

Ekotoksikologija kadmija

Danijela Drčić, mentor: prof. dr. sc. Gordana Pavlović

**Studentica dodiplomskog studija na Tekstilno tehnološkom fakultetu*

**** Zavod za primijenjenu kemiju, Tekstilno tehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu,
Prilaz baruna Filipovića 28a, Zagreb 10000.
e-mail: gpavlov2@tff.hr**

Sažetak:

Ovaj rad se bavi problemima ekotoksikologije jednog metala, kadmija. U njemu su opisana neka njegova fizikalna i kemijska svojstva, te njegovi spojevi koji su toksični za cijeli živi svijet. Upotrebom nekih od kadmijevih spojeva u pesticidima i gnojivima ubacujemo kadmij u hranu i plodno tlo te ga time zagađujemo. Ukoliko nastavimo sa još većom proizvodnjom hrane i tretiranjem plodnog tla sa pesticidima i gnojivima, uskoro nećemo imati plodnog tla da uzgajamo hranu na njemu. Međutim, kadmij je od veće koristi u drugim područjima upotrebe, kao npr. u solarnim ćelijama. Kadmij se puno koristi u industriji i on je glavni sastavni dio u proizvodnji baterija. Još je prisutan i u pigmentima, oplatama i koristi se u galvanizaciji. Koristi se također i u proizvodnji svemirskih letjelica, u rudarstvu i naftnim platformama gdje je potreban za zaštitu čelika. Kadmij se koristi kao barijera da kontrolira neutrone u nuklearnoj fiziji.

Ključne riječi: ekotoksikologija, kadmij, tekstilna industrija, pigmenti

1. UVOD

Svaki poremećaj količine određenih kemijskih ili bioloških tvari ili fizikalnih osobina od normalnih vrijednosti, a koja se može određenim kemijskim, fizikalnim ili biološkim putem vratiti u prvobitno stanje naziva se onečišćenje. Termin ekotoksikologija uveo je 1969. R. Truhaut. I on je također dao svoju definiciju ekotoksikologije, a ona glasi: Ekotoksikologija je grana toksikologije koja se bavi promatranjem toksičnih efekata, uzrokovanih prirodnim ili umjetnim polutantima, na članove ekosustava, kao što su životinje, ljudi, biljke i mikroorganizmi. [1.] Prema definiciji koju je J.M. Juany dao 1979., ekotoksikologija proučava direktni ili indirektni učinak ksenobiotika na ekosustav, na sve žive organizme i njihovu organizaciju, odnos prema neživoj tvari, međusobne odnose i odnos prema čovjeku. Glavne skupine polutanata u okolišu su : anorganski polutanti (Cd, Pb, Zn, Mg, Hg itd.), organski polutanti (heksaklorcikloheksan, fenoksi-herbicidi , herbicidi) , organometalni spojevi (metilživa) , radioaktivni izotopi (alfa, beta i gama zračenje) , plinovi (ozon, O₃, CFC, NO, NO_x, CO₂, CO, SO₂). [1.] Ako ćemo govoriti o otrovnosti metala ovisno o veličini čestica, onda možemo reći da je kadmij otrovan u svim dimenzijama dok zlato, koje je u većim dimenzijama kemijski neaktivno, uz promjere od cca. deset nanometara postaje toliko reaktivno da ga se može koristiti kao katalizator.

2. EKOTOKSIKOLOGIJA KADMIJA

2.1. Kadmij (lat. *cadmia*- mineral kalamina- označava smjesu dviju cinkovih ruda: karbonata i silikata) [3.] je metal dobiven iz prirodnih izvora kao što su rudnici koji sadržavaju i ostale elemente. On je mekan, plavkasto-bijeli metal koji je kemijski sličan cinku i živi, metalima 12. skupine.

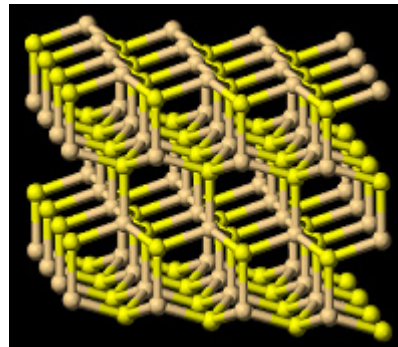
Tablica 1: Osnovni podatci o kadmiju [2.]

Ime, simbol	Kadmij, Cd
Skupina	12. skupina
Atomski broj	48
Molarna masa	112,411 g mol ⁻¹
Elektronska konfiguracija	(Kr)5s ² 4d ¹⁰

U prirodi ima osam kadmijevih izotopa, a najzastupljeniji je kadmij-114. On čini 29 % atoma. Sljedeći je Cd-112 sa 24 %. Ostali izotopi sudjeluju u izotopnoj prirodnoj smjesi sa sljedećim masenim udjelima: Cd-111 sa 13 %, Cd-110 sa 12,5 %, Cd-113 sa 12 %, Cd-116 sa 7,5 %, te Cd-106 i Cd-108, svaki sa 1 %. Cd-113 je najduže živući radioaktivni izotop nekog elementa. Kadmij je relativno rijedak element i njegova koncentracija u Zemljinoj kori ne prelazi $1,8 \times 10^{-5}$ %. U prirodi se kadmij rijetko može naći kao samostalna ruda grinokit (CdS), i najčešće se pojavljuje kao primjesa u sulfidnim rudama cinka i olova (sfaleritu i galenitu), koje ga u prosjeku sadrže oko 0,3 %. Zbog toga se kadmij komercijalno dobiva kao nusprodukt u proizvodnji cinka, rjeđe olova. [3.]



Slika 1: Kristali grinokita iz rudnika



Slika 2: Kristalna struktura grinokita [24.]

2.2. Kadmij kroz povijest

Kadmij (lat. *cadmia* - mineral kalamina - smjesa minerala koja sadrži kadmij, nazvana je po mitološkom liku Cadmusu, osnivaču Tebe) je otkriven 1817.g. i otkrili su ga istovremeno Friedrich Stromeyer i Karl Samuel Leberecht Hermann, oba u Njemačkoj, kao nečistoću u cinkovu karbonatu iz Salgittera u Njemačkoj.



Slika 3: Cadmus, osnivač Tebe [25.]

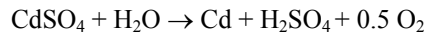
Stromeyer je našao novi element kao nečistoću u cinkovom karbonatu i 100 godina je Njemačka bila jedini važan proizvođač tog metala. Metal je nazvan prema latinskoj riječi za kalamina jer je nađen u cinkovom spoju. Iako kadmij i njegovi spojevi mogu biti toksični u određenim oblicima i koncentracijama, Britanski farmaceutski kodeks iz 1907. pokazuje da se kadmijev jodid koristio kao lijek za natečene zglobove, skrofulozne žlijezde (otečene, tuberkulozno oboljele žlijezde) i ozeblina (lokalna akutna oštećenja kože i potkožnog tkiva uzrokovane hladnoćom). [3.]

2.3. Dobivanje kadmija

Dobivanje kadmija vezano je za dobivanje cinka jer nastaje kao nusprodukt prilikom suhog i elektrolitskog postupka dobivanja cinka. Kod suhog dobivanja cinka kadmij se lakše reducira i isparava od cinka jer ima niže vrelište. Zbog toga se pri redukciji cinkovih ruda kadmij izdestilira u mufole¹ i u predloškama prevede u kadmijev oksid, CdO. Dobiveni cinkov prah

¹ Mufole-posude od vatrostalnog materijala

koji sadrži i CdO, u posebnim manjim mufolama, miješa se s koksom i destilira pri čemu se izdvaja kadmij, koji se u predlošci kondenzira, djelomice kao metal, a djelomice kao prah. Ovaj kadmijem obogaćen prah ponovo se destilira s koksom kod nešto više temperature i daje čišći metal, čistoće oko 99,5 %. Kod elektrolitskog postupka dobivanja cinka, kadmij, koji se nalazi u lugovima cinkovog sulfata, taloži se cinkom pri čemu se dobije spužvasti kadmij. Dobiveni spužvasti kadmij oksidira se u kadmijev oksid i otopi u sumpornoj kiselini. Zatim se otopina kadmijevog sulfata podvrgava elektrolizi u kojoj se upotrebljava katoda od aluminijske i anoda od olova. Tijekom elektrolize na katodi se izlučuje kadmij čistoće 96-97 %, a na anodi se izlučuje kisik prema sumarnoj jednačbi elektrolize:



Industrijski dobiven kadmij mora imati čistoću 99,9 % sa specificiranim maksimalnim sadržajem primjesa. Glavne su primjese cink, bakar, olovo, kositar i srebro, a u manjim količinama (oko 0,001 %) antimon, arsen i telurij. Za proizvodnju kadmija danas se koriste dva osnovna postupka: hidrometalurški i kombinirani, pri čemu se za dobivanje kadmija iz bakar-kadmijevog mulja primjenjuje metalurški, a za dobivanje iz prašine topionica olova obično koristi kombinirani postupak.

2.4.Svojstva kadmija

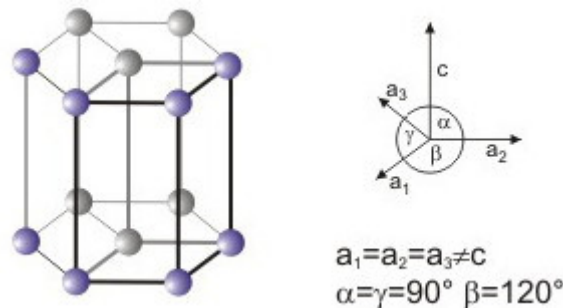
2.4.1. Fizikalna svojstva kadmija

Ovaj element je mekan tako da se može rezati nožem, kovan, rastezljiv i plavkasto-bijeli do srebrnastobijeli divalentan metal. Sličan je cinku, ali stvara kompleksne spojeve. Za razliku od drugih metala, kadmij je otporan na koroziju i zato se koristi kao zaštitni sloj kada se stavlja na druge metale.

Tablica 2: Fizikalna svojstva kadmija

Agregatno stanje	Čvrsto
Gustoća ρ / gcm^{-3}	8,65
Talište $T_t / ^\circ\text{C}$	321,07
Vrelište $T_v / ^\circ\text{C}$	767
Toplina isparavanja $\Delta H_v / \text{J/g}$	80
Specifični toplinski kapacitet, $C_p / \text{J/gK}$	0,23

Kadmij je netopljiv u vodi i nezapaljiv je. Međutim, u praškastom obliku može gorjeti i oslobađati toksične plinove. Pri sobnoj temperaturi je stabilan. Zagrijavanjem se površina kadmija oksidira postajući svijetložute do tamnosmeđe boje, a ako se zagrije do vrelišta gori žuto-crvenim plamenom i prelazi u smeđi kadmijev oksid (CdO). Kadmij je izomorfan sa cinkom i kristalizira u heksagonskom kristalnom sustavu.



Slika 4.: Kristalna struktura kadmija u čvrstom elementarnom stanju [17.]

Zbog visokog tlaka kadmijevih para (16 mm na 500°C) dolazi do njegovog isparavanja u svim onim procesima gdje se primjenjuje visoka temperatura, kao npr. u topionicama cinka, proizvodnji legura, pri lemljenju i preradi materijala presvučenih kadmijem. Kadmijeve pare su vrlo reaktivne i u zraku se brzo formira kadmijev oksid (CdO). Stoga su kadmijeve pare često bile uzrokom akutnih profesionalnih trovanja s letalnim ishodom. Niži standardni potencijal kadmija (-0,4 V) od vodika uzrokuje oslobađanje kadmija i u slabim kiselinama, kao npr. u voćnim sokovima. Na tom su se principu osnivala mnoga akutna trovanja ljudi putem živežnih namirnica, koje su držane u posudama presvučenim kadmijem

2.4.1.2. Kemijska svojstva kadmija

U oksidirajućim kiselinama lako se otapa (npr. u dušičnoj), nešto teže u neoksidirajućim kiselinama (klorovodičnoj i sumpornoj), a u lužinama se ne otapa.

Klorovodična kiselina (HCl), sumporna kiselina (H₂SO₄), i nitratna kiselina (HNO₃) otapaju kadmij stvarajući kadmijev klorid (CdCl₂), kadmijev sulfat (CdSO₄) ili kadmijev nitrat ((Cd(NO₃)₂)).

Kadmij vrlo lako legira s olovom, kositrom, niklom, živom, srebrom, bakrom. Najrasprostranjenije legure kadmija su upravo sa olovom i kositrom. Njihova osnovna karakteristika je niska temperatura taljenja (kod nekih je čak ispod 100°C).

2.5. Spojevi kadmija

U spojevima kadmij uglavnom ima oksidacijski broj + II, koje je jedino stabilno stanje.

2.5.1. Anorganski spojevi kadmija

Anorganski spojevi kadmija su kadmijev oksid i kadmijeve soli. Neke od najpoznatijih su kadmijev klorid, kadmijev nitrat tetrahidrat, kadmijev sulfat i kadmijev sulfid.

2.5.1.1. Kadmijev klorid (CdCl₂)

Kadmijev klorid je blistav i bezbojan kristal, lako topljiv u vodi, alkoholu i acetonu. U vodi hidrolizira. Temperatura tališta mu je 568 °C, a temperatura vrelišta 965 °C. Može se pripraviti otapanjem kadmija ili kadmijevog oksida u solnoj kiselini HCl. Kadmijev klorid pokazuje manju molarnu provodnost u vodenim otopinama od sličnih soli drugih elemenata, kao i ostali halogenidi kadmija. Razlog tome je postojanje nedisociranih molekula kadmijevog klorida u vodenim otopinama. Upotrebljava se kao apsorpcijsko sredstvo za sumporovodik, u mikroskopskoj tehnici, galvanotehnici i fotografiji. [2, 26.]

2.5.1.2. Kadmijev nitrat tetrahidrat (Cd(NO₃)₂ · 4H₂O)

Kadmijev nitrat tetrahidrat dolazi u obliku bezbojnih igličastih kristala, topljivih u vodi. Temperatura taljenja mu je 59,8 °C, a temperatura vrelišta mu je 132 °C. Zagrijavanjem se tali i topi u vlastitoj kristalnoj vodi, a zatim se raspada u kadmijev oksid uz razvijanje smeđeg plina. Upotrebljava se u proizvodnji akumulatorskih ploča te u industriji stakla i porculana. [2, 27.]

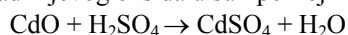
2.5.1.3. Kadmijev oksid (CdO)

Kadmijev oksid je amorfni prah koji, ovisno o veličini čestica, može biti žuto-crvene do tamnosmeđe boje. Otapa se u kiselinama, u otopinama alkalijskih cijanida i amonijevih soli, a ne otapa u vodi i lužinama. Vrlo je otrovan. Upotrebljava se u kupkama za elektrolitiranje kadmijem gdje je glavni sastojak te kao katalizator u reakcijama polimerizacije i hidrogeniranja. [2, 28.] U kristalnoj formi ga nalazimo u prirodi kao mineral (Sardinija) koji je veće gustoće i sublimira na 700 °C. Kadmijev(II)oksid nastaje kao nusprodukt u zraku tijekom spaljivanja elementarnog cinka, budući da su spojevi kadmija prisutni u cinkovim rudama. Kadmijev oksid reakcijom s vodikom ili ugljikom na povišenoj temperaturi se lako reducira u elementarni kadmij.

2.5.1.4. Kadmijev sulfat (CdSO₄)

Kadmijev sulfat iz vodene otopine kristalizira kao hidrat formule 3CdSO₄ · 8H₂O u obliku bijelih kristala. Vrlo je topljiv u vodi, a netopljiv je u alkoholu. Bezvodni kadmijev sulfat tali se na 1000 °C. Upotrebljava se u galvanotehnici kao elektrolit u normalnim Westonovim člancima, u medicini i za pripremu pigmenta. Može izazvati rak i nasljedna genetska oštećenja, može smanjiti plodnost i štetno djelovati na plod, otrovan je ako se proguta i vrlo otrovan ako se udiše, postoji opasnost od teških oštećenja zdravlja pri duljem izlaganju preko pluća ili probavnog sustava. Vrlo je otrovan za organizme koji žive u vodi i može ostaviti štetne posljedice u vodi. [2, 29.]

Pripravljaju se otapanjem metalnog kadmija ili kadmijevog oksida u sumpornoj kiselini prema jednadžbi reakcije:



2.5.1.5. Kadmijev sulfid (CdS)

Kadmijev sulfid je krutina žute boje koja stajanjem na vlažnom zraku i svjetlu prelazi u bijeli sulfat CdSO₄. U prirodi ga nalazimo u dvije kristalne forme, više stabilnoj formi, heksagonskoj, u mineralu grinokit i kubičnoj, u mineralu hawleyite-u. Slabo je topljiv u razrijeđenim kiselinama, a dobro u koncentriranim.

Upotrebljava se kao uljana boja (kadmijevo žutilo), za bojanje gume i emajla, u proizvodnji crvenog stakla i u fotoosjetljivim uređajima. Zbog toksičnosti i ovom se spoju traži supstitucijska tvar.

Međusobnim taloženjem kadmijevog sulfata i barijevog sulfida nastaje žuti litopon, tzv. kadmijev litopon, koji se također upotrebljava kao pigment. Boja mu ovisi o omjeru reaktanata, a isto se tako može mijenjati od svjetložute do tamnocrvene. Van Gogh, Matisse i Monet su koristili CdS kao boju za svoje slike kao što se može vidjeti na slikama 10., 11., 12. [2.] Danas se koristi za otkrivanje falsifikata slikarskih djela koja navodno potječu iz 19. stoljeća.



Slika 5. Vincent Van Gogh-Suncokreti [18.]



Slika 6. Henri Matisse-Ples [19.]



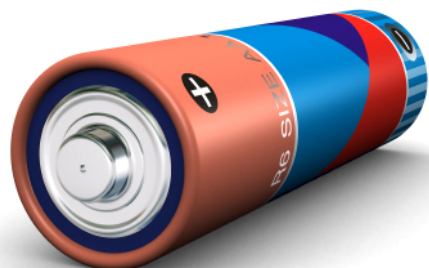
Slika 7. Claude Monet - Izlazak sunca [20.]

2.6. Upotreba kadmija

Kadmij se puno koristi u industriji i on je glavni sastavni dio u proizvodnji baterija. Još je prisutan i u pigmentima, oplatama i koristi se u galvanizaciji. Veže se uz baterijske uloške, proizvodnju i korištenje legura, korištenje ili zbrinjavanje predmeta od plastičnih masa, proizvodnju boja, itd. U proizvodnji svemirskih letjelica, u rudarstvu i naftnim platformama kadmij je potreban za zaštitu čelika. On ima sposobnost apsorpiranja neutrona pa se zbog toga upotrebljava u naftnim platformama i za kontrolne šipke pomoću kojih se regulira intenzitet lančane reakcije u nuklearnim reaktorima. Kadmij se koristi kao barijera da kontrolira neutrone u nuklearnoj fiziji. Vodeni reaktor pod pritiskom koristi leguru koja sadrži 80% srebra, 15% indija i 5% kadmija. [3.]

2.6.1. Upotreba kadmija u baterijama

Proizvodnja elementarnog kadmija u svijetu premašuje danas 20 tisuća tona godišnje. Primjena kadmija je raznovrsna, no najviše se upotrebljava u galvanizaciji (55-60%), proizvodnji boja i kemikalija (30-35%), u metalurškim procesima pri dobivanju različitih legura (5-10%), te u proizvodnji akumulatora, poluvodiča, polivinilnih klorida i nuklearnih reaktora. Kadmij se upotrebljava u nikal - kadmijevim baterijama kakva je prikazana na slici 13., koje nisu štetne za okoliš jer se mogu puniti i nanovo upotrijebiti više puta. U tim baterijama anoda je od kadmijeva oksida. Te su baterije vrlo prikladne za električna vozila jer imaju samo trećinu težine olovnih akumulatora. Sve su ostale upotrebe kadmija u motornim vozilima napuštene. Neke američke države i europske zemlje poduzimaju korake da zabrane upotrebu nikal - kadmijevih baterija zbog potencijalnog onečišćenja okoliša kadmijem. Proizvođači baterija pokušavaju što brže zamijeniti nikal - kadmijeve baterije onima koje ne sadrže kadmij. [3.]



Slika 8: Kadmij u baterijama [16.]



Slika 9: Kadmij u bojama za slike

2.6.2. Upotreba kadmija u solarnim ćelijama

Kadmij telurid solarne ćelije koriste tanki film kadmij telurida / CdTe kao poluvodički sloj za apsorpciju i pretvorbu sunčeva svjetla u elektricitet. Solarbuzz je objavio da najniža cijena modula od tankog filma iznosi US\$1.76 po vršnom vatu, a najniža cijena modula od kristalnog silicija (c-Si) \$2.48 po vršnom vatu. Kadmij prisutan u ćelijama je toksičan ako se ispusti. No ispuštanje je nemoguće tijekom normalnog pogona ćelije, i malo vjerojatno u slučaju požara na stambenom krovu. Kvadratni metar CdTe sadrži otprilike istu količinu kadmija kao jedna nikal-kadmij baterija tipa C, u stabilnijem i slabije topivom obliku. [31.]

2.6.3. Kadmij u okolišu

Tablica 3. : Zastupljenost kadmija u okolišu [3.]

Zemljina kora	0,1 ppm
Tlo	1 ppm
Morska voda	0,1 ppb
Atmosfera	1-50 ng/m ³

Oko 8×10^3 t na godinu kadmija odlazi u zrak, a 90 % od toga je posljedica ljudske djelatnosti, gdje su glavni izvori onečišćenja stari rudnici olova i cinka, talionice cinka u kojima se kadmij dobiva kao proizvod i prirodni izvori poput crnih škriljevaca s morskog dna. Tako kadmij dolazi u tlo, gdje ga za rast koriste biljke kojima se hrane životinje. (Tab.3.). Stočna hrana je jako podložna kontaminaciji kadmija putem zagađivanja okoliša industrijom i ispušnim plinovima, te prirodnim putem kada korijen biljaka koje su bile na području sa visokom razinom kadmija premještaju iz dubljih slojeva zemlje u oranični sloj. Na poljoprivrednom tlu sve vrste gnojiva povećavaju razinu kadmija, npr. fosfatno gnojivo iz Maroka koje se više ne koristi u Europskoj uniji sadrži više od 50 g kadmija po toni gnojiva. Normalne koncentracije kadmija u tlu prema propisima u RH su 0,1-1 mg Cd/kg tla.[3.] Neke zemlje imaju iscrtane geokemijske karte: one pokazuju da količina kadmija u većini tala nije veća od 1 ppm, ali postoje lokalne "crne točke" gdje prelazi 3 ppm. Razina od 3 ppm je granica koju preporuča Europska unija da bi se tla zaštitila od gnojenja kanalizacionim otpadom. U nekim crnim točkama se razina kadmija penje i do 40 ppm. [3.]

Visokorizična područja su Japan i središnja Europa - u obje regije je zagađenje tla kadmijem osobito visoko zbog industrijskih operacija. Postoje tri izvora onečišćenja kadmijem:

- 1.) stari rudnici olova i cinka
- 2.) talionice cinka gdje se kadmij dobiva kao prateći proizvod
- 3.) prirodni izvori, kao što su crni škriljevci s morskog dna.

Najzagađenije područje na svijetu nalazi se oko Shiphama u Somersetu, Velika Britanija, gdje je otpad iz starog rudnika cinka podigao razinu kadmija u tlu na 500 ppm. [3.]

2.6.4. Kadmij u gospodarstvu

Prvi pravi kadmijev mineral, kadmijev sulfid (CdS), je otkriven 1841.g.kad se bušio željeznički tunel Bishopton pokraj luke Glasgow u Škotskoj. Taj mineral je nazvan GRINOKIT po lordu Greenocku koji je vodio taj projekt. [3.] Druge poznate kadmijeve rude su: kadmoselit (kadmijev selenid, CdS) i otavit (kadmijev karbonat, CdCO₃). Kadmijev sulfid se upotrebljavao kao boja, poznata kao kadmijevo žutilo. Upotreba kadmijevog sulfida je gotovo napuštena. [3.] Kadmij se u ionskom obliku najčešće koristi kao pigment. Slikari se koriste kadmijevim sulfidom (CdS) već 150 godina da bi dobili žutu boju, npr. Van Gogh ne bi mogao naslikati svoju svjetski poznatu sliku "Suncokreti" bez kadmijevog žutila, i nagađa se da je trovanje kadmijem pridonijelo slikarevom narušenom mentalnom stanju. [3.] Zbog štetnog učinka na okoliš i ljudsko zdravlje, količina i

upotreba kadmija je ograničena u Europi po REACH propisima. Kadmij u nakitu, plastici i materijalu za lemljenje je zabranjen u Europskoj uniji od prosinca 2011. godine. Visoka razina kadmija, kancerogene supstance, pronađena je u nekim komadima nakita, posebno uvoznim imitacijama. Stoga se zabrana odnosi na korištenje kadmija u svim tipovima nakita, osim u antiknim komadima, na svu plastiku i materijale za lemljenje. [15.]

Kadmij je kancerogeni materijal i otrovan je u vodenom okolišu. Od 1992. zabranjen je u EU u brojnim plastičnim proizvodima, ali je i dalje bio dopušten u nekim čvrstim PVC proizvodima budući da u to vrijeme nije bilo alternative na tržištu. Budući da su u međuvremenu druga rješenja postala dostupna, europska industrija PVC-a odlučila je izbaciti kadmij iz sve plastike, kao dio programa "Vinyl 2010". [15.] Zabrana će osigurati da europski potrošači budu bolje zaštićeni od izloženosti kadmiju te će smanjiti zagađenje okoliša tom supstancom. Ona je usvojena kao amandman na zakon o opasnim kemikalijama, REACH². [2.]

2.6.5. Kadmij u tekstilnoj industriji

Tekstilna industrija slovi kao veliki zagađivač okoline. U oplemenjivanju tekstila se koriste agresivne kemikalije: kiseline, lužine i velike količine soli. Problem je ispuštanje otpadnih obojenih voda zaostalih nakon procesa bojadisanja u vodotoke gdje bojila apsorbiraju svjetlost i uzrokuju manjak kisika za biljke i životinje kojima je stanište u vodi. Tijekom prošlog stoljeća proizvodnja kadmija je naglo porasla (1935.-2000. za 21 puta). Kadmij predstavlja opasnost kao onečišćivač tek posljednjih 70 godina. Godišnje se u okoliš oslobodi 25 000 t Cd – dio od toga prirodnim putem (vulkani, šumski požari, trošenje stijena), a dio kroz ljudske aktivnosti. Antropogeni izvori kadmija su proizvodnja suhih akumulatora i baterija, kemikalija, plastičnih masa, boja i lakova, te upotreba kadmija kao antikorozivnog sredstva, željezare, topionice i ljevaonice, izgaranje fosilnih goriva i benzina, spaljivanje otpada, trošenje automobilskih guma, primjena mineralnih gnojiva (kadmijem obogaćeni fosfati). I dan danas se traži mogućnost zamjene štetnih kemikalija manje agresivnim i biorazgradivim. Zbog velike štetnosti teških metala, neophodno je odrediti sadržaj teških metala u krutom uzorku bojila, otopini bojila i na tekstilnom materijalu nakon procesa bojadisanja.

Veliko značenje u zaštiti okoline imaju proizvodi koji nose eko oznake. Posebna se pozornost pridaje odjeći za djecu, a prema Öko-tex 100 Standardu, granične vrijednosti koncentracije teških metala razlikuju se prema klasi proizvoda, gdje je vidljivo da su za djecu vrlo niske. [5.]

Tablica 4. - Vrijednosti maksimalno dozvoljenih koncentracija (MDK) iona teških metala za dječju i ostalu odjeću prema Öko-tex 100 standardu

Metal	MDK-za djecu (ppm)	MDK-direktan kontakt s kožom (ppm)	MDK- indirekt. kontakt s kožom (ppm)	MDK-dekorativan materijal(ppm)
Cu	25,0	50,0	50,0	50,0
Co	1,0	4,0	4,0	4,0
Ni	1,0	4,0	4,0	4,0
Cr	1,0	2,0	2,0	2,0
Cd	0,1	0,1	0,1	0,1
Pb	0,2	1,0	1,0	1,0
As	0,2	1,0	1,0	1,0

Prema Pravilniku o zdravstvenoj ispravnosti predmeta široke potrošnje te zdravstvenoj ispravnosti i sigurnosti, sva bojila ne smiju otpuštati na kg materijala više od 75 mg kadmija. Kod kozmetičkih preparata za čišćenje i njegu zubi, na kg materijala ne smije se otpuštati više od 1 mg kadmija. [5.]

2.7. Biološka uloga kadmija

Kadmij nema neku korisnu ulogu kod viših organizama. Najviša koncentracija kadmija se apsorbira u bubrežima ljudi, i u prosjeku se 30 mg kadmija unese u organizam kroz djetinjstvo i adolescenciju. Ukupna količina kadmija u tijelu se povećava starenjem do oko 20 mg u pedesetim godinama života. Za neke žive organizme, kadmij može biti esencijalan i djeluje na metabolizam, npr. morska alga *Thalassiosira weissflogii* proizvodi osobit kadmijev enzim koji u pretvaranju ugljikovog dioksida u ugljičnu kiselinu djeluje kao katalizator. [3.]

² REACH propisi - (kratica za „Registraciju, procjenjivanje, odobravanje i ograničavanje kemijskih tvari“) objedinjuje i nadopunjuje nekoliko postojećih pravnih propisa EZ-a u vezi s kemikalijama. Svrha je novog propisa pružiti bolju informiranost o kemikalijama koje se proizvode u Europskoj zajednici ili u nju uvoze.

2.7.1 Pojava kadmija u hrani

Kadmij se u prehrani gotovo ne može izbjeći. On se nalazi u iznutricama, školjkama i riži. Može ga se naći i u gljivama, npr. muhara, *Amanita muscaria*, koja može sadržavati 30 ppm kadmija čak i kada raste na tlu u kojem ga ima samo 0,3 ppm. Osim u tim namirnicama, kadmij se nalazi i u: zelenoj salati, špinatu, kupusu, bijeloj repi. Namirnice koje ga najmanje apsorbiraju su: krumpir, kukuruz, grah, grašak. Kadmij se u tijelo unosi i pušenjem duhana - čak 1-2 µg kadmija po cigareti. Svakodnevna izloženost kadmiju je 2 do 3 puta veća kod pušača cigareta nego kod nepušača. On je kumulativan otrovni metal koji se nakuplja u unutarnjim organima, uključujući organe hipotalamo-hipofizno-gonadalne osovine i posteljicu. Visoko fruktozni kukuruzni sirup HFCS, visoko prerađeni kemijski zaslađivač, koji se koristi u mnogim procesima proizvodnje hrane i pića, iscrpljuje tjelesne prirodne minerale cinka. To je loše jer je cink odgovoran za čišćenje tijela od teških metala poput kadmija, i bez njega bi moglo doći do raznih poremećaja i bolesti uzrokovanih kadmijem.

Prema preporuci WHO-a (Svjetske zdravstvene organizacije), dozvoljeni unos kadmija je 70 µg na dan.

Većina kadmija u prehranu dolazi preko krumpira, pšenice i riže jer ih ljudi više konzumiraju nego morsku hranu i bubrege životinja. Iznimka su Inuiti na kanadskom sjeverozapadnom teritoriju gdje su glavna komponenta njihove prehrane bubrezi sobova (*Rangifer tarandus*), organi koji su visoko onečišćeni kadmijem. [3.,21.]

2.8. Fiziološka svojstva kadmija

Kadmij, njegovi spojevi i otopine, vrlo su otrovni. Naročito su otrovne pare kadmijevog oksida, koje, nakon kratkog vremena i u malim koncentracijama (~1 mg/m³), uzrokuju smetnje poput povišene tjelesne temperature, mučnine i jake nadražaje dišnih putova, a već nakon dvanaest sati udisanja para može doći do plućnog endema i smrti. Kadmijev oksid u obliku prašine nešto je manje otrovan, a njegovo udisanje uzrokuje jaku sekreciju iz nosa i gubljenje osjeta za miris. Maksimalna dozvoljena koncentracija para kadmijevog oksida u radnim prostorijama je 0,15 mg/m³ za maksimalnu izloženost 15 minuta, odnosno 0,05 mg/m³ tijekom radnog vremena. Kadmij se taloži u jetri i bubrezima, a dugotrajno izlaganje dovodi do osteomalacije (omekšavanje kostiju) - poznatija kao «ouch-ouch»(jap. itai-itai) bolest.

Američki znanstvenici otkrili su u krvi i urinu djece s autizmom veće koncentracije nekoliko toksičnih metala u usporedbi s drugom djecom, a utvrdili su i da postoji snažna veza između koncentracije toksičnih metala i težine bolesti. Ti toksični metali su olovo, talij, volfram i kositar. Vjeruju da će smanjenje izloženosti toksičnim metalima na samom početku smanjiti napredak bolesti i ublažiti simptome autizma. Napravili su istraživanje na 55-ero djece u dobi od 5 do 16 godina i 44-ero djece iste dobi i spola u kontrolnoj skupini. Kod djece s autizmom utvrđene su do 41 posto više razine olova u eritrocitima te značajno više razine nekoliko toksičnih metala u urinu - olova do 74 posto, talija do 77 posto, kositra do 115 posto i do 44 posto volframa. Znanstvenici su potom statistički analizirali povezanost razine toksičnih metala s težinom autizma i utvrdili da je u 38 do 47 posto težina autizma povezana s razinama nekoliko toksičnih metala pri čemu je najsnažnija veza utvrđena između težine autizma i koncentracije kadmija i žive. U ovom slučaju, kadmij uzrokuje napredak bolesti autizma. [34.]

2.8.1. Toksičnost kadmija

Kadmij je otrovan, ali tjera na povraćanje tako da se malo apsorbira u tijelu pa se smrtonosno trovanje rijetko događa.

Tablica 5. Količina kadmija u čovjeku

Krv/mg dm ⁻³	0,0052
Kosti/ppm	1,8
Jetra/ppm	2-22
Mišići/ppm	0,14 - 3,2
Dnevno potrebna količina/mg	0,007 - 3
Ukupna masa elementa u 70 kg teškoj (prosječnoj) osobi/mg	50

Kadmij je otrov koji se akumulira i nalazi se na listi Programa zaštite okoliša UN-a među deset najopasnijih onečišćivača. Također je opasno udisati pare kadmijevog oksida (CdO). On je kumulativni otrov jer ako se ne odstrani brzo metalotioneinom, njegov životni vijek u tijelu može biti nekoliko desetljeća.

2.8.2. Reprotoksičnost kadmija

Živčani sustav razvijenih životinja čini se kao osjetljiva meta. Izlaganje kadmiju u majčinoj utrobi može uzrokovati smanjenu težinu ploda kod ljudi. [3.]

2.8.3. Kancerogenost kadmija

Kadmij je karcinogen i teratogen. Kod specijalnih štakora uzgojenih u laboratoriju kadmij izaziva rak, ali ne i u miševa i

hrčaka. Istraživanje na 7000 ljudi koji su radili s kadmijem nije pokazalo vezu između raka i kadmija. Spominjala se opasnost od raka pluća kod radnika izloženih kadmiju na poslu. Međutim, to se nije moglo dokazati zbog drugih štetnih faktora (pušenje, simultana izloženost kancerogenima). Nema dokaza da je kadmij uzrokovao kancerogenu anamnezu oralnim putem. [3.] . Nakon svih testova s kadmijem, kadmij se može smatrati sumnjivim kancerogenom za ljude. Kadmij ubrzava napredovanje raka dojke tako što postaje endokrini disruptor (utječe na ravnotežu hormona) te može imitirati hormon estrogen. Dok normalan rast epitelnih stanica dojke modulira cirkulirajući estrogen, kadmij može poremetiti puteve ovisne o hormonima te tako omogućiti rast raka. Još uvijek se ne može naći način kako da se spriječi to ponašanje. [32.]

2.9. Prolaz kadmija kroz tijelo

2.9.1 Proces ulaska kadmija u tijelo

Kadmij oponaša esencijalni element cink i tako ulazi u tijelo. Ljudska crijeva koja dopuštaju cinku da prođe, mogu zaustaviti veći dio kadmija, ali ne sve. Tada se aktivira obrambeni mehanizam koji potiče proizvodnju enzima metalotioneina, bogatog aminokiselinom cistin. Molekule enzima prenose kadmij do bubrega kako bi ga se tijelo oslobodilo, ali na način da se kadmij čvrsto veže za enzim (300 puta jače od cinka). [3.] Sredstva koja iz tijela mogu ukloniti kadmij su opasna jer bi mogla ukloniti i cink. Cink je dio DNK polimeraze i značajan je u proizvodnji sperme i zato je za testise opasno ako se zamijeni kadmij sa cinkom. Tijelo može skladištiti određenu količinu kadmija, međutim ako količina kadmija prijeđe 200 ppm, to će spriječiti prihvaćanje glukoze, bjelancevina i aminokiselina te oštetiti sustav za pročišćavanje te naposljetku i dovesti do otkazivanja bubrega.

2.9.2. Apsorpcija kadmija u tijelo

Apsorpcija kadmija u tijelo zbiva se:

a) inhalacijom

Izlaganje kadmiju inhalacijom se najčešće može dogoditi na radnom mjestu. Spojevi kadmija se inhaliraju u obliku vrlo malih čestica ili prašina. Nakon izlaganja kadmiju, apsorpcija spojeva kadmija može varirati i ovisi o veličini čestica i njihovoj topivosti. Npr. veće čestice, prašina (više od 10 μm) se često talože u gornjim dišnim putovima, dok manje čestice (0,1 μm) ulaze u alveole. Neki topivi kadmijevi spojevi, npr. CdCl_2 i CdSO_4 , se mogu podvrgnuti ograničenoj apsorpciji čestica taloženih u respiratornom traktu. Glavno mjesto apsorpcije kadmija su alveole. Alveole su posebni tanki mjehurići u plućima kojima je zadaća izmjena plinova. Dakle, vanjsko disanje se odvija u alveolama pluća. Zrak koji sadrži i kisik dolazi u alveole i tada kisik difuzijom odlazi u krvotok. Time i male čestice kadmija odlaze sa kisikom u krvotok i tada se kadmij apsorbira u krv. Veličina čestica koja kontrolira taloženje u alveolama je ključan faktor u apsorpciji kadmija u plućima. Taloženje čestica:

- 5 % čestica većih od 10 μm
- 50 % čestica manjih od 0,1 μm
- 50-100 % kadmija istaloženo u alveolama će na kraju biti i apsorbirano

Kod ljudi, kadmijeva prašina se apsorbira 10-30 % ovisno o veličini čestica.

Prema istraživanjima dima cigareta, dišna apsorpcija kadmijevih para je između 25 % i 50 %. [6.]

b) oralnim putem

Glavni putevi ulaska kadmija u organizam su respiratorni i gastrointestinalni trakt (obuhvaća želudac, tanko crijevo i debelo crijevo, te je dio probavnog sustava, u koji su također uključene žlijezde slinovnice, usta, jednjak, jetra, gušterača, žučni mjehur i rektum). Sluznica probavnog trakta predstavlja prilično dobru zapreku za njegov ulaz u organizam i apsorpcija u prosjeku ne prelazi nekoliko postotaka od ukupno oralno unesene količine tog metala. Iz respiratornog trakta se, međutim apsorbira znatno više kadmija, pri čemu oblik, veličina čestica i funkcionalno stanje pluća ima vrlo važnu ulogu. Zbog toga se apsorpcija kreće u rasponu između 20 i 40% od ukupno inhaliranih čestica kadmija, dok apsorpcija kadmijevih para može biti veća i od 60%. [6.] Prosječan odrastao čovjek apsorbira između 1,4 i 25 μg kadmija na dan. Oralna apsorpcija kadmija ovisi o starosti, tjelesnim pohanama željeza, kalcija i cinka, povijesti trudnoće u trudnoća, itd.

c) dermalnim putem

Apsorpcija kadmija dermalnim putem je izrazito niska (0,5 %) i bila bi zabrinjavajuća samo kada bi koncentrirane otopine bile u kontaktu sa kožom nekoliko sati ili dulje. [6.]

2.9.3. Raspodjela kadmija u tijelu

Neposredno po ulasku u optok najvećim se dijelom nalazi u plazmi iz koje se vrlo brzo gubi i već nakon 24 sata većina kadmija je u krvnim stanicama. U njegovu prijenosu po organizmu i raspodjeli po pojedinim tkivima i organima, čini se da vrlo važnu ulogu imaju metalotioneini. To su proteini male molekularne težine (do 10.000) na kojima je nađen vezan kadmij u mnogim tkivima. Najveći dio, odnosno oko 50% od njegove ukupne količine u organizmu, nalazi se u jetri i bubrezima. U početnom razdoblju jetra ga sadrži znatno više nego bubrezi, no s vremenom pada koncentracija u jetri i raste u bubrezima, posebice u korteksu. [30.] Smatra se da do koncentriranja kadmija u bubrezima dolazi na taj način što se s vremenom metalotioneini oslobađaju iz jetre i drugih tkiva, te putem cirkulacije dospijevaju u glomerularni filtrat i reapsorbiraju u

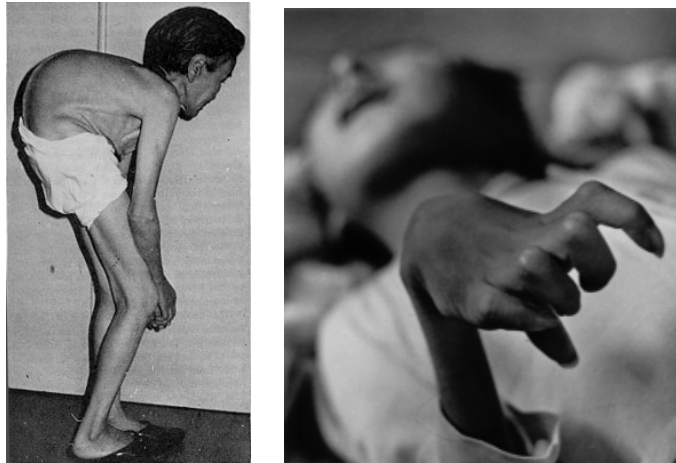
proksimalnim tubulima. Takva je preraspodjela najvjerojatniji uzrok akumulacije kadmija u bubrežnom korteksu, zbog čega se čak oko jedna trećina od njegove ukupne količine u tijelu ljudi nalazi u bubrežima. Od ostalih tkiva nešto više kadmija je nađeno u gušterači, sluznici probavnog trakta i plućima. Kod radnika koji su na poslu izloženi kadmiju, njegova koncentracija u jetri se povećava proporcionalno intenzitetu i trajanju izloženosti do 100 µg/g mase. Koncentracija kadmija u bubrežima raste sporije i počinje padati kada dosegne maksimalnu koncentraciju od 160-285 µg/g mase. Većina ljudi koji nisu na poslu izloženi kadmiju, izloženi su kroz prehranu. Najopasnija karakteristika kadmija jest da se akumulira tijekom života. Akumulira se u jetri i bubrežima i može tamo ostati 17-30 godina kod ljudi. Nakon uzimanja iz pluća ili gastrointestinalnog trakta, kadmij se transportira u krvnu plazmu i to vezan za albumin. Takav kadmij se odvozi u jetra. U jetrima, kadmij potiče sintezu metalotioneina. Nakon nekoliko dana izlaganja, kadmij vezan za metalotionein se izlučuje. [6.]

2.9.4. Eliminacija kadmija iz tijela

Kadmij koji je progutan ili udahnut i tada transportiran u crijeva, se izlučuje u obliku izmeta. Skoro cijeli kadmij u izmetu predstavlja materijal koji nije apsorbiran iz gastrointestinalnog trakta. Većina apsorbiranog kadmija je izlučena vrlo sporo. Kadmij se također može eliminirati kroz kosu ili mlijeko iz dojke. Međutim, ovi putovi nisu za potpuno izlučivanje. Posteljica je samo polovična zaštita fetusu protiv izloženosti kadmiju. [6.] Izlučivanje kadmija uriniranjem se povećava s godinama, ali i povećanjem tjelesne mase. Zanimljiva činjenica jest da pušači imaju veće izlučivanje uriniranjem od nepušača. Količina izlučenog kadmija predstavlja samo mali dio tjelesnog tereta ako nema bubrežnog oštećenja. Ako se kadmij uzima oralno, apsorpcija je niska, pa se veći dio uzetog kadmija može naći u izmetu. Životni vijek kadmija u tijelu: kadmij u bubrežima može ostati između 6 i 38 godina, a u jetrima između 4 i 19 godina. [6.]

2.9.5. Slučajevi trovanja kadmijem

Dugotrajno izlaganje kadmiju vodi u bolest poznatu u Japanu kao "Itai-itai" (ili "ouch-ouch"), koja napada kosti i zglobove, zbog čega svaki pokret postaje bolan. Takav se ekocid dogodio na rijeci Jinzu (Japan), gdje je prvi put prepoznata takva bolest. Žrtve su primile velike količine kadmija uz nedostatak vitamina D. Kadmij je došao iz riže uzgajane na onečišćenom tlu koje je bilo navodnjavano vodom onečišćenom otpadom iz rudnika cinka. Riža je imala 10 puta više kadmija od uobičajene. Ona rado bioakumulira kadmij, ali do tog se saznanja došlo prekasno jer je veliki broj ljudi obolio. Kod kroničnog uzimanja, ključni učinci su oštećenje bubrega i pluća. [3., 8.]



Slika 10.: Žrtve Itai-itai bolesti [12.]

2.9.6. Liječenje od trovanja kadmijem

Trovanje može biti akutno i kronično. Klinička slika trovanja kadmijem i njegovim spojevima ovisi prvenstveno o načinu, trajanju i koncentracijama kojima je čovjek izložen.

Pogođeni organi kadmijem su: bubrezi, tkivo kosti, jetra, dišni sustav.

a) bubrezi

Dugotrajno izlaganje kadmiju uzrokuje renalnu tubularnu disfunkciju (disfunkcija bubrega) sa glikosurijom (pojava glukoze u mokraći), proteinurijom (pojava proteina u mokraći u većoj količini od dopuštene (150 mg)) i aminoacidurijom (poremećaj kretanja aminokiselina), kao i histopatološke promjene kod eksperimenata na ljudima i životinjama. Ovo su obično prve promjene koje se pojavljuju nakon izlaganja gutanjem ili udisanjem.

U poslovnom okruženju sa visokim stupnjem izloženosti kadmiju, radnici su oboljeli od hiperkalcemije (pojačano izlučivanje kalcija putem mokraće), fosfaturije (izlučivanje soli fosfora urinom) i poliurije (pojačano izlučivanje mokraće). Neki radnici su bolovali od bubrežnih kolika jer su im se bubrežni kamenci konstantno pojavljivali. Dok se bubrežna disfunkcija pogoršavala,

glomeruli³ su mogli biti zahvaćeni i oštećenje potaknuto kadmijem je moglo dovesti do propadanja bubrega.

b) tkivo kosti

Nakon dugotrajne izloženosti visokim dozama kadmija, kod nekih radnika se može pojaviti deficijencija kalcija, osteoporoza (poremećaj gubitka koštane mase) ili osteomalacija (omekšavanje i slabljenje kostiju zbog nedostatka vitamina D).

c) dišni sustav

Dugotrajna izloženost kadmiju na poslu uzrokuje emfizem i dispneju (osjećaj teškog disanja) kod radnika. Doza potrebna da uzrokuje takve simptome je viša nego doza potrebna da izazove bubrežne promjene. Kronična upala nosa, ždrijela i grkljana se također pojavila kod nekih.

Anosmija (odsutnost osjeta mirisa) je česti simptom kod radnika nakon dugotrajnog izlaganja kadmiju. Slika akutnog trovanja, bilo da se radi o oralnoj ili inhalacionoj ekspoziciji, temelji se na snažnom lokalnom toksičnom učinku kadmija. Kod akutnih trovanja kadmijem ili njegovim spojevima potrebno je provesti simptomatsku terapiju jer još uvijek ne postoji druga mogućnost liječenja. Primjena kelatne terapije koja djeluje uspješno kod drugih teških metala, povećava nefrološke učinke kadmija.

Akutna profesionalna trovanja kadmijem najčešće nastaju uslijed inhalacije para ili čestica kadmijevog oksida. Rani simptomi kod akutnog inhalacijskog trovanja kadmijem uključuju suho grlo, kašalj, glavobolju, vrtoglavicu i drhtavicu, a rjeđe mučninu i povraćanje.

U kasnijoj fazi razvijene pneumonije — 24 sata po ekspoziciji — slijedi karakteristično bolno stezanje u grudima, teška dispneja. Kod fatalnih slučajeva smrt je uzrokovana općim teškim oštećenjem pluća. Procjenjuje se da kod inhalacijskog trovanja letalna doza za čovjeka ne prelazi 8,5 mg Cd/ m³ kroz 5 sati, odnosno 5 mg Cd/m³ kroz 8 sati ekspozicije. Akutna oralna letalna doza za čovjeka nije točno određena, no smatra se da je znatno viša nego kod inhalacijskog trovanja i da se kreće oko nekoliko stotina miligrama

Već nakon 15 do 30 minuta po oralnom unašanju kadmija dolazi do pojave simptoma akutnog trovanja, među kojima dominiraju grčevi, mučnina sa žestokim povraćanjem, zatim proljev, opća slabost, te konačno i gubitak svijesti.

Kronična profesionalna trovanja kadmijem najčešće su uzrokovana dugotrajnom respiratornom ekspozicijom relativno niskih koncentracija kadmijevih para, čestica kadmija i pigmentske prašine. Glavno obilježje kroničnih toksičnih učinaka kadmija kod profesionalno eksponiranih radnika su oštećenja pluća i poremećaji u bubrežnim funkcijama. Također kod 44% radnika koji su bili izloženi kadmiju više od 15 godina, su se pojavili bubrežni kamenci sastavljeni od kalcijevog fosfata.

Da bi se razvilo kronično oštećenje pluća, ustanovljeno je da radnik mora biti izložen niskim koncentracijama kadmija više od deset godina. Kod kroničnih trovanja, jednako kao i kod akutnih, provodi se samo simptomatska terapija jer primjena kelatogenih agenasa uzrokuje povećano nakupljanje kadmija u bubrezima. U kliničkoj slici kroničnog trovanja najbolji pokazatelj toksičnih učinaka kadmija je uz emfizematozne promjene na plućima oštećenje bubrežnih funkcija. [30.]

3. ZAKLJUČAK

Toksično djelovanje kod kadmija kao teškog metala u određenim koncentracijama je dokazano. Na temelju svih iznesenih podataka o kadmiju, jasno je da smo stalno izloženi njegovom letalnom djelovanju. Ovaj metal kada dođe u organizam, taloži se u raznim dijelovima tijela odakle djeluje na sve procese u tijelu. Kadmij je težak metal koji je i u manjim količinama toksičan. Upotreba kadmija se pokušava smanjiti na najnižu moguću razinu. Međutim, to još uvijek nije dovoljno. Čak i ta najmanja moguća razina kadmija se može tijekom određenog vremena nakupljati i izazivati probleme sa disanjem i urinarnim traktom. EPA (Organizacija za zaštitu okoliša u SAD-u) je donijela odluku o količini kadmija i ostalih teških metala koja smije biti prisutna u vodi za piće. Za kadmij je najveća dopuštena koncentracija 0,005 mg/l kadmija u vodi za piće. Kadmij je dokazano kancerogen i najviše se akumulira u bubrezima gdje se može zadržati 10 do 35 godina. U tekstilnoj industriji se najčešće može naći pri proizvodnji plastičnih masa, boja i lakova, a pri pripravi bojila dodajemo vodu za koju znamo da sadrži određenu količinu kadmija u sebi te time smo i bojilu dodali kadmij. Iz pouzdanih izvora znam da nema bojila na bazi kadmija, metalkompleksna bojila se najčešće rade na bazi bakra, kroma ili nikla.

POPIS LITERATURE

- [1.] <http://hr.wikipedia.org/wiki/Ekotoksikologija> pristupljeno [13_11_2012]
- [2.] <http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/cd/index.html> pristupljeno [13_07_2012]
- [3.] John Emsley: Vodič kroz elemente, Izvori, Zagreb, 2005. g.
- [4.] http://en.wikipedia.org/wiki/Itai-itai_disease pristupljeno [18_07_2012]

³ Glomeruli su male kapilarne mreže u kojima su krvne kapilare međusobno povezane i umotane poput klupka. Oni predstavljaju mikro-filtre u kojima se filtrira krvna plazma.

- [5.] Stefanovic B. i sur.: Teski metali u bojilima za tekstil, njihovo određivanje i toksičnost, Tekstil, 48 (1999) 615-623
- [6.] <http://www.crios.be/Cadmium/toxicology.htm> pristupljeno [18_08_2012]
- [7.] Franjo Plavšić "Bojite li se otrova?" Zagreb: Hrvatski zavod za toksikologiju, 2009.g.
- [8.] Colin Baird: Environmental chemistry, University of Western Ontario 1995., 1999.g.
- [9.] <http://hr.wikipedia.org/wiki/Kadmij> pristupljeno [18_07_2012]
- [10.] http://www.smhi.se/oceanografi/occe_info_data/plankton_checklist/diatoms/thalassiosira_weissflogii.htm pristupljeno [25_10_2012]
- [11.] <http://cudaprirode.com/portal/cprirode/bizi/1690-gljiva-muhara> pristupljeno [25_10_2012]
- [12.] <http://ic.ucsc.edu/~flegal/etox80e/SpecTopics/itaitaipics.html> ITAI ITAI BOLEST pristupljeno [25_10_2012]
- [13.] http://www.smhi.se/oceanografi/occe_info_data/plankton_checklist/diatoms/xthalassiosira_weissflogii.htm pristupljeno [27_10_2012]
- [14.] <http://www.uponor.hr/about-uponor/uponor-as-a-partner/sustainability/reach.aspx> pristupljeno [14_07_2012]
- [15.] http://www.hrt.hr/index.php?id=vijesti-clanak&tx_ttnews%5Btt_news%5D=116928&cHash=4e9d32eaa4 pristupljeno [22_02_2013]
- [16.] <http://baterije.hubpages.com/hub/GP-Baterije-Rechargable-batteries-Where-to-go-next> pristupljeno [22_02_2013]
- [17.] <http://www.periodni.com/hr/cd.html> pristupljeno [19_12_2013]
- [18.] <http://www.mojaskola.me/mjesovita-zb/home/najveci-svjetski-slikari-5/> pristupljeno [24_02_2013]
- [19.] <http://en.wikipedia.org/wiki/File:Matissedance.jpg> pristupljeno [22_02_2013]
- [20.] http://hr.wikipedia.org/wiki/Claude_Monet pristupljeno [22_02_2013]
- [21.] <http://en.wikipedia.org/wiki/Reindeer> pristupljeno [22_02_2013]
- [22.] Filipović-Lipanić: Opća i anorganska kemija, 2. dio, Školska knjiga, Zagreb, 1987.g.
- [23.] <http://sl.wikipedia.org/wiki/Slika:Greenockite-259580.jpg> pristupljeno [08_03_2013]
- [24.] <http://sl.wikipedia.org/wiki/Slika:Greenockite-3D-balls.png> pristupljeno [08_03_2013]
- [25.] http://en.wikipedia.org/wiki/File:Kadmos_dragon_Louvre_N3157.jpg pristupljeno [08_03_2013]
- [26.] http://en.wikipedia.org/wiki/File:Cadmium_chloride_hemipentahydrate.jpg pristupljeno [08_03_2013]
- [27.] http://en.wikipedia.org/wiki/File:Dusi%C4%8Dnan_kademnat%C3%BD.JPG pristupljeno [08_03_2013]
- [28.] http://en.wikipedia.org/wiki/File:Oxid_kademnat%C3%BD.JPG pristupljeno [08_03_2013]
- [29.] <http://syxgchem.en.made-in-china.com/product/AbkxRqBEaXUV/China-Cadmium-Sulfate.html> pristupljeno [08_03_2013]
- [30.] <http://www.vasdoktor.com/medicina-rada/1361-kadmij> pristupljeno [05_03_2013]
- [31.] <http://www.obnovljivi.com/svijet/361-solarna-energija-je-10-puta-jaca-od-nuklearne-energije> pristupljeno [05_03_2013]
- [32.] <http://www.ordinacija.hr/zdravlje/preventiva/kadmij-ubrzava-napredovanje-raka-dojke/> pristupljeno [08_03_2013]
- [33.] <http://www.fotonaponskisolarinisustavi.com/energija/fotonaponske-celije.html> pristupljeno [08_03_2013]
- [34.] <http://www.politikaplus.com/novost/73712/djeca-s-autizmom-imaju-vise-razine-toksicnih-metala> pristupljeno [22_03_2013]