

Badanie zawartości ołowiu, kadmu, miedzi i cynku w stałych zębach mieszkańców Polski południowej

Krzysztof Szostek

LEAD, CADMIUM, COPPER AND ZINC CONCENTRATIONS IN PERMANENT TEETH IN THE POPULATION OF SOUTHERN POLAND were analysed by AAS technique. There was a statistically significant correlation between the quantities of heavy metals and the age of subjects. Also determined there were the sex differences and the relationship between the environmental conditions and the level of the accumulated heavy metals.

Eksplozja demograficzna i gwałtownie rozwijający się przemysł spowodowały, że większość ekosystemów naturalnych uległa częściowemu, a w niektórych wypadkach całkowitemu przeobrażeniu w ekosystemy sztuczne. Niektóre pierwiastki śladowe są naturalną i integralną częścią organizmów. Jednakże część spośród mikroelementów (metale ciężkie) wykazuje silną toksyczność w stosunku do człowieka i zwiększona ich dawka lub nagromadzenie (bioakumulacja), przekraczające naturalną granicę tolerancji organizmu, powoduje zatrucie ustroju. W normalnych warunkach bioakumulacja jest selektywna i służy ochronie żywych organizmów

przed nadmiernym odkładaniem się toksycznych pierwiastków, jednak przy osłabionym działaniu barier biologicznych – zdarza się to na terenach silnie zanieczyszczonych – następuje kumulatywna koncentracja tych pierwiastków w ostatnim ogniwie łańcucha pokarmowego, jakim jest człowiek [KOVDA 1974]. Uniwersalną metodą, dzięki której można ukazać zmiany w czasie i tkankową akumulację [LOCKERETZ 1975] (może ona być funkcją stałą), jest przyżyciowa analiza pierwiastkowa zębów. Zdaniem SHAPIRO [1975] zęby są łatwo dostępnym materiałem kostnym, który może być reprezentatywny dla całego organizmu, bowiem akumulacja metali ciężkich zauważalna jest już w momencie formowania się

zębów, a więc jeszcze przed wyrżnięciem i trwa przez całe życie. Według tego autora zawartość ołowiu w zębach jest niezmienna przez długi okres czasu. Pomiar zawartości ołowiu w zębach populacji ludzkich, zamieszkujących tereny przemysłowe i populacji nie narażonych na zanieczyszczenia dowiodły, że są one doskonałym materiałem w badaniach nad określeniem stopnia skażenia środowiska [ALTSZULER 1962].

Rozważania nad rolą mikroelementów w organizmie człowieka koncentrują się wokół zagadnień związanych ze stanami chorobowymi, wywołanymi niedoborem bądź nadmiarem poszczególnych metali ciężkich. Dwa spośród badanych w niniejszej pracy, kadm i ołów, są pierwiastkami silnie toksycznymi. Objawy przewlekłego zatrucia ołowiem są różne. Bardzo często występują konwulsje i niedokrwistość, związana z wadliwą syntezą hemoglobiny. Ołów, a ściślej niektóre jego związki, mają właściwości rakotwórcze i mutagenne, wzmagają również wydalanie porfiryn z moczem [PENDIAS 1979]. Zatrucia kadmem nie wywołują typowych objawów. Jednakże długotrwałe oddziaływanie tego pierwiastka na organizm ludzki powoduje uszkodzenia nerek, wątroby, jąder i gruczołu krokowego. Bardzo spektakularnym przykładem wpływu kadmu na rozwój organizmu jest choroba „Itai – Itai”.

Biogeny, do których zaliczamy między innymi cynk i miedź, są pierwiastkami niezbędnymi dla prawidłowego funkcjonowania organizmu. Wykazano jednak [PENDIAS 1979], że deficyt miedzi może powodować niedokrwistość, zmiany w układzie krążenia, nerwowym, zaburzenia w pracy przewodu pokarmowego, jest również przyczyną zaniku pigmentacji we włosach. Zbyt duży poziom tego pierwiastka może prowadzić do schorzeń naczyń wieńcowych, uszkodzeń nerek i wątroby.

Niedobory cynku, spowodowane w znacznej mierze wadliwym przyswajaniem tego pierwiastka w przewodzie pokarmowym, mogą być przyczyną niedorozwoju układu kostnego, co prowadzi do zahamowania wzrostu organizmu. Zatrucie cynkiem objawia się niedokrwistością i ogólnym osłabieniem ustroju.

Material i metody

Do badań użyto stałych zębów ludzkich, pochodzących z trzech różniących się pod względem uprzemysłowienia regionów: Krakowa, Tarnowa i Nowego Sącza. Cały zebrany materiał był poddany wstępnej klasyfikacji z uwzględnieniem wieku, płci oraz miejsca zamieszkania badanych populacji. Wykorzystano jedynie zęby zdrowe oraz w różnym stopniu zniszczone na skutek próchnicy, lecz w żadnym wypadku nie leczone. Każdy ząb został rozdrobniony i zmielony w moździerzu porcelanowym, aż do uzyskania miłkiego proszku. Z tak przygotowanych próbek zrobiono naważki (1,0 g, 0,5 g lub mniejsze). Sproszkowane próbki zębów przenoszono ilościowo do cylindrów aparatu do mineralizacji Kieldahla i zadawano 20 cm³ stężonego kwasu azotowego spektralnie czystego. Do każdej serii badań wykonywano równoległe ślepe próbę. Kolby pozostawiano w temperaturze pokojowej przez 24 godziny, po czym przenoszono do aparatu Kieldahla i ogrzewano, zwiększając stopniowo temperaturę od 50 do 150°C. Każdą próbkę mineralizowano do momentu odpędzenia tlenków azotu i całkowitego wyklarowania roztworu. Zmineralizowane próbki przenoszono do kolb miarowych o pojemności 15 cm³, uzupełniając zdejonizowaną wodą spektralnie czystą. W tak sporządzonych roztworach wykazano i oznaczono zawartość

metali ciężkich: Pb, Cd, Cu i Zn, według obowiązującej PN, metodą spektrofotometrii absorpcji atomowej, na aparacie AAS 3. Dolna granica wykrywalności wynosiła 100 $\mu\text{g/l}$ dla ołowiu, 5 $\mu\text{g/l}$ dla kadmu, 40 $\mu\text{g/l}$ dla cynku, 100 $\mu\text{g/l}$ dla miedzi.

Uzyskane wyniki poddano analizie statystycznej, którą przeprowadzono w oparciu o metodę analizy regresji prostoliniowej w celu ukazania zależności między zawartością metali ciężkich w zębach a wiekiem. Metodę parametrycznych testów różnic między średnimi wykorzystano w celu ukazania różnic w ilości zakumulowanych pierwiastków śladowych między kobietami a mężczyznami. Zależność i wpływ środowiska na poziomy badanych metali ciężkich w zębach ludzkich oszacowano przy pomocy prostej analizy wariancji. Przy testowaniu przyjmowano 5% poziom ryzyka błędu.

Wyniki

Wyniki dotyczące zawartości poszczególnych metali ciężkich w zależności od środowiska przedstawione zostały jako średnie i odchylenia standardowe w tabeli 1. Stężenie badanych metali było róż-

Tabela 1. Zawartość metali ciężkich Cu, Zn, Cd, Pb ($\mu\text{g/g}$) w populacjach ludzkich Krakowa, Tarnowa i Nowego Sącza

Pierwiastek		KRAKÓW	TARNÓW	NOWY SĄCZ
Cu	N	87	77	35
	\bar{x}	3,64*	2,72*	4,32*
	s	1,29	1,50	1,51
Zn	N	87	77	33
	\bar{x}	172,6*	272,8*	189,0*
	s	118,5	189,6	182,6
Cd	N	87	77	35
	\bar{x}	3,59*	2,31*	3,91*
	s	1,73	1,76	1,49
Pb	N	87	77	35
	\bar{x}	14,35*	11,79	12,45
	s	8,99	7,19	9,45

* Istotne różnice w zawartości poszczególnych pierwiastków pomiędzy badanymi populacjami ($p < 0,05$)

ne w zależności od miejscowości, różnice dotyczące zawartości Zn, Cd, Cu pomiędzy trzema badanymi środowiskami są – w świetle analizy wariancji – istotne statystycznie przy przyjętym poziomie istotności, natomiast różnice w zawartości ołowiu pomiędzy badanymi grupami były statystycznie nieistotne. Istnieje jednakże statystycznie istotna różnica pomiędzy środowiskiem krakowskim, w którym zaobserwowano najwyższy poziom ołowiu (14,35 $\mu\text{g/g}$), a pozostałymi dwoma środowiskami miejskimi: tarnowskim (11,79 $\mu\text{g/g}$) i nowosądeckim (12,45 $\mu\text{g/g}$).

Spośród badanych metali, w trzech populacjach łącznie stwierdzono najwyższą koncentrację cynku w zębach (214,50 $\mu\text{g/g}$), następnie ołowiu (13,03 $\mu\text{g/g}$), a najniższe wartości dotyczyły miedzi (3,40 $\mu\text{g/g}$) i kadmu (3,15 $\mu\text{g/g}$).

Tabela 2. Zróżnicowanie średnich zawartości badanych metali ciężkich ($\mu\text{g/g}$) w zależności od płci

Pierwiastek	Płeć	N	\bar{x}	s
Cu	kobiety	86	3,65*	1,09
	mężczyźni	113	3,21*	1,48
Zn	kobiety	86	264,7*	199,9
	mężczyźni	111	175,6*	100,6
Cd	kobiety	86	2,99	1,66
	mężczyźni	113	3,28	1,94
Pb	kobiety	86	11,05*	7,24
	mężczyźni	112	14,64*	9,00

* Istotne różnice międzypłciowe w zawartości badanych metali ciężkich ($p < 0,05$)

Wykazano istotne statystycznie różnice w koncentracji badanych pierwiastków między mężczyznami a kobietami (tab. 2). Różnice międzypłciowe dotyczą akumulacji Pb, Cu i Zn, nie dostrzeżono natomiast wyraźnego zróżnicowania w zawartości Cd pomiędzy badanymi grupami. Wyższa zawartość ołowiu została stwierdzona w zębach mężczyzn niż kobiet, natomiast cynk i miedź występuje w większej ilości u kobiet.

Tabela 3. Współczynniki korelacji r między wiekiem (x) i zawartością badanych metali ciężkich (mg/g) w zębach (y) wraz z równaniami regresji

Pierwiastek	N	r	p	Równanie regresji
Pb	198	0,33	0,0001	$y = 6,28 + 0,19x$
Cd	199	0,38	0,0001	$y = 1,48 + 0,04x$
Zn	197	0,21	0,001	$y = 133,14 + 2,30x$
Cu	199	0,21	0,001	$y = 2,70 + 0,019x$

Z badań wynika, że istnieje ścisła i istotna statystycznie korelacja zawartości poszczególnych pierwiastków z wiekiem. Zależność tę przedstawiono w postaci równań regresji i współczynników korelacji w tabeli 3, uwzględniając całość danych, bez analizy poszczególnych środowisk i bez rozróżnienia na płeć.

Dyskusja

Dotychczasowe badania prowadzone przez licznych autorów [SHAPIRO 1975, SILEO 1985, YAMAMOTO 1987, BROCKHAUS 1988, GŁĄB, KOSYDARSKI 1989] potwierdziły, że udział pierwiastków śladowych w organizmie jest silnie związany lub wręcz uzależniony od środowiska życia człowieka. Należy przez to rozumieć zarówno wpływ zanieczyszczeń środowiska i wiążących się z tym skażeń żywności, gleby, powietrza i wody, jak i oddziaływanie ekonomicznych i społecznych warunków życia [BROCKHAUS 1988], a także udział indywidualnych predyspozycji człowieka [PIERR 1975]. Kliniczne badania ALTSHULERA [1962], poparte kompleksowymi pracami BROCKHAUSA [1988], ukazały olbrzymią toksyczność metali ciężkich i trujący ich charakter w stosunku do dzieci pochodzących z ośrodków przemysłowych o dużym potencjale zagrożenia zanieczyszczeniami antropogenicznymi.

Uzyskane w tej pracy wyniki są zgodne z rezultatami otrzymanymi przez autorów, którzy prowadzili badania na podobnym materiale w różnych krajach. Między populacjami zamieszkującymi poszczególne środowiska miejskie (Kraków, Tarnów, Nowy Sącz) istnieją wyraźne różnice w akumulacji metali ciężkich. Prawdopodobnie ta nie dotyczy jedynie zawartości ołowiu. Wykazano jednakże istotną statystycznie różnicę między ilością ołowiu w zębach badanej populacji ludzkiej Krakowa, a poziomem tego pierwiastka w Tarnowie i Nowym Sączu. Efekt ten jest najprawdopodobniej spowodowany zdecydowanie większą ilością gazów spalinywych pochodzących z samochodów [DAVIES 1972, CALANDRA 1974], niską przewietrzalnością ulic Krakowa świeżym powietrzem, a przede wszystkim wielką ilością tego metalu dostarczaną do środowiska z różnych gałęzi przemysłu (hutnictwo, produkcja stopów metali, powłok antykorozyjnych i akumulatorów) [PENDIAS 1979]. Podobnie jak w przypadku ołowiu, zawartość kadmu w badanym materiale jest różna w zależności od środowiska życia badanych populacji ludzkich. Można było przypuszczać, że najwyższy poziom kadmu będzie przypadał na przemysłowe regiony Krakowa i Tarnowa, jednak w tym przypadku najwyższy procent zawartości tego pierwiastka zanotowano w Nowym Sączu. Fakt ten zgodny jest z badaniami prowadzonymi na włosach ludzkich [KOSYDARSKI 1982]. Związane jest to prawdopodobnie ze zwiększeniem udziału nawozów sztucznych (zwłaszcza fosforowych) w uprawach rolnych na słabszej jakościowo glebie terenów górzystych. Wprawdzie ilości kadmu wprowadzone w ten sposób do gleby są znacznie mniejsze od skażeń przemysłowych, jednakże długotrwałe nawożenie może spowodować niepożąda-

ną i znaczną akumulację tego pierwiastka w powierzchniowych warstwach ziemi uprawnej. W konsekwencji rośliny uprawne akumulują zwiększone jego ilości, będąc zarazem głównym produktem lub półproduktem spożywczym człowieka [STENSTROM, YAHTER 1974]. Najwyższe zawartości miedzi w zębach pochodzących z Nowego Sącza potwierdzałyby przypuszczenia o wpływie nawożenia gleb na podwyższoną koncentrację pierwiastków w organizmie człowieka, bowiem miedź obok kadmu jest głównym komponentem środków ochrony roślin i mikro- i makroelementów [PENDIAS 1979]. Niezrozumiała jest stosunkowo niska zawartość cynku w materiale zebranym w Krakowie (tab. 1); być może efekt ten jest spowodowany antagonistycznym działaniem ołowiu na metabolizm cynku w organizmie ludzkim. Mechanizm tej zależności nie jest dokładnie poznany [PETERING 1974].

Badania ukazały, że istnieje charakterystyczny rozkład ilościowej zawartości poszczególnych pierwiastków w zębach ludzkich: Zn (214,5 $\mu\text{g/g}$) > Pb (13,03 $\mu\text{g/g}$) > Cu (3,4 $\mu\text{g/g}$) > Cd (3,15 $\mu\text{g/g}$), który jest porównywalny do proporcji pomiędzy zawartością metali ciężkich w kamieniach żółciowych człowieka [YAMAMOTO 1987], gdzie zawartość Zn wynosi 517 mg/g, Pb 40,67 mg/g, Cu 1,79 mg/g i Cd 1,26 mg/g. Takie wyniki mogą sugerować istnienie zależności ilościowej pomiędzy badanymi pierwiastkami Zn, Pb, Cu, Cd w organizmie ludzkim, niezależnie od rodzaju badanej tkanki. Utrzymująca się na stałym poziomie zależność jest prawdopodobnie spowodowana interakcjami międzypierwiastkowymi w procesach metabolicznych człowieka.

Wykazany w badaniach dymorfizm płciowy w zawartości metali ciężkich (Zn, Cu i Pb) potwierdza wyniki pochodzące z badań BROCKHAUSA [1988] i YAMAMO-

TO [1987]. Nie zaobserwowano natomiast istotnych statystycznie różnic międzypłciowych w poziomie zakumulowanego w zębach kadmu. Zawartość ołowiu u mężczyzn jest większa niż u kobiet i różnica ta jest istotna statystycznie. Wynik ten może być spowodowany faktem, że znacznie wyższy procent mężczyzn niż kobiet narażony jest na bezpośrednie oddziaływanie tego toksycznego pierwiastka (praca w zakładach przemysłowych, prowadzenie samochodów). Prawdopodobnie jednak główną przyczyną obserwowanej różnicy jest to, że wśród mężczyzn jest większy procent palących tytoń [FORSSSEN 1972], wykazano bowiem ścisłą zależność pomiędzy zawartością ołowiu w organizmie ludzkim a liczbą wypalanych dziennie papierosów. W przeciwieństwie do wyników YAMAMOTY [1987], w badaniach wykazano wyższą zawartość cynku i miedzi u kobiet niż u mężczyzn. Podwyższona zawartość tych pierwiastków w zębach kobiet może wynikać z faktu [PENDIAS 1979], że cynk i miedź są antagonistami ołowiu i ich występowanie w organizmie podlega interakcji ołów – cynk, ołów – miedź. Oznacza to, że przy wzroście poziomu ołowiu przemiany metaboliczne cynku i miedzi ulegają zaburzeniu i ich wydalanie z organizmu wzrasta [PETERING 1974]. Być może więc wysoki poziom ołowiu u mężczyzn obniża zawartość cynku i miedzi w ich zębach.

Spektrofotometryczna analiza metali ciężkich w zębach ludzkich jest analizą dynamiczną, co daje możliwość obserwacji zmian zawartości tych metali w czasie [SHAPIRO 1975]. Prace dotyczące tego zagadnienia [HABERCAM 1974, YAMAMOTO 1987, ERKKI VUORI 1979] ukazują niezaprzeczalny fakt ciągłego i w wielu wypadkach niepożądanego nagromadzenia się pierwiastków śladowych w organizmie ludzkim wraz z wiekiem.

W celu przedstawienia ogólnych tendencji w procesie zmian zawartości metali ciężkich w zależności od wieku, trzy próby (z Krakowa, Tarnowa i Nowego Sącza) połączono w jedną zbiorczą grupę (tab. 3). Wyniki, które uzyskano jednoznacznie ukazują wysoką i istotną zależność między zawartością metali ciężkich a wiekiem w stałych zębach, niezależnie od płci i środowiska życia. Zjawisko to można nazwać trendem akumulacyjnym metali ciężkich w czasie.

W celu pełnego wyjaśnienia opisanych zależności należałoby kontynuować badania, ujednolicając materiał pod względem kategorii zębów (siekacze, kły, przedtrzonowe, trzonowe), a także wzbogacając dane o informacje dotyczące tzw. tła, a więc dokładnej analizy środowiska społeczno-ekonomicznego badanych populacji z jednej strony, a poziomu badanych pierwiastków w środowisku – z drugiej.

Wnioski

1. Istnieją istotne różnice w akumulacji kadmu, cynku, miedzi i ołowiu w zależności od miejsca zamieszkania badanych osób (Kraków, Tarnów, Nowy Sącz). Poziomy kadmu i miedzi są najwyższe w Nowym Sączu i Krakowie. Najwyższą zawartość cynku stwierdzono w Tarnowie a najniższą – w Krakowie. Zwiększony udział ołowiu został wykazany w Krakowie.

2. Wykazano wyraźną zależność między poziomem cynku, miedzi i ołowiu a płcią: zawartość cynku i miedzi jest wyższa w zębach kobiet, natomiast zawartość ołowiu jest wyższa w zębach mężczyzn. Nie stwierdzono zależności pomiędzy poziomem zakumulowanego w zębach kadmu a płcią.

3. Zawartość badanych metali ciężkich związana jest z wiekiem badanych.

4. Rozkład ilościowy metali ciężkich w zębach ludzkich jest następujący: najwięcej jest cynku, następnie ołowiu, a najmniej kadmu i miedzi.

5. W badaniach nad zawartością poszczególnych metali ciężkich zakumulowanych w zębach wykazano najwyższą zawartość cynku. Cecha ta jest niezależna od typu środowiska oraz od płci.

Piśmiennictwo

- ALTSHULER L.F., D.M.HALAH, 1962, *Deciduous teeth as an index of body burden of lead*, J. Pediatr., 60, 224 – 229.
- BROCKHAUS A., W.COLLER, R.DOLGNER, 1988, *Exposure to lead and cadmium of children living in different areas of North – West Germany: results of biological monitoring studies 1982 – 1986*, In: Arch. Occup. Environ. Health, 60, 211 – 222.
- CALANDRA J.C., 1974, *Review of EPA's position on the health implications of airborne lead*, (red.), Houston Chicago.
- DAVIES B.E., 1972, *Occurrence and distribution of lead and other metals in two areas of unusual disease incidence in Britain*, Proc. Env. Health Aspects of Lead, 125 – 134.
- ERKKI VUORI, 1979, *Biologically active metals in human tissues*, Scand. J. Work Environ. and Health, 5, 16 – 22.
- FORSSEN A., 1972, *Occurrence of Ba, Br, Ca, Cd, Cu, K, Mn, Ni, Sn, Sr and Zn in the human body*, Ann. Med. Exp. Biol. Fenn., 50, 99 – 169.
- GLĄB H., A. KOSYDARSKI, 1989, *Lead, zinc and cadmium content in bodies of human vertebrae found in Spitsbergen*,
- HABERCAM J.W., 1974, *Lead content of human blood, hair and deciduous teeth: correlation with environmental factors and growth*, Journal of Dental Research, 53, 1160 – 1163.
- KOVDA V.A., 1974, *Biosphere, soils and their utilization*, 10th Intern. Congress Soil Sci., Moscow.
- LOCKERETZ W., 1975, *Lead content of deciduous teeth of children in different environments*, Arch. Environ. Health, 30, 583 – 587.
- PENDIAS-KABATA A., H.PENDIAS, 1979, *Pierwiastki śladowe w środowisku biologicznym*, Warszawa.
- PETERING H.G., 1974, *The effect of cadmium and lead on copper and zinc metabolism, Trace Element Metabolism in Animals*, 2, 311 – 325, Univ. Park Press, Baltimore.

- PIERR S.M., 1975, *The role of heavy metals in human health*, Texas Rep. on Biol. and Med., 33, 244 – 252.
- SHAPIRO I.M., 1975, *The lead content of teeth*, Arch. Environ. Health, 30, 162 – 166.
- SILEO L., 1985, *Heavy metals in White-tailed deer living near a zinc smelter in Pennsylvania*, Journal of Wildlife Diseases, 3, 447 – 458.
- STENSTROM T., M.VAHTER, 1974, *Cadmium and lead in Swedish commercial fertilizers*, Ambio, 3, 91 – 92.
- YAMAMOTO I., M.ITOH, S.TSUKADA, 1987, *Determination of cadmium, copper, zinc and lead in human renal calculi in both cadmium polluted and non polluted areas*, Bull. Environ. Contam. Toxicol., 39, 343 – 349.