

WIESŁAWA ZABOROWSKA¹⁾, JANUSZ WIERCIŃSKI²⁾

OZNACZANIE OŁOWIU, KADMU, MIEDZI I CYNKU WE WŁOSACH DZIECI LUBLINA JAKO PRÓBA OCENY ZANIECZYSZCZENIA ŚRODOWISKA

DETERMINATION OF LEAD, CADMIUM, COPPER AND ZINC IN HAIR OF
CHILDREN FROM LUBLIN AS A TEST OF ENVIRONMENTAL POLLUTION

1) Katedra Bromatologii AM w Lublinie,
20-081 Lublin, ul. St. Staszica 4
kierownik: prof. dr hab. R. Buliński

2) Zakład Instrumentalnej Analizy Żywności AR w Lublinie,
20-956 Lublin, ul. Akademicka 13
kierownik: prof. dr hab. J. Wierciński

Oznaczono zawartość ołowiu, kadmu, miedzi i cynku we włosach 157 dzieci w wieku 2 – 12 lat z wybranych dzielnic Lublina. Stwierdzono istotnie wyższe stężenia ołowiu i kadmu we włosach badanych dzieci z rejonów uprzemysłowionych, o dużym nasileniu ruchu komunikacyjnego w porównaniu z innymi dzielnicami Lublina.

Obecne we włosach metale ciężkie mogą być pochodzenia endogennego (pobierane przez rosnący włos w mieszkaniu włosowym z krążącej krwi), semiendogennego (zawarte w wydzielinach gruczołów łojowych i potowych – sorbowane przez włos) oraz egzogenego (włosy zanieczyszczanie przez otaczające środowisko a metale częściowo przez włos wiązane). Tak więc oznaczając zawartość określonego metalu ciężkiego we włosach, nawet odpowiednio umytych, trudno jest określić jego źródło.

Na znaczne różnice zawartości metali ciężkich we włosach poszczególnych osób mają wpływ różnorodne czynniki, jednak szereg badań wskazuje na zależność między średnimi poziomami we włosach badanej grupy osób a zanieczyszczeniem środowiska. Stężenia metali ciężkich we włosach dzieci są zazwyczaj wyższe niż u dorosłych, co wiąże się z ich większym kontaktem ze skażeniami zawartymi w otaczającym środowisku, głównie w powietrzu, pyłach oraz prawdopodobnie z większym ogólnym wchłanianiem w przeliczeniu na kg masy ciała [1, 11].

Przeprowadzone wcześniej badania własne, oznaczania ołowiu we włosach narażonych i nienarażonych [16, 17] oraz potwierdzenie sugerowanej przez innych autorów przydatności tych oznaczeń dla oceny zanieczyszczenia środowiskowego, były inspiracją do dalszych badań w tym kierunku. Dotyczyły one zawartości ołowiu, kadmu, miedzi i cynku we włosach dzieci i miały na celu dokonanie na tej podstawie oceny narażenia mieszkańców Lublina na ołów i kadm. W badaniach uwzględniono także miedź i cynk – metale niezbędne w organizmie człowieka w określonych ilościach, współdziałające

ze sobą, których poziom może ulegać zmianom pod wpływem innych metali ciężkich [4].

Włosy mogą być materiałem dla oceny zanieczyszczenia środowiskowego także i tymi metalami [3, 4].

MATERIAŁ I METODYKA

Badaniami objęto dzieci z wybranych dzielnic Lublina. Próbkę pobierano w czasie podstrzyżyn u fryzjera, przeprowadzając jednocześnie wywiad według opracowanej wcześniej karty badań, dotyczący danych personalnych, miejsca zamieszkania, zawodu rodziców, stylu życia, ogólnego stanu zdrowia. Wywiadu udzielało dziecko (dzieci starsze) lub osoba towarzysząca, najczęściej matka lub ojciec w przypadku dzieci młodszych.

Pobrane próby włosów myto wodą z detergentem (chlorek cetylopirydyniowy), płukano dużą ilością dejonizowanej wody, a następnie acetonem. Z wysuszonych w temperaturze pokojowej włosów odważano próbki i mineralizowano na mokro przy użyciu mieszaniny stężonego kwasu azotowego i kwasu nadchlorowego [7].

Oznaczenia stężeń metali prowadzono techniką płomieniową metody absorpcyjnej spektrofotometrii atomowej przy zastosowaniu spektrofotometru „Solaar 939” firmy Unicam. Miedź i cynk oznaczano bezpośrednio w rozcieńczonym mineralizacie, natomiast ołów i kadm – po związaniu w kompleks z pirolidynoditiokarbaminianem amonu i przeprowadzeniu do fazy organicznej metylo-izobutylo ketonu [6].

Wyniki poddano analizie statystycznej, oceniając istotność różnic między średnimi zawartościami oznaczonych metali we włosach poszczególnych grup dzieci, przy zastosowaniu testu *Mann-Whitney'a*, a współzależności między stężeniami badanych metali we włosach – przy użyciu testu *Spearmana*. Przyjęto 5% ryzyko błędu wnioskowani.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Z uzyskanego materiału badawczego do wnioskowania wyselekcjonowano 157 dzieci z Lublina w wieku 2 -12 lat, w tym 128 chłopców i 29 dziewcząt. Były to dzieci, które według danych uzyskanych w przeprowadzonych wywiadach charakteryzowały się dobrym stanem zdrowia i nie były narażone w sposób szczególny na działanie badanych metali.

Biorąc pod uwagę miejsce zamieszkania dzieci w środowisku o różnym przypuszczalnym stopniu zanieczyszczenia, szczególnie powietrza atmosferycznego, spowodowanym w pobliżu zakładów przemysłowych czy nasileniem ruchu komunikacyjnego, do wnioskowania wydzielono: grupę „Z” zamieszkującą dzielnice o znacznym zanieczyszczeniu (Śródmieście, dzielnica Tatarska, wschodnia część Kalinowszczyzny) i grupę „N” – z dzielnic o mniejszym spodziewanym skażeniu środowiska (Sławinek, Czechów, LSM). Dokonano także podziału na płeć i wyodrębniono dwie grupy wiekowe: dzieci w wieku przedszkolnym (2 – 6 lat) i szkolnym (7 – 12 lat).

Wyniki badań przedstawiono w tabelach I, II, III.

Z danych zamieszczonych w tabeli I wynika, że średnie zawartości ołowiu i kadmu we włosach dzieci zamieszkałych w dzielnicach „Z” są wyższe niż średnie stężenia tych metali w grupie z dzielnic „N” i różnią się one istotnie. Nie zaobserwowano natomiast istotnych różnic w średnich zawartościach miedzi i cynku we włosach badanych grup dzieci.

Przedstawione w tabeli II stężenia ołowiu i kadmu we włosach dzieci przedszkolnych Lublina są wyższe niż u dzieci w wieku szkolnym i różnią się w sposób istotny,

Tabela I. Zawartość ołowiu, kadmu, miedzi i cynku we włosach badanych dzieci w zależności od miejsca zamieszkania, ($\mu\text{g/g}$)
Contents of lead, cadmium, copper and zinc in the examined children's hair according to location, ($\mu\text{g/g}$)

Miasto	Zawartości średnie metali ($\mu\text{g/g}$), \pm odchylenia standardowe, zakresy			
	Pb	Cd	Cu	Zn
Lublin	$6,34 \pm 4,93$	$0,31 \pm 0,71$	$12,9 \pm 10,7$	$110 \pm 39,6$
ogółem (n=157)	(0,25 – 26,6)	(0,01 – 8,41)	(5,42 – 110)	(15,4 – 317)
Dzielnice „Z” (n=80)	$7,66 \pm 5,06$	$0,39 \pm 0,95$	$12,4 \pm 11,5$	$106 \pm 30,1$
	(0,39 – 21,3)	(0,01 – 8,41)	(6,41 – 110)	(15,4 – 170)
Dzielnice „N” (n=77)	$4,97 \pm 4,43$	$0,22 \pm 0,26$	$13,4 \pm 9,92$	$114 \pm 47,2$
	(0,25 – 26,6)	(0,01 – 1,19)	(5,42 – 78,2)	(34,9 – 318)
istotność różnic średnich zawartości w dzielnicach „Z” i „N”	p < 0,001	p ~ 0,01	p > 0,05	p > 0,05

„Z” – dzielnice uprzemysłowione o znacznym nasileniu ruchu komunikacyjnego,
„N” – dzielnice o małym ruchu komunikacyjnym, brak zakładów przemysłowych

Tabela II. Zawartość ołowiu, kadmu, miedzi i cynku we włosach badanych dzieci w wybranych grupach wiekowych, $\mu\text{g/g}$
Contents of lead, cadmium, copper and zinc in the hair of examined children in the choosen age groups, $\mu\text{g/g}$

Grupa wiekowa	Zawartość metali ($\mu\text{g/kg}$) średnie, \pm odchylenia standardowe, zakresy			
	Pb	Cd	Cu	Zn
2 – 6 l	$7,21 \pm 4,97$	$0,39 \pm 0,95$	$11,6 \pm 7,96$	$100 \pm 44,1$
n = 83	(0,85 – 26,6)	(0,01 – 8,41)	(6,32 – 78,2)	(15,4 – 318)
7 – 12 l	$5,36 \pm 4,73$	$0,20 \pm 0,18$	$14,3 \pm 13,1$	$121 \pm 30,6$
n = 74	(0,25 – 21,3)	(0,01 – 0,094)	(5,42 – 110)	(43,6 – 195)
Istotność różnic między średnimi stężeń w grupach wiekowych	p < 0,001	p < 0,05	p < 0,05	p < 0,001

natomiast średnie zawartości miedzi i cynku są istotnie wyższe u dzieci szkolnych w porównaniu z przedszkolnymi.

Zamieszczone w tabeli dane pozwalają na stwierdzenie bardzo wysoce istotnej, dodatniej korelacji ($p < 0,001$) między stężeniem ołowiu i kadmu, wysoce istotnej współ-

Tabela III. Współzależność między stężeniem ołowiu, kadmu, miedzi i cynku we włosach badanych dzieci (współczynniki korelacji)
Correlations between concentration of lead, cadmium, copper and zinc in the examined children's hair (correlation coefficients)

Pierwiastek	Lublin n = 17		
	Cd	Cu	Zn
Pb	0,55***	0,01	-0,20*
Cd	—	-0,07	-0,11
Cu	—	—	-0,18*

* - $p < 0,05$, *** - $p < 0,001$

zależności ujemnej ($p < 0,01$) między stężeniem ołowiu i cynku oraz istotnej dodatniej ($p < 0,05$) między zawartościami miedzi i cynku u badanych dzieci z Lublina.

Biorąc pod uwagę płeć badanych dzieci nie wykazano istotnych różnic w średnich zawartościach ołowiu, kadmu, miedzi i cynku we włosach dziewcząt i chłopców.

Konfrontując uzyskane wyniki średnich zawartości ołowiu, kadmu, miedzi i cynku we włosach badanych dzieci z Lublina, z otrzymanymi przez innych autorów również dla populacji dziecięcych, można zauważyć, że średnie stężenie ołowiu we włosach badanych dzieci są wyższe niż u dzieci ze Szczecina [5], Krakowa i Tarnowa [18] i niższe od oznaczanych u dzieci z terenów uprzemysłowionych Śląska [18] oraz Amsterdamu i rejonów przemysłowych Holandii [12], Hiszpanii [2], czy Rosji [9].

Zawartość kadmu we włosach dzieci z Lublina była wyższa od oznaczonej w Krakowie czy Tarnowie, zbliżona do poziomu u dzieci ze Szczecina i niższa w porównaniu z wynikami uzyskanymi dla Amsterdamu czy rejonów uprzemysłowionych Śląska, Holandii, Hiszpanii.

Średnie stężenie miedzi i cynku we włosach badanych dzieci były podobne do otrzymanych przez Radomską i wsp. [8] dla polskiej populacji dziecięcej.

Obserwacje dotyczące wyższych poziomów ołowiu i kadmu we włosach dzieci młodszych w porównaniu ze starszymi z Lublina były zgodne z opisywanymi przez innych autorów [2, 10, 15].

Wykazane w badaniach dodatnia korelacja między zawartościami ołowiu i kadmu oraz ujemna między stężeniami ołowiu i cynku we włosach dzieci z Lublina była stwierdzana w innych badaniach dotyczących populacji dziecięcych [12, 13, 14].

WNIOSKI

1. Uzyskane wyniki wskazują na przydatność badań zawartości ołowiu i kadmu we włosach dzieci dla porównania wielkość skażenia tymi metalami różnych środowisk. Szczególnie przydatna wydaje się grupa dzieci przedszkolnych, u których stwierdzano wyższe zawartości ołowiu i kadmu we włosach w porównaniu z dziećmi starszymi.

2. Porównując otrzymane wyniki średnich stężeń badanych metali we włosach dzieci z wynikami uzyskanymi w innych miastach Polski, można wnioskować o stosunkowo wysokim zanieczyszczeniu ołowiem, szczególnie Śródmieścia i dzielnic przemysłowych Lublina.

3. Wykazana dodatnia korelacja między zawartościami ołowiu i kadmu we włosach badanych dzieci może wskazywać na wspólne źródło skażenia tymi metalami badanego środowiska, a ujemna zależność między zawartością ołowiu i cynku potwierdza sugerowany przez innych autorów antagonizm zachodzący między tymi metalami w organizmie.

W. Zaborowska, J. Wierciński

DETERMINATION OF LEAD, CADMIUM, COPPER AND ZINC IN HAIR OF CHILDREN FROM LUBLIN AS A TEST OF ENVIRONMENTAL POLLUTION

Summary

Concentration of lead, cadmium, copper and zinc were determined in the hair of 157 children aged 2–12 years, living in Lublin, by means of AAS method. The mean contents of the metals were: 6.34, 0.31, 12.9 and 110 $\mu\text{g/g}$ respectively. In the children's hair from the centre and industrialized quarters of Lublin were determined higher concentration of lead and cadmium in comparison with those from the quarters which perform in significant degree the requirements of hygiene for the modern residential districts. The higher contents of lead and cadmium was observed in the preschool than in school children's hair. There was a close positive relationships between lead and cadmium concentrations in the hair and lead was inversal related to the zinc levels.

PIŚMIENNICTWO

1. Advances in Analytical Toxicology Ed. by *Baselt R.C.* Year Book Medical Publ. Inc., Chicago-London-Boca Raton, Vol. 2, p. 299. – 2. *Bosque M.A., Domingo J.L., Llobet J.M., Corbella J.*: Cadmium in hair of school children living in Tarragona Province, Spain. Relationship to age, sex and environmental factors. *Biol. Trace Elem. Res.*, 1991, 28, 147. – 3. *Contiero E., Folin M.*: Trace elements nutritional status. Use of hair as a diagnostic tool. *Biol. Trace Elem. Res.*, 1994, 40, 151. – 4. *Kabata-Pendias A., Pendias H.*: Biogeochemia pierwiastków śladowych. PWN Warszawa 1993 str. 64–73. – 5. *Kozielec T., Hornowska I., Kotkowiak L., Salacha A.*: Badania zawartości ołowiu i kadmu we włosach u dzieci i młodzieży, *Bromat. Chem. Toksykol.*, 1993, 26, 293. – 6. Norma Branżowa – BN-80/9104–06. Tkanki zwierząt. Oznaczanie ołowiu i kadmu metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej. – 7. *Petering H.G., Yeager D.W., Withrup S.O.*: Trace metal content of hair. II. Cadmium and lead of human hair in relation to age and sex. *Arch. Environ. Health*, 1973, 27, 327. – 8. *Radomska K., Graczyk A.*: Zastosowanie metody spektroskopii absorpcji atomowej do oznaczania metali we włosach. *Stud. Mat. Monogr. IMP. Łódź*, 1989, 34, 130. – 9. *Revich B.A.*: Lead in hair and urine of children and adults from industrialized areas. *Arch. Environ. Health*, 1994, 49, 59. – 10. *Schuhmacher M., Domingo J.L., Llobet I.M., Corbella J.* Lead in children's hair, as related to exposure in Tarragona Province, Spain. *Sci. Total Environ.*, 1991, 104, 167.

11. *Wibowo A.A.E., Brunckreef B., Lebet E., Pieters H.* The feasibility of using lead hair concentrations in monitoring environmental exposure in children. *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 1980, 46, 275. – 12. *Wibowo A.A.E., Herber R.F.M., Das H.A., Rocleveld N., Zielhuis R.L.*: Levels of metals in hair of young children as an indicator of environmental pollution. *Environ. Res.*, 1986, 40, 346. – 13. *Wilhelm M., Ohnesorge F.K., Hotzel D.*: Cadmium, copper, lead zinc

concentrations in human scalp and public hair. *Sci. Total Environ.*, 1990, 92, 199. – 14. *Wilhelm M., Lombeck I., Ohnesorge F.K.*: Cadmium, copper, lead and zinc concentrations in hair and toenails of young children and family members: a follow up study. *Sci. Total Environ.*, 1994, 141, 275. – 15. *Wilhelm M., Hafner D., Lombeck I., Ohnesorge F.K.*: Monitoring of cadmium, copper, lead and zinc status in young children using toenails: comparison with scalp hair. *Sci. Total Environ.*, 1991, 103, 199. – 16. *Zaborowska W., Wierciński J., Krupka M.*: Zawartość ołowiu we włosach ludności z terenu Poniatowej i okolic. *Medycyna Wiejska*, 1986, 21, 169. – 17. *Zaborowska W., Wierciński J., Maciejewska-Kozak H.*: Zawartość ołowiu we włosach u osób narażonych zawodowo z wybranych zakładów pracy. *Medycyna Pracy*, 1982, 40, 38. – 18. *Zachwieja Z., Chłopicka J., Wypchło J.*: Analiza zawartości kadmu i ołowiu we włosach dzieci mieszkających na terenach uprzemysłowionych. *Prace Mineralog. PAN (Kraków)* 1993, 83, 99.

Otrzymano: 1995.03.28