

KRYSTYNA SROGI

OKREŚLENIE ZAWARTOŚCI CYNKU I MIEDZI WE WŁOSACH JAKO PRÓBA OCENY ZANIECZYSZCZENIA ŚRODOWISKA PRZYRODNICZEGO MIASTA GLIWIC

ASSESSMENT OF ZINC AND COPPER CONTENTS IN THE HAIR
AS THE TEST OF ENVIRONMENTAL POLLUTION OF GLIWICE

Zakład Chemii Analitycznej
Instytut Chemii Nieorganicznej
44-101 Gliwice, ul. Sowińskiego 11
Kierownik: mgr inż. M. Piątkowska

Celem pracy było oznaczanie cynku i miedzi w próbkach włosów metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej w technice płomieniowej (FAAS). Próbki poddano mineralizacji mikrofalowej w środowisku: $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ (2:1 v/v), po uprzednim usunięciu zanieczyszczeń egzogennych z powierzchni włosów. Próbki włosów pochodziły od osób nie narażonych zawodowo na analizowane pierwiastki. Przebadano wpływ zawartości cynku i miedzi we włosach w zależności od miejsca zamieszkania, płci i wieku. Stwierdzono, iż średnia zawartość miedzi w próbkach badanych włosów wynosiła $11,51 \pm 1,27$ mg/g s.m. włosów, a cynku $146,32 \pm 14,93$ mg/g s.m. włosów. Wykazano, iż zawartość oznaczanych pierwiastków zależy od miejsca zamieszkania, płci, wieku, a także koloru włosów. Włosy mężczyzn zawierały więcej miedzi i cynku niż włosy kobiet. Zastosowana metoda FAAS charakteryzowała się dobrą precyzją (0,4% RSD) i powtarzalnością.

Słowa kluczowe: cynk, miedź, włosy, absorpcyjna spektrometria atomowa (FASA), zawartość cynku i miedzi we włosach

Key words: zinc, copper, hair, atomic absorption spectrometry (AAS), zinc and copper content in hair

WSTĘP

Włosy są materiałem biologicznym często wykorzystywanym do oceny narażenia środowiskowego, zawodowego [22, 25], a także do określenia stanu mineralnego człowieka [17]. Zaletą włosów, jako próbek do analizy jest ich nieinwazyjny sposób pobierania, bez groźby zakażenia, czy wreszcie możliwość przechowywania bez zmiany składu [12, 18]. Zainteresowanie włosami jako łatwym do pozyskania i stabilnym materiałem wiąże się głównie z analizą włosów na zawartość metali, zarówno tych z grupy tzw. pierwiastków istotnych (np. Ca, Mg), jak i metali ciężkich (Pb i Cd) o własnościach toksycznych [16, 29]. Choć do oceny poziomu biopierwiastków i toksycznych w organizmie wykorzystywano dotychczas

najczęściej krew i mocz [16, 25]. Stosunkowo niedawno zwrócono uwagę na włosy i paznokcie jako istotny materiał biologiczny w analizie klinicznej i toksykologicznej.

Jak wiadomo obecne we włosach metale ciężkie mogą być pochodzenia endogennego (pobieranie przez rosnący włos w mieszkcu włosowym z krążącej krwi), semiendogennego (zawarte w wydzielinach gruczołów łojowych i potowych – sorbowane przez włos) oraz egzogenego (włosy zanieczyszczone przez otaczające środowisko). Ta różnorodność pochodzenia metali ciężkich, sprawia, że trudno jest precyzyjnie określić źródło oznaczanych metali we włosach [20, 32].

Analiza włosów na zawartość metali ciężkich ma zastosowanie do różnych celów, m.in. w toksykologii sądowej, patologii klinicznej, w określeniu stopnia odżywienia organizmu [13], jak również do biologicznego monitorowania ekspozycji zawodowej i środowiskowej na metale ciężkie [3, 14]. Oznaczenie pierwiastków we włosach określonych populacji, szczególnie dzieci [26] może służyć jako sposób wykrywania terenów nadmiernie zanieczyszczonych przez poszczególne metale oraz do porównań wielkości skażeń różnych środowisk [2, 33].

Poziom pierwiastków we włosach zależy od wielu czynników [13]. Do najważniejszych należy zaliczyć: wiek, płeć, dieta, zamieszkanie, środowisko pracy, kolor włosów, palenie tytoniu, przebyte choroby, a także, co jest bardzo częste u małych dzieci tzw. „lizanie brudnych rąk” [2, 6, 16, 21, 30].

Należy podkreślić, iż w piśmiennictwie spotyka się rozbieżne dane dotyczące zależności zawartości metali od ww. czynników. *Gibson* i wsp. [9] nie stwierdzili korelacji między zawartością cynku i miedzi w spożywanej żywności a stężeniem tych mikroelementów we włosach badanych populacji (młodzież i kobiety starsze). Natomiast *Tsukada* i wsp. [28] wykazali wpływ stosowanej diety na skład pierwiastkowy włosów. Poziom żelaza, miedzi i cynku był statystycznie wyższy we włosach chłopców, którzy żywili się racjonalnie przez okres pobytu w domu resocjalizacji w stosunku do grupy kontrolnej. Podobnie wykazała *Kaluza* i wsp. [13], iż nieobojętny jest stan odżywienia badanych osób na zawartość żelaza we włosach. Autorzy twierdzili, iż u osób które nie stosowały żadnych ograniczeń dietetycznych ze względów zdrowotnych stężenie tego mikroelementu było statystycznie wyższe w porównaniu z osobami, które wykluczały niektóre produkty z diety, np. mleko i jego przetwory.

Autorzy prac zwracają również uwagę na związek zawartości makro- i mikroelementów we włosach z płcią badanych osób [14, 23]. Nie zaobserwowano statystycznie istotnych różnic w zawartości pierwiastków we włosach w zależności od płci. *Stefańska* i wsp. [23] stwierdziła, kobiety miały wyższy poziom miedzi we włosach niż mężczyźni.

Celem niniejszej pracy było określenie zawartości cynku i miedzi, jako ważnych biologicznie mikroelementów we włosach osób (kobiety i mężczyźni) zamieszkujących dzielnicę miasta Gliwic. Do oznaczania cynku i miedzi we włosach najpowszechniej jest stosowana metoda absorpcyjnej spektrometrii atomowej technikami bezpłomieniowej (ETAAS) [23] i płomieniowej (FAAS) [1, 10, 13, 15, 19, 32]. W niniejszej pracy wykorzystano absorpcyjną spektrometrię atomową w technice płomieniowej (FAAS).

MATERIAŁ I METODY

Do badań wytypowano próbki włosów pochodzące od kobiet i mężczyzn w wieku od 25-40 lat z miasta Gliwic. Przeprowadzono wywiad ustalając: wiek, miejsce zamieszkania, przebyte choroby oraz środowisko pracy. Badaną populację mężczyzn i kobiet podzielono również ze względu na kolor włosów, otrzymując dwa przedziały próbek włosów: koloru jasnego i ciemnego.

Próbki włosów mineralizowano w systemie zamkniętym, w piecu mikrofalowym firmy Milestone 1200 ML MEGA (Włochy). Pobrane do analizy próbki włosów poddano odtłuszczeniu myjąc wodą demineralizowaną, a następnie acetonem i ponownie wodą demineralizowaną (czynność powtarzano 3-krotnie, w czasie około 60 minut). Z wysuszonych w temperaturze 105 °C próbek włosów przygotowywano trzy równoległe próbki (2-3 mm [27]) i mineralizowano na drodze mokrej: $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ (2:1 v/v) przy użyciu promieniowania mikrofalowego. Warunki mineralizacji przedstawiono w tabeli I.

Tabela I. Warunki mineralizacji próbek włosów
Operating programs of the microwave digestion system for the samples of hair

Krok	Czas [min]	Moc promieniowania mikrofalowego [W]
I	10	250
II	10	500
III	5	400
IV	2	0
V	5	250

Pomiary prowadzono przy użyciu spektrometru absorpcji atomowej AAS-3 firmy Carl Zeiss Jena (Niemcy) z nebulizacją pneumatyczną i z deuterową korekcją tła. Stosowano jednopierwiastkowe lampy z katodą wnątkową firmy Photron i Narva. Warunki spektralne oznaczania wybranych pierwiastków w próbkach rzeczywistych metodą płomieniową ASA przedstawiono w tabeli II.

Tabela II. Warunki oznaczenia pierwiastków techniką FAAS
Instrumental parameters for FAAS determination

Wielkość nastawiana	Cu	Zn
Długość fali światła [nm]	324,8	213,9
Prąd zasilania lamp – HCL [mA]	10	12
Szerokość wiązki spektralnej [nm]	0,5	0,7
Prędkość przepływu paliwa [l/min]	1,2	1,1
Ciśnienie utleniacza [bar]	2,3	2,3
Wysokość palnika [mm]	15	15
Czas stabilizacji [s]: płomień	5	5
palnik	1	1
Czas uśredniania sygnału analitycznego [s]	5	5
Typ palnika – długość [mm]	50	50

Etap mineralizacji oraz cały tok postępowania analitycznego w oznaczaniu Zn i Cu poddano weryfikacji (walidacji), analizując układy modelowe. W ramach walidacji procedur analitycznych oznaczania wybranych pierwiastków w materiale rzeczywistym dokonano:

1. określenia roboczego zakresu analitycznego i rodzaju kalibracji,
2. optymalizacji warunków oznaczania, z uwzględnieniem minimalnego zużycia odczynników i skrócenia czasu procedur analitycznych,
3. porównania różnych sposobów postępowania analitycznego,
4. oszacowania parametrów statystycznych procedur analitycznych.

Wyniki opracowano obliczając wartości średnie, odchylenia standardowe, względne odchylenia standardowe, współczynniki zmienności, minima i maksima oraz rozrzut wyników. Po sprawdzeniu normalności rozkładu do obliczeń statystycznych użyto testu *t-Studenta* przyjmując za różnice istotne statystyczne te, gdzie $p < 0,05$.

WYNIKI

W badaniach klinicznych i bioindykacyjnych za użyteczne informacje uznaje się oznaczanie zawartości metali ciężkich we włosach ludzkich. Służą one dla kontroli i poznania poziomu mikroelementów, są pomocne w diagnozowaniu niektórych schorzeń, pełnią również rolę indykatora skażenia środowiska przyrodniczego w określonym przedziale czasowym [10, 11].

W pracy badaniami objęto grupę 48 osób w wieku od 25-40 lat zamieszkałych na terenie miasta Gliwic, w tym 29 kobiet i 19 mężczyzn (aktywni zawodowo). Były to osoby, które według przeprowadzonego wywiadu charakteryzowały się dobrym stanem zdrowia i nie były narażone w szczególności na działanie badanych metali. Według uzyskanych danych zdecydowana większość respondentów (70%) zamieszkiwała tereny Gliwic zlokalizowane blisko trakcji kolejowej, a także o dużym nasileniu ruchu komunikacyjnego. Dlatego też badaną populację podzielono na dwie grupy: grupę A – zamieszkującą tereny miasta Gliwic o znacznym zanieczyszczeniu (dzielnica Zatorze, Os. Millennium) i grupę B z terenów o mniejszym skażeniu środowiska (dzielnica Żerniki). Dokonano też podziału na płeć i wyodrębniono trzy grupy wiekowe: 25-30 lat, 30-35 lat i 35-40 lat oraz ze względu na kolor badanych próbek włosów (kolor jasny i ciemny).

Tabela III. Stężenie cynku we włosach badanej populacji
Zinc content in the hair of the populations of men and women

Parametr statystyczny	Badana populacja [$\mu\text{g/g s.m.}$]		
	Mężczyźni n=19	Kobiety n=29	Ogółem n=48
Wartość maksymalna	223,01	225,00	225,00
Wartość minimalna	70,00	55,01	55,01
Średnia	153,47	141,10	146,32
Rozrzut wyników	153,00	170,00	141,10
Odchylenie standardowe	55,08	51,55	52,78
Względne odchylenie standardowe	0,35	0,36	0,36
Współczynnik zmienności [%]	35,89	36,53	36,07
Błąd standardowy	12,63	9,57	7,62
95% przedział ufności dla wartości średniej	153,47 \pm 26,55	141,10 \pm 19,60	146,32 \pm 14,93

Tabela IV. Stężenie miedzi we włosach badanej populacji
Copper content in the hair of the examined populations

Parametr statystyczny	Badana populacja [$\mu\text{g/g s.m.}$]		
	Mężczyźni n=19	Kobiety n=29	Ogółem n=48
Wartość maksymalna	22,00	14,00	22,00
Wartość minimalna	9,01	4,00	4,00
Średnia	14,78	8,68	11,51
Rozrzut wyników	13,00	10,00	10,00
Odchylenie standardowe	4,19	2,89	4,51
Względne odchylenie standardowe	0,28	0,33	0,39
Współczynnik zmienności [%]	28,38	33,28	39,18
Błąd standardowy	0,96	0,53	0,62
95% przedział ufności dla wartości średniej	14,78 \pm 2,02	8,68 \pm 1,00	11,51 \pm 1,27

Wyniki przeprowadzonych badań analizy miedzi i cynku we włosach przedstawiono w tabelach III i IV. W tabelach V i VI zamieszczono odpowiednio wyniki analizy cynku i miedzi we włosach badanych osób w zależności od miejsca zamieszkania na terenie miasta Gliwic oraz w zależności od wieku wolontariuszy.

DYSKUSJA

Podawane przez różnych autorów zawartości cynku i miedzi we włosach wahają się w szerokich granicach co spowodowane jest głównie charakterem narażenia jak również szeregiem czynników, tj.: sposobu pobierania materiału do badań, przygotowania do oznaczenia, czy wreszcie od metody analitycznej [1, 7, 10, 19, 23].

Biorąc pod uwagę fakt, iż cynk i miedź we włosach pochodzą z dwóch źródeł: wewnętrznego, tj. z krążącej krwi i kontaktu ze środowiskiem zewnętrznym, jak również uwzględniając możliwości włączenia się analityków zewnątrzpochodnych w strukturę białkową włosa [12, 31] należy podkreślić duże znaczenie sposobu pobierania i mycia włosów przed podaniem ich analizie [7, 10]. Pobierane do analizy włosy wymagają umiejętnego mycia, zazwyczaj z zastosowaniem detergentów niejonowych, rozpuszczalników organicznych i wody dejonizowanej [7]. Dalsze postępowanie z umyтыми próbkami włosów uzależnione jest od wyboru metody analitycznej i może być także przyczyną błędów, różnic w wynikach.

W pracy zastosowano układ woda-aceton-woda [12, 13, 16, 24] jako najefektywniejszą mieszaninę, do usunięcia zanieczyszczeń egzogennych z powierzchni włosów, zalecaną przez Międzynarodową Agencję Energii Atomowej we Wiedniu [1, 33]. Do oznaczania zawartości cynku i miedzi we włosach wykorzystano najczęściej stosowaną metodę absorpcyjnej spektrometrii atomowej w technice płomieniowej [27].

Na podstawie przeprowadzonych badań wykazano, iż otrzymane wyniki charakteryzowały się znacznym rozrzutem zarówno dla cynku jak i miedzi, przy czym współczynniki zmienności były zawsze wyższe dla kobiet niż dla mężczyzn (tabele III i IV).

Tabela V. Zawartość cynku i miedzi we włosach badanych osób w zależności od miejsca zamieszkania
Contents of zinc and copper in the examined person's according to location

Miejsce zamieszkania	Pierwiastek [$\mu\text{g/g s.m.}$]	
Mężczyźni		
Gliwice	Zn	Cu
Grupa A (n=12)	191,75 \pm 19,71	15,85 \pm 4,08
Grupa B (n=7)	87,57 \pm 14,99	13,16 \pm 2,62
Kobiety		
Grupa A (n=20)	170,95 \pm 13,22	10,10 \pm 1,02
Grupa B (n=9)	74,77 \pm 11,63	5,55 \pm 1,03
Ogółem		
Grupa A (n=32)	178,17 \pm 9,57	11,64 \pm 1,34
Grupa B (n=16)	80,50 \pm 8,79	9,46 \pm 3,18

Grupa A – tereny o znacznym nasileniu ruchu komunikacyjnego i blisko trasy kolejowych

Grupa B – tereny o małym ruchu komunikacyjnym

Z uzyskanych danych (tabela V) wyraźnie wynika, iż średnie zawartości cynku i miedzi we włosach populacji z grupy A są wyższe niż średnie stężenia tych pierwiastków w grupie B i różnią się istotnie statystycznie. Większość metali (Cu, Zn i inne) ulega kumulacji w organizmie, czego ilustracją był wzrost ich zawartości we włosach wraz z wiekiem u mieszkańców miasta Gliwic. Najwyższe stężenia cynku i miedzi obserwowano we włosach osób w grupie wiekowej od 35-40 lat i były one, w przybliżeniu dwukrotnie wyższe niż we włosach osób z grupy wiekowej 25-30 lat (tabela VI). Zjawisko to wydaje się być konsekwencją zarówno ogólnoustrojowej kumulacji metali w organizmie, jak i wzrostu aktywności zawodowej osób biorących udział w badaniach. Dla osób z przedziału wiekowego 30-35 lat stężenie we włosach cynku (średnia wartość: 126,18 $\mu\text{g/g s.m.}$ włosów) i miedzi (średnia wartość: 10,29 $\mu\text{g/g s.m.}$ włosów) były nieznacznie większe aniżeli we włosach osób w grupie wiekowej 25-30 lat, gdzie wynosiły odpowiednio 106,78 i 10,08 $\mu\text{g/g s.m.}$ włosów.

Na podstawie przytoczonych danych dotyczących zawartości cynku i miedzi we włosach mieszkańców Gliwic i wywiadu środowiskowego dotyczącego aktywności zawodowej mieszkańców tego powiatu wykazano większy wpływ wieku na kumulację metali w organizmach mężczyzn, w porównaniu z zawartością metali we włosach badanych kobiet. Włosy mężczyzn (n=19) zawierały o około 8% większą ilość cynku, a o około 16% miedzi w stosunku do kobiet (n=29).

Badaną populację kobiet i mężczyzn podzielono dodatkowo ze względu na kolor włosów. Nie zaobserwowano istotnych różnic występowania cynku i miedzi we włosach jasnych pomiędzy płcią męską, a żeńską. Przykładowo kobiety o włosach jasnych (n=6) kumulowały cynk i miedź odpowiednio w stężeniach: 76,60 $\mu\text{g/g s.m.}$ włosów i 11,08 $\mu\text{g/g s.m.}$ włosów, podczas gdy we włosach mężczyzn (n=5) otrzymano następujące zawartości: 79,60 $\mu\text{g/g s.m.}$ włosów i 11,12 $\mu\text{g/g s.m.}$ włosów. Wyraźne różnice pomiędzy zawartością

Tabela VI. Zawartość cynku i miedzi we włosach badanych osób w zależności od wieku
Contents of zinc and copper in the examined person's depending on the age

Grupa wiekowa	Pierwiastek [$\mu\text{g/g s.m.}$]	
Mężczyźni		
	Zn	Cu
25-30 lat (n=5)	106,01 \pm 44,77	12,20 \pm 5,36
30-35 lat (n=4)	145,07 \pm 71,09	13,75 \pm 7,94
35-40 lat (n=10)	182,11 \pm 35,52	14,50 \pm 2,94
Kobiety		
25-30 lat (n=9)	103,11 \pm 30,72	7,00 \pm 1,76
30-35 lat (n=7)	115,42 \pm 39,28	8,01 \pm 2,82
35-40 lat (n=13)	179,15 \pm 22,31	10,23 \pm 1,52
Ogółem		
25-30 lat (n=14)	104,78 \pm 21,63	10,08 \pm 3,15
30-35 lat (n=11)	126,18 \pm 29,31	10,29 \pm 3,11
35-40 lat (n=23)	180,43 \pm 18,11	12,30 \pm 1,66

cynku i miedzi we włosach kobiet i mężczyzn zaobserwowano dla włosów koloru ciemnego. Włosy ciemne mężczyzn (n=14) zawierały o około 30% więcej miedzi od stężeń tego pierwiastka u kobiet o podobnym kolorze włosów. Równocześnie zawartość cynku w ciemnych włosach kobiet (n=23) była o 15% większa niż u włosów mężczyzn.

Biorąc pod uwagę płeć badanych respondentów wykazano istotne różnice w średnich zawartościach cynku i miedzi we włosach kobiet i mężczyzn (tabele III-VI).

Konfrontując uzyskane wyniki średnich zawartości cynku i miedzi we włosach badanych respondentów z miasta Gliwic, z otrzymanymi przez innych autorów, można zauważyć, że stężenia cynku i miedzi są porównywalne z danymi uzyskanych dla badanych osób z Dolnego Śląska [8, 11], Helsinek w Finlandii [20], Seibersdorf w Austrii [1] czy Debrecen z Węgier [7] i niższe od wartości uzyskanych dla osób zamieszkujących tereny Porto w Portugalii [26].

Tabela VII. Zawartość cynku i miedzi we włosach populacji polskiej ($\mu\text{g/g s.m.}$ włosów) [24]
Zinc and copper contents in the hair of the Polish population, ($\mu\text{g/g dry w.}$)

Wiek (lata)	Cynk		Miedź	
	średnia	zakres (min.-max)	średnia	zakres (min.-max)
M 21-30	181	72-330	14	7-58
K 21-30	182	77-321	14	6-52
M 31-40	169	80-324	13	4-40
K 31-40	183	115-309	14	8-55

Natomiast średnie stężenia cynku i miedzi we włosach badanych respondentów (kobiet i mężczyzn podzielonych na grupy wiekowe) były niższe do otrzymanych przez *Radomską* i wsp. [19] dla polskiej populacji (tabela VII), w szczególności jest to widoczne dla grup wiekowych: 25-30 i 30-35 lat (cynk, kobiety i mężczyźni) oraz 25-40 lat (miedź, tylko dla kobiet).

WNIOSKI

1. Uzyskane dane wskazują o przydatności i konieczności przeprowadzania badań opartych o wykorzystanie czułych biomarkerów, jakim są włosy. Pozwalają na ocenę skażenia środowiska przyrodniczego, szczególnie istotne jest to w przypadku prowadzenia badań nad populacjami zamieszkującymi tereny o różnym stopniu zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego, blisko nasilonego ruchu komunikacyjnego.

2. Porównując otrzymane wyniki średnich stężeń badanych analitów we włosach respondentów zamieszkałych na terenach mniej lub bardziej zanieczyszczonych miasta Gliwice, można wnioskować o stosunkowo wysokim zanieczyszczeniu miedzią i cynkiem dzielnicy Zatorze, Oś. Millenium, obszarów blisko zlokalizowanych trakcji kolejowych i tras samochodowych.

3. Wykazano, iż zawartość cynku i miedzi zależy od wieku i płci.

4. Średnie zawartości cynku i miedzi we włosach badanych mieszkańców miasta Gliwice były podobne do stężeń metali spotykanych w piśmiennictwie dla osób nie narażonych zawodowo na metale ciężkie.

K. Srogi

ASSESSMENT OF ZINC AND COPPER CONTENTS IN HAIR AS A TEST OF ENVIRONMENTAL POLLUTION OF GLIWICE

Summary

This work presents the zinc and copper content in the hair measured by the flame atomic absorption spectrometric (FAAS). Prior to the FAAS analysis mineralized samples in $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ (2:1 v/v) solution using microwave technique. Early, all samples washed with water-acetone-water, because grease and dust on the surface of hair may contribute of the element concentrations of hair. Hair samples were collected from people who were not exposed to the contact with copper or zinc. The influence of the variable place of residence, age, sex, was also examined. The mean content of copper was $11,51 \pm 1,27$ mg/g dry weight and zinc $146,32 \pm 14,93$ mg/g dry weight. The places of residence sex and age were variables that significantly affected copper and zinc concentrations. Men's had more copper and zinc in their hair than women's, whereas hair zinc and copper levels were significantly correlated with the place of the residence and age. The methods were free from interferences, reliable and reproducible. For all metals present in real samples, precision was better than 0,4 % (RSD).

PIŚMIENNICTWO

1. *Bagliano G., Benischek F., Huber I.*: A rapid and simple method for the determination of trace metals in hair samples by atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta* 1981, 123, 45-56.
2. *Barckhavs R.H., Schmidt P.F., Höhling H.J.*: Lead toxic and/or essential. *Metal Ions Biol. Med.* 1992, 2, 281-286.
3. *Batista J., Schuhmacher M., Domingo J.L., Corbella J.*: Mercury in hair for a child population from Tarragona Province, Spain. *Sci. Total Environ.* 1996, 193, 143-148.
4. *Bencze K.*: What contribution can be made to biological monitoring by hair analysis. Part 2. *Fresenius J. Anal. Chem.* 1990, 338, 58-61.
5. *Brzozowska A., Sulkowska J.*: Mineral and trace element intake and status of Seneca participants in Poland. Annual Meeting, The role of Trace Elements for Health Promotion and Disease Prevention, 1996, Copenhagen, Denmark In: *Kaluza J., Jeruszka M., Brzozowska A.* [10].
6. *Chlopicka J., Zagrodzki P., Zachwieja Z.*: Use of pattern recognition methods in the interpretation of heavy metal content (lead and cadmium) in children's scalp hair. *Analyst* 1995, 5, 120-127 (1995).
7. *Dombóvári J., Papp L.*: Comparison of sample preparation methods for elemental analysis of human hair. *Microchem. J.* 1998, 59, 187-193.
8. *Galas W., Trzcionka J.*: ICP-AES method in the determination of the metals in human hair. *Chem. Anal. (Warsaw)* 1997, 42, 697-702.
9. *Gibson R.S., Martine O.B., MacDonald A.C.*: The zinc, copper and selenium status of selected sample of Canadian elderly women. *J. Geront.* 1985, 40, 269-302.
10. *Godlewska-Żylkiewicz B., Leśniewska B., Bulska E.*: Some problems in the production of hair intercomparison material. *Chem. Anal. (Warsaw)* 2002, 47, 737-746.
11. *Górecka H.*: Bioindykatory skażenia środowiska związkami metali. *Przem. Chem.* 2003, 82, 1081-1083.
12. *Hać E., Pacer-Strach M., Krechniak J.*: Problemy związane z oznaczaniem rtęci we włosach. *Bromat. Chem. Tokykol.* 2002, 35, 161-166
13. *Kaluza J., Jeruszka M., Brzozowska A.*: Ocena stanu odżywienia żelazem, cynkiem i miedzią osób starszych zamieszkałych w rejonie warszawskim na podstawie analizy włosów. *Roczn. PZH* 2001, 52, 111-118.
14. *Kozioł T.*: Analiza zawartości metali ciężkich we włosach jako biomarkera dla terenów rekreacyjnych. Praca doktorska, ŚLAM, Zabrze 1997.
15. *Krejpcio Z., Olejnik D., Wójcik R.W., Gawęcki J.*: Comparison of trace elements in the hair of children inhabiting areas of different environmental pollution types. *P.J. Environ. Stud.* 1999, 8, 227-229.
16. *Lech T., Garlicka A., Zych-Litwin C.*: Zawartość we włosach wapnia, magnezu, cynku, miedzi i ołowiu w wybranych stanach chorobowych u dzieci. *Diagn. Lab.* 1996, 32, 477-484.
17. *Lekouch N., Sedki A., Bouhouch S., Nejmeddine A., Pineau A., Pihan J.C.*: Trace elements in children's, as related exposure in wastewater spreading field of Marrakesh (Morocco). *Sci. Total Environ.* 1999, 243/244, 323-328.
18. *Markiewicz R., Hukałowicz K., Witkowska A., Borawska M.*: Determination of chromium in women's hair by atomic spectrometry with electrothermal atomization. *Chem. Anal. (Warsaw)* 2002, 47, 159-162
19. *Radomska K., Graczyk A., Konarski J., Adamowicz B.*: Ocena zawartości makro- i mikroelementów w organizmie ludzkim na podstawie analizy włosów. *Pol. Tyg. Lek.* 1991, 46, 461-463.
20. *Salmela S., Vuori E., Kilpiö J.O.*: The effect of washing procedures on trace element content of human hair. *Anal. Chim. Acta* 1981, 125, 131-137.
21. *Skorkowska-Zieleniewska J., Symonowicz H., Marszał P.*: Biochemiczna ocena poziomu ołowiu we włosach populacji mieszanej. Cz. I. Badania własne. *Roczn. PZH* 1983, 36, 175-179.

22. *Srogi K.*: Absorpcyjna spektrometria atomowa i pulsowa polarografia różnicowa w analizie produktów i odpadów z przeróbki paliw stałych i w analizie mechów. Praca doktorska, Pol. Śl. Gliwice 2002.
23. *Stefańska E., Karczewski J., Ostrowska L., Czapska D., Hukałowicz K., Borawska M., Markiewicz R.*: Zawartość wanadu we włosach kobiet z nadwagą i otyłością a wybrane parametry lipidowe w surowicy krwi. *Bromat. Chem. Toksykol.* 2003, 36, 151-154.
24. *Stone S.F., Backhaus F.W., Byrne A.R., S. Gangadharan S., Horvat M., Kratzer K., Parr R.M., Schlodot J.D., Zeisler R.*: Production of hair intercomparison materials for use in population monitoring programmes for mercury and methylmercury exposure. *Fresenius J. Anal. Chem.* 1995, 352, 184-187.
25. *Tahán J.E., Granadillo V.A., Romero R.A.*: Electrothermal atomic absorption spectrometric determination of Al, Cu, Fe, Pb, V and Zn in clinical samples and in certified environmental reference materials. *Anal. Chim. Acta* 1994, 295, 187-197.
26. *Teresa A., Vasconcelos S.D., Tavares M.F.T.*: Trace element concentrations in blood and hair of young apprentices of a technical-professional school. *Sci. Total Environ.* 1997, 205, 189-199.
27. *Trzcionka J., Ciba J.*: Oznaczanie pierwiastków mikrośladowych we włosach ludzkich. *Arch. Ochr. Środ.* 1994, 3-4, 151-161
28. *Tsukada N., Sughara A.*: Study on trace element values in hair analysis of boys living in national home for resocialization of minors. *Jpn. J. Nutr.* 1996, 54, 33-40.
29. *Wasiak K., Ciszewska W.*: Trace determination of lead and cadmium in human hair by anodic stripping voltammetry. *Pol. J. Environ. Stud.* 1995, 4, 61-64.
30. *Wasiak W., Ciszewska W.*: Differential pulse adsorptive stripping voltammetric determination of nickel and cobalt in human hair samples. *Chem. Anal. (Warsaw)* 1999, 44, 75-81.
31. *Zaborowska W., Wierciński J., Maciejewska-Kozak H.*: Zawartość ołowiu we włosach u osób narażonych zawodowo z wybranych zakładów pracy. *Medycyna Pracy* 1989, 40, 38-43.
32. *Zaborowska W., Wierciński J.*: Oznaczanie zawartości ołowiu, kadmu, miedzi i cynku we włosach dzieci Lublina jako próba oceny zanieczyszczenia środowiska. *Roczn. PZH* 1996, 47, 217-222.
33. *Zachwieja Z., Schlegel-Zawadzka M., Zięba K.*: Poziom kadmu i ołowiu we włosach dzieci wskaźnikiem zanieczyszczenia środowiska. Zagrożenia i stan środowiska przyrodniczego rejonu śląsko-krakowskiego. Wyd. SGGW-AR, Warszawa 1990.

Otrzymano: 2004.07.09