

PAPIERCHROMATOGRAPHISCHE CHARAKTERISIERUNG VON HASCHISCH-INHALTSSTOFFEN

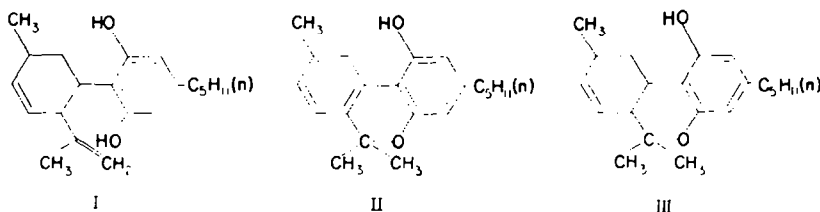
F. KORTE und H. SIEPER
Chemisches Institut der Universität Bonn

(Received 25 March 1960)

Abstract—The hashish-components cannabidiol, cannabinol and tetrahydrocannabinol have been separated by chromatography using paper impregnated with silicon resin. The spots can be identified by combined application of spray reagents. This new method allows an exact identification of the euphorically active cyclic ether "tetrahydrocannabinol" and appears to be suitable to replace physiological tests.

Zusammenfassung—Die Haschisch-Inhaltsstoffe Cannabidiol, Cannabinol und Tetrahydrocannabinol lassen sich durch Chromatographie an einem mit Silikonharz imprägnierten Papier voneinander trennen. Eine Identifizierung der Flecke ist durch kombinierte Anwendung von Sprühreagentien möglich. Das entwickelte Verfahren gestattet auch den sicheren Nachweis des euphorisch wirkenden Tetrahydrocannabinols und scheint daher geeignet, physiologische Tests zu ersetzen.

AUF Grund zahlreicher Untersuchungen von Wood *et al.*¹ konnte die Struktur der Haschisch-Inhaltsstoffe Cannabidiol(I), Cannabinol(II) und Tetrahydrocannabinol(III)



aufgeklärt werden. Ihre Isolierung geschieht durch Destillation oder durch Gegenstromverteilung² von Cannabisextrakten.

Die euphorische Wirkung des Haschisch beruht auf seinem Gehalt an Tetrahydrocannabinol, während Cannabidiol und Cannabinol unwirksam sind.³ Die Prüfung der Haschischaktivität erfolgte bisher entweder nach dem Gayertest oder dem Ataxiastest.⁴ Wegen der Unzuverlässigkeit dieser physiologischen Tests⁵ war es von

¹ T. B. Wood, W. T. N. Spivey and T. H. Easterfield, *J. Chem. Soc.* **69**, 539 (1896); **75**, 20 (1899); F. Bergel, *Liebigs Ann.* **482**, 55 (1930); F. Bergel and K. Vögelc, *Ibid.* **493**, 250 (1932); R. S. Cahn, *J. Chem. Soc.* 986 (1930); 630 (1931); 1342 (1932); 1400 (1933). Zusammenfassende Übersicht über die Literatur bis 1938, die sich mit den Inhaltsstoffen von Cannabis sativa beschäftigt, bei A. H. Blatt, *J. Wash. Acad. Sci.* **28**, 465 (1938); C. I, 967 (1939); R. Adams, M. Harfenist und S. Loewe, *J. Amer. Chem. Soc.* **71**, 1624 (1949), und vorhergehende Mitt. von R. Adams und Mitarbeitern.—T. S. Work, F. Bergel und A. R. Todd, *Biochem J.* **33**, 123 (1939)—F. Bergel, A. L. Morrison, H. Rinderknecht, A. R. Todd, A. D. Macdonald und G. Woolfe, *J. Chem. Soc.* 286 (1943), und vorhergehende Mitt. von A. R. Todd und Mitarbeitern.

² F. Korte und H. Sieper, *Liebigs Ann.* **630**, 71 (1960).

³ R. Adams, M. Hunt und J. H. Clark, *J. Amer. Chem. Soc.* **62**, 196 (1940).

⁴ R. Adams, S. Loewe, Ch. Jelinek und H. Wolff, *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 1971 (1941); R. Gosh, A. R. Todd und D. C. Wright, *J. Chem. Soc.* 137 (1941).

⁵ P. B. Russell, A. R. Todd, S. Wilkinson, A. D. Macdonald und G. Woolfe, *J. Chem. Soc.* 169 (1941); R. Adams, S. Loewe, Ch. Jelinek und H. Wolff, *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 1971 (1941).

Interesse, eine gut reproduzierbare und einfache Methode zum Nachweis von Cannabinolverbindungen, besonders des aktiven Tetrahydrocannabinols, zu finden. Dazu schien die Papierchromatographie geeignet.

Die bisher in der Literatur beschriebenen Verfahren der Papierchromatographie von Cannabinolverbindungen sind unbefriedigend. Duquenois⁶ chromatographierte Cannabisextrakte mit einem Aceton-Ammoniak-Gemisch und erhielt bei einem R_F -Wert von 0,4 einen unter der Analysenquarzlampe blau fluoreszierenden, mit dem Reagens nach Beam⁷ blau anfärbbaren Fleck. Der Nachweis ist nach eigenen Untersuchungen unspezifisch, da eine Trennung nicht erfolgt und die Beam-Reaktion nur auf Cannabidiol anspricht.⁸

Wir chromatographierten Gemische von I, II und III absteigend mit Methanol an 2043 a (Schleicher u. Schüll) und erhielten bei einem R_F -Wert von 0,80 mit Paulys Reagens⁸ für alle Cannabinolverbindungen ockerbraune Flecke². Eine Trennung erfolgte jedoch auch nicht.

Weitere Versuche, Cannabinolgemische an unbehandeltem Papier aufzutrennen, verliefen sowohl mit neutralen wie mit sauren Lösungsmittelsystemen negativ. Wegen des stark hydrophoben Charakters der Substanzen findet offensichtlich eine Verteilung zwischen der mobilen organischen Phase und dem Cellulose-Wasser-Komplex des Papiers nicht mehr statt.

Geringe Trenneffekte wurden an acetylierten Papieren⁹ mit über 20 prozentigen Acetylgehalten beobachtet, die Flecken liessen sich jedoch nur schwer oder überhaupt nicht mit den unten beschriebenen Reagentien anfärben.

Erfolgreich dagegen verliefen die Versuche mit dem Spezialpapier 2043 a hy (Schleicher u. Schüll), einem mit einer 5 prozentigen Lösung eines Silikonharzes (Dowex 1107) in Cyclohexan getränkten Linterspapier.

Bei der Wahl des Lösungsmittelsystems liessen sich die Erfahrungen verwerten, die bei der Auftrennung von Cannabinolverbindungen durch Craig-Verteilung von Cannabisextrakten gemacht wurden.² Die hierbei bewährten Lösungsmittelsysteme waren auch für die Papierchromatographie brauchbar. Die besten Ergebnisse wurden mit dem Zweiphasensystem Ligroin/Benzol/Chloroform/Methanol/Wasser = 2:2:1:4:1 erzielt. Die Chromatographie erfolgt absteigend mit der wässrigen Phase. Man erhält grössere, aber scharf umgrenzte Flecke mit genügend unterschiedlichen R_F -Werten. In Abb. 1 ist ein Chromatogramm der reinen und im Gemisch aufgetragenen Cannabinolverbindungen dargestellt.

Das Chromatogramm lässt erkennen:

(1) Getrennt chromatographiert zeigen die Cannabinole höhere R_F -Werte als im Substanzgemisch (siehe 1–3 gegenüber 4).

(2) Die R_F -Werte der aus den Pflanzenextrakten abgetrennten Cannabinole sind mit denen eines rein synthetischen Cannabinolgemisches identisch (siehe 4 gegenüber 5 und 6).

(3) Cannabidiol, Cannabinol und Tetrahydrocannabinol geben Flecke von unterschiedlicher Gestalt. Diese ist unabhängig von der Konzentration und der Art und Menge der Begleitsubstanzen und kann daher zur Identifizierung herangezogen werden.

(4) Die Fleckgrösse ist von der chromatographierten Substanzmenge weitgehend unabhängig. (Sbst. 5 enthielt nach einer quantitativen Auswertung der Craig-Verteilungskurve des Cannabisextraktes Cannabidiol und Tetrahydrocannabinol

⁶ P. Duquenois, *Ann. Med. Légale Crim.* 34, 224 (1954).

⁷ W. Beam, *Fourth Rep. of Wellcome Trop. Res. Labor. Chem. Sect. Khortoum* B 25–26 (1911) Bulletin Nr. 3 (1915); zit. bei R. Weitz und A. Dardanne, *Bull. Sci. Pharm.* 31, 321 (1942); C. II 1255 (1924).

⁸ F. G. Fischer und H. Dörfel, *Hoppe Seyler's Z. Physiol. Chem.* 297, 278 (1954).

⁹ J. C. Binzer, Hatzfeld/Eder; C. Schleicher u. Schüll, Dassel Krs. Einbeck.

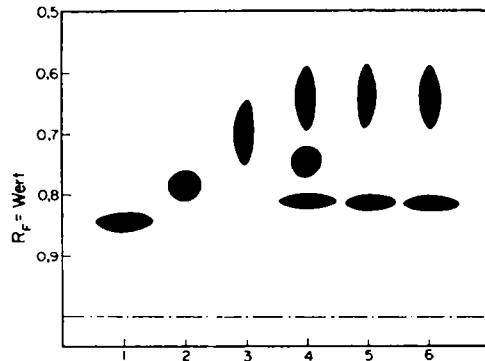


Abb. 1. Chromatogramm von Cannabidiol, Cannabinol und Tetrahydrocannabinol, einzeln und in Gemischen chromatographiert an 2043 a hy (Schleicher u. Schüll) mit dem System Ligroin/Benzol/Chloroform/Methanol/Wasser = 2:2:1:4:1

- 1 Cannabidiol (CBD)
- 2 Cannabinol (CBN)
- 3 Tetrahydrocannabinol (THC)
- 4 CBD + CBN + THC
- 5 Extrakt von *Cannabis sativa non indica*
- 6 Extrakt von *Cannabis sativa indica*.

im Konzentrationsverhältnis von 40:1). Es können also auch Cannabinol-Gemische mit ungünstigem Konzentrationsverhältnis chromatographiert werden.

(5) Farbstoffe wie Chlorophyll, Xanthophyll und Carotin bleiben auf der Startlinie zurück und stören daher nicht.

Zur Identifizierung der Flecke auf dem Chromatogramm wurden folgende Verfahren entwickelt:

(1) Identifizierung durch Farbreaktionen

Von den zahlreichen, in der Literatur beschriebenen Farbreagentien¹⁰ bewährte sich nur das Reagens nach Beam (Cannabidiol wird blau gefärbt, Cannabinol und Tetrahydrocannabinol bleiben farblos). Weitere empfindliche Farbreagentien sind das Reagens nach Pauly, diazotiertes *p*-Nitranilin¹¹ sowie 2,6-Dichlorchinonchlorimid,¹² die mit allen drei Cannabinolen gleiche Färbungen geben.

Eine farbliche Differenzierung wird durch kombinierte Anwendung von je zwei der in Tabelle 1 aufgeführten Sprühreagentien ermöglicht. Dazu wird das Chromatogramm nacheinander mit den Komponenten einer Reagenskombination besprüht.

Als besonders geeignet erweisen sich die Kombinationen 1–3, vor allem, wenn neben den Farbreaktionen die Fluoreszenzerscheinungen berücksichtigt werden. Auf dem Chromatogramm zeigen vor dem Besprühen zunächst alle drei Cannabinolverbindungen unter der Analysenquarzlampe eine schwach dunkelblaue Fluoreszenzlösung; besprüht man mit dem Reagens nach Beam, so ist zunächst Cannabidiol

¹⁰ Zusammenfassende tabellarische Übersicht aller Farbreaktionen für Cannabidiol von R. Adams, M. Hunt und J. H. Clark, *J. Amer. Chem. Soc.* **62**, 196 (1940).

¹¹ A. Grüne, *Chimia* **11**, 173, 213 (1957).

¹² E. Hoffman und G. Hoffman, *Naturwissenschaften* **45**, 337 (1958) R. Gosh, A. R. Todd, D. C. Wright, *J. Chem. Soc.* 137 (1941).

TABELLE I

Sprührea- genskomb.	Test-subst.	Tetrahydrocannabinol	Cannabinol	Cannabidiol
1. Beam/Pauly		zitronengelb	ockerbraun	schmutzig dunkelgelb
2. Beam/2,6-Dichl.		kobaltblau (violettstichig)	blaugrün (grüner Rand)	lila
3. Beam/diaz. p-Nitr.		zitronengelb	orange	rotbraun
4. 2,6-Dichl./diaz. p-Nitr.		zitronengelb	ockerbraun	orange
5. 2,6-Dichl./Pauly		kobaltblau	blaugrün	lila

auf Grund der Farbreaktion im Sichtbaren sicher identifizierbar. Auf dem nun alkalischen Chromatogramm wird Cannabinol durch eine stark hellblaue Fluoreszenz erkannt, während Cannabinol und Tetrahydrocannabinol unverändert eine Löschung geben. Übersprüht man anschliessend mit Paulys Reagens, diazot. *p*-Nitranilin oder 2,6-Dichlorchinonchlorimid, so erhält man die in Tabelle 1 beschriebenen Färbungen. Danach ist auch Tetrahydrocannabinol sicher nachweisbar. Durch Vergleich zweier mit verschiedenen Reagenskombinationen besprühter Chromatogramme kann die Sicherheit des Verfahrens weiter erhöht werden.

2. Identifizierung durch Aufnahme der UV-Absorptionsspektren

Im UV absorbieren in methanolischer Lösung Cannabinol bei 220 und 285 $m\mu$ Cannabidiol und Tetrahydrocannabinol bei 212, 273 und 280 $m\mu$.² Die unterschiedliche Lage der UV-Absorptionsmaxima kann zur Identifizierung der Cannabinolverbindungen herangezogen werden. Dazu ist besonders das von Korte und Weitkamp¹³ beschriebene UV-Messverfahren am Papierchromatogramm geeignet (Tabelle 2).

Die Methode ist sehr empfindlich und gestattet noch den sicheren Nachweis von 5 μg . Eine Verschiebung gegenüber den in Lösung (Methanol) gemessenen Absorptionen findet praktisch nicht statt (siehe Tabelle 2). Die in Methanol für Cannabidiol

TABELLE 2. UV-ABSORPTIONSMAXIMA DER CANNABINOLVERBINDUNGEN

I in Absorption gemessen am Papierchromatogramm mit Beckman Reflectance Unit, Spektrophotometer DK II

II in Durchsicht gemessen in methanolischer Lösung mit einem Spektrophotometer Beckman, Modell DK I

Tetrahydrocannabinol		Cannabinol		Cannabidiol	
I	II	I	II	I	II
nicht messbar 273–281 $m\mu$	212 $m\mu$ 273 280	nicht messbar 285 $m\mu$ 297 (Schulter)	220 $m\mu$ 285 297 (Schulter)	nicht messbar 273–281 $m\mu$	212 $m\mu$ 273 280

¹³ F. Korte und H. Weitkamp, *Angew. Chem.* **70**, 434 (1958); **71**, 455 (1959).

und Tetrahydrocannabinol registrierbaren Maxima bei 273 und 280 $m\mu$ fallen zu einem einzigen Maximum zusammen. Messungen unterhalb 230 $m\mu$ sind wegen der Eigenabsorption des Papiers nicht mehr durchführbar. Cannabidiol und Tetrahydrocannabinol zeigen zwar die gleichen UV-Absorptionen; eine Verwechslung ist bei Berücksichtigung der charakteristischen Fleckenform und der sehr unterschiedlichen R_F -Werte jedoch ausgeschlossen.

Eine genaue quantitative Auswertung der Flecke auf dem Papierchromatogramm lässt sich nach den bekannten Verfahren^{13,14} nur mit Hilfe von Vergleichschromatogrammen der reinen Cannabinolverbindungen durchführen. Eine ungefähre Gehaltsbestimmung ist dagegen ohne Vergleichschromatogramme möglich, wenn man unterschiedliche Mengen Testsubstanz nebeneinander chromatographiert, die Flecke mit einem Sprühreagens anfärbt und die untere Nachweisgrenze feststellt. Sie liegt bei einer Laufstrecke von 40 cm für das Beam-Reagens bei 10 μg , für Paulys Reagens und diazot. *p*-Nitranilin bei 5 μg und für 2,6-Dichlorchinonchlorimid bei 15 μg . Alle Cannabinole zeigen gegenüber diesen Reagentien die gleiche Empfindlichkeit.

EXPERIMENTELLER TEIL

Es werden folgende Abkürzungen benutzt:

CBD = Cannabidiol, CBN = Cannabinol, THC – Tetrahydrocannabinol

Lösungsmittel. Ligroin (Sdp. 60–95°), Benzol, Chloroform, Methanol und Wasser werden sorgfältig fraktioniert und im Volumenverhältnis von 2:2:1:4:1 ins Gleichgewicht gesetzt.

Apparatur. Als Entwicklungskammern werden rechteckige Glaskästen von 22 cm Länge, 20 cm Tiefe und 60 cm Höhe verwendet. Die Kästen sind mit geschliffenen, absolut dicht aufliegenden Glasplatten bedeckt. In einem Kasten können 6 Streifen von je 5–6 cm oder 2 Streifen von je 15–18 cm Breite gleichzeitig chromatographiert werden. Auf den Boden des Zylinders wird eine Schale mit ca. 50 ml Oberphase gestellt.

Vorbereiten und Entwickeln des Chromatogramms. Ein Bogen Chromatographiepapier (60 × 60 cm) 2043 a hy (Schleicher u. Schüll) wird in Streifen von je 18 cm so zerschnitten, dass die Papierfaserrichtung in der Laufrichtung des Lösungsmittels liegt. Je 40 μg Cannabidiol, Tetrahydrocannabinol und Cannabinol werden in 1%iger petrolätherischer Lösung ca. 8 cm unterhalb des oberen Papierrandes mit einer Mikrosyringe in kleinen Portionen einzeln und als Gemisch (Sbst. 1–4 in Abb. 1) im Abstand von 3 cm nebeneinander aufgetragen. Die Ausdehnung der aufgetragenen Substanzflecke soll 3 mm Durchmesser nicht überschreiten. Eine Gleichgewichtseinstellung durch längeres Einhängen der Streifen in den Dampfraum der organischen Phase ist nicht erforderlich. Temperaturschwankungen von 1–4° während der Chromatographie bleiben ohne sichtbaren Einfluss. Es wird mit der Unterphase absteigend chromatographiert. Die Lösungsmittelfront läuft bei einer Versuchstemperatur von 22 + 1° in 24 Stdn. 40 cm weit. Die entwickelten Chromatogramme werden 2 Min. bei 80° oder mit dem Heißluftstrom eines Föhns getrocknet.

R_F-Werte

Die Cannabinolverbindungen liefern folgende R_F -Werte:

(a). einzeln chromatographiert (siehe Sbst. 1–3 in Abb. 1)

CBD 0,84, CBN 0,79, THC 0,70

(b). als Gemisch chromatographiert (siehe Sbst. 4 in Abb. 1)

CBD 0,81, CBN 0,75 THC 0,64.

¹⁴ H. F. Linskens, *Papierchromatographie in der Botanik* S. 174, 2. Aufl., Berlin, Göttingen, Heidelberg (1959).

Farbreaktionen

(a) *Allgemeine Technik.* Das Chromatogramm wird auf holzfreies Fließpapier gelegt, an beiden Enden durch Gewichtsstücke gespannt und bei Verwendung wässriger Entwicklerlösungen (Reagens nach Pauly, bzw. diazot. *p*-Nitranilin) so stark besprüht, dass es von einer gleichmäßig dünnen Flüssigkeitsschicht völlig bedeckt ist. Für einen Streifen von 6×50 cm werden ca. 20 ml benötigt. Ein Verlaufen der Flecke ist auch bei starkem Einsprühen nicht zu befürchten. Die nicht wässrigen Reagens-Lösungen (Beam-Reagens und 2,6-Dichlorchinonchlorimid) werden dagegen vorsichtiger und in geringeren Mengen (ca. 5 ml) aufgesprüht. 1 Min. einwirken lassen und den Überschuss mit holzfreiem Fließpapier gleichmäßig ablöschen. Die Behandlung wird von der anderen Seite in der gleichen Weise wiederholt.

(b) *Einzelanfärbungen.* Reagens nach Beam (5%ige Lösung von KOH in Äthanol): Das entwickelte Chromatogramm wird gemäss der unter (a) angegebenen Technik mit dem Reagens nach Beam angesprüht und 5 Min. bei 105° erhitzt. CBD wird blau gefärbt. Untere Nachweisgrenze 20 μg . Unter der Analysenquarzlampe mit Filter für 255 m μ erhält man für CBD und THC eine schwach dunkelblaue Fluoreszenzlösung (untere Nachweisgrenze 40 μg), für CBN eine starke hellblaue Fluoreszenz (untere Nachweisgrenze 10 μg). Im langwelligen UV (Filter für 360 m μ) keine Fluoreszenz oder Lösung.

Pauly's Reagens (p-Diazobenzolsulfonsäure). Kurz vor dem Besprühen werden 0,1 g *p*-Diazobenzolsulfonsäure in 20 ml 10% iger Na_2CO_3 -Lösung gelöst. Die Reagenslösung ist 20 Min. haltbar. Nach dem Besprühen liegt die Lösung tropfenförmig auf dem Papier. Alle Cannabinoide geben gleichmäßig ockerbraune Flecke. Untere Nachweisgrenze 5 μg . Untergrundfarbe weiss.

Diazot. p-Nitranilin. 25 ml einer 0,3% igen Lösung von *p*-Nitranilin in 8% HCl werden mit 1,5 ml einer 5% igen NaNO_2 -Lösung gemischt. Die Reagenslösung ist ca. 1 Woche haltbar. Das besprühte Chromatogramm wird unter fließendem Leitungswasser von beiden Seiten ca. 5 sec. gewaschen. Die Flecke sind wasserunlöslich und verlaufen nicht. Diese Technik hat vor dem in der Literatur angegebenen Besprühen des Chromatogramms mit 20% iger Sodalösung den Vorteil, dass die Untergrundfarbe weiss bleibt und die ockerbraune Farbe der Cannabinolderivate besser hervortritt. Unter Nachweisgrenze 5 μg .

2,6-Dichlorchinonchlorimid. Das Chromatogramm wird mit einer 0,3% igen methanolischen Lösung von 2,6-Dichlorchinonchlorimid angesprüht und 10 Min. bei 80 – 105° getrocknet. Alle drei Cannabinolverbindungen geben sehr beständige rosa, violettstichige Flecke. Untergrundfarbe weiss. Nachweisgrenze 15 μg .

(c) *Differenzierende Anfärbung* (siehe Tabelle 2). Die Flecke werden zunächst mit dem an erster Stelle angeführten Reagens nach der unter (a) und (b) beschriebenen Technik angefärbt. Dann wird mit dem zweiten Reagens übersprüht.

Kombination Beam|Pauly. Mit dem Reagens nach Beam werden zunächst CBD und CBN identifiziert. Nach dem Übersprühen mit Pauly's Reagens färbt sich CBD schmutzig gelb, CBN ockerbraun und THC zitronengelb. THC hebt sich farblich gut von CBN ab. Untere Nachweisgrenze 10 μg . Untergrundfarbe weiss. Die angefärbten Chromatogramme sind lange ohne sichtbare Veränderung haltbar.

Beam|2,6-Dichlorchinonchlorimid. Anfärben nach Beam in der oben beschriebenen Weise, dann Übersprühen mit 2,6-Dichlorchinonchlorimid. CBD färbt sich lila, CBN blaugrün (grüner Rand), THC kobaltblau (violettstichig). Untergrundfarbe graubraun. Die Farben sind unmittelbar nach dem Besprühen besonders stark (untere Nachweisgrenze 2 μg), verblassen aber sehr schnell etwas (untere Nachweisgrenze 10 μg). Nach 5 Min. Erhitzen bei 105° findet keine Änderung der Farbintensität mehr statt. Die angefärbten Chromatogramme sind lange ohne sichtbare Veränderung haltbar.

Diazot. p-Nitranilin|Beam. Chromatogramm mit diazot. *p*-Nitranilin anfärben und ohne vorheriges Neutralisieren oder Auswaschen mit dem Reagens nach Beam übersprühen. CBD färbt sich braun, CBN braunviolett und THC rotviolett. Die Farben sind nur wenige Minuten beständig. Sie gestatten zunächst eine sichere Unterscheidung zwischen CBD und CBN/THC. Nach 10 Min. Erhitzen bei 105° färbt sich CBD braunviolett, CBN braun und THC zitronengelb. Die Farben erlauben nun eine Unterscheidung zwischen THC und CBN/CBD. Die Farben verändern langsam etwas ihre Tönung. Untere Nachweisgrenze 10 μg .

2,6-Dichlorchinonchlorimid|diazot. p-Nitranilin. Chromatogramm mit 2,6-Dichlorchinonchlorimid ansprühen, 5 Min. bei 105° erhitzen, dann mit diazot. *p*-Nitranilin übersprühen. Reagens

1 Min. einwirken lassen, dann mit fließendem Leitungswasser waschen. CBD färbt sich orange, CBN ockerbraun, THC zitronengelb. THC hebt sich farblich gut von CBN und CBD ab. Untergrundfarbe weiss. Untere Nachweisgrenze 5 μg . Die Farben sind mindestens 4 Wochen ohne Veränderung haltbar.

2,6-Dichlorchinonchlorimid/Pauly. Chromatogramm mit 2,6-Dichlorchinonchlorimid besprühen, 5 Min. bei 105° erhitzen, dann mit Paulys Reagens übersprühen. Reagens 1 Min. einwirken lassen, dann ablöschen. CBD färbt sich lila, CBN blaugün, THC kobaltblau. Untergrundfarbe graubraun. Untere Nachweisgrenze 10 μg .

Wir danken der Research Corporation, New York und der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, herzlich für eine Sachbeihilfe.