

*Übersichtsreferat – Review Article*

## **Die Beurteilung des Spurenelementgehaltes von Haaren in Kriminalistik, Toxikologie und Umweltschutz. Untersuchungen zur Wanderungskinetik von Metallionen in Keratin**

H. Kijewski und J. Lange

Institute für Rechtsmedizin und Geochemie der Universität Göttingen, Windausweg 2,  
D-3400 Göttingen, Bundesrepublik Deutschland

### **Interpretation of the Trace Element Content of Hairs in Criminology, Toxicology and Environmental Protection. Experimental Migration of Metal Ions in Keratine**

**Summary.** Metal ions of exogenous origin can penetrate into the hair and can be accumulated. Penetration and distribution of metal ions could be examined by means of electron microprobe-analysis. The dependence of the accumulation of different kations on the concentration of these in the surrounding solutions have been determined by atomic absorption spectroscopy. The dimension of accumulation depends on various factors: the chemical nature of the ion involved, its concentration in the solution and the solutions pH-value, the nature of the anions present as well as the nature and concentration of other kations. The distribution of the kations in the hair can be changed by washing with distilled water. The Significance of the present physical-chemical experiments with hairs for criminology, toxicology and to environmental protection were discussed in detail. It was shown that the content of zinc in the hair is of predominantly endogenous origin; moreover, a strong accumulation in the hair root has to took place. The tudy of the accumulation mechanism should contribute to clarifying other possible accumulation mechanisms. Further information should be expected from extention of these experiments.

**Zusammenfassung.** Metallionen exogener Herkunft können in das Haar einwandern und dort angereichert werden. Durch Untersuchungen mit der Elektronenstrahlmikrosonde konnte die Einwanderung ins Haar und die Verteilung der Metallionen am Haarquerschnitt dargestellt werden. Mit der Atomabsorptionsspektralphotometrie wurden Anreicherungsfaktoren für verschiedene Kationen in Abhängigkeit von ihrer Konzentration in der das Haar umgebenden Lösung bestimmt. Die Größe des Anreicherungsfaktors hängt von der Stellung der Elemente im Periodensystem, ihrer Konzentration in der Lösung, dem pH-Wert der Lösung, der Art der Anionen und der Art und Konzentration anderer Kationen ab. Durch Waschen mit reinem Wasser können oberflächliche Anhaftungen in das Haarinnere transportiert und die Verteilung der Kationen im Haar geändert werden.

Die Konsequenzen der vorliegenden Experimente für die physikalisch-chemische Befunderhebung an Haaren in der Kriminalistik, Toxikologie und im Umweltschutz wurden ausführlich diskutiert. Es wurde gezeigt, daß der Zn-Gehalt im Haar überwiegend endogener Herkunft ist und daß im Wurzelbereich des Haars eine starke Anreicherung des Zinks stattfinden muß. Das Studium der Speicherungsmechanismen des Haars sollte zur Aufklärung anderer Spurenelementspeichermechanismen beitragen können. Von einer Ausweitung und Verfeinerung der Experimente erhoffen wir uns weitergehende Informationen.

**Key words.** Spurenelementgehalt in Haaren – Haaruntersuchungen, Spurenelementgehalt, Wanderungskinetik von Metallionen – Metallionen, Wanderungskinetik in Keratin

## Einleitung

Die Rolle, die die Spurenelemente im Organismus spielen, hat in jüngster Zeit starkes Interesse gefunden (Burch et al., Reinhold). Die Mechanismen der Speicherung und Freigabe von Spurenelementen sind noch weitgehend unbekannt. Einer der Spurenelementspeicher ist das Haar. Das Studium der Speicherungsmechanismen im Haar, das als Untersuchungsobjekt leicht zugänglich ist und Strukturanalogien zu anderen wichtigen Spurenelementspeichern aufweist, sollte zur Aufklärung allgemeiner Speichermechanismen beitragen können. Zur Klärung der Speicherfunktion des Haars können die zahlreichen Untersuchungen, die durch forensische Fragestellungen angelegt wurden, sicherlich mit Nutzen herangezogen werden.

Den Anstoß zur vorliegenden Untersuchung gab die Arbeit an der Identifizierung einer zerstückelten, bereits stark in Verwesung übergegangenen Leiche. In einem Waldstück bei Hamburg wurden in Plastiksäcken verpackte Leichenteile aufgefunden. Vergleichshaare aus der Haarbürste einer vermißten, als Opfer in Frage kommenden Person standen zur Verfügung. Die vergleichende Untersuchung der Haare mittels Neutronenaktivierung der mineralischen Bestandteile sollte, nachdem die klassischen Möglichkeiten der Haaruntersuchung erschöpft waren, die Frage der Identität entscheiden. Weil die Haare stark verschmutzt waren, schien eine Reinigung unumgänglich zu sein.

Der Frage der Reinigung der Haare kommt in einer Reihe von neutronenaktivierungsanalytischen Arbeiten eine zentrale Bedeutung zu, ohne daß es zu einer abschließenden Klärung dieses Problems gekommen wäre. Während Bate (1965) eine Methode zur sicheren Abtrennung von Spurenelementen exogener Herkunft vorstellte, lehnten Cornelis und Speecke jedes Reinigen der Haare ab, da es dabei zu einer Umverteilung der Ionen zwischen flüssiger und fester Phase komme. Wir sahen uns deshalb veranlaßt, diese Frage unter anderen methodischen Aspekten neu aufzugreifen. Die Konsequenzen der hier vorliegenden Ergebnisse für die Haaruntersuchung in Spurenkunde, Toxikologie und Umweltschutz sollen diskutiert und einige Probleme der Mineralisation der organischen Strukturmatrix gestreift werden.

## Material und Methode

Menschliche Kopfhaare von 3 verschiedenen Personen wurden für 24 Stunden in 1%ige Lösungen von  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$  und  $\text{Ag}^+$  eingehängt. Beim Kupfer wurde auch eine Lösung von 1000 ppm verwendet. Jeweils 5 Haare wurden nach kurzem Abspülen mit destilliertem Wasser sofort getrocknet, der Rest für 10 Min., 30 Min., 2 Stunden bzw. 24 Stunden bei 20 Grad Celsius

Tabelle 1. Arbeitsbedingungen für die Messungen mit der Mikrosonde ARL-EMX

Element	Analysenlinie	A	Analysator- kristall	Anregungs- spannung (KV)	Probenstrom (mA)
Cu	K $\alpha_{1,2}$	1.5418	LIF	25	20
Ca	K $\alpha_{1,2}$	3.3600	ADP	15	10
Zn	K $\alpha_{1,2}$	1.4363	LIF	25	15
Pb	L $\alpha_1$	1.1750	LIF	30	20
Ag	L $\alpha_1$	4.1541	ADP	20	20
Sb	L $\alpha_1$	3.4391	ADP	20	15

Oberflächenbedampfung: Kohlenstoff; Zählrohr: Proportionalzähler;  
Registrierung: Kompensationslinienschreiber und Impulszählung.

in 100 ml destilliertes Wasser gelegt. Das Wasser wurde nicht gerührt. Beim Silber wurde die Einwirkungszeit der Salzlösung variiert. Verwendet wurde eine 1%ige Lösung, die Einwirkungszeit betrug 1 Stunde, 4 Stunden, 8 Stunden, 24 Stunden und 10 Tage. Nach der Trocknung wurden die Haare in Epoxyharz eingebettet und die Epoxyblöcke so angeschliffen und poliert, daß der Haarquerschnitt mit der Oberfläche abschloß. Nach der Bedampfung der Proben mit Kohlenstoff wurde die Verteilung der Metallionen mit der Elektronenstrahlmikrosonde entlang einer Linie durch die Haarmitte gemessen. Die Untersuchungsbedingungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Es wurden Verteilungsquotienten  $\bar{V}_q$  zwischen den mittleren Elementkonzentrationen am Rand und in der Mitte der Haare gebildet und die Unterschiede bei verschiedenen Wässerungs- und Einwirkungszeiten statistisch geprüft. Weiterhin wurden in 2 Fällen Übersichtsaufnahmen der Elementverteilung über den Haarquerschnitt bei unterschiedlich langer Einwirkungszeit einer Silber-salzlösung hergestellt. In 2 Fällen wurde versucht, eine Absolutbestimmung der Elementkonzentrationen mit der Mikrosonde durchzuführen. Hierzu wurde gegen reines Silber geeicht. Weiterhin wurden jeweils 10 mg Haare in 1%igen Lösungen von Natrium, Kalium, Mangan-, Kalzium-, Kupfer-, Thallium-, Zink-, Cadmium-, Blei-, Silber- und Quecksilbersalzen gelagert. Die Zeit wurde zwischen 10 Min. und 24 Std., im Falle des Silbers zwischen 10 Min. und 10 Tagen variiert. Für das Silber wurde auch die Konzentration der Lösung verändert. Anschließend wurden die Haare abgespült, getrocknet und teils mit einem Veraschungsgerät der Firma Tracerlab trocken, teils mit einem

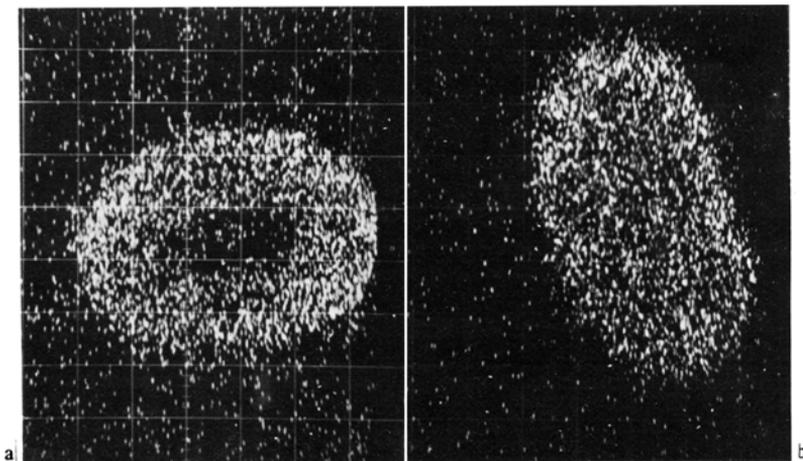


Abb. 1a. und b. Silberverteilung über den Haarquerschnitt a 2-stündige Einwirkungszeit  
b 16-stündige Einwirkungszeit Konzentration der Bad-Lösung: 1 %  $\text{Ag}^+$ -Ionen

$\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ -Gemisch feucht verascht. Die Rückstände wurden mit  $\text{HNO}_3$  aufgenommen, auf 100 ml verdünnt und mit dem Atom-Absorptions-Spektralphotometer 400 der Firma Perkin-Elmer in der Flamme untersucht. Die von der Herstellerfirma vorgeschlagenen Arbeitsbedingungen brauchten nicht modifiziert werden.

### Ergebnisse

Die Abbildungen 1 a und 1 b zeigen Übersichtsaufnahmen der  $\text{Ag}^+$ -Verteilung in Haaren nach 2 bzw. 16-stündiger Einwirkungszeit einer 1%igen Silbersalzlösung. In der Bildmitte ist in beiden Abbildungen in einem ovalen Bereich eine höhere Dichte der  $\text{Ag}$ -Reflexe zu erkennen. Diese ovalen Bereiche entsprechen den Haarquerschnitten. Die Signale außerhalb des Haarquerschnitts treten als Untergrund auch in völlig silberfreiem Material auf. In Abbildung 1 a haben die einwandernden  $\text{Ag}^+$ -Ionen die Haarmitte noch nicht erreicht.

Eine Begünstigung des Eindringens der Kationen im Bereich des – hier vorhandenen – Markstranges ist also nicht zu erkennen.

Die Abbildung 2 zeigt die Kupferverteilung zweier Haare entlang einer Linie durch den Querschnitt. Die Pfeile markieren das Erreichen bzw. Verlassen des Haarschaftes durch

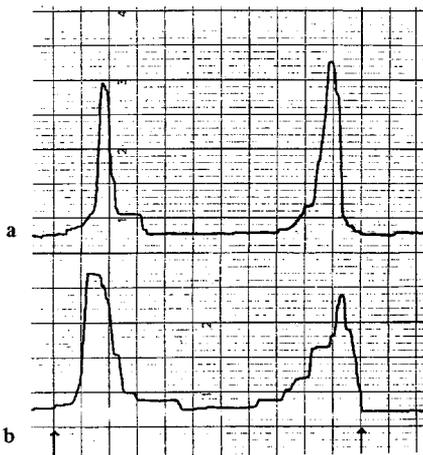


Abb. 2a. und b. Kupferverteilung entlang einer Linie durch den Querschnitt von Haaren. a nicht gewaschen b 30 min. mit destilliertem Wasser gewaschen, Einwirkungszeit 24 Stunden

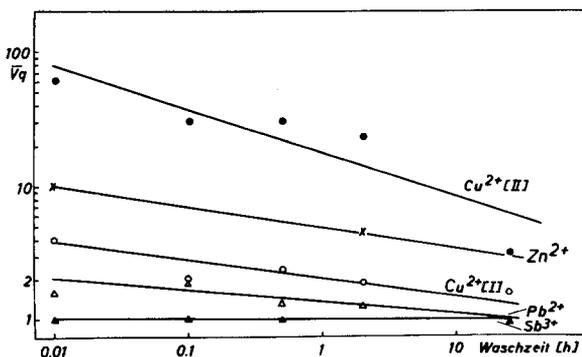


Abb. 3. Die Änderung der Verteilungsquotienten mit der Waschzeit  $t$  (h)

den Elektronenstrahl. Beide Haare hatten 24 Stunden in einer Kupfersulfatlösung von 1000 ppm gelegen. Das erste Haar (Schreiberkurve a im Bild oben) wurde nicht gewaschen, das zweite Haar (untere Kurve, b) wurde 30 Minuten mit destilliertem Wasser gewaschen. Es ist eine Depression der Peaks und Peakverbreiterung bei (b) gegenüber (a) zu erkennen. Offenbar wurden die Kupferionen durch den Waschvorgang nicht nur herausgelöst, sondern auch in das Haarinnere transportiert. Um einen Vergleich der zahlreichen Messungen zu ermöglichen, bezeichnen wir die mittleren Peakhöhen am Rande des Haares mit A- und B-, in der Mitte mit M-. den Quotienten  $\frac{A + B}{M}$  nennen wir den Verteilungsquotienten  $\bar{V}q$ .

Der Einfluß der Waschzeit auf  $\bar{V}q$  ist für einige Kationen in Abbildungen 3 dargestellt. Wie man sieht, sind für die 1000 ppm  $Cu^{2+}$ -Lösungen (II) die  $\bar{V}q$ -Werte generell größer als für die 1%ige Lösung, der Einfluß des Waschens ist stärker.

Für  $Sb^{3+}$  finden wir Verteilungsquotienten um  $\bar{V}q = 1$ , ein Einfluß des Waschens ist nicht erkennbar. In der Tabelle 2 sind die Daten der gemessenen Kationen zusammengestellt. Für die Kupferlösung (II) ist der Einfluß des Waschens offensichtlich. Der höchste Wert ist hier der unsicherste, weil für t ungefähr gleich 0 (die Haare wur-

**Tabelle 2.** Der Einfluß der Waschzeit auf den Verteilungsquotienten  $\bar{V}q$

Element	Waschzeit	$\bar{V}q$	n	S	Element	Waschzeit	$\bar{V}q$	n	S
$Cu^{2+}$ (II)	0	68	3	20.52	$Zn^{2+}$	0	10.8	4	2.01
	10 min	30	1	—		2 h	4.2	4	0.79
	30 min	30	1	—	$Pb^{2+}$	0	1.9	4	0.57
	2 h	23	1	—		30 min	1.3	5	0.71
	24 h	4.0	3	0.92		2 h	1.2	3	0.34
$Cu^{2+}$ (I)	0	4.0	5	1.20	24 h	1.3	2	0.05	
	30 min	2.3	7	1.05	$Sb^{3+}$	0	1.0	1	—
	2 h	2.5	3	0.89		10 min	1.05	2	0.06
24 h	2.0	6	0.72	30 min		1.01	2	0.01	
$Ca^{2+}$	0	5.2	3	0.28	2 h	1.1	2	0.02	
	2 h	2.4	3	0.42	24 h	0.95	4	0.15	

$$\bar{V}q = \frac{\text{mittlere relative Konzentration am Rand des Haares}}{\text{mittlere relative Konzentration in der Mitte des Haares}}$$

Einwirkungszeit der Metallsalzlösung: 24 Stunden, Konzentration der Lösung 1 %, ausgenommen  $Cu^{2+}$  (II) mit 1 %; n = Zahl der Messungen; S = Standardabweichung

**Tabelle 3.** Einfluß der Einwirkungszeit auf den Verteilungsquotienten  $\bar{V}q$

Element	Einwirkungszeit	$\bar{V}q$	n	S
$Ag^+$	1 h	18.2	2	4.24
	4 h	2.2	2	0.05
	8 h	1.3	4	0.08
	24 h	1.2	4	0.06
	10 d	0.96	2	0.09

$\bar{V}q$  = wie in Tab. 2 definiert; n = Zahl der Messungen; S = Standardabweichung; h = Stunden; d = Tage

den nur ganz kurz abgespült) M sehr klein und deshalb mit der größten Unsicherheit belastet ist. Für die Kupferlösung I besteht zwischen dem 1. und dem 24-Stunden Wert ein signifikanter Unterschied, der Unterschied zwischen dem 1. und dem 3. Wert ist statistisch wahrscheinlich. Die 0- und 2-Stunden-Werte für Zink sind statistisch unterscheidbar. Die Bleiwerte sind statistisch nicht zu unterscheiden, doch ist ein Trend zu erkennen. Für Natrium und Kalium ließen sich keine Verteilungsquotienten messen, weil die Einwanderung zu gering war. Sie wurden deshalb nicht in die Tabelle aufgenommen.

Für das Silber wurde die Einwirkungszeit variiert. Wie aus Tabelle 3 ersichtlich ist, geht mit sehr hoher Einwirkungszeit  $\bar{V}_q$  gegen 1, d.h. die Kationenkonzentrationen in der Haarmitte ist ebensohoch wie am Rande. Ebenfalls beim Silber unternahmen

Tabelle 4. Einfluß der Einwirkungszeit, des pH-Wertes und der Metallionenkonzentration auf den Anreicherungsfaktor  $A_f$

Element	[Me <sup>+</sup> ] Lsg.	t	[Me <sup>+</sup> ] Keratin %	A <sub>f</sub>	Element	[Me <sup>+</sup> ] Lsg.	t	[Me <sup>+</sup> ] Keratin %	A <sub>f</sub>
Mn <sup>2+</sup>	1 %	1 h	0.45	0.45	Pb <sup>2+</sup>	1 %	10 min	1.8	1.8
	1 %	24 h	0.51	0.51		1 %	1 h	3.4	3.4
Mn <sup>4+</sup>	<1 %	1 h	0.41	>0.41		1 %	24 h	5.3	5.3
	<1 %	24 h	0.54	>0.54	Ag <sup>+</sup>	1 %	10 min	2.3	2.3
Ca <sup>++</sup> (pH 1)	1 %	1 h	0.20	0.2		1 %	1 h	5.0	5.0
	1 %	24 h	0.20	0.2		1 %	24 h	10	10
Ca <sup>++</sup> (pH 4)	1 %	1 h	0.30	0.3		1 %	10 d	11	11
	1 %	24 h	0.23	0.23		1000 ppm	1 h	1.8	1.8
Ca <sup>++</sup> (pH 5)	1 %	1 h	1.10	1.10		1000 ppm	24 h	3.2	3.2
	1 %	24 h	0.95	0.95		100 ppm	1 h	0.7	0.7
Cu <sup>++</sup>	1 %	10 min	0.20	0.20		100 ppm	24 h	1.5	1.5
	1 %	1 h	0.55	0.55	Hg <sup>++</sup>	1 %	10 min	1.3	1.3
	1 %	24 h	1.2	1.2		1 %	1 h	5	5
Tl <sup>+</sup>	1 %	1 h	1.8	1.8		1 %	24 h	19	19
	1 %	24 h	1.6	1.6	[Hg <sub>2</sub> ] <sup>++</sup>	1 %	10 min	0.1	0.1
Zn <sup>++</sup>	1 %	1 h	1.1	1.1		1 %	1 h	0.2	0.2
	1 %	24 h	1.5	1.5		1 %	24 h	0.15	0.15
Cd <sup>++</sup>	1 %	1 h	2.2	2.2	HAsO <sub>4</sub> <sup>---</sup>	1 %	24 h	<0.2	<0.2
	1 %	24 h	2.0	2.0	As <sup>+++</sup>	1 %	24 h	1.5	1.5

[Me<sup>+</sup>] Lsg. = Metallionenkonzentration in der Reaktionslösung (Bad) in %.

[Me<sup>+</sup>] Keratin % = Metallionenkonzentration im Keratin in Gew. %.

A<sub>f</sub> =  $\frac{[\text{Me}^+] \text{ Keratin}}{[\text{Me}^+] \text{ Lösung}}$ ; min = Minuten, h = Stunden, d = Tage

wir den Versuch einer Konzentrationsbestimmung mit der Mikrosonde durch Impuls-zählung. Dabei kamen wir zu dem Ergebnis, daß die Silberionenkonzentration im Haar 12 mal höher war als in der umgebenden Lösung. Nun war die Eichung gegen reines Silber vorgenommen worden, die Eindringtiefe des Elektronenstrahls ist für Keratin und Silber sehr unterschiedlich und der Entstehungsort der Röntgenstrahlen liegt unterschiedlich tief. Von Duncumb und Long wurde der Einfluß der Eindringtiefe auf die Rückstreuung der Elektronen und damit auf die Ausbeute an  $\gamma$ -Quanten dargestellt. Wegen der geringen Dichte des Keratins sollte danach infolge der hohen Eindringtiefe beim Haar ein zu hoher Silberwert vorgetäuscht worden sein. Um die Messung mit der Mikrosonde zu überprüfen und das Ausmaß der Anreicherung auch für andere Kationen zu bestimmen, wurden bei Variationen verschiedener Parameter die Absolutwerte der Kationen im Haar mit der AAS bestimmt. Die so gewonnenen Ergebnisse wurden in Tabelle 4 zusammengestellt. Für Kalium und Natrium lagen die Gehalte in der Größenordnung des Untergrundes, Anreicherungsfaktoren konnten nicht bestimmt werden. Die stärkste Anreicherung fand sich für das  $Hg^{2+}$ -Ion. Die Menge der Haare war mit jeweils 10 mg sehr viel kleiner als die des Lösungsmittels (100ml). Eine Verarmung der Badflüssigkeit an Kationen war deshalb nicht zu erwarten. Störungen der Messung durch die an-

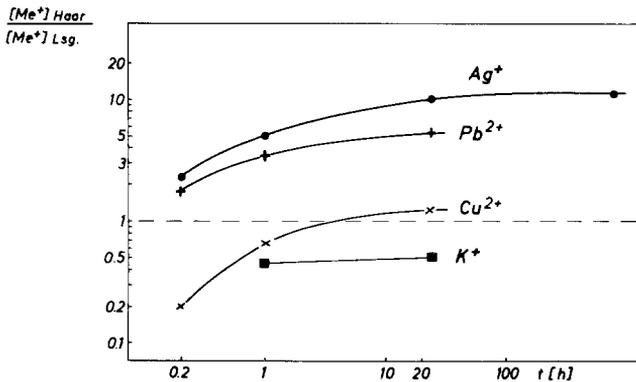


Abb. 4. Die Anreicherung von Metallionen im Haarkeratin

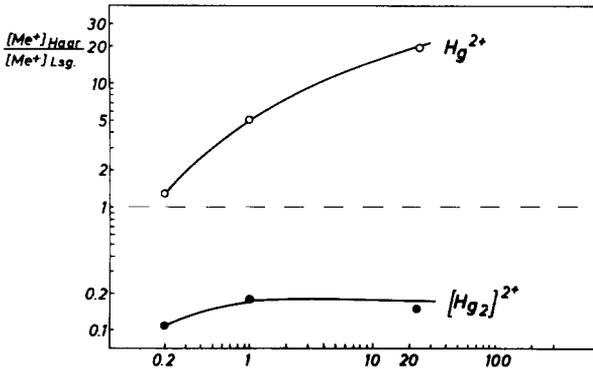


Abb. 5. Die unterschiedlichen Anreicherungen von  $Hg^{2+}$ - und  $(Hg_2)^{2+}$ -Ionen im Haarkeratin

organische Matrix waren wegen der hohen Konzentration der zu messenden Kationen nicht zu erwarten, um so weniger, als Sorensen et al. gezeigt haben, daß der Einfluß der Matrix bei Messungen von Schwermetallen in Haaren auch bei sehr viel niedrigeren Konzentrationen zu vernachlässigen ist. Die Präzision der Werte bei 5 Wiederholmessungen war auch bei Verwendung von Haaren verschiedener Personen stets besser als  $\pm 5\%$ . Die Anreicherung für  $Mn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  und Silber in Abhängigkeit von der Einwirkungszeit wurde in Abbildung 4 dargestellt. Das Anreicherungsverhalten der anderen gemessenen Kationen ist ähnlich. Wie man sieht, ist bei dieser Konzentration (1%ige Lösung) nach etwa 24 Stunden Einwirkungszeit eine obere Grenze der Anreicherung erreicht. Jedenfalls findet sich beim Silber auch nach 10 Tagen gegenüber dem 24 Stunden-Wert keine signifikante Erhöhung der Anreicherung. Ein eindrucksvoller Unterschied in der Anreicherung findet sich zwischen einwertigem und zweiwertigem Quecksilber (Abb. 5). Während die Konzentration des  $Hg^{2+}$  nach 24 Stunden etwa das 20-fache der umgebenden Lösung beträgt, erreicht die Konzentration des einwertigen Quecksilbers nicht einmal die der umgebenden Lösung. In Abbildung 6 ist der Einfluß des pH-Wertes auf das Anreicherungsvermögen der Haare für Calcium dargestellt. Mit steigendem pH-Wert nimmt das Einlagerungsvermögen der Haare zu. Die Abnahme des Anreicherungsfaktors mit zunehmender Einwirkungszeit ist statistisch nicht signifikant, scheint jedoch nicht zufällig zu sein. Den Einfluß der Konzentration

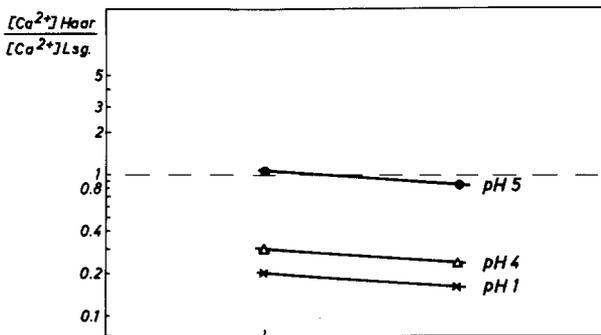


Abb. 6. Der Einfluß des pH-Wertes auf die Einwanderung von  $Ca^{2+}$ -Ionen im Haarkeratin

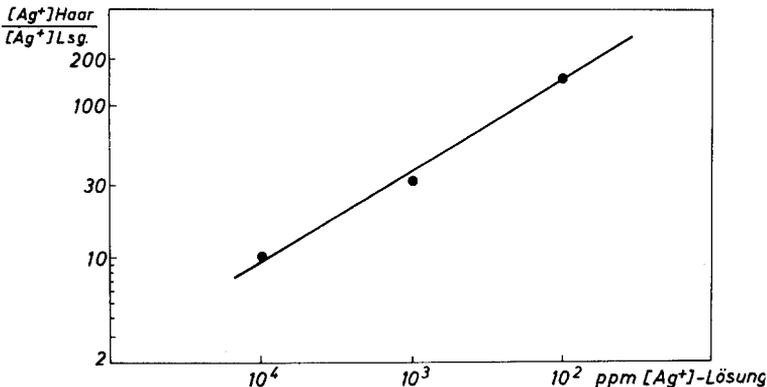


Abb. 7. Der Einfluß der Konzentration der Badlösung auf die Anreicherung

der Badlösung auf das Anreicherungsvermögen zeigt Abbildung 7. Mit abnehmender  $\text{Ag}^+$ -Konzentration nimmt die relative Anreicherung im Haar zu. Im Sonderfall sehr hoher Kationenkonzentration geht der Anreicherungsfaktor gegen 1, d.h. die Anreicherungskapazität ist erschöpft. Wir vermuten, daß auch gegenüber den anderen Kationen das relative Anreicherungsvermögen des Haares mit fallenden Konzentrationen der Lösung zunimmt.

## Diskussion

### 1. Zur Deutung der Ergebnisse

Durch die Messungen mit der Elektronenstrahlmikrosonde und der AAS konnte gezeigt werden, daß Metallionen aus Lösungen vom menschlichen Kopfhair aufgenommen und angereichert werden können und daß durch Behandlung mit destilliertem Wasser die Verteilung der Ionen im Haar verändert werden kann. Diese Änderung der Verteilung ist abhängig von der Art der Ionen (Abb. 3), von ihrer Konzentration und von der Dauer des Waschens. Ein niedriger Verteilungsquotient z.B. wie beim Antimon, spricht dafür, daß die Ionen schnell einwandern.

Die Einwanderungsgeschwindigkeit ist ebenfalls abhängig von der Konzentration. Je größer der Konzentrationsunterschied zwischen Haar und Lösung ist, umso schneller wandern die Kationen ins Haar ein. Auffällig ist der Effekt beim Kupfer (II), daß das Waschen mit destilliertem Wasser die Ionen effektiver in das Haar hinein transportiert als das Baden in einer  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen haltigen Lösung (Abb. 2 a und 2 b und 3). Möglicherweise spielt hier der Einfluß der Anionen eine Rolle. Das zum Kupfer gehörige Anion war  $\text{SO}_4^{2-}$ . Sollte das Sulfation wegen seiner Größe langsamer als das  $\text{Cu}^{2+}$ -Ion ins Keratin einwandern, so käme es an der Grenzschicht zwischen Haar und Lösung zur Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht, durch die die Einwanderung der  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen ins Haar behindert wird.

Die Größe der Einwanderungsgeschwindigkeit dürfte auch von der Größe der Kationen und ihrer Ladung abhängen. In Tabelle 5 sind die Ionenradien der untersuchten Kationen und die  $\text{pK}_L$ -Werte der Sulfide der Größe der hier gemessenen Anreicherungsfaktoren gegenübergestellt. Die Ionengröße korreliert nicht auffällig mit dem Anreicherungsfaktor. Allein beim einwertigen und zweiwertigen Quecksilber spielt die Ionengröße anscheinend die entscheidende Rolle. Der Einfluß des Waschens ist bei den verschiedenen Kationen teils ausgeprägt, teils gar nicht festzustellen. Diese Beobachtungen wird man bei der Beurteilung von Metallgehalten in Haaren zu Identifizierungszwecken berücksichtigen müssen. Den Einfluß des pH-Wertes zeigt die Abbildung 6. Mit steigendem pH-Wert nimmt das Anreicherungsvermögen der Haare zu. Diese Beobachtung weist daraufhin, daß der Protonierungsgrad der aktiven Gruppen (wahrscheinlich der Sulfhydryl- und Aminogruppen) bedeutungsvoll für die Anreicherung der Kationen ist. Da mit zunehmender Wässerung der Haare für  $\text{Ca}^{2+}$  eine Abnahme des Anreicherungsvermögens verbunden zu sein scheint, wäre zu diskutieren, ob mit zunehmender Quellung auch Änderungen der Struktur des Keratins verbunden sind, die eine Abnahme des Bindungsvermögens bewirken. Der Ionenradius des  $(\text{Hg})_2^{2+}$ -Ions dürfte mehr als das Doppelte des  $\text{Hg}^{2+}$  betragen. Hier könnte es wegen des hohen Ionenradius zu einer starken Behinderung der Einwanderung für das  $(\text{Hg})_2^{2+}$ -Ion kommen. Wie aus der Tabelle 5 hervorgeht, steigt das Anreicherungsvermögen der Haare mit steigendem  $\text{pK}_L$ -Wert der Kationen. Eine Ausnahme macht das Kupfer. Mög-

**Tabelle 5.** Der Einfluß der Ionendurchmesser und des Löslichkeitsproduktes der Sulfide auf die Anreicherung von Metallionen im Haarkeratin

Element	Ionendurchmesser (A)	$pK_L$ (MeS)	Anreicherungsfaktor $A_f$ (24h)
Na <sup>+</sup>	1.90–1.94		<1
K <sup>+</sup>	2.66		<1
Ca <sup>++</sup>	1.98–2.12		0.95 (pH 5)
Mn <sup>++</sup>	1.60–1.82	15	0.5
Cu <sup>++</sup>	1.40–1.44	36–44	1.2
Zn <sup>++</sup>	1.48–1.66	23	1.5
Tl <sup>+</sup>	2.94–3.00	22	1.6
Cd <sup>++</sup>	1.94–2.06	28	2.0
Pb <sup>++</sup>	2.36–2.64	27	5.3
Ag <sup>+</sup>	1.94–2.52	49	11
Hg <sup>++</sup>	2.20–2.24	49–53	19
Hg <sub>2</sub> <sup>++</sup>	2.54 * a	disproportioniert	0.15
Hg <sub>2</sub> <sup>++</sup>	9.55 * b	disproportioniert	0.15
Sb <sup>+++</sup>	1.52–1.80	93	nicht bestimmt
As <sup>+++</sup>	1.16–1.38	25	1.5
Molekülstruktur			
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	2.72 * c	planar	
	4.44 * d		
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2.72 * c	trigonal planar	
	4.87 * d		
SO <sub>4</sub> <sup>---</sup>	5.07 * e	tetraedrisch	
AsO <sub>4</sub> <sup>---</sup>	5.58 * e	tetraedrisch	
Cl <sup>-</sup>	3.62		

a, b: Hg<sub>2</sub><sup>++</sup> ist nur in Form des H<sub>2</sub>O-Hg-Hg-OH<sub>2</sub><sup>++</sup> existent; a = Nebenachse des Moleküls, b = Hauptachse des Moleküls; c = kleinster Durchmesser des Moleküls, d = größter Durchmesser des Moleküls; e = Tetraederseite.

\*: Werte zitiert nach Angaben in den Special Publications No. 11 und 18 der Tables of interatomic distances and configuration in molecules and ions

Ionendurchmesser zitiert nach Heydemann,  $pK_L$ -Werte nach Handbook of Chemistry and Physics;  $pK_L$ : negativer dekadischer Logarithmus des Löslichkeitsproduktes der Metallsulfide;  $A_f$ : Definition siehe Tabelle 4; Metallionenkonzentration in der Reaktionslösung = 1 %

licherweise ist dieser Effekt auf den Einfluß der Sulfatanionen zurückzuführen.

Der Anreicherungsfaktor nimmt mit zunehmender Konzentration beim Silber ab. Das ist plausibel, da die aktiven Gruppen im Keratin mit zunehmender Kationenkonzentration abgesättigt werden. Die starke Zunahme des Anreicherungsvermögens ist wichtig für den Einfluß der Kontamination auf den Spurenelementgehalt. Will man den Einfluß einer Metallionenlösung auf das Haar abschätzen, so wird man bei geringer Kationenkonzentration wohl stärkere Anreicherungsfaktoren als die hier gemessenen berücksichtigen müssen.

Wir erhoffen uns von der Untersuchung folgender Einflüsse, nämlich der Variation des pH-Wertes bei verschiedenen Kationen, der Variation der Anionen, der Vorquellung der Haare, der Variation der Konzentration der Lösung in weiten Grenzen, des Einflusses anderer Kationen eine Verfeinerung unserer Kenntnisse über die Einwanderung und Bindung von Kationen im Haarkeratin.

## 2. Die Bedeutung von Spurenelementbestimmungen im Haar für Identifizierungszwecke

Die Entwicklung der Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) ermöglichte die quantitative Bestimmung einer Reihe von Elementen sogar in Einzelhaaren. Nach Perkons und Jervis sollte es möglich sein, durch Vergleich von Spurenhaaren mit Haaren verdächtiger Personen eine Übereinstimmung mit nahezu absoluter Sicherheit zu bestätigen oder auszuschließen. Nach Perkons und Jervis (1962) sollte bei Bestimmung von 10 Spurenelementen eine zufällige Übereinstimmung von 2 Haaren mit einer Wahrscheinlichkeit von 1 : 15 Milliarden ausgeschlossen werden. In der Spurenkunde schien sich damit ein Durchbruch, vergleichbar der Einführung der Fingerabdruckidentifizierungstechnik, anzukündigen und es ist nicht verwunderlich, daß sich eine große Zahl von Arbeitsgruppen trotz des hohen untersuchungstechnischen Aufwandes diesen Problemen zuwandte. Allerdings ließen sich die optimistischen Voraussagen von Perkons und Jervis nicht voll bestätigen. Man hoffte, auftretende Schwierigkeiten bei der Haaridentifizierung durch Entfernung von Verunreinigungen überwinden zu können. Zur optimalen Reinigung der Haare wurden die verschiedensten Methoden beschrieben, vom einfachen Waschen in destilliertem Wasser bis hin zum Kochen der Haare in Komplexbildnern. Eine solche Vorbehandlung wäre dann optimal, wenn alle oberflächlichen Verunreinigungen entfernt und endogene Elemente überhaupt nicht herausgewaschen würden. Bate, der umfangreiche Studien zur optimalen Reinigung der Haare durchgeführt hat, glaubte eine Methode zur Entfernung von Verunreinigungen gefunden zu haben. Seine Beobachtung, daß radioaktives Natrium aus einer Lösung nicht in nennenswerten Mengen vom Haar aufgenommen wird, schien seine Auffassung, daß Verunreinigungen abgewaschen werden können, zu bestätigen. Immerhin zeigte sich schon frühzeitig, daß die Art des Waschens von Einfluß auf den im Haar verbleibenden Spurenelementgehalt ist und offensichtlich bei unvorsichtigem Vorgehen auch Elemente aus dem Haarschaft herausgewaschen werden können (Cornelis und Speecke). Perkons und Jervis, Coleman et al., Forslev, Lima et al., Odinotchkina sowie alle Autoren, die in den nächsten beiden Kapiteln (Vergiftung, Umweltschutz) zitiert werden, hielten die Reinigung der Haare vor der Untersuchung für notwendig und nützlich. Dagegen lehnen Cornelis und Speecke jedes Reinigen der Haare vor der Untersuchung ab, da jeder Waschvorgang die Spurenelementverteilung im Haar beeinträchtigen könne. Der unterschiedliche Einfluß der verschiedenen Reinigungsverfahren auf die im Haar verbleibenden Spurenelemente wurden von Bernaert untersucht. Demnach soll die Behandlung mit  $\text{CCl}_4$  besonders ungeeignet sein, bei der z.B. nur etwa 6 % des Golds im Haar verbleibe. Dagegen berichtet Bate 1965, daß kein Lösungsmittel zur Entfernung von „adsorbiertem“ Gold gefunden werden konnte. Die Untersuchungen mit der NAA zum Einfluß des Waschens auf den Spurenelementgehalt der Haare liefern keinen Aufschluß über die genaue Lokalisation der Verunreinigung und über die Verschiebung des Spurenelementgehaltes beim Waschen.

In der vorliegenden Arbeit sollte direkt gezeigt werden, wie sich die Waschzeit auf die Verteilung der Metallionen auswirkt. Das Verhalten der Metallionen gegenüber dem Waschvorgang ist unterschiedlich, Aufschluß über dieses Verhalten gibt hier der sog. Verteilungsquotient ( $\bar{V}_q$ ), das ist der Quotient aus den Metallionenkonzentrationen am Rand um in der Mitte des Haares (s.o.). Während sich dieser Quotient z.B. beim Kupfer mit der Waschzeit schnell ändert, ist er beim Antimon auch nach 24-stündiger Waschzeit unverändert.

Hieraus folgt bereits für den Fall, daß bei einer Wasserleiche der Spurenelementgehalt des Haares zu Identifizierungszwecken herangezogen werden soll, daß Elemente, deren Verteilung sich mit der Waschzeit schnell ändert, vernachlässigt werden müssen. Das gleiche gilt, wenn wegen starker Verschmutzung der Haare eine Reinigungsprozedur unumgänglich ist. Andererseits muß damit gerechnet werden, daß die Verunreinigungen bereits in das Haar eingedrungen sind und sich nun in keiner Weise mehr von den im Haar enthaltenen Elementen abtrennen lassen. In diesem Falle dürften die in der Verunreinigung enthaltenen Elemente nicht berücksichtigt werden. Wie schon Bate (1966) gezeigt hat, werden die meisten Elemente außer den Alkalimetallen vom Haar „adsorbiert“ und lassen sich dann nur schwer wieder vom Haar entfernen. Angaben über die genaue Lokalisation der adsorbierten Elemente sowie über ihre Anreicherung gegenüber der umgebenden Lösung wurden von Bate nicht gemacht. Lima 1965 hat festgestellt, daß der Arsengehalt in Haaren von Arbeitern in Arsengruben etwa 100 mal höher als normal war. Das Fehlen von Vergiftungserscheinungen führte er auf Gewöhnung zurück. Später konnten Lima et al. aber zeigen, daß das Arsen im Haar exogener Herkunft ist, weil der Arsengehalt im Blut und Urin normal war. Autoradiographische Studien zeigten sogar, daß das Arsen aus Staubablagerungen in das Haar eingewandert war.

Maes und Pate haben die Aufnahme von Cu an Einzelhaaren gemessen. In der vorliegenden Arbeit wurde darüberhinaus die Beeinflussung der Verteilung verschiedener exogener Elemente im Haar durch Einwirkung von Wasser und das unterschiedliche Anreicherungsvermögen gegenüber den verschiedenen Kationen dargestellt.

Nach Bate 1965 und Maes und Pate nimmt der Spurenelementgehalt nach der Haarspitze hin zu, was ein Argument dafür ist, daß eine Kontamination der Haare auch unter Normalbedingungen stattfindet. Hammer et al. zeigten, daß die mittlere Arsen-, Cd- und Pb-Konzentration im Haar proportional zur Umweltbelastung ansteigen kann. Creason et al. wiesen sogar signifikante Unterschiede der Metallionenkonzentrationen von Personen aus verschiedenen Stadtteilen in New York nach. Insofern ist eine statistische Verteilung der Metallionenkonzentrationen für bestimmte umweltrelevante Elemente nicht gegeben. Das wäre aber eine wichtige Voraussetzung für die statistische Bewertung von Haarbefunden. Ein solches Verfahren für den Vergleich von Haarproben wurden von Parker ausgearbeitet. Voraussetzung dafür ist die Kenntnis der Verteilung der Konzentrationen über die Population und den Kopf eines Individuums. Die Standardabweichung der Verteilung über den Kopf eines Individuums muß kleiner sein als die halbe Standardabweichung der Population.

Die einzelnen Größen müssen unabhängig voneinander veränderlich sein. Coleman et al. haben das Material für die statistische Bewertung geliefert. Der Stichprobenumfang umfaßte 750 Personen aus England und Wales, in 20 Fällen wurde die Verteilung über den Kopf einer Person genau untersucht. Über die Verteilung auf einem Kopf liegen sonst kaum Ergebnisse vor. Von Zander wurde die Streuung über den Kopf bei einer Person bestimmt. Eigene Untersuchungen dazu unter Berücksichtigung des Haaralters sind in Vorbereitung (Kijewski, Wille).

Dafür soll, wie bereits von Berg vorgeschlagen wurde, die Altersansprache aufgrund mikromorphologischer Merkmale erfolgen.

Cornelis und Speecke bemängeln an dem Vorgehen von Coleman und Parker, daß der Zeitfaktor nicht berücksichtigt wurde. Probe und Vergleichshaare könnten in Kriminalfällen nicht gleichzeitig entnommen werden. Bis zur Entnahme der Vergleichs-

haare könne sich der Spurenelementgehalt der Haare geändert haben. Diese Schwierigkeit könnte man dadurch überwinden, daß man bei wachsenden, (anagenen) Haaren einen Teil des Haares aus dem Wurzelbereich verwirft. Die Länge dieses Bereiches sollte der zwischen Vorfall und Probennahme vergangenen Zeit entsprechen. Wenn allerdings in der Zwischenzeit eine Kontamination des ganzen Haares stattgefunden hätte, die sich ja nach dem Oben gesagten nicht sauber von den endogenen Elementen abtrennen läßt, muß der Haarvergleich zu falschen Ergebnissen führen. Bei gleichzeitiger Kontamination von Probe und Vergleichshaar gilt die Voraussetzung der zufälligen Verteilung über die Gesamtpopulation nicht. Käme ein Angehöriger einer Belegschaft eines Werkes mit hoher Umweltbelastung in Verdacht, so ließe sich für den Verdächtigen eine sehr hohe Wahrscheinlichkeit der Übereinstimmung berechnen, die aber für jedes andere Mitglied der Belegschaft ebenso gelten könnte. Andererseits kann auch gerade eine ungewöhnlich hohe Kontamination Hinweise auf eine Person geben. Bei der Beurteilung haben die verschiedenen Elemente nicht die gleiche Aussagekraft.

Elementen, die im Haar normalerweise in geringer Konzentration vorliegen und einen hohen Anreicherungsfaktor haben, wie z. B.  $\text{Hg}^{2+}$ , darf man nicht das gleiche statistische Gewicht zusprechen wie Elementen, die im Haar in relativ hoher Konzentration vorliegen und relativ schwach angereichert werden wie z. B. Zink.

Allerdings sollte man nicht, auch wenn die Verhältnisse für ein Element besonders günstig liegen, die Beurteilung allein auf dieses eine Element stützen, wie es von Odi-nochkina für das Silber getan und auch vor Gericht vertreten wurde. Es kann Personengruppen geben, deren Mitglieder alle z. B. einen hohen Mn-Gehalt im Haar haben, in der Gesamtstatistik aber nicht auffallen müssen. Liegt jedoch ein stark von der Norm abweichender Zinkwert vor, so ist es unwahrscheinlich, daß eine Kontamination dafür verantwortlich ist (siehe Tab. 4, Kapitel Biomineralisation).

Im folgenden soll geprüft werden, ob der Spurenelementgehalt der Haare Identifizierungshinweise geben kann, wie etwa im Hinblick auf Alter, Geschlecht, Herkunft, Krankheit oder Stoffwechselstörungen der Person, von der die Haare stammen. Anke und Schneider haben die Veränderungen der Aschebestandteile an 282 Personen unterschiedlichen Alters gemessen und fanden dabei eine signifikante Altersabhängigkeit für die Elemente Ca, Mg, K, Zn und Mn. Die Altersabhängigkeit der Mn-Konzentration sollte mit Vorsicht gewertet werden, weil die Standardabweichungen sehr hoch und die Mangangehalte sehr niedrig sind. Fe zeigt den gleichen Trend wie Ca, Mg, K und Zn. Für alle genannten Elemente finden sich Konzentrationsmaxima zwischen dem 2. und 3. und zwischen dem 6. und 7. Lebensjahrzehnt. Die Altersabhängigkeit ist für das Zink am besten gesichert. Wie im Abschnitt Biomineralisation gezeigt wird, ist das Zn ein Element, bei dem der Einfluß einer Kontamination nur eine untergeordnete Rolle spielt. Nun gibt es Beispiele dafür, daß der Zinkgehalt im Haar sich etwa proportional zur Serumkonzentration ändert (Prasad et al.). Nach Halstedt und Smith fällt aber der Zinkgehalt im Plasma mit zunehmendem Alter mit etwa  $5 \mu\text{g}/\text{Dekade}$  ab. Dagegen soll nach Prasad et al. der Zinkgehalt in den Erythrocyten mit zunehmenden Alter ansteigen. Es wäre interessant, diese Befunde experimentell zu überprüfen.

Wenn auch wegen der relativ hohen Streuungen eine Altersansprache aufgrund des Mineralsalzgehaltes der Haare nicht sonderlich aussichtsreich erscheint, so sollte man dennoch diese Frage weiter verfolgen, zumal die Untersuchungen von Anke und Schneider u.W. bisher nicht nachgearbeitet worden sind. Weiterhin fanden Anke und

Schneider, daß der Kalzium-, Mg-, K-, und Na-Gehalt der Haare signifikant vom Geschlecht beeinflusst wird, wobei sich der Einfluß des Lebensalters natürlich ebenfalls auswirkt. Die Unterschiede hinsichtlich der  $\text{Ca}^{2+}$ -,  $\text{Mg}^{2+}$ -,  $\text{Na}^+$ - und  $\text{K}^+$ -Konzentrationen zwischen Mann und Frau sind zwischen dem 2. und 3. Dezennium am größten und zu Beginn des 1. und nach dem 6. Dezennium gering. Zwischen dem 20. und 30. Lebensjahr ist nach Anke und Schneider der Kalziumgehalt im Frauenhaar im Mittel etwa 3 mal so hoch wie im Männerhaar. Insofern scheint eine Beurteilung des Geschlechts aufgrund der Spurenelementgehalte aussichtsreich zu sein. Nach Coleman et al. lassen sich Haare aufgrund ihrer Spurenelementgehalte zu 90 % der Fälle dem richtigen Geschlecht zuordnen. Nach diesen Autoren gibt es hinsichtlich des Ca-Gehaltes regionale Unterschiede. Der Ca-Gehalt korreliert gut mit der Wasserhärte der jeweiligen Regionen. Die Ca-Mittelwerte von Coleman et al. lassen sich nicht direkt mit denen von Anke und Schneider vergleichen, weil diese geometrische, Anke und Schneider arithmetische Mittelwerte angegeben haben.

Bei Coleman liegt aber das Maximum der Häufigkeitsverteilung bei 3000 ppm, bei Anke und Schneider liegt der Mittelwert für Frauen bei 887 ppm, für Männer bei 390 ppm. Diese Diskrepanz ist schwer zu erklären. Sollte eine Nachprüfung so starke regionale und nationale Unterschiede bestätigen, ließen sich schon aufgrund des Kalziumgehaltes der Haare Aussagen über die Herkunft einer Person machen. Diese hier geschilderten Einflüsse des Lebensalters, des Geschlechts und des Lebensraumes werden überlagert von starken Veränderungen des Spurenelementgehaltes durch Krankheiten und besondere Stoffwechsellagen. Bei Zn-Mangelkrankheiten findet sich auch ein niedriger Zinkgehalt im Haar (Prasad, Reinhold). Wenn sich die Senkung der Plasmazinkkonzentration auf das Haar auswirkt, so wäre auch bei einer alkoholischen Leberzirrhose, die meist mit einem starken Absinken des Zinkblutspiegels verbunden ist, mit einem starken Absinken der Haarzinkkonzentration zu rechnen (Sullivan und Heany). Zahlreiche Infektionen sind mit einem Absinken der Serum-Zinkkonzentration verbunden. Nach Versieck et al. ist die Zn-Konzentration beim Herzinfarkt erniedrigt, der Gebrauch von Kontrazeptiva soll die Serum-Zinkwerte senken (Mc Bean et al.). Nach Schneider und Anke fanden sich bei Hyperthyreothikern ein signifikant niedriger Zn-Gehalt und systematisch höhere Cu- sowie Alkali- und Erdalkaligehalte im Haar. Ebenfalls zu einem signifikant höheren Cu-Gehalt im Haar führten häufige Bluttransfusionen bei anämiekranken Patienten und Hepatitis infektiosa. Bei der Nephrokalzinose erhöht sich der Na-, K-, Ca- und Cu-Anteil im Haar. Cu-Mangel kann zu Menkes „Kinky-hair“-Syndrom führen (Danks et al. und Menkes et al.), ein Mangel des Cu-haltigen Enzyms Tyrosinase zu Haarbildungs- und Pigmentierungsstörungen (Lerner et al.). Von Bedeutung für eine statistische Beurteilung ist die Tatsache, daß eine Veränderung der Konzentration eines Spurenelementes die Konzentrationsänderung anderer Spurenelemente nach sich ziehen kann. Burch et al. haben gezeigt, daß Zinkmangel bei Schweinen Konzentrationsänderungen bei Cu, Mg, Mn und Se bewirkt. Eine Behandlung mit Fe kann bei Kindern die Absorption von Kupfer unterdrücken. (Evans). Die Übergangselemente scheinen sich teilweise bei der Resorption und dem Transport gegenseitig vertreten zu können. Wenn sich die Konzentrationen verschiedener Übergangselemente im Serum gegenseitig bedingen, so dürfte auch ihre Konzentration im Haar nicht unabhängig voneinander sein, eine Hypothese, die für die statistische Interpretation des Spurenelementgehaltes im Haar von Bedeutung sein kann.

Wenn auch die statistische Beurteilung der Mineralbestandteile des Haares mühevoll ist und keine absolute Sicherheit versprechen kann, so sollte sie ebenso wie die klassischen morphologischen Haaruntersuchungen nicht außer Acht gelassen werden. Je mehr Merkmale von Haaren gleichzeitig erfaßt werden, umso sicherer wird die Aussage. Die Kombination der klassischen Methoden der Haaruntersuchung mit neutronenaktivierungsanalytischen Bestimmungen der Spurenelemente wurde von Zander beschrieben. Ebenso wie Störungen der Haarbildung z. B. Trichorrhexis invaginata und Monilethrix (Caputo und Cecarelli, Jungmichel) die morphologische Begutachtung erleichtern, können Stoffwechselanomalien und Besonderheiten des Spurenelementgehaltes zur Identifizierung beitragen. Das Interesse für die Bedeutung der Spurenelemente im Stoffwechsel nimmt sehr stark zu und es ist zu erwarten, daß sich neue Erkenntnisse auf diesem Gebiet für die spurenkundliche Arbeit nutzen lassen.

### *3. Der Nachweis von Metallvergiftungen durch Untersuchung von Haarproben*

Während die Körperflüssigkeiten bei Metallvergiftungen die aktuelle Belastung des Organismus widerspiegeln, schnell ansteigen und schnell wieder absinken, speichern die Haare die Spurenelemente und Gifte über eine längere Zeit. Das Haar steht nur an der Wurzel mit dem Blut in Kontakt. Metallionen werden hier aus dem Blut aufgenommen und meist angereichert. (Siehe Kapitel Ergebnisse und Kapitel Biomineralisation). Die Grenzschicht wird nach Lochte mit einer Geschwindigkeit von 6,8–13,2 mm/Monat nach außen transportiert und dadurch der Kontakt mit dem Blut bald unterbrochen. Spurenelemente können lange Zeit in den relativ inerten Haaren gespeichert werden. Untersuchungen von Haaren können deshalb Informationen über die Inkorporation von giftigen Elementen während der Wachstumsperiode der Haare von etwa 2–4 Jahren, selbst lange nach dem Tode der vergifteten Person liefern. So gelang es Smith et al. in Haaren, die von Napoleon I. stammen sollen, mit der Neutronenaktivierungsanalyse große Mengen an Arsen nachzuweisen. Nach Paulus wäre eine postmortale Aufnahme von Arsen durch die Haare auszuschließen, da auch nach Kochen in arsenhaltiger Lösung keine Aufnahme von Arsen ins Haar festgestellt wurde.

Dagegen fanden Smith und Young schon 1944, daß Arsen vom Haarkeratin festgehalten und angereichert wird. Olivier beschrieb den Einfluß von Bakterien auf die Bindung von Arsen an Haarkeratin. Auch unsere Versuche sprechen dafür, daß Arsen postmortal vom Haar aufgenommen und angereichert wird.

Eine Person kann an den Spätfolgen einer Vergiftung sterben oder Dauerschäden erworben haben, wenn der Blutspiegel des betreffenden Giftes schon wieder Normalwerte erreicht hat. Zur Prüfung solcher Fälle werden uns von Krankenhäusern und Ärzten recht häufig Haarproben zur Bestimmung ihres Metallgehaltes übersandt. Meist handelt es sich dabei um sehr geringe Haarmengen. Um nicht von vornherein unter die Nachweisgrenze zu gelangen, kann man sich gezwungen sehen, die Probe insgesamt zu untersuchen. Ein solches Verfahren enthält aber Risiken. Wie unsere Experimente gezeigt haben, können Haare metallische Gifte exogener Herkunft aufnehmen. Jedes normale Haarwaschen transportiert die Metallionen weiter in das Haarinnere. Sind die Metalle weit genug in das Haar eingewandert, so lassen sie sich durch keinen Waschvorgang von Metallionen, die durch die Haarwurzel in den Haarschaft gelangt sind, abtrennen. Wie aus Abbildung 2 und Tabelle 2 ersichtlich ist, wirkt sich

beim Kupfer schon eine Waschzeit von 10 Minuten dahingehend aus, daß eine Umverteilung der Metallionenkonzentrationen zu erkennen ist. Nach Bate (1965) ließ sich natürliches Zn im Haar sogar leichter mit EDTA extrahieren als künstlich adsorbiertes. Für Silber und Gold konnte von Bate überhaupt keine Lösungsmittel gefunden werden, um oberflächlich adsorbiertes Metall zu eluieren. Es ist also sinnlos, Haarproben zu waschen, um Elemente endogener und exogener Herkunft trennen zu wollen. Allenfalls dann, wenn man eine vor kurzem stattgefundene Kontamination mit einem Metallsalz erkennen will, wäre ein vorsichtiges Waschen angezeigt. In diesem Fall müßte, außer z. B. bei Ag und Au, eine Erhöhung des betreffenden Elements in der Waschflüssigkeit zu beobachten sein. Liegt eine Kontamination eine gewisse Zeit zurück, so muß sie auf diese Weise nicht zu erkennen sein. (Siehe Kapitel Umweltbelastung und Spurenelementgehalt).

Die Kontamination der Haare kann auf verschiedenste Weise erfolgen. Hammer et al. teilen einen Mittelwert der Pb-Konzentration eines Kollektivs von 10-jährigen Knaben mit, der mit 107 ppm in der Größenordnung der von Kopito mitgeteilten Werte liegt, die von einem Kollektiv von Kindern mit Bleivergiftungen stammen. (Siehe Kapitel Umweltbelastung etc.). Anscheinend war ein nicht unerheblicher Teil des Bleis vom Haar direkt, ohne den Umweg über den Organismus zu nehmen, aus der stark verschmutzten Luft aufgenommen worden. Bate stellte fest, daß die Konzentration für eine Reihe von Elementen mit zunehmender Entfernung von der Haarwurzel zunimmt, was ein Hinweis auf eine externe Kontamination der Haare ist. Maes und Pate haben Haare auf ihren Cu-Gehalt untersucht, Renshaw et al. haben diese Untersuchung hinsichtlich des Bleis durchgeführt. Sowohl der Cu-Gehalt als auch der Pb-Gehalt stieg in Richtung auf die Haarspitzen an. Ein Beispiel für eine extreme Kontamination wurde von Wüstner et al. gegeben. Bei einer Hausfrau wurde neben klinischen Symptomen, die mit einer Vergiftung vereinbar sind, eine Verfärbung der Fingernägel festgestellt. Die Frau hatte über lange Zeit ein quecksilberhaltiges Bleichmittel benutzt, (Quecksilbergehalt 6 %) das zur Entfernung von Sommersprossen dienen sollte. Bei unseren Versuchen stellten wir eine etwa 20-fache Anreicherung von Hg im Haar bei Verwendung einer 1%igen  $\text{Hg}^{2+}$ -Lösung fest. Hier war eine Salbe mit einem Gehalt von 6 % Hg häufig in direktem Kontakt mit der Haut und dem Keratin der Fingernägel gekommen. Wegen der Strukturanalogie zwischen Haar- und Nagelsubstanz, ist es nicht verwunderlich, daß es in den Nägeln der Hand zu einer starken Anreicherung des Quecksilbers (1720 ppm), verbunden mit einer Schwarzfärbung der Nägel gekommen war. Offenbar war auch ein größerer Teil des Quecksilbers von der Haut resorbiert worden, denn die Hg-Konzentration im Urin lag bei 1 ppm und war damit gegenüber dem Normalwert von 0,005 ppm stark erhöht. Von Valloton und Lob wurde die Resorption von Quecksilber aus einer quecksilberhaltigen Seife untersucht. Bei sehr häufiger Benutzung der Seife durch Klinikpersonal kam es zu einer Steigerung der Quecksilberausscheidung im Urin bis zu einem Wert von 0,2 ppm. Bei keiner der 30 untersuchten Krankenschwestern kam es zu klinischen Symptomen, allerdings wurde die bei dem oben beschriebenen Falle gefundenen Werte nicht erreicht. Um einen Eindruck über die Resorptionsverhältnisse zu bekommen, wäre es interessant, die Hg-Konzentration in den Zehennägeln der Patientin, die ja nicht verfärbt waren, zu bestimmen.

Natürlich kann es auch postmortal zu einer Aufnahme von Metallen in das Haar-keratin kommen. Mit zunehmender Industrialisierung hat auch der Gehalt an me-

tallischen Giften in Klärschlämmen und Abwässern und damit auch in Flüssen und Seen zugenommen. Nach Iskandar et al. beträgt der Hg-Gehalt im Sediment im Ober- teil des Wisconsin River 801 ppm. Nach Förstner und Müller beträgt der Bleigehalt im Bodenseesediment 48 ppm und im Tonsediment der Aller sogar 1200 ppm. Kommt das Haar einer Wasserleiche mit einem solchen Sediment längere Zeit in Kontakt, so kann es nach den oben angegebenen Anreicherungsquotienten zu einer so starken An- reicherung der Metalle im Haar kommen, daß die Möglichkeit einer Vergiftung der be- treffenden Person zu diskutieren wäre. Noch höhere Werte für Klärschlämme wurden von Preuß und Kollmann mitgeteilt. Für Blei und Cd wurden z. B. Werte von 3900 ppm und 70 ppm festgestellt. Wird etwa das Opfer eines Verbrechens in einem sol- chen Klärschlamm versenkt, so muß es wegen der hohen Metallkonzentration zu einer so starken Anreicherung im Haar kommen, daß eine Vergiftung als Todes- oder Mit- todesursache in Frage käme. Die Haare sind verhältnismäßig resistent und könnten zur Untersuchung kommen, wenn die Weichteile bereits zerstört sind. Natürlich sollte bei Untersuchungen dieser Art auch eine Bestimmung der Metallionenkonzentration im umgebenden Medium vorgenommen werden. Dabei wären die Anreicherungs- quotienten, die in dieser Arbeit bei einer Metallionenkonzentration von 1 % bestimmt wurden, zu berücksichtigen. Für die Beurteilung praktischer Fälle ist es darüberhinaus erforderlich, die Anreicherungsquotienten für verschiedene Konzentrationen der Met- allionen zu kennen. Untersuchungen zur Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit der Anreicherungsquotienten sind deshalb in Vorbereitung. Selbst dann, wenn man die Schwermetallkonzentration im umgebenden Milieu berücksichtigt, kann man zu Fehl- schlüssen kommen. Nach Mc. Bride und Wolfe können methanogene Bakterien  $As^{5+}$  zu  $As^{3+}$  reduzieren und zur Bildung von metallorganischen Verbindungen beitragen. Methylquecksilber kann durch Bakterien zu  $Hg^0$  reduziert werden (Spangler). Die Dis- proportionierung von  $(Hg)_2^{2+}$  zu  $Hg^{2+}$  und  $Hg^0$  wird durch manche Bakterien gestört. Jede Ladungsstufe des Quecksilbers kann bakteriell in eine andere umgewandelt wer- den. (Summers und Silver). Die Konsequenzen einer biologischen Komplexierung für die Aufnahme ins Haar wurden bisher nicht untersucht, doch konnten bereits extreme Unterschiede in der Aufnahmebereitschaft von Haar gegenüber  $Hg^{2+}$  und  $Hg_2^{2+}$  fest- gestellt werden. Während  $Hg_2^{2+}$  überhaupt nicht angereichert wird, fanden wir für  $Hg^{2+}$  die stärkste Anreicherung von allen untersuchten Elementen. (Siehe Ergeb- nisse und Kapitel Biomineralisation). Insofern kann es also wegen unterschiedlicher Bakterientätigkeit im gleichen Boden, Schlamm oder Sediment zu krassen Unter- schieden in der Anreicherung von metallischen Giften im Haarkeratin kommen. Weil die Kontamination von Haaren sich im allgemeinen auf die ganze Länge des Haares bezieht (wenn auch eine inhomogene Kontamination durchaus denkbar ist), die Giftaufnahme aber gewöhnlich nicht kontinuierlich erfolgt, wäre eine abschnitts- weise Untersuchung des Haarschaftes angezeigt, um zwischen einer Vergiftung und einer exogenen Verschmutzung unterscheiden zu können, was aber aus den oben angegebenen Gründen nicht immer möglich ist.

Weiterhin kann auf diese Weise eine ungefähre zeitliche Zuordnung der Ver- giftungsphasen vorgenommen werden. Verschiedene Autoren (Hagedorn-Götz und Stöppler, Henke und Bohn, Renshaw et al., Smith et al.) haben diesen Weg der ab- schnittswisen Untersuchung des Haarschaftes beschritten. Voraussetzung für eine solche Untersuchung ist eine hochempfindliche Methode, wie etwa die Autoradio-

graphie nach Aktivierung, die Neutronenaktivierungsanalyse, Massenspektrometrie oder die flammenlose Atomabsorptionsspektroskopie (AAS). Besonders geeignet erscheint für die Haaruntersuchungen die flammenlose AAS zu sein, weil sie bei höchster Empfindlichkeit einen relativ niedrigen Aufwand erfordert. Immerhin kann es auch dann, wenn die Konzentrationsverteilung des Giftes entlang des Haarschaftes gemessen wird, zu Irrtumsmöglichkeiten kommen. Maes und Pate haben Einzelhaare unter mikroskopischer Kontrolle in Abschnitte von 2 mm Länge zerlegt und den Cu-Gehalt der Abschnitte mit der AAS bestimmt. Sogar bei benachbarten Abschnitten traten sehr starke Konzentrationsunterschiede auf. Weiterhin wurden Haare in einer 100 ppm-Cu-Lösung gebadet und der Cu-Gehalt der Segmente in der hier beschriebenen Weise bestimmt. Die Cu-Konzentration der mit Cu-Lösung behandelten Haar war zwar deutlich höher als bei den unbehandelten, doch änderte sich auch hier die Cu-Konzentration sehr stark mit dem Abstand von der Haarwurzel. Anscheinend ist das Anreicherungsvermögen des Haares wenigstens für das Kupfer nicht ortsunabhängig. Die älteren Anteile des Haars sind offenbar in der Lage, Kupfer stärker anzureichern als die wurzelnahen Abschnitte. Es ist deshalb erforderlich, das Absorptionsverhalten der Haare gegenüber den toxikologisch relevanten Elementen zu untersuchen. Es wäre zu prüfen, ob aufgrund der abschnittswisen Untersuchung des Haarschaftes überhaupt eine Unterscheidung zwischen Kontamination und Vergiftung möglich ist. Wenn sich die Beobachtungen von Maes und Pate bestätigen lassen, kann eine zufällige Kontamination zониert sein. Darüberhinaus läßt sich dann, wenn eine Vergiftung vorgetäuscht werden soll (Verschleierung eines Mordes, Vortäuschung einer Straftat, Betrug), auch die Möglichkeit finden, eine zониerte Kontamination der Haare durchzuführen. Deshalb sollte aufgrund des Elementgehaltes der Haare allein nicht auf eine Vergiftung geschlossen werden, sondern alle Möglichkeiten zur Absicherung der Diagnose ausgeschöpft werden. Nach Möglichkeit sollte eine Untersuchung einer Knochenprobe parallel zur Haaruntersuchung durchgeführt werden. Nach Rauschke ist der Arsen- bzw. Thalliumnachweis im Haar auch morphologisch möglich. Schon 4 Tage nach der Giftaufnahme sind lichtundurchlässige, Tl-haltige Einlagerungen im wurzelnahen Bereich nachweisbar (Widy). Dieser Effekt tritt nach unseren Untersuchungen bei der Behandlung eines toten Haares mit Metallsalzlösungen nicht auf. Bei Verdacht auf Tl-Vergiftungen sollte deshalb auf das Mikroskopieren der Haare keinesfalls verzichtet werden.

#### *4. Umweltbelastung und Spurenelementgehalt im Haar*

Das Haar ist einer der Spurenelementspeicher des Körpers. Experimentelle Belastung des Organismus mit Schwermetallsalzen äußert sich auch in einer signifikanten Erhöhung der Konzentration des betreffenden Elements im Haar, wie z. B. von Jaworoski et al. bei Tierversuchen gefunden wurde. Suzuki et al. fanden eine Korrelation zwischen Blutbleigehalt und Bleigehalt im Haar bei Arbeitern mit einer Bleivergiftung, Kopito et al. bei Kindern mit chronischer Bleivergiftung. Eine hochsignifikante Korrelation zwischen den Bleiwerten im Haar und in der Leber konnte von Rüssel und Schöberl festgestellt werden. Die Metallkonzentrationen im Haar können länger zurückliegende Belastungen des Organismus mit Metallen widerspiegeln, denn die Spurenelementkonzentration im Haar außerhalb des Wurzelbereichs wird von der aktuellen Konzentration in der Körperflüssigkeit so gut wie gar nicht mehr beeinflusst, während sich die Metallionenkonzentration im Blut sehr rasch ändern kann. Haar-

proben lassen sich leicht gewinnen, transportieren, lagern und untersuchen. Während der Aschegehalt des Knochens nach Schwerd etwa 30 % beträgt, enthält das Haar nur etwa 1 % anorganischer Rückstände (Anke und Schneider). Die Störung der Analytik durch die anorganische Matrix ist deshalb entsprechend gering. Dies wirkt sich besonders für die Atomabsorptionsspektralanalyse aus, bei der sehr hohe Konzentrationen der anorganischen Matrix zu schwerwiegenden Störungen durch unspezifische Absorption (Kijewski, Lange) führen. Deshalb ist z. B. eine Spurenelementbestimmung im Knochen oder in Zähnen mit der AAS sehr erschwert. Wegen des relativ geringen Aschegehaltes der Haare tritt nach Sorenson et al. eine unspezifische Absorption bei der Bestimmung von Kupfer, Zink, Blei und Cadmium nicht auf. Die AAS ist also wegen ihrer hohen Empfindlichkeit und wegen des Fehlens von Störungen für Haaruntersuchungen das Mittel der Wahl. Sie wurde deshalb von Hammer et al., von Creason et al., von Klevay, Kopito u. a. zur Untersuchung des Umwelteinflusses auf den Spurenelementgehalt der Haare eingesetzt. Allerdings wird der Wert dieser Untersuchungen dadurch eingeschränkt, daß Haare Metallionen exogener Herkunft aufnehmen und sehr stark anreichern können, wie es in dieser Arbeit dargestellt wurde. Bei längerer Einwirkungsdauer der Verunreinigung können Elemente endogener und exogener Herkunft nicht separiert werden. Wie unsere Untersuchungen zeigen, werden oberflächlich gebundene metallische Verunreinigungen durch den Waschvorgang nicht nur abgelöst, sondern auch in das Haar hineintransportiert. Bei energischem Waschen werden außerdem beträchtliche Mengen an Spurenelementen endogener Herkunft entfernt. Dennoch wurden die Haarproben in allen oben genannten Untersuchungen sorgfältig gewaschen, „um oberflächliche Anhaftungen“ zu entfernen, z. T. sogar mit EDTA-Lösung erhitzt. Ein vorsichtiges Waschen der Haare wäre angezeigt, wenn eine starke, aktuelle Verschmutzung erkannt werden soll. In diesem Falle wäre eine Konzentrationserhöhung im Lösungsmittel zu erwarten. Eine länger zurückliegende Kontamination der Haare muß aber so nicht nachweisbar sein, weil die Anhaftungen in der Zwischenzeit durch normales Haarwaschen teils entfernt, teils ins Haarinnere transportiert sein können. Nord et al. halten aber eine Eindringen von Metallionen ins Haar für unwahrscheinlich, da „der Haarschaft durch eine Schicht von natürlichen Ölen geschützt sei und deshalb Verunreinigungen leicht abzuwaschen seien“. Nach unseren Messungen wird aber gerade das von Nord et al. untersuchte Quecksilber sehr energisch vom Haar aufgenommen und gegenüber der umgebenden 1%igen Lösung auf das 20-fache aufkonzentriert. Wir haben Grund zu der Vermutung, daß bei niedrigen Hg-Konzentrationen in der Lösung die Anreicherung noch ausgeprägter ist. Untersuchungen zur Konzentrationsabhängigkeit der Anreicherung und zum Einfluß anderer Kationen und Anionen auf die Resorption von Metallionen sind in Vorbereitung. Obgleich eine genaue Lokalisation des Quecksilbers von Bate nicht gemessen werden konnte, zeigen schon seine Versuche, daß z. B. Hg am Haarschaft adsorbiert, aufkonzentriert und nicht abgespült werden kann. Auch Klevay hält, ebenso wie Sorenson, eine Aufnahme von Schwermetallen durch das Haar außer durch die Wurzel für unwahrscheinlich. Demgegenüber fand Bate in längeren Haaren mit zunehmender Entfernung von der Haarwurzel eine Zunahme der Konzentration für eine Reihe von Elementen. Ähnliche Ergebnisse wurden von Maes und Pate für das Kupfer und von Renshaw et al. für das Blei mitgeteilt. Da die Haarspitzen länger einer Kontamination ausgesetzt sind als die wurzelnahen Bereiche, spricht dieses Untersuchungsergebnis dafür, daß die Haare

auch unter Normalbedingungen in vivo Spurenelemente aufnehmen können. Hammer et al. räumen ein, daß bei der Analyse der Haare sowohl endogene als auch exogene Komponenten gemessen werden. Der Zusammenhang zwischen der Belastung des Organismus mit Schwermetallen und deren Konzentration im Haar ist nach Hammer et al. noch unklar, doch führt er die Experimente von Jaworowski als Argument dafür an, daß die Pb-Konzentration im Haar doch die Belastung des Organismus widerspiegelt. Jaworowski hat in 20 Autopsiefällen eine gute Korrelation zwischen Pb-Konzentrationen im Haar und im Knochen gefunden. Sicherlich drückt sich eine Bleivergiftung auch in einer Erhöhung des Bleigehaltes im Haar aus, wie es z. B. von Kopito gezeigt wurde, doch kann eine Erhöhung des Bleigehaltes im Haar auch ohne erhöhte Belastung des Organismus erfolgen. Nach Hammer et al. fand sich bei der Untersuchung von 45 etwa 10-jährigen Schülern ein arithmetischer Mittelwert von 107 ppm für die Pb-Konzentration im Haar. Dieses Kollektiv lebte in einem Gebiet mit hoher Umweltbelastung durch Bleihüttenindustrie. In einem Gebiet mit geringer Umweltbelastung fand sich ein Mittelwert bei einem Kollektiv von 38 Personen von 7,6 ppm. Der Mittelwert für die Blutbleikonzentration der letzteren Gruppe dürfte zwischen 10 und 30  $\mu\text{g}/100\text{ ml}$  liegen. Bestände eine Proportionalität zwischen Blei im Blut und Haar, so sollte der Mittelwert der Blutbleikonzentration für das erste Kollektiv bei etwa 133  $\mu\text{g}/100\text{ ml}$  liegen, wenn man einen Blutbleiwert von 10  $\mu\text{g}/100\text{ ml}$  für das zweite Kollektiv annähme. Das bedeutet, daß bei einem Großteil des Kollektivs mit hoher Pb-Belastung eine schwere Bleivergiftung vorläge, was offensichtlich nicht der Fall war. Es wäre interessant eine solche Personengruppe hinsichtlich des Blutbleigehaltes und hinsichtlich klinischer Symptome zu untersuchen. Jaworowski et al. haben in Tierversuchen  $^{210}\text{Pb}$ -Lösungen injiziert und die Konzentrationen von  $^{210}\text{Pb}$  (in pCi/g) in Haar und Knochen bestimmt. Dabei war die Pb-Konzentration im Knochen stets größer als im Haar. Das Verhältnis (Pb) Haar: (Pb) Knochen war stets kleiner als 1 und variierte zwischen 0,2 und 0,8 in der Abhängigkeit von Dosis und Applikationsart. Übertragen wir dieses Ergebnis auf die o. g. Werte von Hammer et al., so ergäbe sich, entsprechend einem Mittelwert von 107 ppm im Haar, im Knochen ein Mittelwert von mindestens 10,7 mg/100 g. Nach Schwerd sollen aber die Normalwerte im Knochen unter 1 mg % liegen. Weinig und Börner geben für Erwachsene etwas höhere Normalwerte an, die zwischen 1 und 3 mg % liegen. Jedenfalls müßte die Mehrzahl des von Hammer untersuchten Kollektivs mit ungefähr 10 mg % mindestens an einer schweren Bleivergiftung leiden, wenn die Pb-Konzentration im Haar zu der im Knochen korrelierte. Altshuller et al. geben Bleiwerte in Knochen von 6 Kindern an, die eine Bleivergiftung nicht überlebten. Diese Werte liegen zwischen 5,89 mg % und 19,4 mg %. Auch die von Schwerd gesammelten Pb-Werte im Knochen bei tödlichen Bleivergiftungen liegen in dieser Größenordnung. Anscheinend gilt der von Jaworowski gefundene Zusammenhang zwischen Pb im Haar und im Knochen nicht immer, was wir als Argument dafür ansehen, daß ein Großteil der im Haar gefundenen Schwermetallkonzentrationen auch direkt vom Haar aufgenommen werden kann und eine Belastung des Organismus nicht repräsentieren muß. Wie Hammer et al., so haben auch Creason et al. gezeigt, daß die Konzentrationen verschiedener Metalle im Haar signifikant mit der Umweltbelastung zunehmen. Diese Ergebnisse sind eindrucksvoll und sollen nicht verharmlost werden. Doch ist damit gar nicht bewiesen, daß die Belastung des Organismus in gleicher Weise zunimmt wie der Elementgehalt im Haar. Wohl aus diesem Grunde haben verschiedene Arbeitsgruppen, die den Einfluß

der Umweltverschmutzung auf den Organismus untersuchen wollten, den sehr viel beschwerlicheren Weg der Untersuchung von Zähnen auf ihren Schwermetallgehalt gewählt. Da Knochenbiopsien für wissenschaftliche Untersuchungen nicht indiziert sind, haben Altschuller et al., Rytömaa und Tuompe, Needleman u. a. Milchzähne von Kindern untersucht. Dieses Vorgehen scheint die Umweltbelastung des Organismus besser wiedergeben zu können als die Haaruntersuchung allein. Interessant wäre eine Gegenüberstellung von Haar- und Zahnuntersuchungen auf Metalle, die bisher nicht gegeben wurde. Wenn auch die Haaruntersuchung allein nicht geeignet ist, eine Belastung des Organismus zu beweisen, so ist sie doch wegen der oben dargestellten Vorteile als screenig-Verfahren sehr gut geeignet, Personengruppen mit hoher Umweltbelastung herauszufinden. Für diese exponierten Kollektive sollten dann verstärkt klinische und chemische Untersuchungsmöglichkeiten zur Verfügung gestellt werden, um Personen mit einer subklinisch oder klinisch erhöhten Belastung des Organismus mit metallischen Noxen einer Behandlung zuführen zu können.

##### *5. Bindung von Kationen im Haarkeratin und Biomineralisation*

Die Anlagerung von Kationen an geordnete organische Substanzen ist in der belebten Natur von grundlegender Bedeutung. Bei der Knochenbildung in ihrer Anfangsphase, der Einkapselung von Fremdkörpern und geschädigten Organen, der pathologischen Steinbildung sowie der Verkalkung der Gefäßwände (Meyer und Stelzig; Heinen, Berg-haus und Dotzauer) sowie der unterschiedlichen Anreicherung von Schwermetallen in den Organen (z.B. Morbus Wilson) handelt es sich z. B. um solche Vorgänge. Bei experimentellen Bleivergiftungen konnte Horn in der Rattenniere Einschlusskörper isolieren, die bis zu etwa 4 % Blei enthielten. Nach Gabbiani et al. kann man durch eine Schädigung von Bindegewebszellen insbesondere mit  $Pb^{2+}$ -Ionen eine Verkalkung induzieren. Von dieser Kalzergie ist im Sinne Selyes die Kalziphylaxie zu unterscheiden, bei der es nach einer Sensibilisierungsphase nach Injektion eines Provokators zur selektiven Verkalkung verschiedener Organe kommt. Bei den Provokatoren handelt es sich meist um Metallsalze.

Obgleich gerade in der letzten Zeit beträchtliche Anstrengungen auf dem Gebiete der Biomineralisation unternommen wurden, gelang es noch nicht einmal, die physikalisch-chemischen Vorgänge bei der Knochenbildung, die bisher Gegenstand zahlreicher interdisziplinärer Untersuchungen waren, widerspruchsfrei zu klären.

Einen Einstieg in die Problematik ermöglichen z.B. die Arbeiten von Hayek, Nevesely, von Münzenberger sowie von Seifert.

Die Einführung der sogenannten Matrizen-theorie in die Molekularbiologie von Haurowitz war geeignet, zur Lösung noch unverständener Replikationsvorgänge beizutragen (Seifert 1971). Die Ausfällungsversuche von Strates et al. zeigten, daß die parakristallinen Strukturen von Kollagen durchaus in der Lage sind, die Präzipitation von Ca-Phosphat zu beschleunigen, also als „morphologischer Katalysator“ zu wirken. Dagegen war diese Erscheinung mit denaturiertem Kollagen nicht zu erzielen. Präzipitationsversuche waren demnach geeignet, die Voraussagen der Matrizen-theorie zu bestätigen. Weitere Argumente für die Richtigkeit der Matrizen-theorie lieferten die Untersuchungen von Ambady zur orientierten Kristallisation verschiedener Salze an kollagenen Fasern. Daß auch Keratine grundsätzlich verkalkbar sind, haben Blakey et al. sowie Pautard gezeigt. Andererseits verkalken keineswegs alle Gewebe, die von ihrer Struktur als Matrix in Frage kämen. Von Fleisch et al. wurde ein Inhibitor postuliert und es gelang ihnen auch, Pyrophosphat als einen Hemmstoff der Ca-Phosphatfällung aus Urin und Plasma zu isolieren.

Obgleich Keratin grundsätzlich als Matrix für die Verkalkung geeignet ist, verkalken Haare nicht. Es läge deshalb nahe, auf die Anwesenheit eines oder mehrerer In-

hibitoren im Haar zu schließen. Unseres Wissens ist die Frage der Inhibition der Haarverkalkung noch nicht untersucht worden. Die Kalkeinlagerung im Haar wäre auch nach folgendem – hypothetischen-Modell steuerbar. Die oben beschriebenen Experimente zeigen, daß bei sinkendem pH die  $\text{Ca}^{2+}$ -Einlagerung reduziert wird. So wäre es vorstellbar, daß im Bereich der Haarwurzel ein Konzentrationsgradient für  $\text{H}^+$ -Ionen aufgebaut werden kann, über den die  $\text{Ca}^{2+}$ -Ioneneinlagerung reguliert wird. Daß die  $\text{Ca}^{2+}$ -Einlagerung auch beim Elastin vom pH abhängig ist, zeigen die Versuche von Tosatti und Gotte. Nach Bate nimmt die „Adsorption“ von Kationen an Haarkeratin mit steigendem pH-Wert generell zu, die Anlagerung von Anionen ab. Das steht in Übereinstimmung mit unseren Experimenten und weist darauf hin, daß nicht nur die Struktur der Matrix von Bedeutung für die Abscheidung ist, sondern wenigstens auch der Protonierungszustand der Sulfhydryl-Carboxyl- und Aminogruppen der Matrix. Nach Lochte und Braukhoff ist es in der Färbetechnik seit langem bekannt, daß die Anfärbbarkeit von Wolle im sauren Milieu schlechter ist als im alkalischen. Untersuchungen über die Aminosäurezusammensetzung von Eischalenfraktionen belegen den Einfluß der Primärstruktur auf die Calcifizierbarkeit [Krampitz et al.]. Auffällig an unseren Ergebnissen ist es aber, daß nur Kalium und Natrium-Ionen im Haarkeratin gegenüber der umgebenden Salzlösung nicht angereichert werden. Der Grad der Anreicherung der übrigen Kationen im Haarkeratin nimmt mit steigendem pK-Wert der Metallsulfide zu. Allerdings gilt dieser Zusammenhang nicht exakt, was auf die Wirksamkeit noch anderer Faktoren hinweist. Einlagerungsgeschwindigkeit und Bindungsfestigkeit hängen offenbar in einer komplexen Weise wenigstens von dem Protonierungsgrad der funktionellen Gruppen, der Größe sowohl der Kationen als auch der Anionen, der Ionenaktivität, der Oxydationsstufe der Ionen und ihrer Affinität zu den funktionellen Gruppen der Matrix ab. Besonders eindrucksvoll ist der Einfluß der Ladung des Quecksilbers auf den Anreicherungsfaktor im Keratin. Während  $\text{Hg}^{2+}$ -Ionen sehr rapide vom Haar aufgenommen und gegenüber der Lösung innerhalb von 24 Stunden auf das 20-fache angereichert werden, wird das einwertige Quecksilber überhaupt nicht angereichert. Da ja einwertiges Quecksilber in Lösungen dimer vorliegen soll, wäre für das  $(\text{Hg})_2^{2+}$ -Ion ein Radius von weit mehr als dem Doppelten des Radius des  $\text{Hg}^{2+}$ -Ions zu erwarten. Es wäre plausibel, die Erklärung für das Fehlen der Anreicherung des  $(\text{Hg})_2^{2+}$  in der enormen Vergrößerung des Radius zu suchen. Interessant in diesem Zusammenhang erscheint auch folgende Analogie. Während  $\text{Hg}^{2+}$  von Mikroorganismen aufgenommen und in einer biologischen Kette angereichert wird, werden  $(\text{Hg})_2^{2+}$  (Ionen) von Mikroorganismen nicht aufgenommen und nehmen auch an einem biologischen Zyklus nicht teil (Wood).

Die Spurenelementgehalte sind für einige Kationen im Haar sehr viel höher als im Serum. Nach Kopito et al. ist die Bleikonzentration bei Gesunden im Haar etwa 10 – 50 mal höher als im Blut. Verwendet man die Ergebnisse von Grafflage für die Serumwerte und die von Coleman für die Werte im Haar, so ergibt sich für Mangan ein Anreicherungsfaktor von 1 : 690 und für Chrom sogar von 1 : 6370. Diese außerordentlich hohen Anreicherungen lassen sich durch unsere in-vitro-Versuche nicht erklären. Entweder die Haare verfügen über einen Anreicherungsprozeß im Wurzelbereich oder die Anreicherung ist auf Kontamination zurückzuführen.

Da die Blei-, Cr- und Mn-Werte stark schwanken und relativ niedrig liegen, ist eine Kontamination nicht auszuschließen. Wie schon oben dargestellt wurde, lassen sich Spurenelemente endogener und exogener Herkunft aufgrund ihrer Bindungsweise im

Haarkeratin nicht unterscheiden. Ist die Einwirkungsdauer der Elemente exogener Herkunft nur lange genug, so sind sie durch keinen Waschvorgang von denen endogener Herkunft zu separieren. Um einen effektiven Anreicherungsfaktor bestimmen zu können, wäre es erforderlich, eine Kontamination der Haare auszuschließen.

Das scheint für das Zink möglich zu sein, das in verschiedener Beziehung eine Sonderstellung unter den „Spurenelementen“ in Haaren einnimmt. Da Bate nach Berücksichtigung seiner Adsorptions- und Elutionsversuche zu konträren Schlußfolgerungen gekommen ist, wollen wir im folgenden etwas ausführlicher argumentieren. Bate hat Zn durch Baden in zinkionenhaltiger Lösung am Keratin nach seiner Meinung oberflächlich „adsorbiert“. Dann wurde das so behandelte Haar und Haar mit natürlichem Zn-Gehalt mit 0,1 M EDTA-Lösung eluiert und die Extraktionsgeschwindigkeit gemessen. Bate fand, daß „natürliches“ Zink schneller eluiert wurde als künstlich adsorbiertes. Hieraus zog er den Schluß, daß auch das üblicherweise im Haar gefundene Zink nicht „eingewachsen“, sondern nur oberflächlich adsorbiert ist. Nun haben unsere Untersuchungen eindeutig gezeigt, daß Kationen exogener Herkunft nicht nur oberflächlich „adsorbiert“ sind, sondern je nach Einwirkungsdauer tief in das Haarkeratin eindringen und sich in ihrem Bindungsverhalten nicht von den Spurenelementen endogener Herkunft unterscheiden lassen. Die von Bate beschriebenen unterschiedlichen Elutionsgeschwindigkeiten lassen sich evtl. durch Konzentrationseffekte erklären.

Weiterhin haben unsere Experimente gezeigt, daß die Anreicherung von Zink in Haaren in vitro gering und damit auch die Gefahr der Kontamination ebenfalls relativ gering ist. Tatsächlich fanden Hammer et al. den Zinkgehalt in den Haaren von Personen aus Industriegebieten mit Zinkhüttenwesen in gleicher Höhe wie bei Personen aus Gegenden mit unterdurchschnittlicher Zn-Belastung, während der As-, Cd-, Cu- und Pb-Gehalt in Haaren statistisch gesichert mit steigender Umweltbelastung anstieg. Dazu kommt, daß der Zinkgehalt in Haaren sehr hoch und erstaunlich konstant ist, wie aus Tabelle 6 hervorgeht. Hier wurden Ergebnisse von Autoren aus Europa und Amerika zusammengestellt. Das Untersuchungsgut hatte also die unterschiedlichste Umwelt. Von Cornelis und Speecke wurden Haarproben von Zwillingen untersucht, die in den

Tabelle 6. Die Zinkkonzentration in Haaren nach verschiedenen Autoren

[Zn] in ppm	n	S	Methode	Autoren
193	17	4.3	AAS	Prasad et al. (1975)
221	147	54	Dithizonat	Anke und Schneider (1966)
154 *	45	33.7	AAS	Hammer et al. (1971)
154.2 **	38	32.5	AAS	Hammer et al. (1971)
178.2 ***	30	12.9	NAA	Cornelis und Speecke (1971)
166.9	16	57.4	NAA	Houtman (1965)
189	16	39	NAA	Kijewski und Wille (1975)
189.8	40	44.3	AAS	Sorensen et al. (1973)
567.5	6	414.2	NAA	Perkons und Jervis (1962)

\* = Region mit Blei- und Zinkbergbau und Verhüttung

\*\* = Region mit Landwirtschaft

\*\*\* = 1898–1924

[Zn] = Zinkkonzentration in Haaren, in ppm; n = Anzahl der Proben; S = Standardabweichung

Jahren 1908 – 1924 in regelmäßigen Abständen gesammelt wurden. Die Ergebnisse von Coleman et al. wurden nicht in die Tabelle aufgenommen, weil nur das geometrische und nicht das arithmetische Mittel angegeben wurde. Aus einer Graphik geht jedoch hervor, daß auch hier das Häufigkeitsmaximum bei 200 ppm liegt. Die Werte von Hammer et al. liegen etwas niedriger als die der anderen Autoren. Das dürfte seine Erklärung darin finden, daß die Haare alle von etwa 10-jährigen Knaben stammen. Nach Anke und Schneider ist die mittlere Zinkkonzentration in Haaren bei Kindern durchschnittlich niedriger als bei Erwachsenen. Berücksichtigt man den Einfluß des Lebensalters, so stimmen die Werte in der Tabelle von Prasad bis Sorenson erstaunlich gut überein. Bei keinem anderen „Spurenelement“ des Haars finden sich ähnlich konstante Verhältnisse.

Nur die Werte von Perkons und Jervis unterscheiden sich stark. Hier findet sich auch eine Standardabweichung, die etwa 10-fach-höher ist als bei den anderen Autoren. Da die Anzahl der Proben bei Perkons und Jervis sehr niedrig ist und die Werte in der Pionierzeit der Neutronenaktivierungsanalyse gewonnen wurden, dürfte den Ergebnissen der anderen Autoren größeres Gewicht zukommen. Geringe Anreicherung von Zn bei in vitro Versuchen, sowie der Befund, daß der Zn-Gehalt in Haaren in unterschiedlichem Milieu relativ hoch und ungewöhnlich konstant ist, sprechen dafür, daß für den Zn-Gehalt der Einfluß der Kontamination vernachlässigt werden kann. Infolgedessen kann ein Anreicherungsfaktor zwischen Haar und Serum berechnet werden. Nach Persiehl et al., Versieck et al. und Schechter et al. liegen die Zn-Werte bei Gesunden etwa im Bereich von 0,8 – 1,2 ppm. Es ergibt sich ein Verhältnis von (Zn) im Serum: Zn im Haar von etwa 1 : 200. Dagegen erzielten wir bei Behandlung von Haaren mit Zn-Salzlösungen nur eine Anreicherung von etwa 1 : 1,5. Offensichtlich unterscheidet sich der Anreicherungsmechanismus für das Zn bei der Haarbildung wesentlich von dem beim toten Haar in der Lösung. Der Mechanismus dieser Anreicherung ist unbekannt, doch scheint er für die Haarbildung bedeutungsvoll zu sein, denn Zinkmangelzustände äußern sich auch in einem Absinken der Zn-Konzentration im Haar und verursachen u. a. Haarbildungsstörungen (Prasad et al.). Diese Veränderungen lassen sich nach Prasad et al. durch Zugabe von Zn-Salzen rückgängig machen. Durch eine Ausweitung und Verfeinerung der hier durchgeführten Experimente hoffen wir, weitergehende Informationen zur Struktur und über die Anreicherungsmechanismen des anagenen und telogenen Haares zu gewinnen.

## Literatur

- Altshuller, L.F., Halak, D.B., Landing, B.H., Kehoe, R.A.: Deciduous teeth as an index of body burden of lead. *J. Pediat.* **60**, 224–229 (1962)
- Ambady, G.K.: Studies on collagen. III. Oriented crystallisation of inorganic salt on collagen. *Proc. Indian. Acad. Sci. A* **49**, 136 (1959)
- Anke, M., Schneider, H.J.: Die anorganischen Bestandteile des menschlichen Haares und ihre Abhängigkeit von Geschlecht, Alter, Haarfarbe und Haarart. *Zschr. inn. Med.* **21**, 794–801 (1966)
- Anliong, Ch.: Ist eine Individualdiagnose beim menschlichen Haar möglich? *Arch. Kriminol.* **118**, 145–148 (1956)
- Bate, L.C.: The use of activation analysis in procedures for the removal and characterization of the surface contaminants of hair. *J. forens. Sci.* **10**, 60–72 (1965)
- Bate, L.C.: Adsorption and Elution of Trace Elements on Human Hair. *Int. J. Appl. Rad. Isotop.* **17**, 417–423 (1966)

- Berg, S.: Identitätsbestimmung menschlicher Kopfhare durch Neutronen-Aktivierungsanalyse. Vortrag 44. Tg. Dtsch. Ges. Gerichtl. u. Soz. Med. Hamburg 1965 veröffentl. in: S. Berg, Haare, Ponsolds Lehrbuch d. gerichtl. Med. 3. Aufl. Stuttgart: Thieme Verlag 1967
- Bernaert, F.: Thesis, (1968) University of Ghent. Zit. nach Cornelis und Speeche
- Blakey, P.R., Earland, C., Stell, J.G.P.: Calcification of keratin. *Nature* (Lond.) 198, 481 (1963)
- Burch, R.E., Hahn, H.K.J., Sullivan, J.F.: Newer Aspects of the Roles of Zinc, Manganese, and Copper in Human Nutrition. *Clin. Chem.* 21, 501–520 (1975)
- Caputo, R., Ceccarelli, B.: Study of normal hair and of some malformations with a scanning electron microscope. *Arch. klin. exp. Derm.* 234, 242–249 (1969)
- Coleman, R.F., Cripps, F.H., Stimson, A., Scott, H.D.: The Determination of Trace Elements in Human Hair by Neutron Activation and the Application to Forensic Science. AWRE Report No. 086/66 (1967)
- Cornelis, R., Speeche, A.: Neutron Activation Analysis of Human Hair Collected at Regular Intervals for 25 Years. *J. forens. Sci. soc.* 11, 29–46 (1971)
- Cornelis, R.: Is it Possible to identify Individuals by Neutron Activation Analysis of Hair? *Medicine Sci. Law.* 12, 188–194 (1972)
- Creason, J.P., Hinners, T.A., Bumgarner, J.E., Pinkerton, C.: Trace elements in hair, as related to exposure in metropolitan New York. *Clin. Chem.* 21, 603–612 (1975)
- Danks, D.M., Campbell, P.E., Walker-Smith, J.: Menkes kinky hair syndrome *Lancet* i, 1100–1103 (1972)
- Duncumb, P., Long, G.V.P.: Electronprobe microanalysis Hilger and Watts LTD (1965)
- Eastoe, J.G.: Organic matrix of tooth enamel. *Nature* (Lond.) 184, 411 (1960)
- Evans, G.W.: Copper homeostasis in the mammalian system. *Physiol. Rev.* 53, 535–570 (1973)
- Fleisch, H., Blackwood, H.J.H., Owen, M.: *Calcified Tissues*. Berlin-Heidelberg-New York: Springer 1966
- Fleisch, H.: *Physiologie und Biochemie der Knochenbildung*. *Klin. Wschr.* 44, 360 (1966)
- Förstner, U., Müller, G., Wagner, G.: *Schwermetalle in Sedimenten des Bodensees*. *Naturwissenschaften* 61, 270 (1974)
- Förstner, U., Müller, G.: *Schwermetalle in Flüssen und Seen als Ausdruck der Umweltverschmutzung*. Berlin-Heidelberg-New York: Springer 1974
- Forslev, A.W.: „Nondestructive“ neutron activation analysis of hair. *J. forens. Sci.* 11, 217–232 (1966)
- Gabbiani, G., Tuchweber, B., Perrault, G.: Studies in the mechanism of metal-induced soft tissue calcification. *Calc. Tiss. Res.* 6, 20–31 (1970)
- Grafflage, B., Buttgereit, G., Kübler, W., Mertens, H.M.: Die Messung der Spurenelemente Chrom und Mangan im Serum mittels flammenloser Atomabsorption. *Z. klin. Chem.* 287–293 (1974)
- Hagedorn-Götz, H., Stoeppler, M.: Zum forensischen Nachweis von Thallium in menschlichen Haaren durch flammenlose Atomabsorptionsspektroskopie. *Arch. Toxicol.* 34, 17–26 (1975)
- Hammer, D.I., Finklea, J.F., Hendricks, R.H., Shy, C.M., Horton, R.J.M.: Hair Trace Metal Levels and Environmental Exposure. *Amer. J. Epidem.* 93, 84–92 (1971)
- Handbook of Chemistry and Physics*. 53<sup>rd</sup> edition (Ed.) Weast R.C. Cleveland: Chemical Rubber Company Press 1972–1973
- Haurowitz, F.: Biological problems and immunochemistry. *Quart. Rev. Biol.* 24, 93–108 (1949)
- Hayek, E.: Die Mineralsubstanz der Knochen. *Klin. Wschr.* 45, 857–863 (1967)
- Heinen, M., Berghaus, G., Dotzauer, G.: Studien zur Abklärung der primär krankhaften Veränderungen der unteren Extremitäten. *Z. Rechtsmedizin* 77, 109–119 (1976)
- Henke, G., Bohn, G.: Zum Nachweis einer zweimaligen Thalliumvergiftung durch aktivierungsanalytische Untersuchung von Haaren und Nägeln. *Arch. Toxicol.* 25, 48–56 (1969)
- Heydemann, A.: Table of the effective radii of ions. *Handbook of geochemistry* 1, 376–412 (Ed) Wedepohl K.H.) Berlin-Heidelberg-New York: Springer 1969
- Horn, J.: Isolierung und Untersuchung von Einschlußkörperchen in der Rattenniere nach chronischer Bleivergiftung. *Virchows Arch. Abt. B Zellpath.* 6, 313–317 (1970)
- Iskandar, I.K., Syers, J.K., Jacobs, L.W., Keeney, D.R., Gilmour, J.T.: Determination of total mercury in sediments and soils. *Analyst* 97, 388–393 (1972)
- Jaworowski, Z., Bilkiewicz, J., Kostanecki, W.: The uptake of <sup>210</sup>Pb by resting and growing hair. *Inst. J. Rad. Biol.* 11, 563–566 (1966)

- Jaworowski, Z.: Stable and radioactive lead in environment and human body. Institute of Nuclear Research, Review Report No. 29, Warsaw: Information Center Nuclear Energy 1967. Zit. nach Hammer et al.
- Jungmichel, G.: Zur Individualdiagnose menschlicher Haare. Arch. Kriminol. 97, 111–114 (1935)
- Kijewski, H., Lange, J.: Neue Aspekte in der Schußentfernungsbestimmung durch Anwendung der flammenlosen Atom-Absorptions-Spektrophotometrie. Z. Rechtsmedizin 74, 9–16 (1974)
- Kijewski, H., Wille, P.: Unveröffentlichte Ergebnisse (1975)
- Klevay, L.M.: Hair as a biopsy material. III. Assessment of Environmental lead exposure. Arch. Environ. Health. 26, 169–172 (1973)
- Kopito, L., Byers, R.K., Schwachman, H.: Lead in hair of children with chronic lead poisoning. New Engl. J. Med. 276, 949–953 (1967)
- Krampitz, G., Erben, H.K., Kriesten, K.: Über Aminosäurezusammensetzung und Struktur von Eischalen. Biomineralisation 4, 87–99 (1972) Mainz: Akademie der Wissenschaften
- Lerner A.B., Fitzpatrick T.B., Calkins, E., Summerson, H.: Mammalian tyrosinase: The relationship of copper to enzymatic activity. J. Biol. Chem. 187, 793–802 (1950)
- Lima, F.W.: Observation on the arsenic content in hair of arsenic plant workers. Adv. Sem. on Activation Analysis, General Atomic, San Diego, Calif., April 28 (1965) Zit. nach Forslev
- Lima, F.W., Shibata, H., Atalla, L.T.: Activation Analysis applied to forensic investigation: some observations on the problem of human hair individualisation. Proc. I.A.E.A. 1, 119–136 (1965)
- Lochte, T.: Atlas der menschlichen und tierischen Haare. Leipzig Schöps 1938.
- Lochte, T.: Grundriß der Entwicklung des menschlichen Haares. Frankfurt/M.: Schöps 1951
- Lochte, T., Brauckhoff, H.: Untersuchungen über die Wege der relativen Luftfeuchte im Haar und über den Nachweis des Wassers im menschlichen Kopfhaar. Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med. 39, 364–377 (1948)
- Maes, D., Pate, B.D.: The spatial distribution of copper in individual human hairs. J. forens. Sci. 21, 127–149 (1975)
- Mc Bean, L.D., Smith, J.C., Halstead, J.A.: Effect of oral contraceptive hormones on zinc metabolism in the rat. Proc. Soc. Exp. Biol. Med. 137, 543–547 (1971)
- Mc Bride, B.C., Wolfe, R.S.: Biosynthesis of Dimethylarsine by Methanobacterium. Biochemistry 10, 4312–4317 (1971)
- Menkes, J.H., Alter, M., Steigleder, G.K., et al.: A sex-linkend re-cessive disorder with retardation of growth, peculiar hair and local cerebral and cerebellar degeneration. Pediatrics 29, 764–767 (1962)
- Meyer, W.W., Stelzig, H.H.: Verkalkungsformen der inneren elastischen Membran der Beinarterien und ihre Bedeutung für die Mediaverkalkung. Virch. Arch. Path. Anat. 342, 361 (1967)
- Münzenberg, K.J.: Untersuchungen zur Kristallographie der Knochenminerale. Biomineralisation 1, 1–56 (1970)
- Needleman, H.L., Tuncay, O.C., Shapiro, I.M.: Lead Levels in Deciduous Teeth of Urban and Suburban American Children. Nature (Lond.) 235, 111–112 (1972)
- Newesely, H.: Die mineralogisch-geochemische und die biogene Kristallisation des Apatits. Biomineralisation 2, 38–47 (1970)
- Nord, P.J.: Mercury in human hair. Arch. Env. Health 27, 40–44 (1973)
- Odinokhina, I.F.: Studies of small samples of hairs and their discrimination by atomic absorption. Sudebno-med. Ekspert. 14, 22–26 (1971)
- Olivier, H.R.: Grenzen der gerichtsmedizinischen Expertise bei kriminellen Arsenvergiftungen. Arch. Toxikol. 15, 415–423 (1955)
- Paulus, W.: Über die Einwanderungsgeschwindigkeit von Arsen in Haaren. Arch. Toxicol. 15, 191–194 (1955)
- Pautard, F.G.E.: Mineralization of keratin and its comparison with the enamel matrix. Nature (Lond.) 199, 531–535 (1963)
- Perkons, A.K., Jervis, R.E.: Application of Radio-Activation Analysis in Forensic Investigations. J. forens. Sci. 7, 449–464 (1962)
- Perkons, A.K., Vlossak, P.A., Erickson, N., Jervis, R.F.: Further development to forensic activation analysis. Preprint of Attorney-General's Laboratory and University of Toronto, Toronto, Canada (1962) Zit. nach Lima et al.

- Persigehl, M., Höck, A., Kasperek, K., Land, E., Feinendegen, L.E.: Änderung der Zinkkonzentration im Serum bei verschiedenen Stoffwechselsituationen. *Z. klin. Chem.* **12**, 171–175 (1974)
- Prasad, A.S., Schoomaker, E.B., Ortega, J., Brewer, G.J., Oberleas, D., Oelschlegel, F.J.: Zinc Deficiency in Sickle Cell Disease. *Clin. Chem.* **21**, 582–587 (1975)
- Preuss, E., Kollmann, H.: Metallgehalte in Klärschlamm. *Naturwissenschaften* **61**, 270–271 (1974)
- Rauschke, J.: Experimentelle Thalliumvergiftung. *Dtsch. Z. ges. gerichtl. Medizin*, **43**, 89–90 (1954)
- Rauschke, J.: Studien über Thalliumvergiftung. *Med. Habil. Heidelberg* 1961
- Reinhold, J.G.: Trace elements- a selective survey. *Clin. Chem.* **21**, 476–500 (1975)
- Renshaw, G.D., Pounds, C.A., Pearson, E.F.: Variation in Lead concentration of single hairs as measured by non-flame atomic absorption Spectrophotometry. *Nature (Lond.)* **238**, 162–163 (1972)
- Rüssel, H.A., Schöberl, A.: Die Bleiablagerung in Rinderhaaren. *Dtsch. Tierärztl. Wochschr.* **77**, 517–518 (1970)
- Rytömaa, I., Tuompo, H.: Lead levels in deciduous teeth. *Naturwissenschaften* **61**, 362 (1974)
- Schechter, P.J., Giroux, E.L., Schlienger, J.L., Hoenig, V., Sjoerdsma, A.: Distribution of serum zinc between albumin and  $\alpha_2$ -Macroglobulin in patients with decompensated hepatic cirrhosis. *Europ. J. clin. Invest.* **6**, 147–150 (1976)
- Schneider, H.J., Anke, M.: Der Mineralstoffgehalt des menschlichen Kopfhaares bei verschiedenen Krankheiten. *Z. inn. Med.* **21**, 802–806 (1966)
- Schwerd, W.: Bleibefunde bei tödlichen Bleivergiftungen. *Arch. Toxikol.* **18**, 177–186 (1960)
- Seifert, H.: Matrizenprinzip und Biogenese des Kalks. *Biomineralisation* **5**, 107–133 (1972) Mainz: Akademie der Wissenschaften.
- Seifert, H.: *Strukturgetrennte Grenzflächenvorgänge in der unbelebten und belebten Natur*. Braunschweig: Vieweg 1971
- Selye, H.: *Calciphylaxis*. Chicago: The University of Chicago Press 1962
- Selye, H., Berczi, I.: The Present Status of Calciphylaxis and Calcergie. *Clin. Orthop.* **69**, 28–54 (1970)
- Smith, H., Forshufvud, S., Wassén, A.: Distribution of arsenic in Napoleon's hair. *Nature, (Lond.)* **194**, 725–726 (1962)
- Sorenson, J.R.J., Melby, E.G., Nord, P.J., Petering, H.G.: Interferences in the determination of metallic elements in human hair. *Arch. Environ. Health* **27**, 36–39 (1973)
- Strates, B.S., Neuman, W.F., Levinkas, G.J.: The solubility of bone mineral II. Precipitation of near neutral solutions of calcium and phosphate. *J. phys. Chem.* **61**, 279 (1957)
- Sullivan, J.R., Heany, R.P.: Zinc metabolism in alcoholic liver disease. *Amer. J. Clin. Nutr.* **23**, 170–174 (1970)
- Summers, A., Silvers, S.: *J. Bacteriol.* (in press) Zit. nach Wood
- Suzuki, Y., Nishiyama, K., Matsuka, S.: Studies on lead content and physical properties of the hair of lead poisoning. *Tokushima J. Tables of interatomic distances and configuration in molecules and ions* Sutton, L.E., Special Publication **11**, Margate: The Thanet Press, Union Crescent (1958).
- Tables of interatomic distance and configuration in molecules and ions. (Ed.) Sutton, L.E., Special Publication **16**, **18**, Margate: The Thanet Press, Union Crescent (1965)
- Tosatti, M.P., Gotte, L., Moret, V.: Somme features of the binding of calcium ions to elastin. *Calc. Tiss. Res.* **6**, 329–334 (1971) .
- Valloton, M.N., Lob, M.: Absorption cutanée de mercure lors d' utilisation d' un savon antiseptique par le personnel hospitalier.
- Versieck, J., Barbier, F., Speecke, A., Hoste, J.: Influence of Myocardial Infarction on Serum Manganese, Copper, and Zinc Concentrations. *Clin. Chem.* **21**, 578–581 (1975)
- Weinig, E., Börner, B.: Über den normalen Bleigehalt der menschlichen Knochen. *Arch. Toxikol.* **19**, 34–48 (1961)
- Widy, W.: Mikroskopisches Bild des Haares bei der Thalliumvergiftung. *Arch. med. sadowej.* **82–88** (1956) *Ref. Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med.* **46**, 645 (1957)

- Wood, J.M.: Biological cycles for elements in the environment. *Naturwissenschaften* **62**, 357–364 (1975)
- Wüstner, H., Orfanos, C.E., Steinbach, H., Käferstein, H., Herpers, H.: Nagelverfärbung und Haar- ausfall-Leitsymptome einer Quecksilbervergiftung durch kosmetische Bleichmittel. *Dtsch. med. Wschr.* **100**, 1694–1697 (1975)
- Young, E.G., Rice, F.A.H.: On the occurrence of arsenic in human hair and its medicological significance. *J. Lab. Clin. Med.* **29**, 439–445 (1944)
- Zander, G.: Untersuchungen zur Brauchbarkeit verschiedener Methoden für die Identifizierung menschlicher Kopfhaare. Dissertation Göttingen 1973

*Eingegangen am 30. Dezember 1976*

*Angenommen am 25. März 1977*