

Rola nałogu palenia tytoniu i zawartości pierwiastków fizjologicznych na udział litu, tytanu, strontu, molibdenu w strukturze mineralnej złogów pęcherzyka żółciowego

The role of smoking habit and levels of physiological elements in the contribution of lithium, titanium, strontium and molybdenum in the mineral structure of gallstones

Jerzy Kwapuliński^{1 (a, e)}, Błażej Szady^{2 (a, b, e)}, Zofia Olszowy^{3 (a, e)}, Anna Szady^{4 (a, d)},
Bożena Ahnert^{5 (b, c, d)}, Michał Swoboda^{6 (b, c)}

¹ Instytut Medycyny Pracy i Zdrowia Środowiskowego, Zakład Epidemiologii i Zdrowia Środowiskowego, Sosnowiec

Kierownik: mgr K. Kuźniwski

² Wojewódzki Szpital Specjalistyczny, Oddział Chirurgii Ogólnej, Jastrzębie Zdrój

Dyrektor: mgr G. Kuczera

³ Wyższa Szkoła Informatyki i Zarządzania Wydział Medyczny Rzeszów

Rektor: prof. nadzw. dr hab. inż. T. Pomianek

⁴ MEGREZ Sp. z o.o. Tychy

Dyrektor: mgr M. Szulc

⁵ Śląski Uniwersytet Medyczny, Wydział Farmaceutyczny

Dziekan: prof. dr n. farm. S. Boryczko

⁶ Wojewódzki Szpital Urazowy, Zakład Diagnostyki, Piekary Śląskie

Dyrektor: dr hab. n. med. B. Koczy

(a) koncepcja, opracowanie tekstu

(b) zebranie materiału do badań

(c) wykonanie analiz chemicznych

(d) statystyka

(e) interpretacja wyników analitycznych

STRESZCZENIE

Wstęp. W pracy przedstawiono zagadnienie występowania i współwystępowania pierwiastków śladowych Ti, Li, Mo, Sr w nawiązaniu do zmian zawartości pierwiastków fizjologicznych Ca, Mg, Na, K w złogach pęcherzyka żółciowego od osób palących i niepalących mieszkających na terenach okręgu bielskiego i częstochowskiego. Celem badań było ustalenie zawartości oraz współwystępowania Ti, Li, Mo, Sr, Ca, Mg, Na, K w złogach pęcherzyka żółciowego osób palących i niepalących.

Materiał i metody. Zawartość pierwiastków w złogach pęcherzyka żółciowego pozyskanych podczas cholecystektomii oznaczano metodą emisyjnej spektrometrii z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-AES) z wykrywalnością 0,01 µg/g.

Wyniki. Charakterystyka statystyczna obrazuje występowanie wybranych pierwiastków w strukturze mineralnej złogów pęcherzyka żółciowego osób palących i niepalących na przykładzie okręgu bielskiego i częstochowskiego.

Wnioski. Zawartość Ti, Li, Mo, Sr w złogach pęcherzyka żółciowego była większa u osób niepalących w obu

badanych regionach, jako rezultat mniejszej ich dyskryminacji.

Słowa kluczowe: złogi pęcherzyka żółciowego, interakcje, behawioryzm, nałóg palenia, pierwiastki śladowe, semirekrecyjne tereny

ABSTRACT

Introduction. The paper presents the problem of occurrence and co-occurrence of the elements: titanium, lithium, molybdenum and strontium with physiological elements such as calcium, magnesium, sodium and potassium in smoking and non-smoking inhabitants of Częstochowa and Bielsko-Biała districts. The aim of this study was to determine the level of accumulation and co-occurrence of Ti, Li, Mo, Sr, Ca, Mg, Na, K in deposits of the gallbladder in smokers and non-smokers.

Materials and methods. The content of these elements in gallbladder deposits obtained during cholecystectomy was assessed by means of inductive coupled plasma –

atomic emission spectrometry (ICP – AES) with accuracy to 0,01 µg/g.

Results. Comprehensive statistical data illustrate the occurrence of the selected elements in the mineral structure of gallstones in smoking and non-smoking people on the example of inhabitants of Częstochowa and Bielsko-Biała districts.

WSTĘP

W środowisku życia człowieka migruje wiele związków metali o właściwościach dla niego toksycznych. Wzrost uprzemysłowienia, rosnąca emisja pyłów zawierających wiele pierwiastków śladowych, postępująca degradacja środowiska przyrodniczego wiąże się z coraz silniejszym oddziaływaniem szkodliwych pierwiastków na organizm człowieka [1, 2]. Pierwiastki te występują również niefizjologicznie w strukturze mineralnej niektórych tkanek lub narządów.

Województwo śląskie jest przykładem wysoce zdegradowanego obszaru. Eksploatacja i przetwarzanie złóż naturalnych, postępujący rozwój przemysłu i transportu oraz towarzysząca im emisja różnych związków pierwiastków to główne przyczyny zanieczyszczenia środowiska przyrodniczego. Szkodliwe pierwiastki obecne w powietrzu sedymentują do wód powierzchniowych i gleby. Ponadto, coraz bardziej dostrzegane jest niebezpieczeństwo toksycznych metali obecnych w dymie tytoniowym, które dostają się poprzez układ oddechowy do organizmu człowieka. W rezultacie dzieci matek palących w ciąży najczęściej mają małą masę urodzeniową ciała [3, 4] oraz obniżoną ogólną liczbę leukocytów, prowadzącą do zaburzeń odporności i większej zachorowalności dzieci [5–7]. Chorobami związanymi bezpośrednio z narażeniem na składniki dymu tytoniowego są m.in. infekcyjne schorzenia układu oddechowego, nefropatia, nieswoiste zapalenia jelit, otyłość, bulimia, choroby nowotworowe [7, 8].

Bierne palenie skutkuje w migdałkach gardłowych dzieci większą obecnością Fe i Mn u chłopców (116,1 µg/g; 0,70 µg/g) w porównaniu do dziewczynek (93,0 µg/g; 0,57 µg/g). W sposobie współwystępowania Fe lub Mn z jonami pozostałych metali zaznaczyła się różnica ze względu na występowanie nałogu palenia tytoniu w środowisku życia chłopców. Palenie tytoniu przejawia się mniejszą ilością wprost proporcjonalnych zmian zawartości Mn i Fe z zawartością innych pierwiastków. Istotne zależności w grupie chłopców narażonych na dym tytoniowy dotyczyły tylko jonów Fe z Mn (0,63), Li (0,55), Co (0,69) i Ca (0,55). Natomiast zawartość

Conclusions. The content of the investigated elements in deposits of the gallbladder was higher in the non-smokers' choleliths in both districts as a result of smaller discrimination.

Key words: gallstones, interactions, behaviourism, smoking, trace elements, semirecreational areas.

Mn zależała wprost proporcjonalnie od zawartości Fe (0,63), Li (0,73), Ca (0,66) i Mg (0,69). W przypadku grupy chłopców nienarażonych na bierne palenie liczba istotnych zależności pomiędzy Fe a innymi badanymi metalami znacznie wzrosła [9].

Autorzy udowodnili, że charakter współwystępowania jonów żelaza i manganu z innymi pierwiastkami w migdałkach gardłowych był zróżnicowany pod wpływem biernego palenia. Podobnie obserwowano wyższe zawartości jonów Cu i Ca w migdałkach gardłowych dzieci narażonych na działanie dymu tytoniowego [10].

Rola nałogu palenia tytoniu uwidoczniła się również znaczącym wzrostem zawartości jonów ołowiu, kadmu, niklu w błonach płodowych, fragmentach przyplodowych i przyłożyskowych pępowin [11], w łożyskach kobiet [12], w mleku kobiet palących [13], w tętnicach udowych [14], w zębach kobiet [15, 16]. Charakterystyczne zmiany jako rezultat nałogu palenia we współwystępowaniu wielu pierwiastków obserwowano w zmienionych miażdżycowo tętnicach udowych osób palących i niepalących [17]. Co więcej, udowodniono, że równowaga kationowa w zębach kobiet palących uległa znaczącej zmianie w porównaniu do zębów kobiet niepalących, w obu przypadkach zamieszkałych na terenie województwa śląskiego [16]. W nawiązaniu do tych badań Malara i współ. [18] udowodnili przydatność twardych tkanek zębów do bioindykacji kadmu i ołowiu oraz wpływ palenia papierosów na kształtowanie się równowagi kationowej w tkankach twardych zębów mężczyzn [19–21].

Na przydatność złogów pęcherzyka żółciowego i ich wykorzystania jako biomarkerów ekspozycji zwrócili uwagę Kwapuliński, Ahnert, Bogunia [22]. Oceniano antagonizm między ołowiem i wapniem w kamieniach żółciowych kobiet palących aktywnie i biernie oraz niepalących tytoń [23]. Kolejnym pierwiastkiem, który był przedmiotem obszernych badań w hydroksyapatytach kamieni żółciowych kobiet palących i niepalących był arsen [24].

W badaniach nad interakcją wybranych pierwiastków w złogach pęcherzyka żółciowego u mężczyzn palących i niepalących wykazano antagonistyczną rolę selenu względem ołowiu [25]. Rola na-

łogu palenia przejawiała się także większą zawartością wybranych pierwiastków (Pb, Cd, Ni, Mn, Fe, Cr) we włosach łonowych mężczyzn palących w porównaniu do niepalących. Ważnym okazało się, że złogi pęcherzyka żółciowego można było wykorzystać do oceny potencjalnego narażenia ludności na rtęć [26]. Odrębne zmiany poziomu zawartości baru i strontu dostrzeżono również w złogach pęcherzyka żółciowego kobiet palących i niepalących tytoń [27, 28].

Dobrze udokumentowane badania nad rolą nałogu palenia tytoniu dotyczące poziomu występowania wielu pierwiastków skłoniły autorów [22, 23, 29–31] do zainteresowania się kolejnymi pierwiastkami, a mianowicie Ti, Li, Mo, Sr oraz przydatnością złogów pęcherzyka żółciowego jako biomarkerów ekspozycji. Zatem celem badań było ustalenie charakterystyki statystycznej ich występowania w złogach pęcherzyka żółciowego osób palących i niepalących tytoń, w nawiązaniu do zmian zawartości pierwiastków o uznanych właściwościach fizjologicznych (Ca, K, Na, Mg) w strukturze mineralnej hydroksyapatytu.

MATERIAŁ I METODY

Preparatyka prób

Złogi pęcherzyka żółciowego, pochodzące od mężczyzn (n=130) i kobiet (n=147) palących przynajmniej 15 lat, oczyszczono wodą redestylowaną, a następnie suszono w suszarce laboratoryjnej

w temperaturze $105^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ do osiągnięcia stałej masy (z dokładnością $\pm 0,001\text{g}$). Wysuszone i rozdrobnione złogi o masie $0,5\text{g} (\pm 0,001\text{g})$ zadawano 5 cm^3 spektralnie czystym 65% kwasem HNO_3 (V) (Supra pure) firmy Merck, pozostawiając pod przykryciem przez 24 godziny na łaźni wodnej w temperaturze $60^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. Roztwór odparowywano do sucha na łaźni piaskowej i zalewano ponownie mieszaniną 3 cm^3 spektralnie czystego HNO_3 (Supra pure) firmy Merck i 2 cm^3 70% HClO_4 celem całkowitego rozpuszczenia.

Zmineralizowane próby przenoszono ilościowo do kolby miarowej o pojemności 25 cm^3 i uzupełniano wodą redestylowaną do kreski. Liczebność populacji podana w Tab. I–IV obejmuje osoby, które paliły przynajmniej 15 papierosów dziennie o podobnych upodobaniach żywieniowych, mieszkających w bliskim sąsiedztwie, narażonych na podobną emisję środowiskową.

Metodyka oznaczeń zawartości metali

Oznaczenia zawartości pierwiastków wykonano metodą emisyjnej spektrometrii z plazmą sprzężoną wzbudzoną indukcyjnie (ICP – *Inductively Coupled Plasma*) za pomocą aparatu Optima 3000 DV (Perkin-Elmer). Do oznaczeń zastosowano tzw. pomiar osiowy, wykonując poszczególne pomiary dla linii o zbliżonej intensywności. Jako standard wewnętrzny wykorzystano spektralnie czyste roztwory skandiu, itru i lantanu. Pomiary zawartości pierwiastków w złogach pęcherzyka żółciowego wykonano w akredytowanym laboratorium badawczym (cer-

Tabela I. Porównanie charakterystyki statystycznej wybranych pierwiastków w złogach pęcherzyka żółciowego kobiet ze względu na nałóg palenia zamieszkałych w okręgu bielskim ($\mu\text{g/g}$)

Table I. Comparison of statistical characteristics of selected elements in the gallstones of women living in the Bielsko-Biała district with regard to smoking habit ($\mu\text{g/g}$)

Kobiety palące n = 57	Ti	Li	Mo	Sr	Ca	Mg	Na	K
10百分yl	0,09	0,30	0,03	1,53	436,18	19,24	24,10	16,87
90百分yl	0,38	5,76	0,32	10,65	3618,00	132,04	82,65	55,24
Średnia geometryczna	0,21	1,20	0,10	3,24	618,00	56,35	41,20	33,47
Średnia arytmetyczna	0,25	2,58	0,17	5,23	718,00	75,98	47,88	37,43
Odchylenie standardowe	0,13	2,75	0,14	6,21	154,00	51,35	29,61	18,44

Kobiety niepalące n = 60	Ti	Li	Mo	Sr	Ca	Mg	Na	K
10百分yl	0,11	0,25	0,12	0,31	423,75	23,23	19,74	15,09
90百分yl	0,59	1,38	0,52	39,12	3996,21	419,21	651,79	299,63
Średnia geometryczna	0,32	0,52	0,23	2,31	840,73	59,10	79,07	38,03
Średnia arytmetyczna	0,39	0,85	0,30	14,34	1320,13	115,49	250,25	101,91
Odchylenie standardowe	0,20	1,31	0,16	33,68	1641,19	169,68	446,82	184,58

tyfikat AB145), w Zakładzie Monitoringu Środowiskowego Głównego Instytutu Górniczego w Katowicach, natomiast mineralizację na mokro prób wykonano w Katedrze i Zakładzie Toksykologii Wydziału Farmaceutycznego Śląskiej Akademii Medycznej oraz w Instytucie Medycyny Pracy i Zdrowia Środowiskowego.

Do oceny dokładności procedury analitycznej zastosowano program walidacji, w oparciu o próby złożeń pęcherzyków żółciowych (6 losowo wybranych prób), o różnej zakładanej zawartości danego pierwiastka, które zadawano znanymi dodatkowymi ilościami wzorców danych metali firmy WZORMAT. Ponadto dokładność oznaczeń kontrolowano oznaczeniami danego metalu w materiale referencyjnym SRM 1648, którym był pył miejski oraz NIST 1400 i NIST 1486, którym była spopielona tkanka kostna. Precyzja oznaczeń wynosiła 1,3 % a stopień odzysku podczas procesu mineralizacji wahał się w granicach od 96% dla Li do 99% dla Mg.

Metody statystyczne

Uzyskane w toku badań wyniki zostały poddane analizie statystycznej z wykorzystaniem programów: Statistica for Windows ver. 7.1 i Microsoft Excel. Normalność rozkładu występowania poszczególnych zawartości metali w złożeń pęcherzyka żółciowego oceniono za pomocą testów Kołmogorowa-Smirowa z poprawką Lillieforsa oraz test Shapiro-Wilka. W przypadku rozkładu normalnego użyto test t-Studenta, jeśli został spełniony warunek równości wariancji w celu stwierdzenia znamienności statystycznej

nie różnic między grupami, a przy różnych wariacjach posłużono się testem Cochran-Coxa dla dwóch grup i analizy wariancji dla kilku grup. Gdy rozkład odbiegał od normalnego, zastosowano test U Manna-Whitneya dla dwóch grup oraz test ANOVA Kruskala-Wallisa dla większej liczby grup. Za istotne przyjęto hipotezy, których prawdopodobieństwo wynosiło 95%, co zarazem odpowiadało współczynnikowi prawdopodobieństwa $p \leq 0,05$.

WYNIKI BADAŃ I DISKUSJA

W związku z powszechnym występowaniem nałogu palenia zasadne było rozpatrzenie wpływu tego rodzaju zachowaniu na ewentualną zmianę występowania Ti, Li, Mo, Sr w nawiązaniu do zmian pierwiastków fizjologicznych Ca, Mg, Na, K w złożeń pęcherzyka żółciowego mężczyzn – Tab. I i kobiet – Tab. II. Rolę nałogu palenia ilustruje charakterystyka statystyczna, obejmująca wyznaczenie zawartości odpowiadających 10. i 90. percentylowi, średniej geometrycznej i średniej arytmetycznej oraz odchylenia standardowego.

Wybór poszczególnych obszarów pochodzenia prób determinowała inna struktura mineralna pyłów zawieszonych w powietrzu oraz przeciętne różne występowanie innych pierwiastków w pyłach zawieszonych w powietrzu, badanych rutynowo przez WSSE w Katowicach [32]. W okręgu częstochowskim dominowały pyły drobnodispersyjne pochodzenia hutniczego, a w okolicach Bielska-Białej pyły

Tabela II. Porównanie charakterystyki statystycznej wybranych pierwiastków w złożeń pęcherzyka żółciowego mężczyzn ze względu na nałóg palenia zamieszkałych w okręgu bielskim ($\mu\text{g/g}$)

Table II. Comparison of statistical characteristics of selected elements in the gallstones of men living in the Bielsko-Biała district with regard to smoking habit ($\mu\text{g/g}$)

Mężczyźni palący n = 55	Ti	Li	Mo	Sr	Ca	Mg	Na	K
10 percentyl	0,20	0,25	0,10	0,27	435,78	39,33	53,91	33,74
90 percentyl	0,59	1,78	0,58	11,68	875,28	81,24	88,78	70,04
Średnia geometryczna	0,34	0,54	0,21	1,28	595,20	53,24	70,59	50,13
Średnia arytmetyczna	0,42	0,82	0,33	4,49	655,53	56,58	72,52	52,80
Odchylenie standardowe	0,21	0,96	0,24	6,65	388,47	24,09	18,04	18,21

Mężczyźni niepalący n=50	Ti	Li	Mo	Sr	Ca	Mg	Na	K
10 percentyl	0,10	0,25	0,02	0,97	301,07	30,76	21,36	12,54
90 percentyl	0,86	4,27	0,59	8,70	1102,22	363,60	73,28	83,01
Średnia geometryczna	0,30	0,85	0,15	2,87	528,62	94,69	40,95	30,98
Średnia arytmetyczna	0,40	2,16	0,31	4,36	648,33	155,34	47,94	46,03
Odchylenie standardowe	0,28	4,29	0,28	3,74	543,38	155,42	28,15	46,70

zawieszono zawierały znaczne ilości krzemianów i węglanów.

Nałóg palenia wśród populacji kobiet przejawiał się wyższymi zawartościami Li i Sr w złogach pęcherzyka żółciowego kobiet palących oraz przeciwnie większymi zawartościami jonów Ti, Mo, Na i K w złogach pęcherzyka żółciowego kobiet niepalących. Świadczy o tym porównanie zarówno zawartości poszczególnych metali odpowiadających średniej geometrycznej jak i arytmetycznej. Przedstawione spostrzeżenia potwierdzają także dane z piśmiennictwa [25]. Poziom występowania związków Ca i Mg w hydroksyapatytach złogów pęcherzyka żółciowego w porównywanych grupach kobiet palących i niepalących nie różnił się istotnie ($p \leq 0,682$). Z kolei maksymalna zawartość jonów Ti w złogach pęcherzyka żółciowego kobiet niepalących była istotnie większa o 0,22 $\mu\text{g/g}$ w porównaniu do kobiet palących ($p \leq 0,04$). Z kolei zakres zmian zawartości jonów Li w złogach pęcherzyka żółciowego kobiet palących był dużo większy w porównaniu do kobiet niepalących ($p \leq 0,001$), a odwrotnie w przypadku Mo ($p \leq 0,01$). Maksymalna zawartość jonów Sr w złogach pęcherzyka żółciowego kobiet niepalących (39,1 $\mu\text{g/g}$) była trzykrotnie większa niż odpowiednio dla kobiet palących. W przypadku Na i K maksymalne zawartości w złogach pęcherzyka żółciowego kobiet niepalących były większe kolejno 7,7 razy i 5,5 razy.

Jeśli jako kryterium porównania przyjmiemy zawartość odpowiadającą średniej geometrycznej mężczyzn palących i niepalących (Tab. I), to zawartości

jonów Ti, Mo, Ca, Na i K były istotnie wyższe w złogach pęcherzyka żółciowego mężczyzn palących w porównaniu do mężczyzn niepalących ($p \leq 0,05$). W złogach pęcherzyka żółciowego mężczyzn palących przeciętnie większe ilości dotyczyły jonów Li (0,84 $\mu\text{g/g}$), Sr (2,87 $\mu\text{g/g}$), Mg (94,69 $\mu\text{g/g}$) ($p \leq 0,05$). Przeciętna zawartość Sr w złogach pęcherzyka żółciowego mężczyzn palących i niepalących była wyższa w porównaniu do danych z piśmiennictwa, kolejno: 1,67 $\mu\text{g/g}$ i 1,52 $\mu\text{g/g}$ [25].

Z kolei przyjmując jako kryterium porównania zawartość odpowiadającą 10. i 90. percentylowi okazało się, że statystyczny zakres zmian w złogach pęcherzyka żółciowego mężczyzn niepalących jest większy w przypadku Ti, Li, Ca, Mg i K ($p \leq 0,05$). Z kolei porównując zakres zmian odpowiadający 10. i 90. percentylowi kobiet i mężczyzn niepalących dostrzeżono, że podobne tendencje dotyczą Ti, Mo, K i Mg. Ponadto zakres zmian zawartości Ti u mężczyzn palących (0,2–0,59 $\mu\text{g/g}$) jest większy w porównaniu do kobiet palących (0,086–0,38 $\mu\text{g/g}$) w złogach pęcherzyka żółciowego. Również zakres zmian Mo w złogach pęcherzyka żółciowego u mężczyzn palących (0,1–0,58 $\mu\text{g/g}$) był większy w porównaniu do zakresu zmian obserwowanych u kobiet palących (0,03–0,32 $\mu\text{g/g}$).

Przykładem wskazującym na rolę nałogu palenia u kobiet był większy zakres występowania Mg w złogach pęcherzyka żółciowego Mg (19,2–132 $\mu\text{g/g}$) w porównaniu do mężczyzn (39,3–81,2 $\mu\text{g/g}$) ($p \leq 0,01$). Natomiast u mężczyzn niepalących charakterystycznie większy zakres zmian w złogach pę-

Tabela III. Porównanie charakterystyki statystycznej wybranych pierwiastków w złogach pęcherzyka żółciowego kobiet ze względu na nałóg palenia zamieszkałych w okręgu częstochowskim ($\mu\text{g/g}$)

Table III. Comparison of statistical characteristics of selected elements in the gallstones of women living in the Częstochowa district with regard to smoking habit ($\mu\text{g/g}$)

Kobiety palące n = 53	Ti	Li	Mo	Sr	Ca	Mg	Na	K
10 percentyl	0,06	0,46	0,02	0,15	308,66	21,42	17,59	14,27
90 percentyl	0,40	9,35	0,50	5,68	3808,85	175,73	401,13	66,47
średnia geometryczna	0,16	2,01	0,08	1,28	664,50	55,31	56,26	34,50
średnia arytmetyczna	0,23	3,90	0,19	2,76	1606,73	81,42	158,08	41,16
odchylenie standardowe	0,22	4,71	0,22	3,81	3002,66	69,65	315,98	23,01

Kobiety niepalące n = 50	Ti	Li	Mo	Sr	Ca	Mg	Na	K
10 percentyl	0,12	0,25	0,05	0,54	1089,18	30,98	28,71	17,07
90 percentyl	1,03	5,10	0,57	9,32	3406,01	410,43	738,41	148,02
średnia geometryczna	0,44	0,75	0,26	3,42	1938,24	99,08	105,18	44,07
średnia arytmetyczna	1,01	2,00	0,37	9,23	2157,32	148,00	274,99	75,01
odchylenie standardowe	2,66	4,01	0,28	21,27	1060,61	148,80	494,48	121,45

cherzyka żółciowego w porównaniu do kobiet dotyczył Ti (0,10–0,86 µg/g), Li (0,25–4,27 µg/g), Mo (0,02–0,59 µg/g). Zakresy zmian zawartości Sr, Ca, Mg, Na i K były większe u kobiet niepalących – odpowiednio Sr (0,31–39,12 µg/g), Ca (423,75–3996,21 µg/g), Mg (23,23–419,21 µg/g), Na (19,74–651,79 µg/g) i K (15,09–299,63 µg/g).

Rolę nałogu palenia w występowaniu badanych pierwiastków w złożeń pęcherzyka żółciowego ilustrują także wyniki dotyczące kobiet palących i niepalących (Tab. III) oraz mężczyzn palących i niepalących (Tab. IV), zamieszkujących okręg częstochowski. Wśród mężczyzn palących i niepalących nie dostrzeżono istotnej różnicy w występowaniu jonów Sr oraz K w złożeń pęcherzyka żółciowego ($p \leq 0,08$). Charakterystycznym było, że przeciętne zawartości w złożeń pęcherzyka żółciowego kobiet niepalących były wyższe dla jonów Ti o 0,28 µg/g, Mo o 0,18 µg/g, Ca o 1274 µg/g, Mg o 44 µg/g, Na o 49 µg/g i K o 10 µg/g ($p \leq 0,05$). Dotyczy to także Sr (różnica 3,2 µg/g), zawartość ta była niższa o 0,32 µg/g w porównaniu do danych z piśmiennictwa [25]. Ta tendencja także ujawniła się wtedy, kiedy za kryterium porównania przyjęto odpowiednie zakresy zmian (10. i 95. percentyl). Rola nałogu palenia tytoniu wśród kobiet przejawiała się także w formie większej zawartości jonów Li (0,46–9,35 µg/g) w porównaniu do kobiet niepalących (0,25–5,1 µg/g). Kolejną dobrą ilustracją różnicy w występowaniu badanych pierwiastków w hydroksypatytach złożeń pęcherzyka żółciowego kobiet i mężczyzn palących są następujące szeregi:

1. Okręg częstochowski

Kobiety palące: Ti: 0,40 µg/g < Mo: 0,50 µg/g < Sr: 5,68 µg/g < Li 9,35 µg/g < K: 66,5 µg/g < Mg: 175,7 µg/g < Na: 401 µg/g < Ca: 3808 µg/g.

Mężczyźni palący: Mo: 0,57 µg/g < Ti: 1,03 µg/g < Li 5,1 µg/g < Sr: 9,32 µg/g < K: 148 µg/g < Mg: 410,4 µg/g < Na: 738,4 µg/g < Ca: 3406 µg/g.

2. Okręg bielski

Kobiety palące: Mo: 0,17 µg/g < Ti: 0,25 µg/g < Li 2,58 µg/g < Sr: 5,23 µg/g < K: 37,43 µg/g < Na: 47,88 µg/g < Mg: 75,88 µg/g < Ca: 718 µg/g.

Mężczyźni palący: Mo: 0,33 µg/g < Ti: 0,42 µg/g < Li 0,82 µg/g < Sr: 4,49 µg/g < K: 52,8 µg/g < Mg: 56,58 µg/g < Na: 75,52 µg/g < Ca: 655,53 µg/g.

W większości pierwiastków ich udział jest większy w strukturze mineralnej złożeń pęcherzyka żółciowego palących mężczyzn, niż palących kobiet.

WNIOSKI

1. Zawartości Ti, Mo, Sr, Mg, Na, K z wyjątkiem Li w złożeń pęcherzyka żółciowego osób niepalących w porównaniu do palących były większe.
2. Zróżnicowana zawartość wybranych pierwiastków w złożeń pęcherzyka żółciowego dobrze ilustruje wpływ nałogu palenia u mężczyzn i kobiet na zmiany w strukturze mineralnej.
3. Złogi pęcherzyka żółciowego mogą być także uznane jako pomocnicza, komplementarna próba

Tabela IV. Porównanie charakterystyki statystycznej wybranych pierwiastków w złożeń pęcherzyka żółciowego mężczyzn ze względu na nałóg palenia zamieszkałych w okręgu częstochowskim (µg/g)

Table IV. Comparison of statistical characteristics of selected elements in the gallstones of men living in the Częstochowa district with regard to smoking habit (µg/g)

Mężczyźni palący n = 53	Ti	Li	Mo	Sr	Ca	Mg	Na	K
10 percentyl	0,13	0,25	0,04	0,28	556,21	39,69	20,88	20,16
90 percentyl	1,06	7,56	0,51	4,33	2366,63	125,74	299,59	68,42
Średnia geometryczna	0,42	0,66	0,21	1,35	1021,76	62,40	61,67	37,06
Średnia arytmetyczna	0,57	1,95	0,28	2,35	1266,23	71,20	172,44	41,80
Odchylenie standardowe	0,48	3,18	0,18	2,11	943,57	38,76	370,38	20,77

Mężczyźni niepalący n=51	Ti	Li	Mo	Sr	Ca	Mg	Na	K
10 percentyl	0,07	0,27	0,01	0,19	383,62	18,80	17,39	14,63
90 percentyl	0,79	6,14	0,49	5,15	1766,20	177,51	534,18	78,01
Średnia geometryczna	0,26	1,14	0,11	1,50	709,25	59,93	48,66	32,41
Średnia arytmetyczna	0,39	2,50	0,21	2,78	834,51	98,88	165,03	43,32
Odchylenie standardowe	0,36	3,01	0,19	2,94	531,96	118,05	349,00	38,74

biologiczna (biomarker ekspozycji) w monitoringu oceny ryzyka narażenia na ten nałóg np. zęby stałe, naczynia tętnicze ze względu na występowanie Ti, Mo, Sr.

Źródło finansowania: środki Fundacji Energetyka dla Środowiska

PIŚMIENICTWO

- [1] Nowak N., Kwapuliński J.: Występowanie wybranych metali w pyłe zawieszonym wokół Elektrowni „Łagisza”. *Ochrona Powietrza* 1991; 2: 38-43.
- [2] Kwapuliński J., Mirosławski J., Cyganek M.: Ocena toksyczności zjawiska wtórnego pylenia w sąsiedztwie ulicy. *Ochrona Powietrza* 1991; 1: 6-9.
- [3] Brazowski J., Czerwionka-Szaflarska M.: Biernie palenie – niedoceniany problem w populacji wieku rozwojowego. *Pediatr Pol* 2009; 84: 70.
- [4] Warren Ch., Riley I., Asma S., Eriksen M., Green L., Blanton C., Loo C., Batchelor S., Yach D. Tobacco use by youth: a surveillance report from the Global Youth Tobacco Survey Project. *Bull World Health Organization* 2000; 78: 868-876.
- [5] Falcon M., Vinas P., Perez-Carceles M.D. et al.: Placental cadmium and lipid peroxidation in smoking women related to newborn anthropometric measurements. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 2003; 45: 278.
- [6] Pachlopnik Schmid J.M., Kuehni C.E., Strippoli M.P. et al.: Maternal Tobacco smoking and decreased leucocytes, including dentritic cells, in neonates. *Pediatr Res* 2007; 61: 462.
- [7] Zagierski M., Woś-Wasilewska E., Liberek A. i wsp.: Wpływ biernego palenia papierosów na stan zdrowia dzieci. *Pediatr Współ Gastroenter Hepatol* 2008; 10: 194-198.
- [8] Montgomery S.M., Ehlin A., Ekblom A.: Smoking during pregnancy and bulimia nervosa in offspring. *J Perinat Med* 2005; 33: 206.
- [9] Nogaj E., Kwapuliński J., Bazowska M., Ahnert B., Olender J.: Zmiana zawartości Fe i Mn w migdałkach dzieci narażonych na biernie palenie i ich lokalną imisję na przykładzie Chorzowa. *Przegl Lek* 2010; 67(10): 936-940.
- [10] Nogaj E., Kwapuliński J., Bazowska M.: Wpływ biernego palenia na występowanie Cu i Ca w migdałkach dzieci obszaru miasta Tychy. *Przegl Lek* 2010; 67(10): 933-935.
- [11] Brodziak B., Kwapuliński J., Szczygieł M., Kobiółka W.: Występowanie metali w błonach płodowych, fragmentach przyplodowych i trzyłożyskowych pępowin w aspekcie nałogu palenia tytoniu. W: *Kobieta i tytoń: aktualne badania w Polsce*. Red.: Florek E., Piekoszewski W., Wrzosek J., Katedra i Zakład Toksykologii AM im. K. Marcinkowskiego. Poznań 2002; 87-94.
- [12] Wiechuła D., Kwapuliński J., Szczygieł M., Kobiółka W.: Wpływa palenia czynnego i biernego na zawartość wybranych metali w łożyskach kobiet. W: *Kobieta i tytoń: aktualne badania w Polsce*. Red.: Florek E., Piekoszewski W., Wrzosek J., Katedra i Zakład Toksykologii AM im. K. Marcinkowskiego. Poznań 2002; 95-105.
- [13] Bogunia M., Kwapuliński J., Mander J., Szczygieł M.: Występowanie metali ciężkich w mleku kobiet palących i niepalących zamieszkałych na terenie Ziemi Cieszyńskiej. W: *Kobieta i tytoń: aktualne badania w Polsce*. Red.: Florek E., Piekoszewski W., Wrzosek J., Katedra i Zakład Toksykologii AM im. K. Marcinkowskiego. Poznań 2002; 107-115.
- [14] Nogaj E., Kwapuliński J., Nogaj P.: Rola nałogu palenia tytoniu w kontaminacji wybranymi metalami tętnic udowych; W: *Kobieta i tytoń: aktualne badania w Polsce*. Red.: Florek E., Piekoszewski W., Wrzosek J., Katedra i Zakład Toksykologii AM im. K. Marcinkowskiego. Poznań 2002; 170-181.
- [15] Malara P., Kwapuliński J., Malara B.: Wpływ nałogu palenia tytoniu na współwystępowanie metali w zębach kobiet. W: *Kobieta i tytoń: aktualne badania w Polsce*. Red.: Florek E., Piekoszewski W., Wrzosek J., Katedra i Zakład Toksykologii AM im. K. Marcinkowskiego. Poznań 2002; 192-204.
- [16] Fischer A., Kwapuliński J., Wiechuła D.: Równowaga kationowa w zębach kobiet palących i niepalących zamieszkałych na terenie województwa śląskiego. W: *Kobieta i tytoń: aktualne badania w Polsce*. Red.: Florek E., Piekoszewski W., Wrzosek J., Katedra i Zakład Toksykologii AM im. K. Marcinkowskiego. Poznań 2002; 205-212.
- [17] Kwapuliński J., Nogaj E., Trzcionka J.: Występowanie metali w zmienionych miażdżycowo tętnicach udowych osób palących i niepalących. W: *Kobieta i tytoń: aktualne badania w Polsce*. (red.) Florek E., Piekoszewski W., Wrzosek J., Katedra i Zakład Toksykologii AM im. K. Marcinkowskiego. Poznań 2002; 182-189.
- [18] Malara P., Łangowska-Adamczyk H., Kwapuliński J., Malara B.: Wpływ palenia tytoniu na występowanie kadmu i ołowiu w twardych tkankach zębów. *Czas Stom* 2004; 7(2): 118-124.
- [19] Malara P., Kwapuliński J., Drugacz J.: The influence of cigarette smoking on the occurrence of some metals in teeth. *Pol J Environ Stud* 2004; Suppl. II: 312-314.
- [20] Malara P., Kwapuliński J., Drugacz J.: Koncepcja równowagi kationowej w układach biologicznych na przykładzie twardych tkanek zębów. *Annales Academiae Medicae Silesiensis* 2004; (Supl), 83: 163-168.
- [21] Malara P., Kwapuliński J., Drugacz J.: Występowanie ołowiu i kadmu w zębach mlecznych dzieci dodatkowo narażonych w mieszkaniach na dym tytoniowy. *Przegl Lek* 2004; 61(10): 1122-1125.
- [22] Kwapuliński J., Ahnert B., Bogunia M., Mirosławski J., Rochel R., Rutkiewicz J.: Zastosowanie metody analizy czynników głównych do oceny wpływu nałogu palenia tytoniu na występowanie pierwiastków w kamieniach żółciowych kobiet. *Przegl Lek* 2004; 61(10): 1131-1134.
- [23] Kwapuliński J., Ahnert B., Bogunia M., Bogunia E., Nogaj E., Kowol J., Rutkiewicz J.: Analiza potencjalnych reakcji antagonizmu między ołowiem i wapniem w kamieniach żółciowych kobiet palących aktywnie i biernie oraz niepalących tytoń. *Przegl Lek* 2004; 61(10): 1135-1139.
- [24] Ahnert B., Kwapuliński J., Bogunia M., Kowol J., Bogunia E.: Arsen w hydroksyapatytach kamieni żółciowych u kobiet palących aktywnie i biernie oraz niepalących tytoń. *Przegl Lek* 2004; 61(10): 1147-1150.
- [25] Bogunia M., Kwapuliński J., Ahnert B., Bogunia E., Górka A., Rabsztyń., Otrębska B.: Antagonistyczna rola selenu w interakcjach z wybranymi pierwiastkami podczas kontaminacji kamieni żółciowych u mężczyzn palących i niepalących. *Przegl Lek* 2005; 62(10): 1082-1085.
- [26] Nogaj E., Kwapuliński J., Misiołek M., Ahnert B., Babula M., Sulfieta M., Nogaj P.: Badania nad występowaniem rtęci w migdałkach gardłowych w nawiązaniu do płci, wieku i miejsca zamieszkania (województwa śląskiego). W: *Rtęć w środowisku. Identyfikacja zagrożeń dla zdrowia człowieka*

- ka. (red.) Falkowska L., Fundacja Rozwoju Uniwersytetu Gdańskiego. Gdańsk 2010: 251-256.
- [27] Bogunia M., Ahnert B., Kwapuliński J., Brodziak B., Bogunia E., Kowol J., Pauksto A., Zmiany zawartości baru i strontu w złogach kamieni żółciowych kobiet palących i niepalących tytoń. *Przegl Lek* 2006; 63(10): 1011-1014.
- [28] Bogunia M., Kwapuliński J., Ahnert B., Bogunia E., Nogaj E., Rutkiewicz J., Mitko K., Bebek M.: Zastosowanie metody analizy czynników głównych do oceny roli żelaza i manganu w składzie chemicznym kamieni żółciowych. *Bromat Chem Toksykol* 2006; 39(4): 391-395.
- [29] Kwapuliński J., Fischer A., Wiechuła D.: Udział dróg migracji niektórych metali w intoksykacji zębów osób palących i niepalących. *Przegl Lek* 2004; 61(10): 1140-1143.
- [30] Brodziak B., Kwapuliński J., Nogaj E., Bebek M., Mitko K.: Zawartość metali w głowie kości udowej w grupie osób niepalących oraz palących w przeszłości. *Przegl Lek* 2004; 61(10): 1144-1146.
- [31] Ahnert B., Kwapuliński J., Bogunia M., Kowol J., Bogunia E., Walczyk K.: Arsen w hydroksyapatytach kamieni żółciowych u kobiet aktywnie i biernie oraz niepalących tytoń. *Przegl Lek* 2004; 61(10): 1147-1150.
- [32] Zanieczyszczenie powietrza. Województwo śląskie w latach 2005-2012 ŚISSE Katowice. Roczne Biuletyny.

Prof. Jerzy Kwapuliński
Institute of Occupational Medicine and Environmental
Health in Sosnowiec (Poland)
tel. 502 606 612
e-mail: psorek_1940@o2.pl