i> , 1975*
<i>Salmo salar</i> (juvenile)	TI(I)	I.A.	112 t	Dødelighed	LC ₅₀	1.000	Zitko <i>et al.</i> , 1975*
<i>Salmo salar</i> (juvenile)	TI(I)	I.A.	435 t	Dødelighed	LC ₅₀	100	Zitko <i>et al.</i> , 1975*

Kronisk giftighed

	Form	Målt	Varighed	Effekt	Effekttype	Værdi µg/l	Reference
Krebsdyr							
<i>Daphnia magna</i>	TI(I)	Ja	28 d	Reproduktion	NOEC	100	Kimball, 1978
Karplanter							
<i>Lemna gibba</i>	TI(I)	Ja	10 d	Vækstrate	EC ₁₀	4,8	Kwan & Smith, 1988
Fisk							
<i>Oncorhynchus mykiss</i>	I.A.	Nej	28 d	Dødelighed	LC ₅₀	170	Birge <i>et al.</i> , 1979**
<i>Pimephales promelas</i>	TI(I)	Ja	28 d	Overlevelse	NOEC	145	Kimball, 1978
<i>Pimephales promelas</i>	TI(I)	Ja	28 d	Længde	NOEC	40	Kimball, 1978
<i>Pimephales promelas</i>	TI(I)	Ja	28 d	Vægt	NOEC	81	Kimball, 1978
<i>Salmo salar</i> (juvenile)	TI(I)	I.A.	108 d	Dødelighed	NOEC	20	Zitko <i>et al.</i> , 1975*

Saltvandsorganismer

Akut giftighed

	Form	Målt	Varighed	Effekt	Effekttype	Værdi µg/l	Reference
Alger <i>Ditylum brightwelli</i>	Tl(I)	I.A.	5 d	Vækst	EC ₅₀	340	Canterford & Canterford, 1980*
Krebsdyr <i>Americamysis bahia</i>	I.A.	Nej	96 t	Dødelighed	LC ₅₀	2.130	U.S. EPA, 1978**
<i>Crangon crangon</i>	I.A.	Nej	96 t	Dødelighed	LC ₅₀	10.000	Portmann & Wilson, 1972**
Fisk <i>Menidia beryllina</i>	Tl(I)	I.A.	96 t	Dødelighed	LC ₅₀	2.400	Dawson <i>et al.</i> , 1974*

*Fra IPCS, 1996a

**Fra ECOTOX

I.A. = ikke angivet

Giftighed overfor pattedyr og fugle (NOEC, NOAEL, PNEC_{oral} (PNEC_{føde}), hormonforstyrrende effekter osv.)

Ingen oplysninger

Giftighed overfor mennesker (ADI, TDI, hormonforstyrrende effekter, klassificering for kræft, reproduktionsskader og mutagenitet)

Thallium er ikke klassificeret som kræftfremkaldende, mutagent eller reproduktionstoksisk.

De mest almindelige tegn på thalliumforgiftning er manglende koordinering af bevægelser, sløvhed, smerter og føleforstyrrelser i arme og ben, gener fra mavetarmkanalen og hårtab.

En tolerabel daglig indtagelse (TDI) er beregnet med udgangspunkt i et observeret nul-effekt niveau (NOAEL) på 0,2 mg/Tl/kf lgv. For hårtab, histopatologiske effekter, samt reproduktionseffekter. Der er anvendt en ekstrapoleringsfaktor på 10 fra forsøgsdyr til mennesker og en faktor på 10 for at beskytte særligt følsomme individer. Der er desuden anvendt en ekstra faktor på 10 pga. mangelfulde data vedrørende genotoksicitet og kræftfremkaldende effekter. Dette giver en TDI på 0,2 µg Tl/kg lgv. (Miljøstyrelsen 1999, Beltoft & Nielsen 1999).

Afsmag i fisk, skaldyr o.l.

Thallium giver ikke afsmag eller duft.

Nedbrydelighed

Thallium er et grundstof og derfor ikke nedbrydeligt.

Bioakkumulering (log Kow, BCF, BMF)

Biokoncentreringsfaktoren (BCF) er eksperimentelt bestemt for en række organismer (se nedenstående tabel). Den relativt høje BCF for *Lemna gibba* står i kontrast til eksperimentelt bestemte BCF'er for en række landplanter der normalt er lavere end 20 (IPCS, 1996a). På den anden side tyder den antagonistiske effekt af kalium på, at thallium hos nogle arter optages over cellemembranen ved aktiv transport, hvilket også kan forklare den store forskel i eksperimentelt fastsatte BCF værdier.

Organisme	BCF
Fisk (<i>Lepomis macrochirus</i>)	34
Bløddyr	1
Planter (<i>Lemna gibba</i>)	6000 - 88.000

Naturlig forekomst

Thallium findes i jordskorpen i koncentrationer fra 0,3 til 0,6 mg/kg (Canadian WQG, 1999). Ifølge FOREGS (2009) er koncentrationerne i fersk overfladevand omkring 0,02 µg/l i Danmark.

Vandkvalitetskriterie, inkl. argumentation og kvalitetsvurdering af udslagsgivende undersøgelse

Vandkvalitetskriterierne er fastsat i overensstemmelse med Miljøstyrelsens vejledning (Miljøstyrelsen 2004).

Der er fundet kronisk giftighedsdata for krebsdyr og fisk, hvor den laveste værdi er en NOEC på 20 µg/l for juvenile *Salmo salar*. Der findes dog lavere akut giftighedsværdier for krebsdyret *Hyaella azteca* med en LC₅₀ på 12 – 46 µg/l, og planten *Lemna gibba* med en EC₅₀ på 33 µg/l.

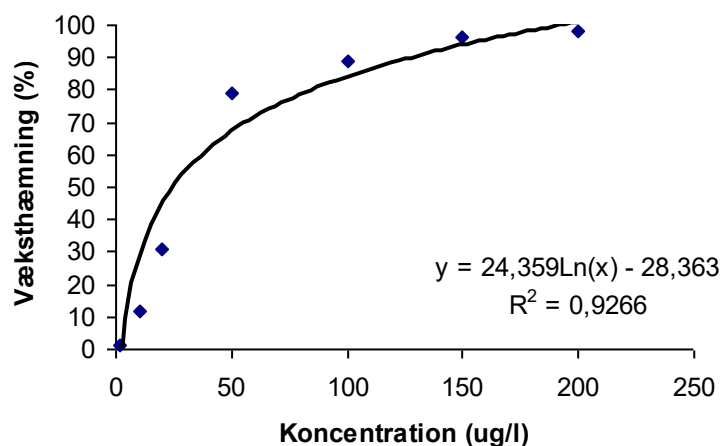
Borgmann *et al.*, (2005) undersøgte giftigheden af 63 forskellige metaller (heriblandt thallium) ved to forskellige niveauer af vandhårdhed over for juvenile tanglopper (*Hyaella azteca*). Forsøget viste, at toksiciteten for de fleste metaller er lidt højere i blødt vand end i hårdt vand. Således var LC₅₀ for thallium 12 µg/l i blødt vand (18 mg/l) og 46 µg/l i hårdt vand (124 mg/l). Testen adskiller sig fra den sammenlignelige 48 timers *D. magna* test ved bl.a. at strække sig over 7 dage. Desuden blev forsøgene udført ved tre forskellige testkoncentrationer, hvor der normalt bruges mindst fem. Forsøgsdesignet var dog sat op til, at en koncentration resulterede i < 25 % overlevelse, en koncentration resulterede i > 75 % overlevelse og en koncentration var imellem disse (alle relativt til kontrollen). Hver koncentration blev testet i duplikater, hvor testkoncentrationerne blev målt og der blev udført tre kontrolreplikater. Dødeligheden i kontrollen er angivet til < 20 %.

Ovennævnte studie regnes som troværdigt og brugbart, dog skal der tages højde for følgende aspekt: Testperioden er på 7 dage og der testes på juvenile individer. Det betyder, at testen placerer sig midt imellem et normalt 48 timers akut forsøg på lignende krebsdyr, og et 21 dages reproduktionsstudie på f.eks. *D. magna*. Studiet bør behandles som et akut forsøg, men det må forventes at LC₅₀ værdien er lavere end et tilsvarende studie på 48 timer med voksne individer.

Kwan & Smith undersøgte giftigheden af thallium(I)acetat over for *L. gibba* ved ti dages eksponering (standarden er 14 dage). Der blev testet ved ti forskellige koncentrationer (fra 2 µg/l til 10.000 µg/l) med fem replikater for hver koncentration. Vækstmediet blev udskiftet hvert andet døgn for at opretholde koncentrationen af næringsstoffer og thallium. Der blev målt på følgende effektparametre: Bladareal, vægt og antal blade, som alle er angivet som relativ vækstrate i forhold til kontrollen. EC₅₀ værdien for de tre parametre var forholdsvis ens med henholdsvis 33 µg/l for bladareal, 41 µg/l for vægt og 47 µg/l for antal blade. Der er fine regressionslinier for alle tre parametre (R² = 87 % til 96 %). Væksten i kontrolbeholderne er

beskrevet som eksponentiel under hele testperioden med en bladfordoblingstid på 4,8 dage. Biokoncentrationsfaktoren blev målt i samme forsøg til 88.000, hvilket er et underestimat da steady state ikke er opnået. Dette studie betragtes som troværdigt og brugbart til fastsættelse af vandkvalitetskriterie.

Ved hjælp af data fra ovenstående studie er EC_{10} blevet bestemt ud fra regressionslinien for den mest følsomme effektparameter: vækstrate for bladareal (se nedenstående figur). EC_{10} for *L. minor* bestemt ud fra regressionsligningen er 4,8 $\mu\text{g/l}$.



Den laveste kroniske effektværdi (EC_{10}) på 4,8 $\mu\text{g/l}$ for *L. minor*, anvendes til fastsættelse af PNEC. Ifølge EU's TGD bruges en usikkerhedsfaktor på 10 for ferskvand og 100 for saltvand, når der er kronisk data fra 3 højere taksonomiske grupper og den laveste akutte effektværdi kommer fra samme organisme. Dette medfører en PNEC på 0,48 $\mu\text{g/l}$ for ferskvand og 0,048 $\mu\text{g/l}$ for saltvand.

Til fastsættelse af korttidsvandkvalitetskriteriet (KVKK) anvendes studiet på *H. azteca*, hvor usikkerhedsfaktoren sættes til 10 på grund af det relativt store datasæt for akutte effekter. Dette medfører et korttidsvandkvalitetskriterie på 1,2 $\mu\text{g/l}$.

Da effektkoncentrationerne ligger i samme område som den naturlige baggrundskoncentration (0,02 $\mu\text{g/l}$) fastsættes vandkvalitetskriterierne som tilføjede værdier.

Kvalitetskriterierne gælder for opløst thallium.

VKK, ferskvand: 0,48 $\mu\text{g/l}$ tilføjet

VKK, saltvand: 0,048 $\mu\text{g/l}$ tilføjet

KVKK = 1,2 $\mu\text{g/l}$ tilføjet

Referencer

Beltoft, V. & E. Nielsen (1999). Evaluation of health hazards by exposure to thallium and thallium compounds and estimation of quality criteria in soil and drinking water. The Institute of Food Safety and Toxicology. Dansih Veterinary and Food Administration.

Borgmann, U., Couillard, Y., Doyle, P. & D.G. Dixon (2005). Toxicity of sixty-three metals and metalloids to *Hyalella azteca* at two levels of water hardness. *Environmental Toxicology and Chemistry* 24(3): 641-652.

Canadian water quality guidelines for the protection of aquatic life – Thallium (1999). Canadian Council of Ministers of the Environment.

FOREGS Geochemical Atlas of Europe. <http://www.gsf.fi/publ/foregsatlas/text/Tl.pdf>

IPCS (1996a). Thallium. Environmental health criteria 182.

IPCS (1996b). Thallium and thallium compounds health and safety guide. Health and safety guide no. 102.

IRIS (2008). <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/f?./temp/~GTRugD:5>

Kimball, G. (1978). The effect of lesser known metals and one organic to fathead minnows (*Pimephales promelas*) and *Daphnia magna*. Manuscript, Department of Entomology, Fisheries and Wildlife, University of Minnesota, Minneapolis.

Kwan, K.H.M & S. Smith (1988). The effect of thallium on the growth of *Lemna minor* and plant tissue concentrations in relation to both exposure and toxicity. *Environmental Pollution* 52: 203-219.

Miljøstyrelsen (1999). Thallium, uorganiske forbindelser. Dataark for jordkvalitetskriterium.

Miljøstyrelsen (2004). Principper for fastsættelse af vandkvalitetskriterier for stoffer i overfladevand, Vejledning fra Miljøstyrelsen Nr. 4 2004.

Wikipedia (2008). <http://en.wikipedia.org/wiki/Thallium>

Zeleznock, D. (2004). Toxicity of Thallium to aquatic organisms of the North American Great Lakes. Manuscript.