

Zawartości wybranych pierwiastków w strukturze mineralnej złogów pęcherzyka żółciowego

Contents of selected elements in the mineral structure of gallstones

Kwapuliński Jerzy^{1 (a)}, Szady Błażej^{2 (b)}, Ahnert Bożena^{3 (c)}, Swoboda Michał^{4 (c)}

¹ Instytut Medycyny Pracy i Zdrowia Środowiskowego, Zakład Epidemiologii i Zdrowia Środowiskowego, Sosnowiec
Dyrektor: dr n. med. P.Z. Brewczyński

² Wojewódzki Szpital Specjalistyczny, Oddział Chirurgii Ogólnej, Jastrzębie Zdrój
Dyrektor: mgr G. Kuczera

³ Śląski Uniwersytet Medyczny, Katedra Toksykologii, Sosnowiec
Kierownik: dr hab. D. Wiechuła

⁴ Wojewódzki Szpital Urazowy, Zakład Diagnostyki, Piekary Śląskie
Dyrektor: dr n. med. B. Koczy

^(a) koncepcja, opracowanie tekstu

^(b) zebranie materiału do badań, interpretacja wyników analitycznych

^(c) statystyka

STRESZCZENIE

Wstęp. W pracy przedstawiono zagadnienie występowania i współwystępowania Ti, Li, Mo, Sr, Ca, Mg, Na, K w złogach pęcherzyka żółciowego mieszkańców okręgu częstochowskiego i bielskiego. Wybór obszarów badań determinowała inna struktura mineralna pyłów zawieszonych w powietrzu oraz przeciętne różne występowanie innych pierwiastków w pyłe zawieszonym w powietrzu. Celem pracy było ustalenie zawartości oraz współwystępowania Ti, Li, Mo, Sr, Ca, Mg, Na, K w złogach pęcherzyka żółciowego. **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.** Obecność wybranych pierwiastków w strukturze mineralnej złogów pęcherzyka żółciowego ilustruje obszerna charakterystyka statystyczna ich występowania u pacjentów okręgu bielskiego i częstochowskiego oraz przebieg zmian ilorazu zawartości badanych pierwiastków w porównaniu do ich sumy w funkcji zmian ich przeciętnej zawartości w złogach pęcherzyka żółciowego. **Wnioski.** Zawartość badanych pierwiastków w złogach pęcherzyka żółciowego była różna ze względu na obszar zamieszkania i płeć, różnice lepiej opisywały średnie geometryczne.

Słowa kluczowe: metale, złogi pęcherzyka żółciowego, interakcje, behawioryzm, płeć

SUMMARY

Introduction. In this work, the problem of occurrence and co-occurrence of titanium, lithium, molybdenum, strontium, calcium, magnesium, sodium and potassium in the choleliths of the inhabitants of Częstochowa and Bielsko-Biała district has been presented. The choice of research area was determined by the different mineral structure of suspended dust in the air, as well as the average different occurrence of some other minerals in suspended dust in the air. The aim of the studies was to define the level of accumulation and coincidence of Ti, Li, Mo, Sr, Ca, Mg, Na, K in deposits in the gallbladder. **Materials and methods.** The content of these particular elements in the gall bladder 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.** The presence of selected elements in the mineral structure of gall bladder deposits is illustrated by the vast statistical characteristic of their occurrence in the inhabitants of Częstochowa and Bielsko-Biała district. This is also documented by the course of quotient changes of the individual element's content, compared to their sum in the function of changes of their average content in the gall bladder deposits. **Conclusions.** The level of examined elements in gallbladder deposits was different according to place of living and gender, those differences being better discriminated by geometrical averages.

Key words: metals, gallstones, interactions, behaviour, gender

WSTĘP

W środowisku przyrodniczym otaczającym człowieka występuje wiele pierwiastków o właściwościach toksycznych. Wzrost stopnia uprzemysłowienia i towarzyszącej emisji pyłów wiąże się z postępującą degradacją środowiska przyrodniczego oraz coraz większym oddziaływaniem szkodliwych pierwiastków na organizm człowieka [1, 2].

Przykładem obszaru o wysoce zdegradowanym środowisku przyrodniczym jest województwo śląskie. Intensywna eksploatacja złóż naturalnych, ich przetwarzanie oraz postępujący rozwój przemysłu i transportu to główne przyczyny zanieczyszczenia środowiska przyrodniczego. Toksyczne substancje obecne w powietrzu wraz z opadem suchym lub mokrym migrują do wód powierzchniowych i gleby. W wyniku zjawiska wtórnego pylenia gleby, układ oddechowy mieszkańców wchłania spore ilości związków różnych metali obecnych w drobnodispersyjnych pyłach. Miernikiem zanieczyszczenia środowiska przyrodniczego substancjami chemicznymi jest większa zawartość ksenobiotyków w powietrzu, wodzie i glebie w porównaniu z obowiązującymi normami. Wyniki uzyskane z prowadzonego monitoringu nie charakteryzują dostatecznie wielkości narażenia na ksenobiotyki populacji zamieszkującej dany obszar.

W ocenie wielkości narażenia na dany ksenobiotyk uwzględnia się drogi wchłaniania przez organizm ludzki związków zanieczyszczających środowisko, indywidualną podatność na ich działanie oraz kumulację w tkankach i narządach [3–8].

Indywidualną ocenę narażenia organizmów na ksenobiotyki przeprowadza się również w oparciu o biomarkery. Umożliwia to ocenę narażenia wiążącego się zarówno z przewlekłą ekspozycją na niskie stężenia jak i z krótkotrwałą ekspozycją na wysokie stężenia danego ksenobiotyku. Biomarker powinien spełniać wiele wymagań, tj. musi być specyficzny, odwzorowywać ekspozycję oraz powinien wykazywać wybiórczą kumulację danego pierwiastka proporcjonalną do stężenia danej substancji w środowisku, będącego sumą emisji z poszczególnych źródeł.

Powyższe kryteria spełniają złogi pęcherzyka żółciowego, których pozyskanie jest stosunkowo częste w związku z powszechnością wykonywania zabiegów usunięcia pęcherzyka żółciowego oraz sukcesywnym poszerzaniem wskazań do cholecystektomii [9–12]. Celem pracy było określenie wybranych pierwiastków (Ti, Li, Mo, Sr, Ca, Mg, Na, K) w złogach pęcherzyka żółciowego kobiet i mężczyzn z okręgów częstochowskiego i bielskiego. Za podjęciem badań,

dotyczących występowania niektórych pierwiastków w złogach pęcherzyka żółciowego przemawiały następujące przesłanki: a) powszechność występowania Pb, Cd, As, Ni, Mo, Hg w pyłe zawieszonym, głównie emitowanym przez elektrownie, b) obecność związków tytanu w kosmetykach [17–21], c) udział roli Ca, K, Hg, Mg w odniesieniu do Sr, Ti, Li. Z uwagi na dane literaturowe wskazujące na zróżnicowanie reakcji zachodzących w tkance kostnej, podjęto próbę sprawdzenia rodzaju reakcji między pierwiastkami zachodzącymi w złogach pęcherzyka żółciowego [7, 8, 11, 16]. Nie brano pod uwagę rodzaju diety, która na obu badanych obszarach oparta jest na podobnych produktach przemysłu spożywczego.

MATERIAŁ I METODY

Preparatyka prób

Złogi pęcherzyka żółciowego oczyszczono wodą redestylowaną, a następnie suszono w suszarce laboratoryjnej w temperaturze $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ do osiągnięcia stałej masy (z dokładnością $\pm 0,001\text{ g}$). Wyszuszone złogi rozdrobnione o masie $0,5\text{ g} (\pm 0,001\text{ g})$ zadawano 5 cm^3 spektralnie czystym 65% kwasem $\text{HNO}_3(\text{V})$, pozostawiając pod przykryciem przez 24 godziny na łaźni wodnej w temperaturze $60\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Roztwór odparowywano do sucha na łaźni piaskowej i zalewano ponownie mieszaniną 3 cm^3 spektralnie czystego $\text{HNO}_3(\text{V})$ 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. Oznaczenie badanych pierwiastków wykonano dla wszystkich prób.

Metodyka oznaczeń zawartości metali

Oznaczenia zawartości Ti, Li, Mo, Sr, Ca, Mg, Na, K 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 skandu, itru i lantanu. Pomiary zawartości pierwiastków w złogach pęcherzyka żółciowego wykonano w akredytowanym laboratorium badawczym (certyfikat 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 zastosowanej procedury analitycznej zastosowano program walidacji, w oparciu o celowo przygotowanych 6 losowo wybranych prób złogów żółciowych, o różnej zakładanej zawartości danego pierwiastka. Ponadto zastosowana procedura była walidowana oznaczeniami metalu w materiale referencyjnym SRM 1648, którym był pył miejski oraz NIST 1400 i NIST 1486, którym była spielona tkanka kostna.

WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

Na wstępie zastanowiono się co uzasadnia podjęcie badań nad występowaniem Ti, Li, Mo, Sr, Ca, Mg, Na, K w złogach pęcherzyka żółciowego kobiet i mężczyzn w okręgu bielskim oraz częstochowskim w aspekcie porównania wyników. Wybór obszarów badań determinowała inna struktura mineralna pyłów zawieszonych w powietrzu [13–15] oraz prze-

ciętne różne występowanie innych pierwiastków w pyłe zawieszonym w powietrzu (Pb, Ni, Cr, Fe, Mn; Powiatowa Stacja Sanitarno-Epidemiologiczna). W okręgu częstochowskim pyły zawieszane zawierały drobnodispersyjne pyły (30% ogólnej 1 g masy pyłu) charakterystyczne dla emisji hutniczej, której źródłem była Huta Częstochowa. Zawartość Pb, Cd na tym obszarze była wyższa w porównaniu do obszaru Bielska. Z kolei pył zawieszony w okręgu bielskim zawierał duże ilości krzemianów i węglanów we frakcji o średnicy poniżej 10 µm, która stanowiła 65% 1 g ogólnej masy pyłu [14, 15]. Wspomniane wyniki uzyskane w monitoringu przez Stację Sanitarno-Epidemiologiczną służyły jako sugestie zróżnicowania tych dwóch obszarów.

Na charakterystykę statystyczną występowania Ti, Li, Mo, Sr, Ca, Mg, Na, K w złogach pęcherzyka żółciowego składały się obliczenia ich zawartości odpowiadające 10 i 90 percentylowi, średniej arytmetycznej i dodatkowo średniej geometrycznej ponieważ rozkład częstości występowania poszczególnych zawartości nie spełniał dokładnie rozkładu Gaussa – tab. I i II.

Tabela I. Charakterystyka statystyczna występowania wybranych pierwiastków w złogach pęcherzyka żółciowego pacjentów z okręgu bielskiego (µg/g)

Table I. Statistical characteristic of occurrence of selected elements in the mineral structure of gall bladder deposits in patients of Bielsko-Biała district (µg/g)

Populacja ogólna n = 76	Ti	Li	Mo	Sr	Ca	Mg	Na	K
10 percentyl	0,09	0,25	0,02	0,33	308,87	24,32	20,38	13,33
90 percentyl	0,67	3,23	0,56	10,96	3440,61	324,50	178,22	75,72
średnia geometryczna	0,30	0,67	0,17	2,41	751,13	67,70	54,25	34,15
średnia arytmetyczna	0,38	1,48	0,29	7,88	1150,40	111,94	124,77	62,91
odchylenie standardowe	0,23	0,93	0,22	20,72	1384,27	132,12	286,78	115,81

Kobiety = 43

10 percentyl	0,09	0,26	0,03	0,42	436,92	22,44	19,94	15,96
90 percentyl	0,56	4,38	0,48	17,27	4188,44	289,68	374,14	147,20
średnia geometryczna	0,29	0,65	0,18	2,54	940,62	58,31	65,87	36,69
średnia arytmetyczna	0,35	1,30	0,26	11,79	1496,88	104,42	193,58	83,86
odchylenie standardowe	0,19	0,89	0,16	28,82	1695,65	146,22	387,60	158,40

Mężczyźni = 33

10 percentyl	0,09	0,25	0,02	0,40	302,10	32,37	23,32	13,26
90 percentyl	0,79	3,23	0,63	9,62	1113,00	341,88	90,47	76,64
średnia geometryczna	0,31	0,77	0,16	2,46	542,74	84,76	45,87	34,11
średnia arytmetyczna	0,41	1,86	0,31	4,39	649,93	136,34	53,06	47,38
odchylenie standardowe	0,26	0,81	0,27	4,28	490,22	144,89	27,94	42,31

Tabela II. Charakterystyka statystyczna występowania wybranych pierwiastków w złogach pęcherzyka żółciowego pacjentów z okręgu bielskiego ($\mu\text{g/g}$)

Table II. Statistical characteristic of occurrence of selected elements in the mineral structure of gall bladder deposits in patients of Bielsko – Biała district ($\mu\text{g/g}$)

Populacja ogólna n = 76	Ti	Li	Mo	Sr	Ca	Mg	Na	K
10 percentyl	0,07	0,25	0,02	0,19	363,94	21,71	19,10	14,72
90 percentyl	0,88	7,25	0,51	6,90	2917,28	225,65	698,74	76,19
średnia geometryczna	0,27	1,09	0,13	1,78	911,17	67,54	63,82	36,38
średnia arytmetyczna	0,53	2,63	0,25	4,48	1348,47	104,72	193,77	51,39
odchylenie standardowe	1,42	0,78	0,23	11,58	1579,95	113,66	384,78	69,83

Kobiety = 43

10 percentyl	0,07	0,25	0,02	0,17	362,21	22,22	20,31	15,77
90 percentyl	0,82	7,06	0,55	8,31	3548,22	245,17	668,37	86,41
średnia geometryczna	0,26	1,18	0,14	2,11	1089,10	74,15	77,46	39,21
średnia arytmetyczna	0,63	2,88	0,28	6,07	1860,85	115,45	217,84	58,85
odchylenie standardowe	1,93	0,39	0,27	15,61	2249,07	120,50	416,42	89,92

Mężczyźni = 33

10 percentyl	0,08	0,25	0,01	0,20	390,03	19,38	18,78	14,66
90 percentyl	0,92	7,18	0,50	5,20	1857,32	161,47	565,60	69,97
średnia geometryczna	0,29	1,00	0,12	1,46	801,03	60,48	51,32	33,43
średnia arytmetyczna	0,43	2,36	0,22	2,68	978,42	92,65	166,70	42,97
odchylenie standardowe	0,39	0,02	0,19	2,76	699,16	105,66	349,06	35,16

Porównanie zawartości odpowiadające 10 percentylowi, które interpretuje się jako środowiskowe najniższe poziomy występowania w złogach pęcherzyka żółciowego kobiet i mężczyzn okręgu bielskiego były podobne. I tak najniższe zawartości w obydwu badanych populacjach kobiet i mężczyzn była rzędu dla Ti 0,09 $\mu\text{g/g}$, Li 0,25 $\mu\text{g/g}$, Mo 0,02 $\mu\text{g/g}$, Sr 0,4 $\mu\text{g/g}$, Ca 308 $\mu\text{g/g}$, Mg 22 $\mu\text{g/g}$, Na 20 $\mu\text{g/g}$, K 13 $\mu\text{g/g}$. Z kolei maksymalne statystyczne zawartości wspomnianych pierwiastków w złogach pęcherzyka żółciowego pacjentów z okręgu częstochowskiego w porównaniu do pacjentów z okręgu bielskiego kształtowały się następująco:

– Ti w złogach pęcherzyka żółciowego było więcej o 0,214 $\mu\text{g/g}$, Li o 4,02 $\mu\text{g/g}$ ($p \leq 0,02$)

– Mo w złogach pęcherzyka żółciowego było mniej o 0,049 $\mu\text{g/g}$, Sr o 4,06 $\mu\text{g/g}$, Ca o 523,33 $\mu\text{g/g}$, Mg o 98,845 $\mu\text{g/g}$, Na o 520,512 $\mu\text{g/g}$, K o 0,47 $\mu\text{g/g}$ ($p \leq 0,05$).

Najwyższa statystycznie zawartość Ti w złogach pęcherzyka żółciowego mężczyzn w porównaniu do kobiet okręgu bielskiego była większa o 0,234 $\mu\text{g/g}$, Mo 0,141 $\mu\text{g/g}$, a Mg o 52,193 $\mu\text{g/g}$, natomiast

zawartość Li, Sr, Ca, Na i K u kobiet w porównaniu do mężczyzn była wyższa i wynosiła odpowiednio: Li 1,15 $\mu\text{g/g}$, Sr 7,65 $\mu\text{g/g}$, Ca 3075 $\mu\text{g/g}$, Na 283 $\mu\text{g/g}$, K 70,56 $\mu\text{g/g}$.

Z kolei jeśli jako kryterium porównania przyjmujemy zawartość odpowiadającą średniej geometrycznej to zawartości Ti, Mo oraz Sr w złogach pęcherzyka żółciowego kobiet i mężczyzn nie różnią się istotnie. Istotna różnica dotyczy tylko Li ($p \leq 0,04$). Natomiast jeśli jako kryterium porównania przyjmujemy średnią arytmetyczną to wówczas ujawniają się istotnie większe zawartości tych pierwiastków w złogach pęcherzyka żółciowego mężczyzn w porównaniu do kobiet Ti ($p \leq 0,05$), Li ($p \leq 0,02$), Mo ($p \leq 0,05$), Sr ($p \leq 0,008$). W kontekście porównań na podstawie średniej geometrycznej i arytmetycznej nasuwa się refleksja, że w porównaniach obejmujących monitoring pierwiastków śladowych w różnych próbach biologicznych należałoby wykorzystywać zawartości odpowiadające średniej geometrycznej.

W tab. II przedstawiono charakterystykę statystyczną występowania badanych pierwiastków

w złogach pęcherzyka żółciowego kobiet i mężczyzn populacji żyjącej na terenach dawnego województwa częstochowskiego. Badania dotyczące tej populacji potwierdziły brak różnicy w najniższych poziomach występowania (10 percentyl) dla Ti, Li i Mo, natomiast zaznacza się nieistotna różnica w przypadku Sr.

Zawartości odpowiadające 90 percentylowi w złogach pęcherzyka żółciowego mężczyzn są istotnie większe w porównaniu do kobiet z okręgu bielskiego w przypadku Ti o 0,23 $\mu\text{g/g}$ ($p \leq 0,05$), Mo o 0,14 $\mu\text{g/g}$ ($p \leq 0,05$) – tab. I. Te poziomy występowania w przypadku mężczyzn są niższe o 1,15 $\mu\text{g/g}$ w porównaniu do kobiet dla Li ($p \leq 0,0008$) oraz dla Sr o 7,65 $\mu\text{g/g}$ ($p \leq 0,05$). Porównanie na przykładzie wyników zawartych w tab. II średniej geometrycznej lepiej odwzorowywała tendencje występowania Ti, Li, Mo i Sr w złogach pęcherzyka żółciowego kobiet i mężczyzn, a mianowicie zawartość Ti i Mo nie różniła się statystycznie, natomiast zawartości Sr były wyższe w złogach pęcherzyka żółciowego kobiet w porównaniu do mężczyzn o 0,57 ($p \leq 0,04$) i Li o 0,18 ($p \leq 0,005$).

Za słuszością sugestii o większej roli zawartości odpowiadającej średniej geometrycznej, przemawiają uzyskane wyniki dla wartości arytmetycznych – przykładowo o ile w występowaniu Mo (średnia geometryczna) nie dostrzega się różnic ze względu na płeć, zawartość tego pierwiastka u mężczyzn w porównaniu do kobiet nie była istotnie niższa o 0,02 $\mu\text{g/g}$ ($p \leq 0,07$) – tab. II. Odwrotnie w przypadku Sr istotna różnica wynosiła 0,65 $\mu\text{g/g}$ ($p \leq 0,05$). Duża rozpiętość w rozrzucie uzyskanych wyników dla Sr ze względu na płeć ujawnia się także większymi wartościami średniej arytmetycznej, które wynoszą kolejno u mężczyzn 2,68 $\mu\text{g/g}$ a u kobiet 6,07 $\mu\text{g/g}$. Udział Sr w złogach pęcherzyka żółciowego ze względu na płeć charakteryzowany jest podobnie przez zawartości odpowiadające średniej arytmetycznej lub geometrycznej.

Ogólne statystyczne zakresy zmian badanych pierwiastków w złogach pęcherzyka żółciowego były następujące dla mieszkańców okręgu bielskiego ($\mu\text{g/g}$):

Ti: 0,09–0,67; Li: 0,2–3,23; Mo: 0,02–0,56; Sr: 0,33–10,96; Ca: 308,87–3440,61; Mg: 24,32–324,5; Na 20,38–178,22; K: 13,33–75,72.

Dla porównania, populację dawnego województwa częstochowskiego opisywały wyższe zakresy: Ti: 0,25–7,25 $\mu\text{g/g}$; Li: 0,1–6,90 $\mu\text{g/g}$; Mo: 0,07–0,88 $\mu\text{g/g}$; Sr: 0,02–0,51 $\mu\text{g/g}$; Ca: 363,94–2917,28 $\mu\text{g/g}$; Mg: 21,71–225,65 $\mu\text{g/g}$; Na: 19,10–698,74 $\mu\text{g/g}$; K: 14,72–76,19 $\mu\text{g/g}$.

Rolę poszczególnych pierwiastków w strukturze mineralnej złogów pęcherzyka żółciowego przykla-

dowo przedstawiono za pomocą zmian ilorazu zawartości badanych pierwiastków w porównaniu do ich sumy kolejno Ti, Li, Mo, Sr, Ca, Mg, Na, K w funkcji zmian ich przeciętnej zawartości w złogach pęcherzyka żółciowego pacjentów okręgu częstochowskiego. Okazało się, że ze względu na płęć rola Ti, Mo w strukturze mineralnej złogów pęcherzyka żółciowego kobiet i mężczyzn jest podobna (ryc. 1 i 3). Z kolei rola Li, Mg, Na w kształtowaniu struktury mineralnej złogów pęcherzyka żółciowego jest podobna (niewiele różni się – ryc. 2, 6, 7).

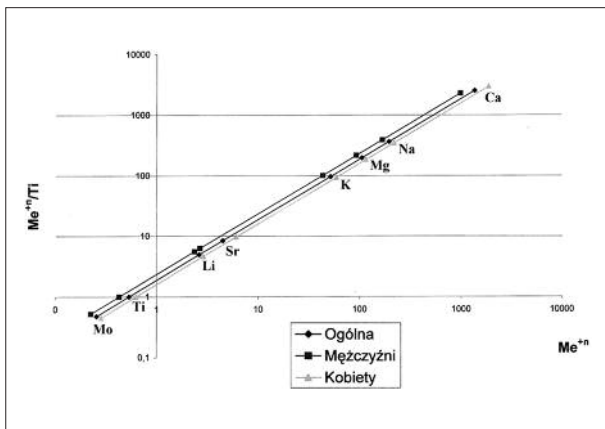
Znamienne istotnie różnice w przebiegu zmian podanej zależności ujawniają się w przypadku Sr ($p \leq 0,01$), Ca ($p \leq 0,005$), K ($p \leq 0,01$). Nadmienić należy, że jako kryterium porównania roli danego pierwiastka w budowie struktury mineralnej złogów pęcherzyka żółciowego, oprócz istotnej różnicy w przebiegu prostej ilustrującej badaną funkcję przyjęto także wartość wyrazu wolnego (wartość określona przecięciem się prostej z osią y), która była identyczna dla kobiet i mężczyzn w przypadku Ti (5), Mo (5). Wyraz wolny, charakteryzujący udział Li w strukturze mineralnej złogów pęcherzyka żółciowego mężczyzn wynosił 0,8 a kobiet 0,7. Wartości wyrazu wolnego dla Sr w złogach pęcherzyka żółciowego mężczyzn wynosił 0,3 a u kobiet 0,6, a w przypadku Ca u kobiet 0,0005, a u mężczyzn 0,001. Rolę Mg, Na i K w złogach pęcherzyka żółciowego mężczyzn charakteryzowały wyrazy wolne równe kolejno 0,008; 0,006; 0,05.

Z porównania przedstawionych wykresów widać wyraźnie duże zróżnicowanie w roli związków danego pierwiastka w budowie struktury mineralnej złogów pęcherzyka żółciowego. Podkreślić należy, że udział pierwiastków fizjologicznych w złogach pęcherzyka żółciowego kobiet i mężczyzn jednakowo wzrasta kolejno K, Mg, Na, Ca. Na tle danych charakteryzujących te pierwiastki na prostej najmniejszy udział w strukturze mineralnej złogów pęcherzyka żółciowego niezależnie od płci miał Mo i Ti. Położenie na prostej wartości charakteryzujących Sr sugeruje, że jako dwuwartościowy pierwiastek należący do grupy wapniowców jest kolejnym ważnym pierwiastkiem, który ma stosunkowo duży udział w budowie złogów pęcherzyka żółciowego. Z kolei jeśli porównujemy właściwości chemiczne K i Li, które to w różnych procesach biochemicznych spełniają rolę wymienną bądź antagonistyczną widać wyraźnie przejaw konkurencji o ten receptor przez Li w porównaniu do K.

Analizując charakterystykę statystyczną występowania badanych pierwiastków w złogach pęcherzyka żółciowego mieszkańców okręgu bielskiego okazało się, że podobne wartości średniej arytmetycznej

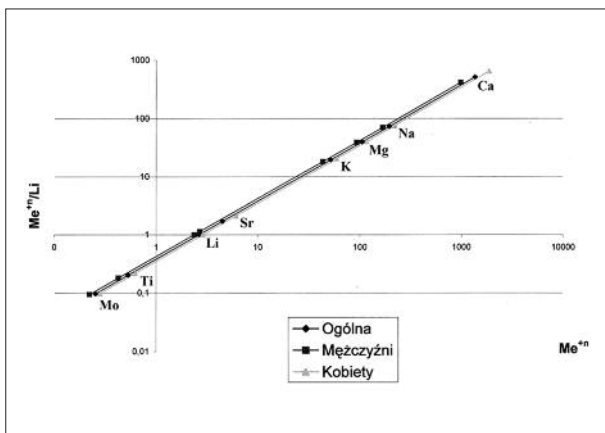
u kobiet i mężczyzn uzyskuje się dla Ti, Mo i Mg, natomiast wyższe wartości odnotowano w przypadku Li dla mężczyzn w porównaniu do kobiet o 0,56 $\mu\text{g/g}$, z kolei wyższe wartości mężczyzn w porównaniu do kobiet dotyczą Sr (o 9,33 $\mu\text{g/g}$), Na (o 147 $\mu\text{g/g}$) i K (o 49 $\mu\text{g/g}$) – tab. II.

Wartość wyrazu wolnego była identyczna dla kobiet i mężczyzn w przypadku Ti (5), Mo (5) (ryc. 9, 11). Wyraz wolny charakteryzujący udział Li w strukturze mineralnej złogów pęcherzyka żółciowego mężczyzn wynosił 0,8 a kobiet 0,7 (ryc. 10). Wartości wyrazu wolnego dla Sr w złogach pęcherzyka żółciowego mężczyzn wynosił 0,5 a u kobiet 0,08, dla Ca u kobiet 0,0008 a u mężczyzn 0,004, dla Mg 0,009, K – 0,03 a w przypadku Na u kobiet 0,007 i mężczyzn 0,04.



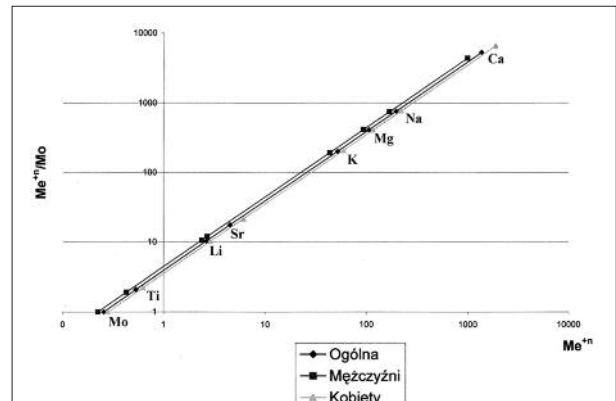
Ryc. 1. Rola tytanu w strukturze mineralnej złogów pęcherzyka żółciowego mieszkańców okręgu częstochowskiego

Fig. 1. The role of titanium in the mineral structure of gall bladder deposits in the inhabitants of Częstochowa district



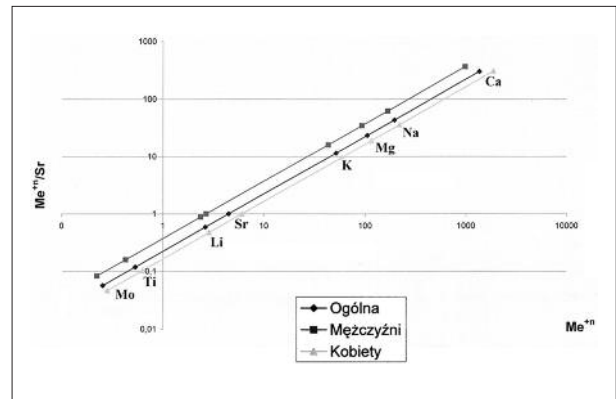
Ryc. 2. Rola litu w strukturze mineralnej złogów pęcherzyka żółciowego mieszkańców okręgu częstochowskiego

Fig. 2. The role of lithium in the mineral structure of gall bladder deposits in the inhabitants of Częstochowa district



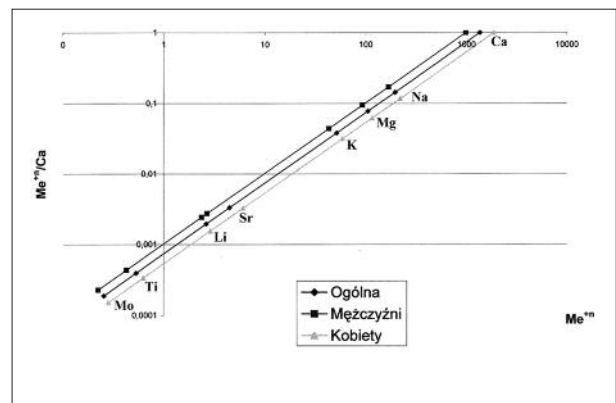
Ryc. 3. Rola molibdenu w strukturze mineralnej złogów pęcherzyka żółciowego mieszkańców okręgu częstochowskiego

Fig. 3. The role of molybdenum in the mineral structure of gall bladder deposits in the inhabitants of Częstochowa district



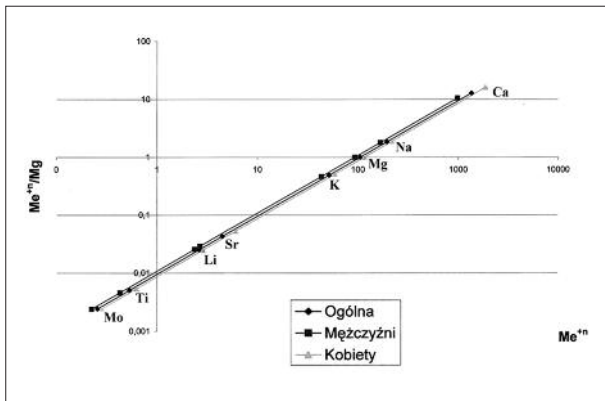
Ryc. 4. Rola strontu w strukturze mineralnej złogów pęcherzyka żółciowego mieszkańców okręgu częstochowskiego

Fig. 4. The role of strontium in the mineral structure of gall bladder deposits in the inhabitants of Częstochowa district



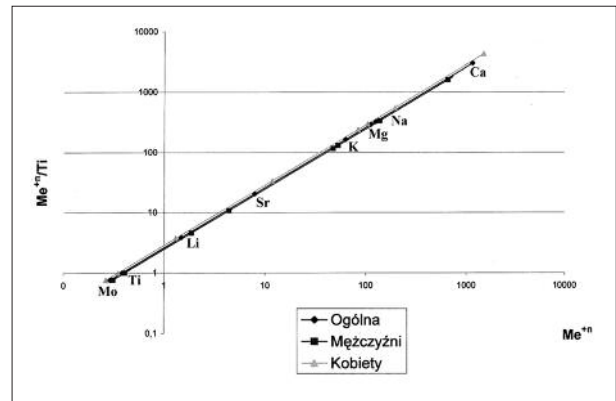
Ryc. 5. Rola wapnia w strukturze mineralnej złogów pęcherzyka żółciowego mieszkańców okręgu częstochowskiego

Fig. 5. The role of calcium in the mineral structure of gall bladder deposits in the inhabitants of Częstochowa district



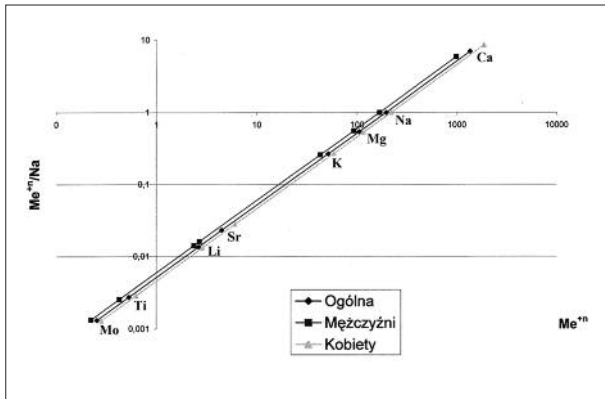
Ryc. 6. Rola magnezu w strukturze mineralnej złożeń pęcherzyka żółciowego mieszkańców okręgu częstochowskiego

Fig. 6. The role of magnesium in the mineral structure of gall bladder deposits in the inhabitants of Częstochowa district



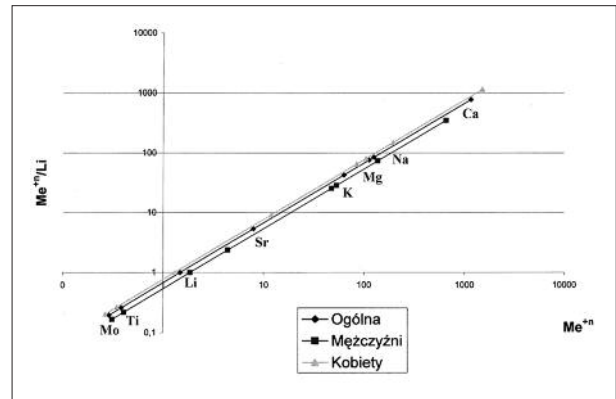
Ryc. 9. Rola tytanu w strukturze mineralnej złożeń pęcherzyka żółciowego mieszkańców okręgu bielskiego

Fig. 9. The role of titanium in the mineral structure of gall bladder deposits in the inhabitants of Bielsko-Biala district



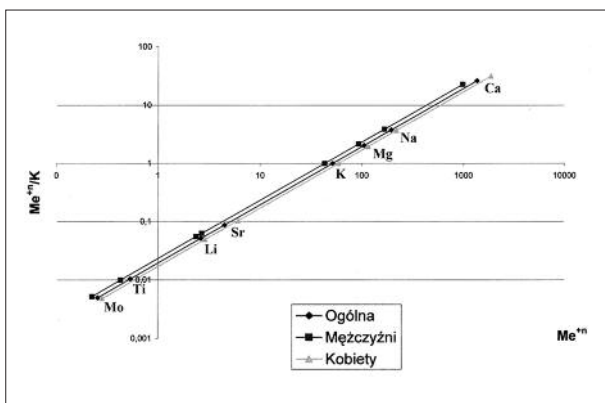
Ryc. 7. Rola sodu w strukturze mineralnej złożeń pęcherzyka żółciowego mieszkańców okręgu częstochowskiego

Fig. 7. The role of sodium in the mineral structure of gall bladder deposits in the inhabitants of Częstochowa district



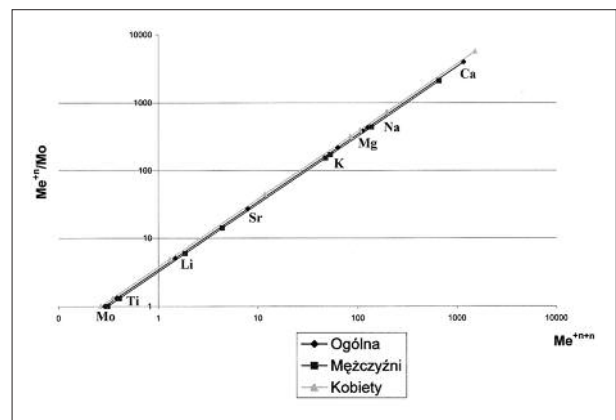
Ryc. 10. Rola litu w strukturze mineralnej złożeń pęcherzyka żółciowego mieszkańców okręgu bielskiego

Fig. 10. The role of lithium in the mineral structure of gall bladder deposits in the inhabitants of Bielsko-Biala district



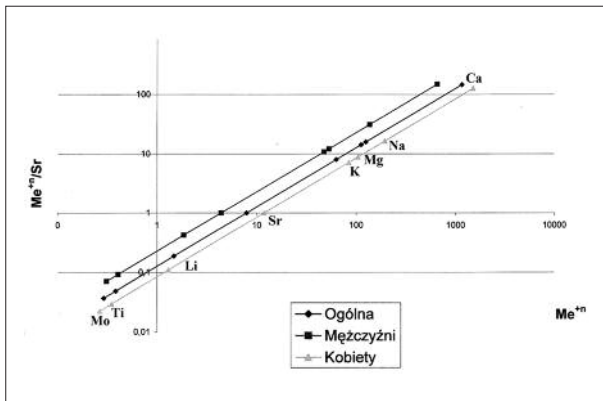
Ryc. 8. Rola potasu w strukturze mineralnej złożeń pęcherzyka żółciowego mieszkańców okręgu częstochowskiego

Fig. 8. The role of potassium in the mineral structure of gall bladder deposits in the inhabitants of Częstochowa district



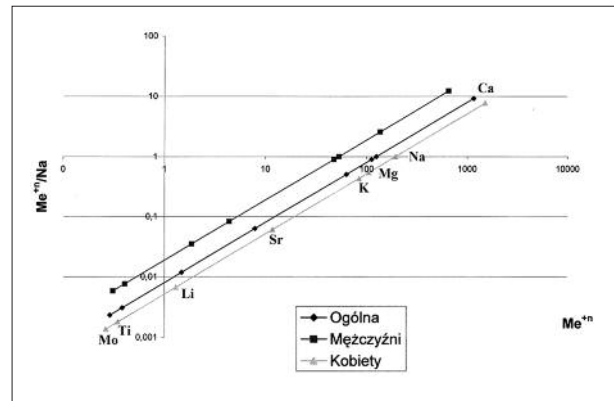
Ryc. 11. Rola molibdenu w strukturze mineralnej złożeń pęcherzyka żółciowego mieszkańców okręgu bielskiego

Fig. 11. The role of molybdenum in the mineral structure of gall bladder deposits in the inhabitants of Bielsko-Biala district



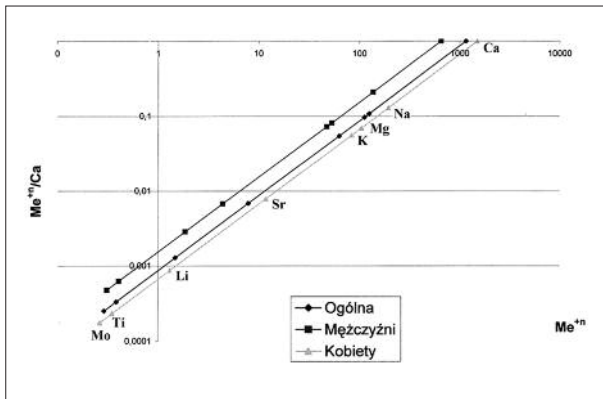
Ryc. 12. Rola strontu w strukturze mineralnej złogów pęcherzyka żółciowego mieszkańców okręgu bielskiego

Fig. 12. The role of strontium in the mineral structure of gall bladder deposits in the inhabitants of Bielsko-Biała district



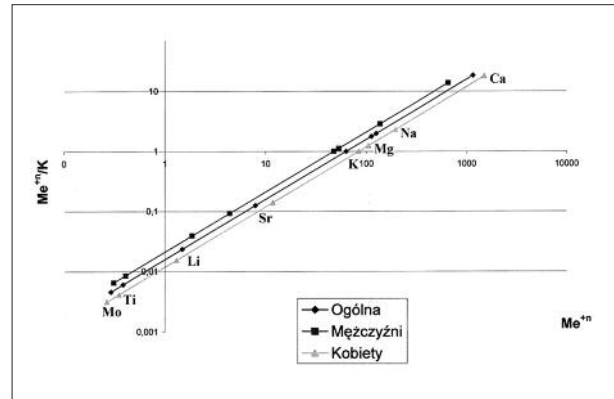
Ryc. 15. Rola sodu w strukturze mineralnej złogów pęcherzyka żółciowego mieszkańców okręgu bielskiego

Fig. 15. The role of sodium in the mineral structure of gall bladder deposits in the inhabitants of Bielsko-Biała district



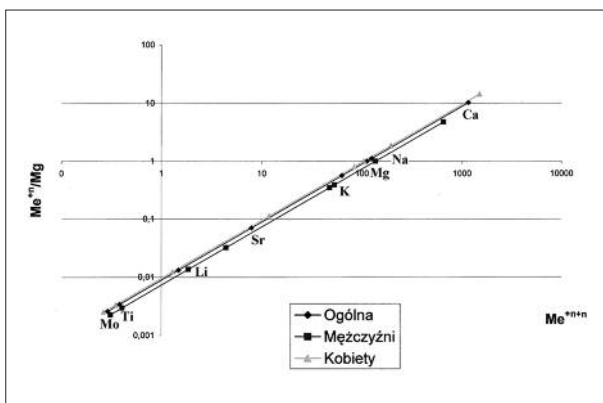
Ryc. 13. Rola wapnia w strukturze mineralnej złogów pęcherzyka żółciowego mieszkańców okręgu bielskiego

Fig. 13. The role of calcium in the mineral structure of gall bladder deposits in the inhabitants of Bielsko-Biała district



Ryc. 16. Rola potasu w strukturze mineralnej złogów pęcherzyka żółciowego mieszkańców okręgu bielskiego

Fig. 16. The role of potassium in the mineral structure of gall bladder deposits in the inhabitants of Bielsko-Biała district



Ryc. 14. Rola magnezu w strukturze mineralnej złogów pęcherzyka żółciowego mieszkańców okręgu bielskiego

Fig. 14. The role of magnesium in the mineral structure of gall bladder deposits in the inhabitants of Bielsko-Biała district

WNIOSKI

1. Zawartość badanych pierwiastków w złogach pęcherzyka żółciowego była różna ze względu na obszar zamieszkania i płeć.

2. Różnice w występowaniu badanych pierwiastków lepiej charakteryzują zawartości odpowiadające średniej geometrycznej danego pierwiastka.

3. Rolę danego pierwiastka w strukturze mineralnej złogów pęcherzyka żółciowego dobrze ilustrują ilorazy zawartości danego pierwiastka, w porównaniu do sumy badanych, w funkcji zmian przeciętnej zawartości w złogach pęcherzyka żółciowego.

Źródło finansowania: środki własne Śląskiego Uniwersytetu Medycznego

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. Mirosławski J., Kwapuliński J., Sowada B., Cebula J., Cyganek M.: Środowiskowy poziom Pb i Cd we krwi u pracowników huty żelaza i stali w warunkach wtórnego pylenia. *Ochrona Powietrza*; 1991; 6, 141-144.
4. Kwapuliński J., Fischer A., Wiechuła D.: Zmiany zawartości metali w zębach kobiet niepalących i palących zamieszkałych w sąsiedztwie huty HMN „Szopienice” w Katowicach. W: *Kobieta i Tytoń współczesne poglądy*. Red.: Florek E., Piekoszewski W., Wrzosek J., Katedra i Zakład Toksykologii AM im. K. Marcinkowskiego, 2001: 127-137.
5. Kwapuliński J., Brodziak B., Bogunia M., Rabsztyn E., Otrębska B., Kobiółka W.: Różnice w występowaniu metali we włosach potylicznych i łonowych u kobiet pozostających pod wpływem emisji dymu tytoniowego. W: *Kobieta i Tytoń współczesne poglądy*. Red.: Florek E., Piekoszewski W., Wrzosek J., Katedra i Zakład Toksykologii AM im. K. Marcinkowskiego, 2001: 138-145.
6. Nogaj E., Kwapuliński J., Nogaj P., Olejczyk M.: Heavy metals in artery of patient living industrial region on south Poland. *Toxicol Lett* 2003; 144, Suppl. 1, 183-184.
7. Wiechuła D., Jurkiewicz A., Kwapuliński J., Loska K.: Arsenic content in femoral head spongius bone of the habitants of southern and central Poland. *Toxicol Lett* 2003; 144, Suppl. 1: 142.
8. Malara P., Kwapuliński J.: The occurrence of metals in human teeth in relation to environmental exposure. *Pol J Environ Stud* 2004; 13, Suppl. II: 315-317.
9. Malara P., Kwapuliński J., Drugacz J., Malara B.: The effect of environmental exposure to heavy metals on presence of selected essential elements in the roots of permanent teeth. *Pol J Environ Stud* 2006; 15, 2b: 444-446.
10. Fischer A., Wiechuła D., Postek-Stefańska L., Kwapuliński J.: Concentrations of metals in maxilla and mandible deciduous and permanent human teeth. *Biol Trace Elem Res* 2009; 132: 1-3, 19-26.
11. Brodziak-Dopierała B., Kwapuliński J., Kusz D., Gajda Z., Sobczyk K.: Interactions between concentrations of chemical elements in human femoral heads. *Arch Environ Contam Toxicol* 2009; 57: 203-210.
12. Bogunia M., Kwapuliński J., Bogunia E., Ahnert B., Brodziak B., Bebek M., Jakubowska J., Mitko K.: Beryllium concentration in hydroxiapatites of gallstones in the inhabitants of Upper Silesia. *Pol J Environ Stud* 2006; 15, 2a: 231-233.
13. Kwapuliński J., Pauksto A., Mirosławski J., Nowak B., Wiechuła D.: Specjacja metali ciężkich w pyłach osiadłych na liściach drzew w okolicach Pilska i Babiej Góry. *Sylwan* 1993; 7: 31-44.
14. Stempin M., Drobek L., Bojarska K., Kwapuliński J.: Contents of main components in ashes obtained from coals enriched in heavy fluids by X-ray fluorescence spectrometry method. *Pollutants in Environment* 1994, 1995; 4-5: 99-102.
15. Kwapuliński J., Mirosławski J., Drobek L., Bojarska K., Stempin M.: Dust of coal combustion as the element of endanger for inhabitants of the Upper Silesian industrial region. *Pollutants in Environment* 1994, 1995; 4-5: 121-124.
16. Kwapuliński J., Brodziak-Dopierała B., Nogaj E., Ahnert B., Brewczyński P., Rabsztyn E., Rutkiewicz J.: Analiza przydatności wybranych prób biologicznych dla oceny narażenia na rtęć w aspekcie interakcji z innymi pierwiastkami. *Environmental Medicine* 2013, 16, 3: 36-41.
17. Landsiedel R., Ma-Hock L., Van Ravenzwaay B., Schulz M., Wiench K., Champ S., Schulte S., Wohlleben W., Oesch F.: Gene toxicity studies on titanium dioxide and zinc oxide nanomaterials used for UV-protection in cosmetic formulations. *Nanotoxicology*. 2010; 4: 364-381.
18. Szlecht A., Schroeder G.: Zastosowanie nanotechnologii w kosmetologii. W: *Nanotechnologia, kosmetyki, chemia supramolekularna*. 2010: 7-34.
19. Zajac K., Królik M., Łęska B., Schroeder G.: Filtry przeciwsłoneczne w kosmetykach działające w zakresie promieniowania UV. W: *Nanotechnologia, kosmetyki, chemia supramolekularna*. Red.: Schroeder G., 2010: 35-62.
20. Cegłowski M., Schroeder G.: Toksykologia nanomateriałów. W: *Nanotechnologia, kosmetyki, chemia supramolekularna*. 2012: 7-24.
21. Wawrzyńczak A., Nowak I.: Przeciwutleniacze stosowane w kosmetykach. W: *Nanotechnologia, kosmetyki, chemia supramolekularna*. Red.: Schroeder G., 2012: 121-134.

Address for correspondence:

*Jerzy Kwapuliński, Ph.D, full profesor
Institute of Occupational Medicine
and Environmental Health
41-200 Sosnowiec, 13 Koscielna Str.
phone no.: 502 606 612
e-mail: psorek_1940@o2.pl*