

Marcin Czora<sup>1</sup>, Małgorzata Rajfur<sup>1\*</sup>, Andrzej Kłos<sup>1</sup> i Maria Waclawek<sup>1</sup>

Zakład Badań Fizykochemicznych  
Samodzielna Katedra Biotechnologii  
i Biologii Molekularnej, Uniwersytet Opolski  
ul. kard. B. Kominka 4, 45-032 Opole  
tel. 77 401 60 42  
\*email: mrajfur@o2.pl

## WYKORZYSTANIE LUDZKICH WŁOSÓW W BIOANALITYCE

### USING OF HUMAN HAIR IN BIOANALYTICS

**Abstrakt:** Przedstawiono wyniki badań, publikowanych w polsko- i angielskojęzycznych czasopismach, dotyczących wykorzystania ludzkich włosów jako pasywnych indykatorów ekspozycji organizmu na zanieczyszczenia. Zaprezentowano także wyniki badań własnych, których celem była ocena zanieczyszczenia włosów pochodzenia ludzkiego metalami ciężkimi. Do badań wykorzystano próbki włosów pobrane od studentów Uniwersytetu Opolskiego, a także od trójki rodzeństwa: dzieci w wieku od 2 do 13 lat. We włosach metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (AAS) oznaczono stężenie manganu, miedzi, cynku i ołowiu. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że ludzkie włosy mogą być skutecznie wykorzystywane do oceny biochemicznego stanu organizmu, a także jako pasywny indykator narażenia organizmu ludzkiego na zanieczyszczenie środowiska metalami ciężkimi.

**Słowa kluczowe:** włosy, metale ciężkie, bioanalitika, absorpcyjna spektrometria atomowa AAS

**Abstract:** A review of Polish- and English-language papers concerning human hair utilization as an indicator of organism exposure to pollution was presented. In this study the results of assessment of human hair contamination with heavy metals was described. Hair samples collected from students at the Opole University as well as three siblings, children aged from 2 to 13 years old, were investigated. In hair concentrations of manganese, copper, zinc and lead were determined by atomic absorption spectrometry (AAS). It was concluded that human hair can be effectively used to assess the biochemical state of the organism and as a passive indicator of human body exposure to environmental pollution by heavy metals.

**Keywords:** human hair, heavy metals, bioanalytics, atomic absorption spectrometry AAS

Postępująca industrializacja i urbanizacja wiążą się ze znacznym zanieczyszczeniem środowiska naturalnego. Zanieczyszczenia te mogą akumulować się w kolejnych poziomach troficznych [1, 2], co jest powodem ich dużego stężenia, np. w produktach spożywczych. Jedną z grup zanieczyszczeń są metale ciężkie [3-5], wśród których wyróżnia się zarówno metale niezbędne do funkcjonowania ludzkiego organizmu, np. miedź i cynk, jak również metale silnie toksyczne, m.in. kadm, rtęć i ołów [6]. Postęp analityki chemicznej obserwowany w ostatnich dziesięcioleciach sprawił, że obecnie tradycyjne instrumentalne metody badania zanieczyszczenia środowiska są często zastępowane metodami wykorzystującymi wskaźniki biologiczne i „stają się jednym z filarów nowoczesnego monitoringu środowiskowego” [7]. Do ich niewątpliwych zalet należą tani i niewymagający specjalnego wyszkolenia sposób wizualnej oceny różnorodności gatunkowej oraz zewnętrznych oznak zmian wywołanych antropopresją, a także łatwy sposób pobierania próbek. W ostatnich latach dynamicznie rozwijają się także badania bioanalityczne, związane m.in.

z „wykorzystaniem substancji aktywnych biologicznie, jako receptorów określonych zanieczyszczeń” [8]. W bioanalityce ugruntowały się już pojęcia biotestów, czyli procedur toksykologiczno-farmakologicznych służących do oceny ilościowych efektów wywołanych wpływem danej substancji na żywy organizm, biomarkerów, będących mierzalnym biologicznie parametrem na poziomie niższym niż organizm, które wykorzystywane są m.in. do śledzenia obecności toksycznych związków w środowisku czy biosensorów (biocujników), czyli zestawów pomiarowych, w których zasadniczym elementem jest warstwa receptorowa (enzymy, przeciwciała, organelle, komórki lub tkanki), oddziałująca z oznaczaną substancją.

Jednym z coraz częściej wykorzystywanych pasywnych indykatorów ekspozycji organizmu ludzkiego na zanieczyszczenie środowiska są włosy. Analiza składu chemicznego włosów stała się popularna dzięki możliwości wykrywania w nich m.in. śladowych ilości substancji narkotycznych. Wraz z rozwojem metod badawczych i powstaniem niezwykle czułych urządzeń diagnostycznych

zaczęto analizować skład pierwiastkowy włosów, co z kolei umożliwiło ocenę wpływu otoczenia na daną osobę. Analiza włosów ma wiele zalet. Pobieranie próbek może być prowadzone w warunkach naturalnych, bez konieczności zachowania antyseptyczności. Kolejną zaletą jest długi okres stabilności włosów. W warunkach normalnych włosy nie ulegają destrukcji [9].

Włosy to giętkie, zrogowaciałe wytwory naskórka, podobnie jak sierść ssaków, pióra ptaków i tarczki rogowe gadów. Składają się z części zewnętrznej, zwanej łodygą włosa, i ukrytego w skórze korzenia włosa. Dolny koniec włosa tworzy cebulkę, która ma u dołu zagłębienie, osadzone na łącznotkankowej unaczynionej brodawce. Brodawka jest ściśle złączona z włosem, co pozwala na jego odżywianie [10, 11]. W przeciwieństwie do innych tkanek ciała, włosy powstają stosunkowo szybko, a przy tym rosną poza skórą, co wyklucza je z procesów metabolicznych. Warstwa keratyny uniemożliwia uwalnianie wewnętrznych elementów, a także przenikanie zewnętrznych zanieczyszczeń, co zapewnia stabilny skład chemiczny włosów. Keratyna włosów wykazuje dużą skłonność do wiązania metali i metaloidów. Spowodowane to jest obecnością w niej grup tiolowych (-SH) o właściwościach chelatujących [12, 13]. Stężenie toksycznych pierwiastków we włosach może być nawet 50 razy większe niż w krwi i moczu.

Światowa Organizacja Zdrowia WHO i Agencja Ochrony Środowiska wybrały włosy jako odpowiedni materiał biologiczny do oceny wpływu metali na organizm człowieka. Analiza pierwiastkowa włosów pozwala na określenie stanu biochemicznego badanego organizmu oraz wpływu środowiska na jego funkcjonowanie. Celem przeprowadzonych przez nas badań była analiza stężeń wybranych metali ciężkich: Mn, Cu, Zn i Pb w próbkach włosów pobranych od studentów Uniwersytetu Opolskiego oraz od trójki rodzeństwa: dzieci w wieku od 2 do 13 lat.

Poniżej scharakteryzowano badane pierwiastki pod względem ich roli w organizmie. Wskazano także na czynniki chorobowe wywołujące zmiany stężeń omawianych pierwiastków w organizmie ludzkim, również we krwi, moczu i włosach. Scharakteryzowano wpływ zanieczyszczenia środowiska na zmiany składu chemicznego włosów.

### Charakterystyka badanych pierwiastków

*Mangan* jest pierwiastkiem niezbędnym do życia. Bierze udział w procesie formowania się kości [14]. Jest kofaktorem dla arginaz, enzymów, z grupy hydrolaz, katalizujących rozpad arginianu do mocznika w cyklu ornitynowym [15]. Jest również kofaktorem enzymów wątrobowych odpowiedzialnych za reakcje na stan zapalny organizmu, dlatego zmniejszenie stężenia manganu we włosach może o nim informować [16]. Taneja i Mandal [16] przebadali w Chandigarh (północne Indie) 950 osób na obecność metali ciężkich we krwi, moczu oraz włosach. Badani zostali podzieleni według jednostki chorobowej oraz wieku, a ich wyniki porównano ze zdrową grupą kontrolną. Autorzy

wykazali jednoznacznie, że stężenie manganu we włosach i paznokciach jest silnie skorelowane. Wykazali również odwrotną korelację w stosunku do stężenia manganu w moczu. Stwierdzono, że choroby, którym towarzyszy stan zapalny, powodują wydalanie manganu wraz z moczem i obniżenie jego stężenia we włosach i paznokciach. Mechanizm tej reakcji jest związany z rolą dysmutazy ponadtlenukowej (SOD - *SuperOxide Dismutase*). SOD jest mitochondrialną metaloproteiną zawierającą w swym wnętrzu grupę prostetyczną w postaci atomu manganu. Dysmutaza ponadtlenukowa występuje w każdym mitochondrium, gdzie na skutek metabolizmu tlenowego powstają reaktywne formy tlenu (RFT). RFT powstają również w procesie fagocytozy, podczas stanu zapalnego. W reakcji zwrotnej na większe stężenie RFT organizm syntetyzuje większą ilość dysmutazy ponadtlenukowej, która następnie rozkładana jest i wydalana z organizmu wraz z „zużytym” atomem manganu. Wykazano tym samym, że analiza zawartości manganu we włosach może być pożytecznym narzędziem w profilaktyce chorób objawiających się stanem zapalnym, jak np. cukrzyca [16]. Z drugiej strony Park i in. [17] wykazali słabą korelację pomiędzy stężeniem manganu we włosach a zespołem Raevena, który jest jednym z najważniejszych kryteriów w profilaktyce cukrzycy i miażdżycy. Stwierdzono także, że poziom manganu we włosach osób chorych na cukrzycę był znacząco niższy. Powoływali się oni również na badania stwierdzające, iż suplementacja manganem dobrze wpływa na tych pacjentów [15]. Związki manganu na ogół nie są toksyczne dla osoby dorosłej. Stwierdzono jednak, że poprzez akumulację w mózgu mogą brać udział w patogenezie choroby Parkinsona [18]. Podkreślono także, że mangan powoduje uszkodzenie DNA i aberracje chromosomowe. Z kolei niedobór manganu może być przyczyną schizofrenii [18, 19]. Nierozpoznany został wpływ związków manganu na procesy rakotwórcze [20, 21]. Badania prowadzone na terenach przemysłowych nie wykazały znaczących współzależności pomiędzy stężeniem manganu w powietrzu i we włosach osób zamieszkujących te tereny [14]. Inne badania wykazały większe stężenia manganu we włosach osób zamieszkujących centralne dzielnice miasta w porównaniu do osób zamieszkujących dzielnice przemysłowe, gdzie stężenie manganu w powietrzu było dużo większe w porównaniu z centrum miasta [22]. Może to wskazywać na niezależny od zanieczyszczenia środowiska mechanizm transportu i akumulacji tego pierwiastka we włosach.

*Miedź* odgrywa ważną rolę w organizmie człowieka, m.in. bierze udział w procesach transportu elektronów, jest także składnikiem wielu enzymów, m.in. oksydazy cytochromowej i dysmutaz, bierze również udział w procesach krwiotwórczych. Niedobór miedzi często występuje u dzieci przedwcześnie karmionych mlekiem modyfikowanym. U osób dorosłych jej niedobór obserwuje się u chorych na osteoporozę. Duże stężenia miedzi w organizmie obserwuje się u chorych na białaczkę, raka piersi, niedoczynność tarczycy i chorobę Wilsona. Wykazano również, że 70% populacji może wykazywać objawy

deficytu tego pierwiastka. Nie wykazano statystycznie istotnych różnic w poziomie miedzi u osób różnej płci [23]. Nie udało się także jednoznacznie wykazać, że spożywanie alkoholu ma wpływ na poziom miedzi w organizmie, niejednokrotnie obserwowane zwiększanie się stężenia miedzi w organizmie tłumaczy się zmianami chorobowymi wątroby oraz ubytkiem masy ciała wskutek spożycia alkoholu [24]. Wykazano, że stężenie miedzi we włosach jest znacząco podwyższone u osób z wirusowym zapaleniem wątroby typu B i C [25]. Jest to związane ze zmniejszeniem aktywności białek, szczególnie występującej w wątrobie metalotioniny, odpowiadającej za akumulację miedzi. Z uwagi na to, że 80% przypadków wirusowego zapalenia wątroby ma postać utajoną, analiza stężenia miedzi w organizmie może być wykorzystana w badaniach przesiewowych. Zmniejszenie stężenia miedzi we włosach zachodzi u osób ze stanem zapalnym, np. reumatoidalnym zapaleniem stawów i u osób z cukrzycą [16]. Nie jest to jednak regułą. Niektóre badania wykazały, że zawartość miedzi we włosach osób posiadających wymienione jednostki chorobowe nie zmienia się lub jest nieznacznie podwyższona [15].

Cynk jest jednym z podstawowych mikroelementów niezbędnych do prawidłowego rozwoju komórek [26]. Jest składnikiem ponad 300 enzymów, biorąc udział w metabolizmie białek, tłuszczów i kwasów nukleinowych. Niedobór cynku powoduje zaburzenia w rozwoju układu kostnego, osłabia odporność organizmu, powoduje zanik płodności, depresję i choroby skóry. FAO ocenia, że 48% populacji jest narażona na jego deficyt i zaleca jego suplementację. Stwierdzono, że zmniejszenie się stężenia cynku w organizmie jest powiązane z powstawaniem większej liczby wolnych rodników, które zwiększają utlenianie lipidów, uszkodzają serce oraz cały układ naczyniowy [15]. Cynk bywa stosowany jako środek wspomagający leczenie w przypadku choroby Wilsona [27] oraz choroby Brandta [28], objawiającej się zmianami skórnymi, które znacząco się cofają już po kilku dniach od rozpoczęcia leczenia. Wykazano, że stężenie cynku we włosach dzieci zwiększa się wraz z wiekiem, do około 4 roku życia. Zmiany te są bardziej widoczne u dzieci płci żeńskiej. Po tym okresie poziom cynku we włosach u chłopców i dziewcząt wyrównuje się do około 125 µg/g, a następnie, wraz z wiekiem, maleje [29]. Stwierdzono również, że mniejsze stężenia cynku we włosach występują u dzieci z nadwagą, przy czym nie jest to powiązane z innymi wskaźnikami antropometrycznymi, takimi jak wzrost czy obwód ramienia. Ponadto stwierdzono, że zawartość cynku we włosach nie zależy od pochodzenia etnicznego. Nie wykazano również zmienności sezonowej stężenia tego pierwiastka [29, 30].

Ołów jest jednym z najlepiej przebadanych metali ciężkich pod względem toksycznego działania na środowisko i organizm człowieka. Duże stężenie ołowiu w organizmie wywołuje ołowicę, chorobę powszechną jeszcze w XIX wieku. Na ołowicę prawdopodobnie zmarli m.in. Ludwik van Bethoween i portrecista Francisco Goya. Po wprowadzeniu do sprzedaży benzyny zawierającej

tetraetylołów znacznie zwiększyło się zanieczyszczenie środowiska tym pierwiastkiem, także w skali globalnej [31]. Wyniki badań wskazują na niekorzystne oddziaływanie ołowiu na ośrodkowy układ nerwowy. Ołów hamuje także pracę nerek, aktywność enzymów wątrobowych i enzymów układu krwiotwórczego. Na ołów szczególnie narażone są młode organizmy. Wykazano, że przewlekłe narażenie dzieci nawet na małe stężenia ołowiu w powietrzu powoduje u nich zaburzenie funkcji poznawczych i trudności w nauce. U dzieci nierozwinięta jest jeszcze bariera krew-mózg, dlatego są one narażone na ołów znajdujący się w pyłach zawartych w powietrzu, a ich system pokarmowy wchłania 5-krotnie więcej ołowiu w porównaniu z osobami dorosłymi. Obecność ołowiu stwierdzono także we włosach noworodków. U wcześniaków o małej masie stężenie ołowiu we włosach wynosiło około 60% zawartości ołowiu we włosach matki. Matki stosujące suplementację z żelaza i kwasu foliowego rodziły dzieci z mniejszą zawartością ołowiu we włosach [32]. Wyniki badań wskazują, że na zawartość ołowiu we włosach dzieci mają wpływ: bliskość przebywania w pobliżu ruchliwych dróg oraz tzw. bierne palenie tytoniu [33]. Wykazano, że dzieci mieszkające w miastach miały 10-krotnie więcej ołowiu we włosach niż dzieci zamieszkujące tereny wiejskie [22]. Analizy stężenia ołowiu we włosach dzieci zamieszkujących tereny wiejskie wykazały, że stężenie ołowiu zależy również od płci dziecka [34, 35]. Ołów oddziałuje również niekorzystnie na przyswajanie przez organizm mikro- i makroelementów [36]. Badania prowadzone na myszach wskazują na destrukcyjny wpływ ołowiu na przeciwnowotworową osłonę tworzoną przez selen, przy czym sam ołów nie wykazuje właściwości kancerogennych [37].

### Sposób pobierania i preparowania próbek

Próbki włosów zostały przygotowane zgodnie z obowiązującymi standardami [38, 39]. Przeznaczone do analiz próbki pobierano z części potylicznej głowy osoby biorącej udział w badaniach. Przeprowadzony wywiad wskazywał, że osoby, od których pobierano próbki włosów, były zdrowe i nie chorowały w ostatnich 3 miesiącach. Włosy wycinano blisko skóry głowy. Długość wyciętych włosów nie przekraczała 4 cm. Pobrane próbki włosów płukano w wodzie demineralizowanej o przewodności  $\kappa = 0,5 \mu\text{S/cm}$  i suszono w temperaturze nieprzekraczającej 333 K. Tak przygotowane próbki były przechowywane w oznaczonych pojemnikach polietylenowych.

Tabela 1. Granice wykrywalności IDL oraz granice oznaczalności IQL charakterystyczne dla absorpcyjnego spektrometru atomowego SOLAAR 969 firmy UNICAM [41]

Table 1. The instrumental detection limits IDL and instrumental quantification limits IQL for the atomic absorption spectrometer UNICAM-SOLAAR 969 [41]

Metal	IDL	IQL
	[mg/dm <sup>3</sup> ]	
Mn	0,0016	0,029
Cu	0,0045	0,041
Zn	0,0033	0,013
Pb	0,013	0,10

Próbki włosów o masie 0,5 g były mineralizowane w mieszaninie kwasu chlorowodorowego i kwasu azotowego(V), w mineralizatorze mikrofalowym MARS-X firmy CEM [40]. Do analizy stężeń metali ciężkich w roztworach po mineralizacji wykorzystano absorpcyjny spektrometr atomowy SOLAAR 969 firmy UNICAM.

W tabeli 1 podano progi wykrywalności oraz granice oznaczalności metali ciężkich, charakteryzujące spektrometr AAS.

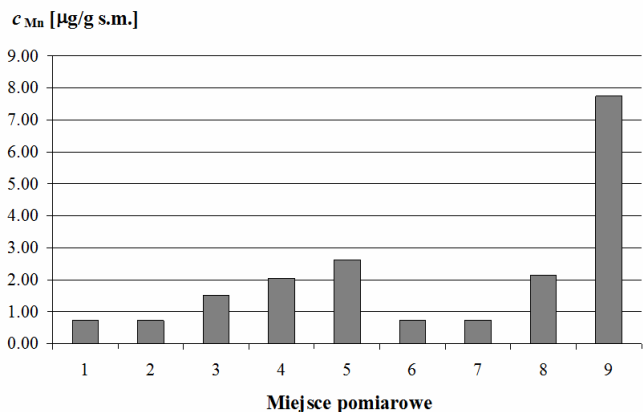
Do kalibrowania wykorzystano wzorce firmy ANALYTIKA Ltd. (CZ).

**Wyniki badań**

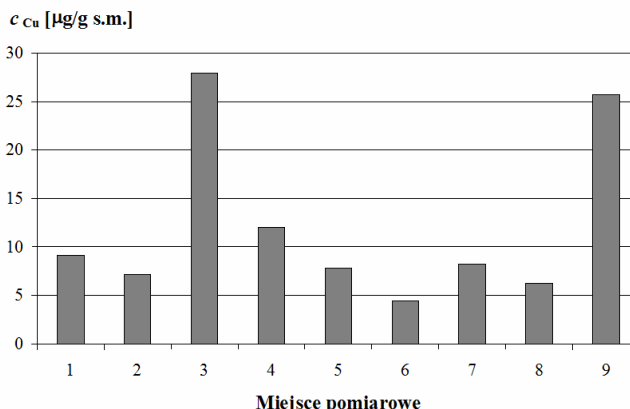
Wyniki oznaczeń metali ciężkich w próbkach włosów przedstawiono w tabeli 2 i na rysunkach 1-4.

Tabela. 2. Stężenia metali ciężkich w próbkach włosów [µg/g s.m.]  
Table 2. Concentrations of heavy metals in hair samples [µg/g d.m.]

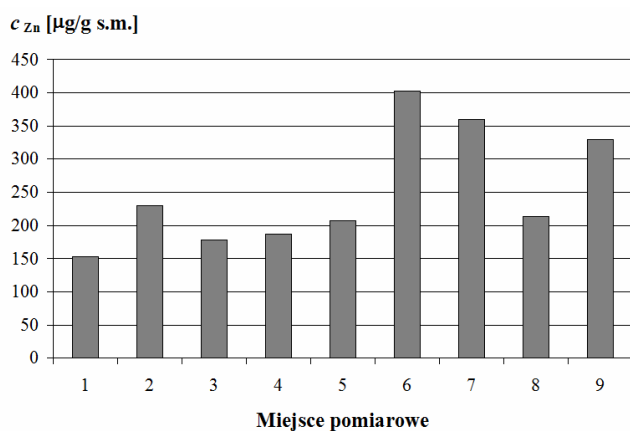
Nr próbki	Miejsce zamieszkania	Mn	Cu	Zn	Pb
1	Opole (woj. opolskie)	< 0,73	9,16	153	12,1
2	Groszowice (woj. opolskie)	< 0,73	7,14	230	< 2,5
3	Chrzastowice (woj. opolskie)	1,51	27,9	178	8,75
4	Kadłub (woj. opolskie)	2,05	12,0	187	< 2,5
5	Chrząszczyce (woj. opolskie)	2,62	7,80	207	< 2,5
6	Rudniki (woj. opolskie)	< 0,73	4,41	403	16,4
7	Dzierżonów (woj. dolnośląskie)	< 0,73	8,22	360	< 2,5
8	Lisów (woj. śląskie)	2,15	6,25	213	7,68
9	Radomsko (woj. łódzkie)	7,75	25,7	329	21,7



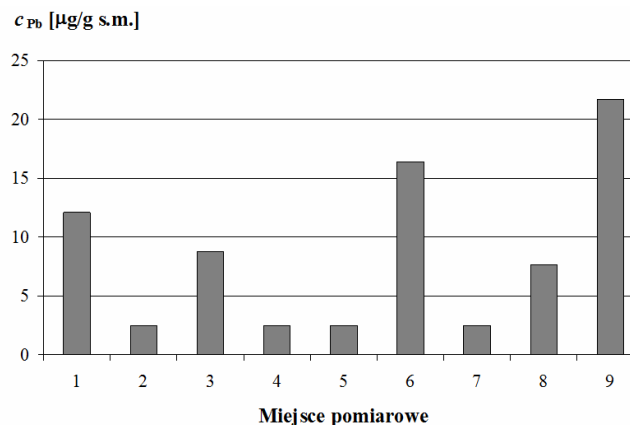
Rys. 1. Stężenie manganu [µg/g s.m.] w próbkach włosów  
Fig. 1. Concentrations of manganese [µg/g d.m.] in hair samples



Rys. 2. Stężenie miedzi [µg/g s.m.] w próbkach włosów  
Fig. 2. Concentrations of copper [µg/g d.m.] in hair samples



Rys. 3. Stężenie cynku [µg/g s.m.] w próbkach włosów  
Fig. 3. Concentrations of zinc [µg/g d.m.] in hair samples

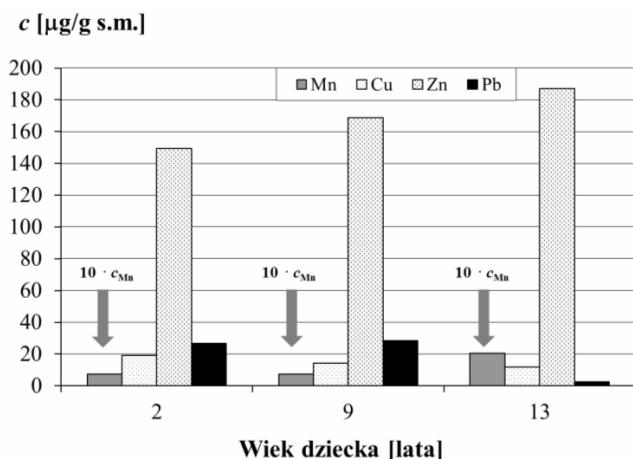


Rys. 4. Stężenie ołowiu [µg/g s.m.] w próbkach włosów  
Fig. 4. Concentrations of lead [µg/g d.m.] in hair samples

Wyniki przedstawione na wykresach (rys. rys. 1-4) wskazują na pewne prawidłowości dotyczące współzależności pomiędzy stężeniem badanych analitów w próbkach włosów a zanieczyszczeniem środowiska w miejscu zamieszkania osób, od których pobrano próbki. Jak wspomniano, próbki pobierane były od osób zdrowych, dlatego nie brano pod uwagę różnic w stężeniach badanych

metali wywołanych czynnikami chorobowymi. Duże zanieczyszczenia wszystkimi analitami oznaczono we włosach osoby mieszkającej w Radomsku (próbka 9). Jakość powietrza w Radomsku ze względu na PM10 została zaklasyfikowana do klasy C. Szacuje się, że emisja miejska PM10 z Radomska w 2004 r. wynosiła 2,3% całkowitej emisji PM10 dla woj. łódzkiego. Nie bez znaczenia na poziom emisji pyłu w Radomsku ma emisja z Elektrowni Bełchatów [42]. We włosach osoby mieszkającej w miejscowości Rudniki zaobserwowano zwiększone stężenia Zn i Pb (próbka nr 6). Depozycję tych analitów na obszarach północno-wschodniej Opolszczyzny potwierdzają badania biomonitoringowe [4]. Badania te wskazują także na depozycję ołowiu w miejscach 1 i 3, ale też w miejscach 2 i 4, gdzie mieszkają osoby, u których stwierdzono bardzo małe stężenie Pb we włosach. Duże stężenia Zn ( $> 125 \mu\text{g/g}$  [29]) odnotowano we wszystkich badanych próbkach włosów, co może mieć związek ze zwiększoną depozycją tego metalu w woj. opolskim oraz w ośrodkach miejskich, takich jak Dzierżonów (miejsce nr 7). Trudne do zinterpretowania jest duże stężenie miedzi we włosach osoby mieszkającej w Chrzastowicach (miejsce nr 3). Poza wymienionymi miejscami nie stwierdzono statystycznie istotnych różnic w stężeniach manganu i miedzi.

Na wykresie (rys. 5) przedstawiono stężenia metali ciężkich oznaczone w próbkach włosów pobranych od dzieci (rodzeństwa) w wieku 2 lata (próbka nr 1), 9 lat (próbka nr 3) i 13 lat (próbka nr 3) mieszkających w Kadłubie (miejsce nr 4).



Rys. 5. Stężenia metali ciężkich [ $\mu\text{g/g s.m.}$ ] w próbkach włosów

Fig. 5. Concentrations of heavy metals [ $\mu\text{g/g d.m.}$ ] in hair samples

Porównanie wyników przedstawionych na rysunku 5 z wynikami badań włosów osoby dorosłej mieszkającej w tej samej miejscowości (miejsce 4) wskazuje na zmniejszenie się stężenia miedzi we włosach wraz z wiekiem osoby oraz zwiększanie się stężenia cynku. Jak wspomniano, na obszarze woj. opolskiego rejestruje się zwiększoną depozycję cynku. U najmłodszych dzieci we włosach stwierdzono duże stężenia ołowiu, przekraczające stężenia oznaczane w pozostałych próbkach włosów (tab. 2).

## Podsumowanie i wnioski

W ostatnich latach biomonitoring i bioanalitka zanieczyszczenia środowiska stają się coraz bardziej popularne. Biomarkery obecne np. we krwi czy ślinie są źródłem informacji o narażeniu organizmu na substancje toksyczne. Światowa Organizacja Zdrowia WHO i Agencja Ochrony Środowiska wybrały włosy jako odpowiedni materiał biologiczny do oceny wpływu metali na organizm człowieka.

Wyniki z przeprowadzonych badań literaturowych oraz badań własnych wskazują, że metale ciężkie zakumulowane w ludzkich włosach mogą być wskaźnikiem stanu chorobowego organizmu, ale też wskazują na ryzyko narażenia organizmu ludzkiego na zanieczyszczenia metalami ciężkimi, które wchłaniane są głównie przez układ trawienny i oddechowy.

Obecnie brak jest jeszcze danych dotyczących granicznych stężeń metali ciężkich w płynach biologicznych i we włosach, których przekroczenie może wskazywać na zmiany chorobowe organizmu wywołane antropopresją.

## Literatura

- [1] Kowalczyk-Pecka D.: *The role of a natural population of Ariantha arbustorum in the transfer and bioaccumulation of heavy metals in urbanized ecosystems*. Ochr. Środ. i Zasob. Natur., 2009, **41**, 22-31.
- [2] Zosl B. i Witmann K.J.: *Effects of sampling, preparation and defecation on metal concentrations in selected invertebrates at urban sites*. Chemosphere, 2003, **52**, 1095-1103.
- [3] Duffus J.H.: *Heavy metals a meaningless term?* Pure Appl. Chem., 2002, **74**(5), 793-807.
- [4] Kłos A.: *Porosty w biomonitoringu środowiska*. Studia i Monografie nr 420. Uniwersytet Opolski, Opole 2009.
- [5] Piotrowski J.K. (red.): *Podstawy toksykologii*. WNT, Warszawa 2008.
- [6] Ashraf W. Jaffar M., Anwer K. i Ehsan U.: *Age and sex-based comparative distribution of selected metals in the scalp hair of an urban population from two cities in Pakistan*. Environ. Pollut., 1995, **87**, 61-64.
- [7] Wardencki W. (red.): *Bioanalitka w ocenie zanieczyszczeń środowiska*. CEEAM, Gdańsk 2004.
- [8] Kuczyńska A., Wolska A. i Namięnik J.: *Zastosowanie biotestów w badaniach środowiskowych*, [w:] J. Namięnik, W. Chrzanowski i P. Szpinek (red.): *Nowe horyzonty i wyzwania w analityce i monitoringu środowiskowym*. CEEAM, Gdańsk 2003, 668-699.
- [9] Rodziewicz A. i Łaba W.: *Keratyny i ich biodegradacje*. Biotechnologia, 2006, **73**(2), 130-147.
- [10] Bochenek A. i Reicher M.: *Anatomia człowieka. Tom V*. Wyd. Lekarskie PZWL, Warszawa 2002.
- [11] Sokołowska-Pituchowa J. (red.): *Anatomia człowieka*. Wyd. Lekarskie PZWL, Warszawa 2000.
- [12] Akhtar W. i Edwards H.G.M.: *Fourier-transform Raman spectroscopy of mammalian and avian keratotic biopolymers*. Spectrochim. Acta, Part A, 1997, **53**, 81-90.
- [13] Zygadlik K., Patkowaska-Sokoła B. i Dobrzański Z.: *The role and significance of sulphur in sheep*. LXXII Zjazd Polskiego Towarzystwa Zootechnicznego im. Michała Oczapowskiego, Warszawa 2007.
- [14] Chłopicka J.: *Badanie korelacji pomiędzy wybranymi metalami ciężkimi, biopierwiastkami i wskaźnikami hematologicznymi u dzieci*. Zastosowanie metod statystycznych w badaniach naukowych. Tom II. Stat Soft Polska, Kraków 2003.
- [15] Kazi T.G., Afridi H.M., Kazi N., Jamali M.K., Arain M.B., Jalbani N. i Kandhro G.A.: *Copper, Chromium, Manganese, Iron, Nickel, and Zinc Levels in Biological Samples of Diabetes Mellitus Patients*. Biol. Trace. Elemen. Res., 2008, **122**, 1-18.

- [16] Taneja S.T. i Mandal R.: *Assessment of minerals in obesity-related diseases in the Chandigarh (India) population*, Biol. Trace Elemen. Res., 2008, **121**, 106-123.
- [17] Park S.B., Choi S.W. i Nam A.Y.: *Hair tissue mineral analysis and metabolic syndrome*. Biol. Trace Elemen. Res., 2009, **130**, 218-228.
- [18] Rahman Md. A., Kalam Azad M.A., Hossain Md. I., Shalahuddin Qusar M.M.A., Bari W., Begum F., Imamul Huq S.M. i Hasnat A.: *Zinc, manganese, calcium, copper, and cadmium level in scalp hair samples of schizophrenic patients*. Biol. Trace Elemen. Res., 2009, **127**, 102-108.
- [19] Pfeiffer C.C. i LaMola S.: *Zinc and manganese in the schizophrenias*. J. Orthomolecul. Psychiatry, 1983, **12**(3), 28-48.
- [20] Gerber G.B., Leonard A. i Hantson Ph.: *Carcinogenicity, mutagenicity and teratogenicity of manganese compounds*. Crit. Rev. in Oncology/Hematology, 2002, **42**, 25-34.
- [21] Kilic E., Saraymen R., Demiroglu A. i Ok E.: *Chromium and manganese levels in the scalp hair of normals and patients with breast cancer*. Biol. Trace Elemen. Res., 2004, **102**, 19-25.
- [22] Torrente M., Colomina M.T. i Domingo J.L.: *Metal concentrations in hair and cognitive assessment in an adolescent population*. Biol. Trace Elemen. Res., 2005, **104**, 215-221.
- [23] Kozielec T., Późniak J., Salacka A., Hornowska I. i Kotkowiak L.: *Hair copper concentration in healthy children, teenagers, and adults living in Szczecin, Poland*. Biol. Trace Elemen. Res., 2003, **93**, 47-53.
- [24] Gonzalez-Reimers E., Aleman-Valls M.V. i in.: *Hair zinc and copper in chronic alcoholics*. Biol. Trace Elemen. Res., 2002, **85**, 269-275.
- [25] Afridi H.I., Kazi T.G. i in.: *Determination of copper and iron in biological samples of viral hepatitis (A-E) female patients*. Biol. Trace Elemen. Res., 2009, **129**, 78-87.
- [26] Tan Ch., Chen H. i Xia Ch.: *The prediction of cardiovascular disease based on trace element contents in hair and a classifier of boosting decision stumps*. Biol. Trace Elemen. Res., 2009, **129**, 9-19.
- [27] Dastyh M., Procházková D., Pokorný A. i Zdražil L.: *Copper and zinc in the serum, urine, and hair of patients with Wilson's disease treated with penicillamine and zinc*. Biol. Trace Elemen. Res., 2010, **133**, 265-269.
- [28] Jamall I.S., Ally K.M. i Yusuf S.: *Acrodermatitis enteropathica zinc therapy and possible identification of a carrier state through multiple hair zinc analyses over three decades*. Biol. Trace Elemen. Res., 2006, **114**, 93-105.
- [29] Vaghri Z., Barr S., Wong H., Chapman G. i Hertzman C.: *age-based differences in hair zinc of Vancouver preschoolers*. Biol. Trace Elemen. Res., 2008, **126**, 21-30.
- [30] Rush E., Li L., Chandu V. i Whiting R.: *Hair zinc concentrations not subject to seasonal variation in adults in New Zealand*. Biol. Trace Elemen. Res., 2003, **95**, 193-201.
- [31] Brannvall M.L., Bindler R., Renberg I., Emteryd O., Bartnicki J. i Billstrom K.: *The medievell metal industry was cradle of modern large-scale atmospheric lead pollution in Northern Europe*. Environ. Sci. Technol., 1999, **33**, 4391-4395.
- [32] Razagui I.B.A. i Ghribi I.: *Maternal and neonatal scalp hair concentrations of zinc, copper, cadmium, and lead relationship to some lifestyle factors*. Biol. Trace Elemen. Res., 2005, **106**, 1-27.
- [33] Özden T.A., Gökçay G., Ertem H.V., Süoğlu O.D., Kılıç A., Sökücü S. i Saner G.: *Elevated hair levels of cadmium and lead in school children exposed to smoking and in highways near schools*. Clinical Biochem., 2007, **40**, 52-56.
- [34] Park H.S., Shin K.O. i Kim J.S.: *Assessment of reference values for hair minerals of Korean preschool children*. Biol. Trace Elemen. Res., 2007, **116**, 119-130.
- [35] Sanna E., Floris G. i Vallascas E.: *Town and gender effects on hair lead levels in children from three Sardinian towns (Italy) with different environmental backgrounds*. Biol. Trace Elemen. Res., 2008, **124**, 52-59.
- [36] Lech T.: *Lead, copper, zinc, and magnesium content in hair of children and young people with some neurological diseases*. Biol. Trace Elemen. Res., 2002, **85**, 111-126.
- [37] Schrauzer G.N.: *Effects of selenium and low levels of lead on mammary tumor development and growth in MMTV-infected female mice*. Biol. Trace Elemen. Res., 2008, **125**, 268-275.
- [38] Sakai T., Wariishi M. i Nishiy A.K.: *Changes in trace element concentrations in hair of growing children*. Biol. Trace Elemen. Res., 2004, **102**, 19-25.
- [39] Mikasa H., Suzuki Y., Fujii N. i Nishiyama K.: *Absorption and elution of metals on hair*. Biol. Trace Elemen. Res., 1988, **16**, 59-66.
- [40] Matusiewicz H.: *Metody rozkładu próbek na mokro w analizie śladowej*. Chem. Inż. Ekol., 2004, **11**(S4), 463-498.
- [41] Instrukcja obsługi aparatu AAS SOLAR 969 firmy UNICAM, Spectro-Lab 1997.
- [42] Program ochrony powietrza dla stref województwa łódzkiego: Piotrkowa Trybunalskiego - miasta na prawach powiatu i powiatu radomszczańskiego. NDI S.A. Sopot, EKOMETRIA Gdańsk, Gdańsk 2005.