

Group of subjects	Concentration of trace elements in hair ( $\mu\text{g/g}$ )					
	Copper No.	Mean $\pm$ S.D.	Iron No.	Mean $\pm$ S.D.	Zinc No.	Mean $\pm$ S.D.
1. Male subjects	97	16 $\pm$ 9	74	31 $\pm$ 17	97	184 $\pm$ 66
2. Female subjects	95	22 $\pm$ 18	59	34 $\pm$ 21	125	205 $\pm$ 93
3. Caucasian subjects	55	24 $\pm$ 22	46	35 $\pm$ 19	57	209 $\pm$ 98
4. Negro subjects	123	16 $\pm$ 10	79	30 $\pm$ 17	147	186 $\pm$ 78
5. Asiatic subjects	14	19 $\pm$ 8	8	39 $\pm$ 28	18	228 $\pm$ 63
6. Subjects under 14 years	115	19 $\pm$ 13	78	31 $\pm$ 15	136	190 $\pm$ 78
7. Subjects 14 years or more	77	18 $\pm$ 18	54	35 $\pm$ 23	86	205 $\pm$ 90
8. Hospital patients	42	13 $\pm$ 7	20	26 $\pm$ 16	44	195 $\pm$ 69
9. Apparently healthy subjects	150	20 $\pm$ 16	113	34 $\pm$ 19	178	196 $\pm$ 86
10. Subjects taking anti-malarials	10	23 $\pm$ 13	10	53 $\pm$ 12	10	192 $\pm$ 61
11. Subjects not taking anti-malarials	182	19 $\pm$ 13	126	31 $\pm$ 18	195	200 $\pm$ 84
12. Pregnant women	27	18 $\pm$ 14	17	25 $\pm$ 6	27	158 $\pm$ 85
13. Non-pregnant adult women	33	19 $\pm$ 12	24	30 $\pm$ 17	65	198 $\pm$ 82
14. Women taking oral contraceptives	16	38 $\pm$ 16	15	32 $\pm$ 12	16	194 $\pm$ 65
15. Non-pregnant adult women not taking oral contraceptives	17	18 $\pm$ 10	13	31 $\pm$ 15	41	207 $\pm$ 95
16. Hospitalized negro children with malnutrition.	12	13 $\pm$ 11	11	30 $\pm$ 16	12	152 $\pm$ 38
17. Healthy negro children	43	16 $\pm$ 9	38	30 $\pm$ 16	59	198 $\pm$ 85
18. Healthy caucasian children	44	20 $\pm$ 11	32	33 $\pm$ 19	52	217 $\pm$ 58

Malnourished negro children had lower levels in hair than healthy negro children ( $P < 0.02$ ) and very much lower levels than healthy caucasian children ( $P < 0.002$ ).

Considering the results on all three elements, it is apparent that a large number of factors influence the hair concentration of trace elements, though each element is affected by different factors. Copper is influenced by sex, ethnic origins, health, malnutrition, or the taking of oral contraceptives. Iron is significantly changed only by the taking of anti-malarials (usually pyrimethamine), while zinc is influenced by ethnic origin, malnutrition, or pregnancy. Individual variations within a group are large for all three elements and it is doubtful if measurements of trace ele-

ments in hair could be of any value as a diagnostic aid, though they could provide information in surveys of large groups.

**Zusammenfassung.** Es werden Korrelationen zwischen dem Spurelementgehalt des menschlichen Haars und verschiedenen physiologischen und pathologischen Faktoren hergestellt.

M. H. BRIGGS, MAXINE BRIGGS and ANNE WAKATAMA

Department of Biochemistry, University of Zambia,  
P.O. Box 2379, Lusaka (Zambia), 18 October 1971.

### Sur l'absence de biosynthèse des stérols et du squalène chez un coelenteré (anthozoaire), l'anémone de mer *Calliactis parasitica*

Il est connu que les insectes n'effectuent pas de biosynthèse «ex novo» des stérols à partir de l'acétate<sup>1</sup>; le cholestérol qui leur est indispensable provient soit de leur nourriture, soit de la dégradation de la chaîne latérale des phytostérols<sup>1,2</sup>. Cette situation ne peut cependant être généralisée à tous les invertébrés. Plusieurs mollusques (*Helix pomatia*, *Arion rufus*, *Planorbis corneus*, *Limnea stagnalis*, *Patella coerulea*, etc.) seraient capables de synthétiser le cholestérol<sup>3,4</sup>. Récemment<sup>5</sup>, il a été montré que les gonades et l'hépatopancréas de *Aplysia depilans* synthétisent le cholestérol à partir de l'acétate et peuvent le transformer en corticostéroïdes. Les étoiles de mer *Asterias rubens* et *Solaster papposus* incorporent le mévalonate dans le squalène, le lanostérol et le 5 $\alpha$ -cholestène-7 ol-3 $\beta$ <sup>6</sup>. Dans d'autres cas<sup>3,4</sup>, une biosynthèse du squalène a été observée alors que l'animal ne paraît pas capable de le transformer en cholestérol. Notons que le nombre des espèces étudiées est très restreint et qu'une généralisation en fonction des familles ou des classes n'est pas encore possible. Nous avons précédemment constaté l'absence de synthèse des stérols et du squalène chez l'*Holothurie Stichopus japonicus*<sup>4</sup>; nous reportons ici les résultats d'un

travail parallèle effectué avec l'anémone de mer *Calliactis parasitica*. Rappelons que cet animal contient un pigment azoté particulier, la calliactine<sup>7</sup>. L'absence de biosynthèse du cholestérol et du squalène a été établie chez un autre coelenteré mais appartenant à une classe différente, la méduse *Rhizostoma* (scyphozoaire)<sup>8</sup>.

<sup>1</sup> R. B. CLAYTON, J. Lipid Res. 5, 3 (1964).

<sup>2</sup> F. J. RITTER et W. H. J. M. WIENTJENS, T.N.O. Nieuws 22, 381 (1967).

<sup>3</sup> J. AUSTIN, *Advances in Steroids biochemistry and pharmacology* (Ed. M. H. BRIGGS; Academic Press, London 1970), vol. 1, p. 73.

<sup>4</sup> T. NOMURA, Y. TSUCHIYA, D. ANDRÉ et M. BARBIER, Bull. Jap. Soc. Sci. Fisheries 35, 299 (1969).

<sup>5</sup> C. L. DI PRISCO, F. DESSI, M. TOMMASUCCI et C. BASILE, Communication au 6<sup>ème</sup> Congrès Européen d'Endocrinologie Comparée, Montpellier 1971, p. 129.

<sup>6</sup> A. G. SMITH et L. J. GOAD, Biochem. J. 123, 671 (1971).

<sup>7</sup> E. LEDERER, G. TEISSIER et C. HUTTER, Bull. Soc. chim. fr. 7, 5<sup>ème</sup> série, 603 (1950).

<sup>8</sup> H. E. VAN AAREN, H. J. VONK et D. I. ZANDEE, Arch. int. Physiol. Biochem. 72, 606 (1964).

Tableau I. Résultats de l'incorporation d'acétate de sodium  $1-^{14}\text{C}$  (0,1mC)<sup>9</sup>

Fractions	Poids (g)	Radioactivités (dpm/mg)	Radioactivités totales (dpm)
Insaponifiable	1,10	2320	$2,55 \times 10^6$
Acides	2,20	3550	$7,80 \times 10^6$
Stérols bruts	0,270	130	$3,50 \times 10^4$
Stérols:			
1ère cristallisation	0,211	5	$1,05 \times 10^3$
2ème cristallisation	0,188	3	564
3ème cristallisation	0,156	2	312

Tableau II. Analyse des stérols de *Calliactis parasitica*<sup>17</sup>

Stérols	Temps relatifs de rétention en chromatographie gaz-liquide	Spectrométrie <sup>a</sup> de masse <sup>15</sup> Stérols <i>m/e</i>	Propionates <i>m/e</i>	Relatifs approximatifs (%)
Cholestérol	1	386	368	87
Cholestanol	1	388	444	3
Déhydrocholestérol <sup>a</sup>	0,89	384	366	2
Méthylène-24 cholestérol	1,28	398	380	4
Brassicastérol (ou picstérol)	1,12	398	380	2
C <sub>26</sub>	0,68		352	1,5

<sup>a</sup> Rappelons que les stérols  $\Delta_5$  fournissent un ion moléculaire alors que leurs propionates montrent un ion à M-74; en absence d'insaturation en 5, les propionates donnent l'ion moléculaire. Les fragmentations ultérieures ont été utilisées pour la détermination des chaînes latérales. La seconde insaturation du déhydrocholestérol est située dans la chaîne latérale, mais par suite des faibles quantités des substances, nous n'avons pu préciser.

On a injecté 0,1 mC d'acétate- $1-^{14}\text{C}$  dans la colonne de 15 anémones de mer *Calliactis parasitica*<sup>9</sup>; les animaux ont été maintenus en vie pendant 24 h. Les lipides ont été extraits et saponifiés suivant les procédés habituels; les stérols ont été précipités sous forme de digitonides. Après 3 cristallisations dans le méthanol, la radioactivité de la fraction stérolique devient nulle. Nous reportons dans le Tableau I les radioactivités des principales fractions. On remarque une incorporation importante de la radioactivité dans les acides (environ 3%) et dans la partie non stérolique de l'insaponifiable (environ 1%). Il n'est toutefois pas possible, comme dans d'autres cas, d'éliminer l'existence d'une biosynthèse des stérols particulièrement lente, ou bien saisonnière, ou bien encore réprimée par leur abondance dans la nourriture.

Les stérols de cette anémone de mer ont été analysés par chromatographie sur couche mince de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AgNO}_3$ , par chromatographie en phase gazeuse (OV 101 1%) et par spectrométrie de masse avant et après propionylation; les résultats obtenus sont résumés au Tableau II. La présence du cholestérol en quantité abondante avait été signalée par SALAQUE<sup>10</sup>. Nous avons pu mettre en évidence une quantité non négligeable de stérols à 26 atomes de carbone (environ 1,5% des stérols)<sup>12-14</sup> provenant vraisemblablement du phytoplancton par la chaîne alimentaire<sup>18</sup>.

La partie de l'insaponifiable non précipitée par la digitonine a été chromatographiée sur colonne d'acide silique et on a recherché le squalène par chromatographies sur couches minces et gaz-liquide; n'ayant pu le trouver par ces procédés, nous avons repris l'isolement après addition de 20 mg de squalène authentique purifié. Le produit isolé par chromatographie préparative sur couche mince d'acide silique (développement par l'heptane,

Rf 0,35) possède une radioactivité totale de 600 dpm devenant nulle après préparation et cristallisation de l'hexachlorure de squalène<sup>11</sup>.

*Summary.* Sodium acetate  $1-^{14}\text{C}$  has been injected to the sea anemone *Calliactis parasitica* (coelenterate, anthozoa). Sterols and squalene were found unlabelled in this experiment. An analysis of the sterol mixture is reported.

J. P. FEREZOU, M. DEVYS et M. BARBIER<sup>15, 16, 17</sup>

*Institut de Chimie des Substances Naturelles, C.N.R.S., F-91 Gif-sur-Yvette (France), 16 septembre 1971.*

<sup>9</sup> Nous remercions le CEA, pour des subventions ayant facilité l'achat du matériel radioactif. Les radioactivités ont été mesurées sur un appareil à scintillation Nuclear Chicago de rendement 85% pour  $^{14}\text{C}$ .

<sup>10</sup> A. SALAQUE, Thèse de Doctorat d'Université, Paris 1967.

<sup>11</sup> I. M. HEILBRON, E. D. KAMM et W. M. OWEN, J. chem. Soc. 1926, 1631.

<sup>12</sup> D. R. IDLER, P. M. WISEMAN et L. F. SAFE, Steroids 16, 451 (1970).

<sup>13</sup> J. L. BOUTRY, A. ALCAIDE et M. BARBIER, C.r. Acad. Sci., Paris, 272, série D, 1022 (1971).

<sup>14</sup> A. ALCAIDE, J. VIALA, F. PINTE, M. BARBIER, M. ITOH et T. NOMURA, sous presse.

<sup>15</sup> Nous remercions MM. COSSON, BARDEY et VARENNE qui ont effectué les mesures de spectrométrie de masse sur un appareil AEI MS9, sous la direction du Dr B. C. DAS.

<sup>16</sup> Nous remercions le Professeur E. LEDERER pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

<sup>17</sup> Nous remercions la Station Biologique de Roscoff pour l'expédition de ces animaux.