

Einfluß einer geogenen Exposition von Quecksilber, Arsen und Antimon auf die Körperbelastung – eine Biomonitoring-Studie

Influence of a geogenic exposure of mercury, arsenic and antimony on the body burden – a biomonitoring study

Thomas Gebel, Carola Behmke und Hartmut Dunkelberg

Abteilung für Allgemeine Hygiene und Umweltmedizin, Zentrum Umwelt- und Arbeitsmedizin, Universität Göttingen

Abstract

Part of the northern Palatinate region in Germany is characterized by elevated levels of mercury, arsenic and antimony in the soil due to the presence of ore sources and former mercury mining activities. Today, the region is characterized by housing and agriculture. In a biomonitoring study, 218 residents (age 1–89 years) were investigated for a putatively increased absorption of these elements from the environment. 76 non-exposed subjects (age 2–84 years) of a region in south lower Saxony (Germany) were chosen as the reference group. Urine and scalp hair samples were obtained as surrogates to determine the internal exposures to mercury, arsenic and antimony. In the northern Palatinate subjects slightly, yet presumably not hazardous, elevated arsenic contents in urine and scalp hair could be correlated to an increased arsenic content in the soil. On the other hand, the results did not show a correlation between the mercury and antimony contents in the soil of the housing area and those in urine and hair. Urinary mercury contents were correlated with the total amalgam area in both study groups. Mercury contents in scalp hair and arsenic contents in urine were correlated with the consumption of seafood. Surprisingly, the geogenically non-exposed reference subjects showed significantly higher internal exposures to arsenic and antimony in urine and scalp hair. However, data of both groups correspond to normal range reference data described by others.

Keywords: Human biomonitoring, mercury, arsenic, antimony

Stichworte: Humanbiomonitoring, Quecksilber, Arsen, Antimon

Zusammenfassung

Im Nordpfälzer Bergland finden sich aufgrund ehemaliger Bergbau- und Verhüttungstätigkeiten erhöhte Bodengehalte an Quecksilber, Arsen und Antimon. Da große Teile der betroffenen Gebiete heute landwirtschaftlich, gärtnerisch oder als Siedlungsgebiet genutzt werden, sollte den Fragen einer gesundheitlichen Relevanz der stark erhöhten Elementgehalte in den untersuchten Bodenproben nachgegangen werden. 218 Anwohner dieser Region (Alter 1–89 Jahre) wurden daher auf eine mögliche erhöhte Belastung von Quecksilber, Arsen oder Antimon in Urin und Kopfhaar untersucht, als nichtexponierte Vergleichsgruppe wurden 76 Personen (Alter 2–84 Jahre) aus dem Raum Südniedersachsen in die Studie einbezogen. Als Ergebnisse ließen sich für das exponierte Kollektiv weder für Quecksilber noch für Antimon eine signifikante Korrelation zwischen Bodengehalten im Wohnumfeld und Elementgehalten in Urin oder Kopfhaar finden. Für Arsen konnte eine Zunahme der Haar- und Urin gehalte im exponierten Kollektiv mit der Bodenbelastung zwar festgestellt werden, jedoch war sie geringfügig und ohne besondere gesundheitliche Bedeutung. Bei Regressionsanalysen korrelierte die Quecksilberausscheidung im Urin bei beiden Untersuchungsgruppen mit dem Amalgamstatus, der Quecksilberkopfhaargehalt sowie der Arsenurin gehalt mit der Häufigkeit des Konsums von Meeresprodukten. Der Vergleich zwischen den zwei Untersuchungskollektiven zeigte, daß das exponierte Kollektiv weder für Quecksilber noch für Arsen oder Antimon eine höhere Belastung der Surrogate Urin oder Kopfhaar aufwies. Vielmehr zeigte das Kontrollkollektiv ohne eine bekannte besondere Exposition sowohl in Urin als auch in Kopfhaar in der Regel statistisch signifikant höhere Konzentrationen an Arsen und Antimon als das geogen exponierte Kollektiv im Nordpfälzer Bergland. Alle bestimmten Werte lagen im Streubereich publizierter Referenzwerte.

Einleitung

Eine Vielfalt natürlich vorkommender Verbindungen von Schwermetallen und Metalloiden wirken toxisch auf den Menschen. Kanzerogene Wirkungen, die für Elemente wie z. B. Chrom, Nickel, Cadmium, Beryllium und Platin belegt sind, sind insbesondere im Falle chronischer Expositionen zu berücksichtigen. Weiterhin hat das Metalloid Arsen nachgewiesenermaßen humankanzerogene Wirkungen (15), Antimon steht im Verdacht, krebsfördernd zu sein (16). Für Quecksilber kann mit hoher Wahrscheinlichkeit eine kanzerogene Wirkung ausgeschlossen werden. Eine Exposition gegenüber toxischen Elementen kann geogen bedingt sein und durch anthropogene Einflüsse wie die Ausbeutung entsprechender Lagerstätten erhöht werden. So ist das Nordpfälzer Bergland ein Gebiet in Deutschland mit ehemals ausgiebigen Quecksilbervorkommen. Zinnober (Quecksilbersulfid) findet sich dort vergesellschaftet mit sulfidischem, arsen- und antimonhaltigen Fahlerzen. In dieser Region lag die Hauptphase des Quecksilberbergbaus im 15. bis zum 18. Jahrhundert. Gegen Ende der dreißiger Jahre dieses Jahrhunderts wurde die Quecksilbererzgewinnung sowie seine Verhüttung kurzzeitig wieder aufgenommen. Historisch wurden minderwertige Erze und Abraum unmittelbar vor Ort wieder abgela-

gert. Die Entsorgung erfolgte offenbar durch Verfüllen von Senken, durch Verwendung für Wege und im Hausbau sowie durch Anlage zahlreicher kleiner Halden in der Umgebung. In diesen Bereichen finden sich heute erhöhte Bodenkonzentrationen an Quecksilber, Arsen und Antimon. Der größte Teil dieser von den Ablagerungen des Quecksilberbergbaus betroffenen Gebiete wird heute landwirtschaftlich, gärtnerisch oder aus als Siedlungsgebiet genutzt. An den Wohnorten der ansässigen Bevölkerung wurden zum Teil drastisch erhöhte Bodengehalte an Quecksilber, Arsen und Antimon gefunden. Prinzipiell können diese Elemente über verschiedene Pfade zu einer erhöhten Belastung des Menschen beitragen. Hierbei ist für den Erwachsenen in erster Linie an die Aufnahme über Staub, Luft oder selbsterzeugte Nahrungsmittel, bei Kleinkindern auch an die direkte Aufnahme von Boden und Staub (Hand-zu-Mund-Kontakte) zu denken. Es stellt sich die Frage, ob für die exponierten Bewohner des Nordpfälzer Berglands eine Gesundheitsgefahr besteht. Um zu einer Beurteilung der tatsächlich erfolgten Stoffaufnahme durch die Anwohner zu gelangen, schien eine Untersuchung von Blut-, Urin- oder Kopfhaarproben im Rahmen eines Humanbiomonitoring sinnvoll (6). Ziel der Studie war es, die aktuelle Schadstoffbelastung der betroffenen Personen in Bezug auf die Pfade der Exposition zu bewerten und einer nicht geogen besonders exponierten Vergleichsgruppe gegenüberzustellen. Das Design und die ersten Ergebnisse der Studie wurden bereits anderorts vorgestellt (8, 9).

Materialien und Methoden

Die Untersuchungen wurden im Sommer/Spätsommer durchgeführt, um den Zeitraum der mutmaßlich höchsten Exposition zu erfassen (Aufenthalt im Freien, Verzehr von Produkten aus eigener Herstellung). Es wurden alle Personen angeschrieben, von deren Wohnumgebung (Hausgarten) die Bodengesamtgehalte von Quecksilber, Arsen und Antimon aus einer vorangegangenen Studie (8) vorlagen und um Teilnahme gebeten. Alle Angeschriebenen, die postalisch nicht zusagten, wurden persönlich aufgesucht und dringend um Teilnahme gebeten.

Bei den ärztlichen Untersuchungen vor Ort wurden Haarproben (3–5 cm kopränales Haar occipital) und 24-Stunden-Urine eingeholt. Eine der Untersuchung parallele Fragebogenerhebung diente zur Aufnahme der möglichen Stör- und Zielparameter bezüglich einer Exposition mit Quecksilber, Arsen und Antimon: es wurden persönliche Daten wie Beruf und Arbeitgeber, der Orts- oder Regionsansässigkeitszeitraum und die Krankheitsgeschichte unter besonderer Berücksichtigung von Hautkrankheiten und Alergien erfragt. Neben Fisch-, Wild- und Wildpilzverzehrgewohnheiten wurden zudem das Rauchverhalten, der Medikamentenkonsum sowie die aktuellen und die durchschnittlichen Verzehrgewohnheiten in Bezug auf die Nutzung des eigenen Kleingartens erfaßt. Den Einflußfaktoren a) Verzehrhäufigkeit von Meeresfrüchten (VM) und b) Ausmaß der Kleingartennutzungsintensität (KGNF; Kleingartennutzungsfaktor) wurden standardisiert Punktewerte zugeordnet. Das heißt, jeder Frage wurden je nach Antwort im Fragebogen Punkte zugeordnet (z. B.: 0, nie; 1, selten; 2, mittel; 3, oft). Alle Fragen des jeweiligen Komplexes (VM 4; KGNF 25 Fragen) wurden summiert in die statistische Auswertung einbezogen.

Letztendlich wurde der Zahnstatus und die Zeitpunkte der letzten Amalgamfüllungsbewegungen aufgenommen. Zur Erfassung der Summe der Oberflächen der Amalgamfüllungen wurde die sogenannte Wertigkeit der Amalgamfüllungen (13) bestimmt: ein vollständig auf der Kaufläche (okklusal) mit Amalgam gefüllter Molar erhält die Wertigkeit zwei; seitliche (vestibuläre, linguale oder palatinale) Füllungen erhalten maximal die Wertigkeit eins.

Die Untersuchung des geogen exponierten Kollektivs im Nordpfälzer Bergland wurde in der Zeit von Juni bis September 1994 durchgeführt. Anhand der vorgenommenen Fragebogenerhebung lässt sich das exponierte Kollektiv folgendermaßen charakterisieren (Tab. 1): von den insgesamt 218 Studienteilnehmern waren 121 weiblich und 97 männlich. 48 dieser Probanden waren Raucher, 46 ehemalige Raucher und 124 Nichtraucher. 116 Untersuchungsteilnehmer waren Amalgamträger, 102 dagegen besaßen keine Amalgamfüllungen. Das Vergleichskollektiv entstammte einer ebenfalls ländlichen Region Südniedersachsens, das im Zeitraum von Juli bis August 1996 untersucht wurde. In dieser Gegend findet sich Basalt im Untergrund, nachweislich gibt es keine Erzvorkommen. Industrielle Großbetriebe sind wie auch im Nordpfälzer Bergland nicht vorhanden. Das Vergleichskollektiv bestand aus 76 Personen, davon waren 38 weiblichen und 38 männlichen Geschlechts. 16 Untersuchungsteilnehmer waren Raucher, 22 ehemalige Raucher und 38 Nichtraucher. 50 Probanden hatten Amalgamfüllungen, 26 trugen kein Amalgam.

Alle verwendeten Materialien wurden vor Einsatz auf Reinheit von Quecksilber, Arsen und Antimon geprüft. Urinproben mit einem Kreatiningehalt von weniger als 0,5 g/l Urin oder mit einem Urinvolumen von weniger als 0,75 l/24 h wurden als Nicht-24-Stunden-Urin definiert und von der Auswertung ausgeschlossen. In jeder Meßreihe wurden käufliche Urinmetallstandards (Lyphocheck UMC und QUC, BIO-RAD, München) sowie ein innerer Standard mitgeführt. Die Validität der Messungen wurde durch gleichzeitige Teilnahme am fortlaufenden Ringversuch der Deutschen Gesellschaft für Arbeitsmedizin e. V. für arbeits- und umwelttoxikologische Analysen bestätigt.

Der Aufschluß der Kopshaarproben wurde mit Hilfe eines Mikrowellengerätes (Mega MLS 1200, MLS Leutkirch) vorgenommen. Auf eine Vorbehandlung und Reinigung

Tabelle 1. Allgemeine Charakteristik der Untersuchungskollektive

Table 1. General characteristics of study subjects

	Nordpfälzer Bergland	Südniedersachsen
Probanden (insgesamt)	218	76
weiblich	121	38
männlich	97	38
Alter (in Jahren)		
Spanne	1-89	2-84
Mittelwert (Median)	46,2 (53,0)	43,4 (45,0)
Nicht-Raucher	124	38
Ex-Raucher	46	22
Raucher	48	16

der Haare vor dem Aufschluß wurde verzichtet. Dies findet seine Begründung in der in der Literatur dokumentierten Unmöglichkeit, exogene Elementkontaminationen vollständig zu entfernen ohne gleichzeitig auch den Elementgehalt endogenen Ursprungs zu verändern (4, 18).

Die Quecksilberbestimmungen erfolgten mit einem Atomabsorptionsspektrometer (AAS) Perkin Elmer 4100 mit Deuteriumuntergrundkompensation und Hydridsystem FIAS 400 nach der Kaltdampftechnik und Angaben des Herstellers (12). Die mit der beschriebenen Methode erzielte Nachweisgrenze lag bei 0,1 µg Hg/l Urin und bei 0,03 µg Quecksilber pro g Kopfhaar. Die Arsenbestimmungen in Urin erfolgten mit demselben Gerät, jedoch mit Hydridsystem MHS 10 nach der Hydridtechnik und Angaben von (23). Die Nachweisgrenze dieser Methode lag bei 0,1 µg As/l. Die Arsenbestimmungen in Haaraufschlüssen erfolgten mit einem Atomabsorptionsspektrometer Perkin Elmer SIMAA 6000 nach der Graphitrohrtechnik und Vorschrift des Herstellers. Die Nachweisgrenze dieser Methode lag bei 0,005 µg Arsen pro g Kopfhaar. Die Antimonbestimmungen in Urin und Haaraufschlüssen erfolgten mit AAS Perkin Elmer SIMAA 6000 nach der Graphitrohrtechnik und Angaben von (7). Die Nachweisgrenze lag mit dieser Methode bei 0,5 µg Sb/l Urin und bei 0,005 µg Antimon pro g Kopfhaar.

Kreatiningehalte in Urin wurden durch die Routineabläufe der Abteilungen für Klinische Chemie der Universitätskliniken Mainz und Göttingen mit Hilfe von Testkits (Boehringer Ingelheim) bestimmt.

Die statistischen Auswertungen wurden mit Hilfe des Programms Winstat 3.1 vorgenommen. Im Falle der Angabe des Mittelwertes handelt es sich ausschließlich um den arithmetischen Mittelwert. Im allgemeinen wurden Korrelationen nach Spearman und nach log-Transformation multiple Regressionen nach Pearson vorgenommen. Bei Gruppenvergleichen wurde der zweiseitige U-Test nach Mann, Wilcoxon und Whitney benutzt. Die Ethik-Kommission der Medizinischen Fakultät der Universität Göttingen gab ihr Einverständnis zur Durchführung dieser Studie.

Ergebnisse

In Tabelle 2 sind für das Nordpfälzer Bergland Bestimmungen der Bodengeamtgehalte, das heißt nach Zerkleinerung des Bodenmaterials (< 0,01 mm Korngröße) und Königswasserextraktion (Totalaufschluß) aus Wohngebieten angegeben. Ergänzend wurden Gehaltsbestimmungen auch an der Korngrößenfraktion < 2 mm vorgenommen, was exemplarisch für den in die Studie einbezogenen, am stärksten belasteten Ort dargestellt ist. Auch in der Bodenfraktion kleiner 2 mm fanden sich starke Überschreitungen der gängigen Richtwerte für Quecksilber, Arsen und Antimon. Im allgemeinen fanden sich Probenahmepunkte mit sehr hohen Belastungen neben solchen mit sehr geringer Belastung. Der Grund dafür liegt in einer sehr ungleichmäßigen Verteilung und oft sehr geringen Ausdehnung der Halden des ehemaligen Quecksilberbergbaus. Es sind aber nicht nur die Bodenkonzentrationen von Quecksilber, Arsen und Antimon innerhalb einer Ortschaft sehr unterschiedlich, sondern es unterscheiden sich auch die einzelnen in die Biomonitoring-Studie einbezogenen Ortschaften in ihren durchschnittlichen Belastungen (8). Mit wenigen Ausnahmen lag auf allen Standorten Quecksilber in der höchsten Konzentra-

Tabelle 2. Bewertungsnormen für Quecksilber, Arsen und Antimon im Boden in mg/kg Trockensubstanz und Bodengehalte im Nordpfälzer Bergland im Vergleich

Table 2. Recommended threshold values of the contents of mercury, arsenic and antimony in soil in mg/kg dry matter (normal range) in comparison to the soil contents in northern Palatinate region

Element	Holländische Liste (1988) (14)			Kloke (1980) (19)		Richtwerte Baden-Württemberg (1993) (10)		Nordpfälzer Bergland ² (Gehalte in Wohngebieten)	
	A-Wert ¹	B-Wert	C-Wert	häufig vork.	Richtwert	Spielplatz	Siedlung	Totalaufschluß	<2 mm (Stahlberg) ²
Quecksilber	0,5	2	10	0,1-1	2	2	10	<0,5-1364	4,0-716
Arsen	20	30	50	2-20	20	20	30	< 2-605	75,7-592
Antimon	-	-	-	<0,1-0,5	5	-	-	<0,2-776	18,6-266

¹ Der A-Wert gilt als Referenzwert, der B-Wert als Wert zur näheren Untersuchung und der C-Wert für Sanierungsmaßnahmen.

² Bodendaten aus einem hoch belasteten Ort.

¹ The A-value is a reference value, the B-value indicates the need for further investigation, the C-value represent the threshold for de-contamination activities.

² data from one highly contaminated village only.

tion gefolgt von Arsen und schließlich Antimon vor. Die mittlere Belastung der den Studienteilnehmern zugeordneten Bodenproben (Gesamtgehalte) lag bei 89,1 mg Hg/kg, 93,7 mg As/kg und 59,7 mg Sb/kg.

Untersuchungen von Nutzpflanzen und -tieren in der gleichen Region ergaben auf hochbelasteten Standorten Richtwertüberschreitungen (1) für Quecksilber in Weizen, Hühnereiern, Innereien sowie in einigen Blattgemüsen (26, 27). Für Arsen und Antimon schien die Aufnahme in Nutzpflanzen und -tieren im Nordpfälzer Bergland geringer als für Quecksilber zu sein. Im allgemeinen lagen die Transferraten aus dem Boden zu Tier und Pflanze niedrig (27).

Verschiedene Störfaktoren können eine Beurteilung des Einflusses einer besonderen Exposition auf die innere Belastung des Menschen erschweren. Folgende, für die betroffenen Elemente nach derzeitigem Wissen relevanten Störgrößen wurden berücksichtigt: Alter und Geschlecht, Amalgam, Konsum von Meeresprodukten, Rauchverhalten sowie eine etwaige berufliche Exposition. Die nach statistischer Auswertung (Ausreißertest) mit einer Wahrscheinlichkeit von $p < 0,05$ als nicht-repräsentative Ausreißer definierten Werte sind in der folgenden Darstellung der Ergebnisse nicht enthalten. In einer gesonderten Betrachtung wurde eine hohe geogene Exposition dieser Ausreißer nicht festgestellt.

Die Gesamtzahlen der untersuchten Proben in den dargestellten Tabellen und Grafiken differieren aufgrund der ausgeschlossenen Proben bei Urin (13 Nicht-24-Stunden-Urine insgesamt sowie bis zu 4 Ausreißer je Element) sowie auch daher, daß nicht alle Teilnehmer Urin gesammelt hatten. Weiterhin lagen nicht von allen Studienteilnehmern Bodendaten für Arsen und Antimon vor.

Alle untersuchten Urinproben einschließlich der aus statistischen Gründen als Ausreißer definierten befanden sich im Bereich der Referenzwerte bzw. fast ausschließlich¹ im Bereich der Stufe I, „unauffällig“ nach den Empfehlungen des BGA.

In der vorliegenden Untersuchung konnte für keinen Studienteilnehmer eine berufliche Exposition gegenüber Quecksilber, Arsen oder Antimon festgestellt werden. Von den Probanden wurden keine auffälligen klinischen Symptome angegeben, die mit den untersuchten Elementen Quecksilber, Arsen oder Antimon in Zusammenhang zu bringen gewesen wären.

Die untersuchten Elemente wiesen mit Ausnahme von Arsen ($p = 0,106$; zweiseitiger U-Test nach Mann, Wilcoxon und Whitney) in der Kontrollgruppe hochsignifikant niedrigere Urinhalte in der Altersgruppe der Kleinkinder und Jugendlichen bis einschließlich 18 Jahre auf ($p < 0,001$; U-Test). Kleinkinder im Alter von 2 bis 6 Jahren, aufgrund einer möglichen erhöhten Aufnahme kontaminierten Bodens ein mutmaßlich besonders exponiertes Teil-

¹ Bei Urin fand sich inklusive der als Ausreißer ausgeschlossenen Proben bei Quecksilber ein Wert in Stufe II, bei Arsen insgesamt zwei Werte in Stufe II und vier in Stufe III gemäß der Angaben des BGA (5). Diesen Probanden wurde eine Nachbeprobung angeboten, in der zweiten Nachbestimmung schließlich fanden sich alle Proben in Stufe I.

kollektiv, hatten bezüglich aller untersuchten Elemente die niedrigsten mittleren Urinelementgehalte aller untersuchten Altersgruppen. Diese positive Korrelation von Alter und innerer Belastung mit Quecksilber, Arsen und Antimon ist aufgrund der vergleichsweise kurzen Halbwertzeiten dieser Elemente nicht eindeutig zu erklären.

Es konnte keine Korrelation von Rauchverhalten und innerer Belastung mit Quecksilber, Arsen oder Antimon in Urin oder Kopfhaar gefunden werden. Aktuelle Untersuchungen an Tabak belegen vergleichsweise niedrige Gehalte von Quecksilber, Arsen und Antimon (25).

Übereinstimmend mit Befunden anderer Autoren (13, 28) fanden sich mit zunehmender Häufigkeit des Verzehrs von Meeresprodukten statistisch signifikant steigende Gehalte von Quecksilber im Kopfhaar, was durch die selektive Einlagerung von Methylquecksilber in Haar begründet ist (9). Weiterhin war eine zunehmende Häufigkeit des Verzehrs von Meeresprodukten assoziiert mit steigenden Gehalten von Arsen in Urin (Tab. 3).

Für den Parameter Arsen in Urin zeigte sich überraschenderweise in der Vergleichsgruppe bei fünf Personen ein Auftreten von hohen Werten von bis zu 140 µg As/l. Nach zum Teil wiederholter Nachbeprobung zeigte sich, daß bei diesen Personen nur vorübergehend diese extrem hohen Werte vorlagen. Im Kollektiv aus dem Nordpfälzer Bergland war davon nur ein Proband betroffen. Dieser Befund war nicht verknüpft mit einem hohen Konsum an Meeresfrüchten: einer der Probanden hatte am Tag vor Beginn der Sammlung von 24-h-Urin Fisch verzehrt, alle anderen gaben an, in den vorangegangenen zehn Tagen keine Meeresprodukte konsumiert zu haben.

Steigende Arsenbodengehalte in der Wohnumgebung der untersuchten nordpfälzischen Studienteilnehmer korrelierten sehr schwach, jedoch statistisch signifikant mit einem leichten Anstieg der Arsengehalte in Urin ($r^2 = 0,03$;

Tabelle 3. Die Gehalte von Arsen in Urin und Verzehr von Meeresprodukten. Die Anzahl weiblicher (w) und männlicher (m) Probanden für jede Untergruppe sind angegeben

Table 3. Arsenic excretion in urine in correlation to seafood consumption. The number of samples from female (w) and male (m) probands is given

As(U) µg As/24 h	Exponiertes Kollektiv			Vergleichsgruppe		
	Wenig	Mittel	Viel	Wenig	Mittel	Viel
Mittelwert	3,26	3,41	5,02	6,23	7,48	8,04
Median	2,38	2,96	3,99	4,58	6,14	6,75
Maximum	12,63	13,11	18,32	23,78	20,06	23,62
Minimum	< 0,1	0,20	0,44	0,29	0,89	1,56
w/m	35/27	35/28	41/33	3/9	14/9	21/19

$p < 0,01$) und in Kopfhaar ($r^2 = 0,005$; $p < 0,001$). Eine solche Korrelation war für Quecksilber und Antimon nicht festzustellen (9). Auch bei zusätzlicher Berücksichtigung der Kleingartennutzungsintensität ließ sich nur für die Arsengehalte in Urin und nicht für Kopfhaar eine signifikante Korrelation im Nordpfälzer Bergland nachweisen (Abb. 1 und 2).

Die mittleren Quecksilberurinengehalte waren weder zwischen den Geschlechtern noch zwischen den Untersuchungskollektiven signifikant unterschiedlich (Tab. 4). Bezuglich der Arsenurinengehalte waren nur in der Kon-

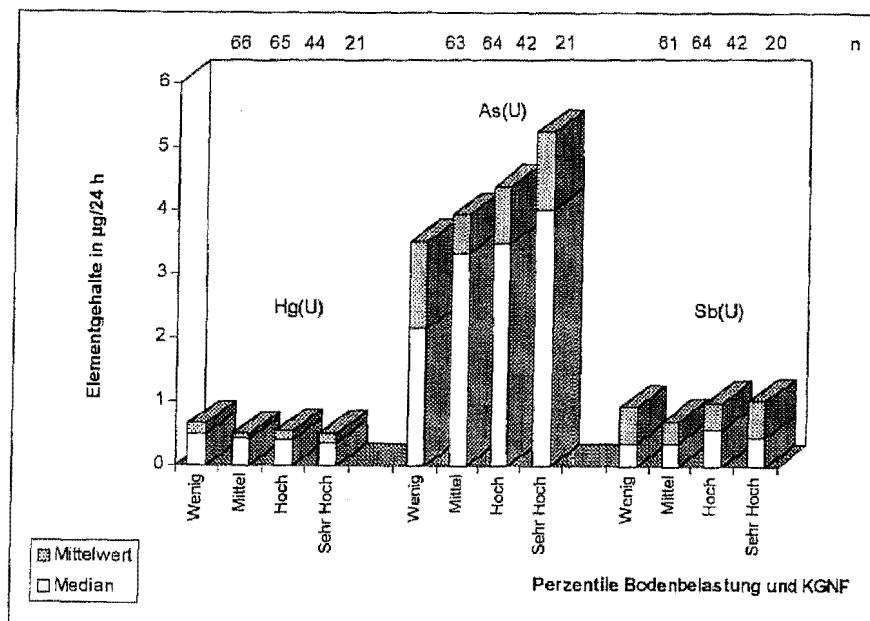


Abb. 1. Die Gehalte von Quecksilber, $Hg(U)$, Arsen, $As(U)$ und Antimon, $Sb(U)$ in Urin geschichtet nach Elementbodengehalten und Ausmaß der Kleingartennutzung in der Wohnumgebung. Die Schichtung wurde in Anlehnung an die „Holländische Liste“ (siche Tab. 1) vorgenommen; die 90. Perzentile der Bodenbelastung mit dem entsprechenden Element diente als Kriterium für die Bildung der Untergruppe der hochexponierten Probanden. Zusätzlich wurde das Ausmaß der Kleingartennutzung (KGNF, Kleingartennutzungsfaktor) als Schichtungskriterium berücksichtigt.

Fig. 1. Mercury, $Hg(U)$, arsenic, $As(U)$, and antimony, $Sb(U)$, contents in urine grouped according to the soil content of the respective element and to the extent of consumption of home-grown produce. The 90th percentile of the content of arsenic or antimony in the soil served as criterion for the selection of highly exposed persons. Grouping was done according to assessment standards (“Holländische Liste”) given in Table 1; the 90th percentile of the content of mercury, arsenic or antimony in the soil served as criterion for the selection of highly exposed persons. The extent of consumption of home-grown produce was included additionally as criterion for stratification.

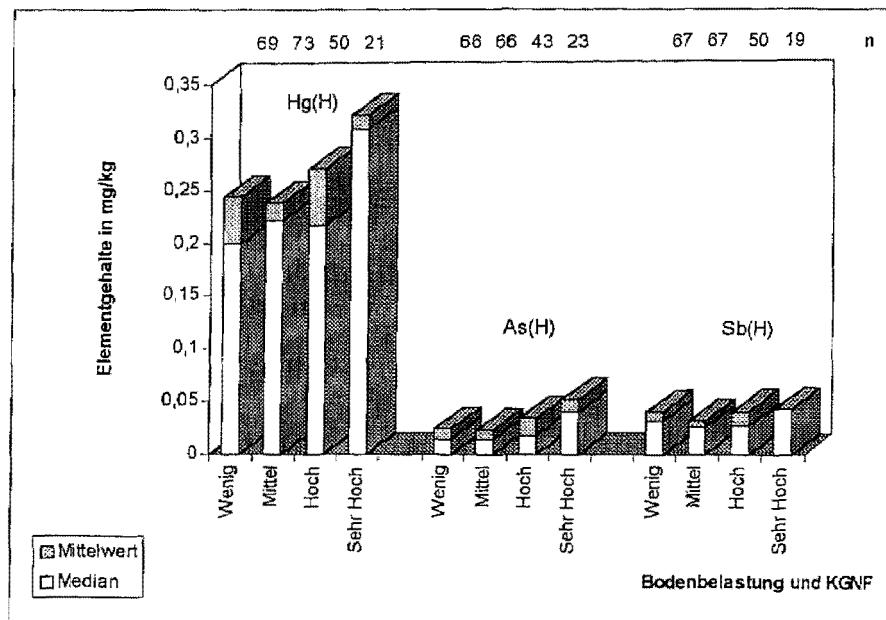


Abb. 2. Die Elementgehalte von Quecksilber, *Hg(H)*, Arsen, *As(H)* und Antimon, *Sb(H)* in Kopfhaarproben geschichtet nach Elementbodengehalten und Ausmaß der Kleingartennutzung in der Wohnumgebung. Die Schichtung wurde in Anlehnung an die „Holländische Liste“ (siehe Tab. 1) vorgenommen; die 90. Perzentile der Bodenbelastung mit dem entsprechenden Element diente als Kriterium für die Bildung der Untergruppe der hochexponierten Probanden. Zusätzlich wurde das Ausmaß der Kleingartennutzung als Schichtungskriterium berücksichtigt.

Fig. 2. Mercury, *Hg(H)*, arsenic, *As(H)*, and antimony, *Sb(H)*, contents in scalp hair grouped according to the soil content of the respective element and to the extent of consumption of home-grown produce. The 90th percentile of the content of arsenic or antimony in the soil served as criterion for the selection of highly exposed persons. Grouping was done according to assessment standards (“Holländische Liste”) given in Table 1; the 90th percentile of the content of mercury, arsenic or antimony in the soil served as criterion for the selection of highly exposed persons. The extent of consumption of home-grown produce was included additionally as criterion for stratification.

trollgruppe Unterschiede zwischen den Geschlechtern festzustellen; Männer zeigten dort signifikant höhere Arsenuringehalte (9,26 vs. 5,94 $\mu\text{g As}/24\text{ h}$) ($p < 0,05$; zweiseitiger U-Test nach Mann, Wilcoxon und Whitney). Sowohl die männlichen als auch die weiblichen Studienteilnehmer aus dem exponierten Kollektiv hatten signifikant niedrigere Arsenuringehalte als das entsprechende Geschlecht im Vergleichskollektiv ($p < 0,001$; U-Test). Diese Unterschiede waren assoziiert mit einem signifikant niedrigerem Konsum von Mee-

resprodukten (VM). Ebenfalls nur im exponierten Kollektiv zeigten sich für Antimon Unterschiede zwischen den Geschlechtern: Männer hatten mit 1,12 µg Sb/24 h fast doppelt so hohe Antimonuringehalte wie Frauen mit 0,65 µg Sb/24 h ($p < 0,05$). Frauen sowie Männer aus dem exponierten Kollektiv hatten niedrigere Antimonuringehalte als das entsprechende Geschlecht im Vergleichskollektiv ($p < 0,05$).

Die männlichen Probanden beider Kollektive zeigten weiterhin außer für Quecksilber in der Kontrollgruppe ($p = 0,25$) und bei Antimon im exponierten Kollektiv ($p = 0,15$) tendenziell höhere mittlere Elementgehalte im Kopfhaar im Vergleich zu den weiblichen Studienteilnehmern ($p < 0,07$) (Tab. 5). Im Vergleichskollektiv fanden sich in den Kopfhaarproben beider Geschlech-

Tabelle 4. Übersicht über die Gehalte von Quecksilber, $Hg(U)$, Arsen, $As(U)$ und Antimon, $Sb(U)$, in 24-h-Urin-Proben des gesamten Untersuchungskollektivs. Für Quecksilber ist als zweite Angabe die Amalgamwertigkeit genannt, für Arsen die Verzehrshäufigkeit von Meeresprodukten

Table 4. Survey of the contents of mercury, $Hg(U)$, arsenic, $As(U)$, and antimony, $Sb(U)$, in 24-h-urine. The mean total area of amalgam surfaces is given with the mercury data, the extent of seafood consumption (score) with the arsenic data, respectively

1. Quecksilber in Urin; $Hg(U)$

Exponiertes Kollektiv µg Hg/24 h/VM			Vergleichsgruppe µg Hg/24 h/AW		
Männer	Frauen	Zusammen	Zusammen	Frauen	Männer
0,62/6,8	0,52/6,3	0,56/6,8	Mittelwert	0,53/8,5	0,58/10,7
0,51/3,0	0,37/0	0,43/3,0	Median	0,35/5,0	0,30/8,5
2,93/43,5	2,20/40	2,93/43,5	Maximum	2,48/41,5	2,48/41,5
<0,1/0	<0,1/0	<0,1/0	Minimum	<0,1/0	<0,1/0
87	109	196	n	75	37
					38

2. Arsen in Urin; $As(U)$

Exponiertes Kollektiv µg Hg/24 h/VM			Vergleichsgruppe µg Hg/24 h/VM		
Männer	Frauen	Zusammen	Zusammen	Frauen	Männer
4,18/10,7	3,79/10,3	3,96/10,5	Mittelwert	7,58**/14,3*	5,94**/15,1
3,46/9,0	2,90/9,0	3,21/9,0	Median	6,20/15,0	5,99/16,5
13,11/42	18,32/42	18,32/42	Maximum	23,78/45	19,83/45
<0,1/0	0,12/0	<0,1/0	Minimum	0,29/0	0,89/0
88	111	199	n	75	38
					37

Tabelle 4. Fortsetzung

Table 4. Continued

3. Antimon in Urin; Sb(U)						
Exponiertes Kollektiv µg Sb/24 h			Vergleichsgruppe µg Sb/24 h			
Männer	Frauen	Zusammen	Zusammen	Frauen	Männer	
1,12	0,65	0,86	Mittelwert	1,53*	1,45*	1,6*
0,66	0,34	0,46	Median	1,11	1,11	1,12
4,73	4,62	4,73	Maximum	5,86	4,07	5,86
<0,5	<0,5	<0,5	Minimum	<0,5	<0,5	<0,5
88	108	196	n	75	37	38

Abk.: n, Probenanzahl; AW, Amalgamwertigkeit; VM, Verzehrshäufigkeit von Meeresprodukten (Faktor).

** p < 0,001 und * p < 0,05 im zweiseitigen U-Test nach Mann, Wilcoxon und Whitney bei Vergleich der mutmaßlich Exponierten mit den entsprechenden Vergleichspersonen.

Abbrev.: n, numbers of samples; AW, total area of amalgam surfaces (score); VM, extent of seafood consumption (score).

** p < 0,001 and * p < 0,05 statistically significant in the U-test (two-sided) according to Mann, Wilcoxon and Whitney in comparison of the putatively exposed vs. their respective controls.

ter geringfügig niedrigere Quecksilbergehalte, jedoch statistisch signifikant höhere mittlere Arsen- und Antimongehalte: die Probandinnen aus dem Vergleichskollektiv hatten mit 0,048 µg As/g etwa doppelt so hohe Arsengehalte wie die Probandinnen aus dem exponierten Kollektiv mit 0,023 µg As/g ($p < 0,001$), im Vergleich der Probanden waren es etwa zweieinhalbmal höhere Gehalte (0,035 vs. 0,090 µg As/g; $p < 0,001$). Beziiglich Antimon hatten die Probandinnen aus dem Vergleichskollektiv fast doppelt so hohe Haargehalte wie die Probandinnen aus dem exponierten Kollektiv (0,055 vs. 0,031 µg Sb/g; $p < 0,05$), im Vergleich der Probanden waren es etwa eineinhalbmal höhere Gehalte (0,047 vs. 0,066; $p < 0,05$).

Zusammenfassend ist zu bemerken, daß sich nach multipler Regressionsanalyse nach Pearson als stärkste Korrelation aller untersuchten Einflußparameter in beiden Untersuchungskollektiven die Belastung durch Amalgamfüllungen mit den Gehalten von Quecksilber im Urin ergab ($r^2 = 0,31$ und $r^2 = 0,47$; $p < 0,001$) (Abb. 3). Der Einfluß des Kaugummiverzehrs von Amalgamträgern ($r^2 = 0,05$; $p < 0,001$) auf die Quecksilberurineingehalte war wie auch der Einfluß des Alters ($r^2 = 0,04$; $p < 0,001$) nur schwach, jedoch statistisch signifikant. Weiterhin ist festzustellen, daß sich bezüglich der Gehalte aller drei Elemente in den untersuchten Kopfhaarproben ausnahmslos schwache Korrelationen bei allen untersuchten Einflußfaktoren zeigten.

Tabelle 5. Übersicht über die Gehalte von Quecksilber, $Hg(H)$, Arsen, $As(H)$ und Antimon, $Sb(H)$, in den untersuchten KopfhaarprobenTable 5. Survey of the contents of mercury, $Hg(H)$, arsenic, $As(H)$, and antimony, $Sb(H)$, in the scalp hair samples

1. Quecksilber in Kopfhaar; $Hg(H)$						
Exponiertes Kollektiv			$\mu g Hg/g$	Vergleichsgruppe		
Männer	Frauen	Zusammen		Zusammen	Frauen	Männer
0,276	0,232	0,252	Mittelwert	0,235	0,216	0,254
0,226	0,205	0,214	Median	0,216	0,200	0,228
0,997	0,709	0,997	Maximum	0,582	0,525	0,582
0,056	0,049	0,049	Minimum	0,053	0,061	0,053
94	119	213	n	75	38	37

2. Arsen in Kopfhaar; $As(H)$						
Exponiertes Kollektiv			$\mu g As/g$	Vergleichsgruppe		
Männer	Frauen	Zusammen		Zusammen	Frauen	Männer
0,035	0,023	0,028	Mittelwert	0,069**	0,048**	0,090**
0,021	0,035	0,016	Median	0,053	0,031	0,061
0,154	0,127	0,154	Maximum	0,682	0,191	0,682
<0,005	<0,005	<0,005	Minimum	0,013	0,013	0,015
92	119	211	n	74	37	37

3. Antimon in Kopfhaar; $Sb(H)$						
Exponiertes Kollektiv			$\mu g Sb/g$	Vergleichsgruppe		
Männer	Frauen	Zusammen		Zusammen	Frauen	Männer
0,047	0,031	0,038	Mittelwert	0,060*	0,055*	0,066*
0,031	0,026	0,028	Median	0,044	0,030	0,056
0,317	0,100	0,317	Maximum	0,459	0,459	0,451
<0,005	<0,005	<0,005	Minimum	<0,005	<0,005	<0,005
93	118	211	n	74	36	38

** $p < 0,001$ und * $p < 0,05$ im zweiseitigen U-Test nach Mann, Wilcoxon und Whitney bei Vergleich der mutmaßlich Exponierten mit den entsprechenden Vergleichspersonen.

** $p < 0,001$ and * $p < 0,05$ statistically significant in the U-test (two-sided) according to Mann, Wilcoxon and Whitney in comparison of the putatively exposed vs. their respective controls.

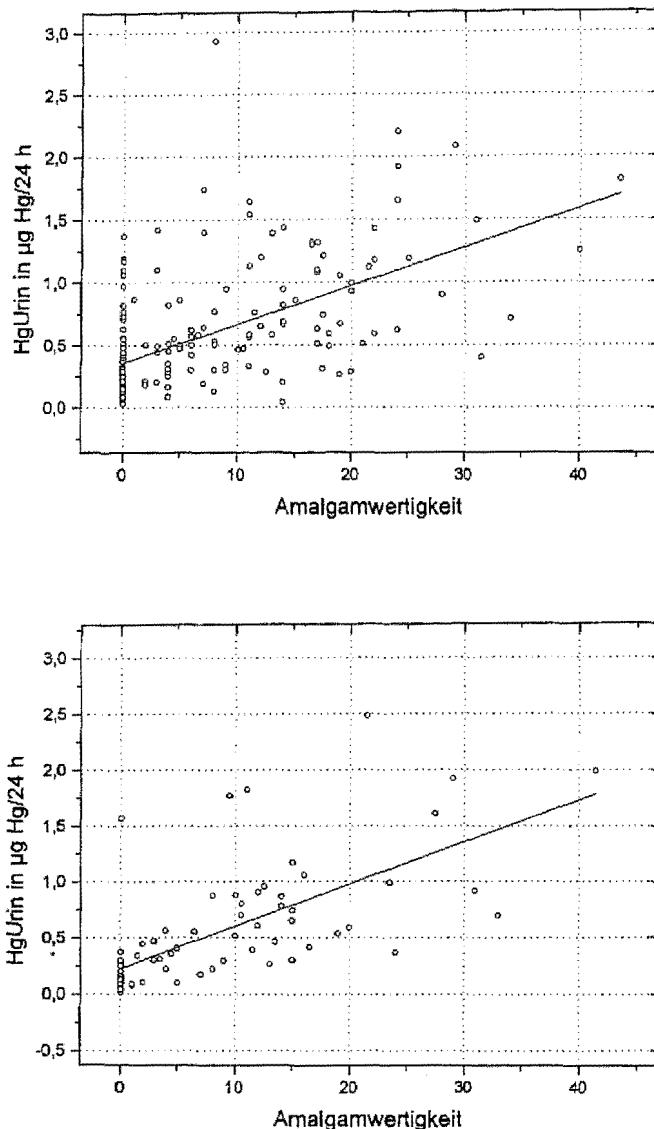


Abb. 3. Korrelation der Quecksilberurinegehalte zur Amalgamwertigkeit. Obere Grapik: $n = 196$ Probanden (Nordpfälzer Bergland), $r^2 = 0,31$; $p < 0,001$. Untere Grapik: $n = 74$ Probanden (Südniedersachsen), $r^2 = 0,47$; $p < 0,001$; Regressionsanalysen nach Pearson.

Fig. 3. Correlation of urinary mercury contents and total amalgam surface area. Upper figure: $n = 196$ probands (northern Palatinate), $r^2 = 0.31$, $p < 0.001$; lower figure: $n = 74$ probands (south lower Saxony), $r^2 = 0.47$, $p < 0.001$, regression analysis according to Pearson.

Diskussion

Auf Gruppenebene fand sich in beiden Untersuchungskollektiven keine erhöhte Belastung mit Quecksilber, Arsen oder Antimon. Die Werte korrespondieren mit den Ergebnissen vergleichbarer Studien. Die Gehalte von Quecksilber in den untersuchten Proben unterschieden sich nicht zwischen den beiden Studienkollektiven. Für Arsen und Antimon hingegen fanden sich signifikant höhere Belastungen von Urin und Kopfhaar im geogen nicht besonders expatrierten Vergleichskollektiv. Für Arsen ließe sich dies eventuell erklären durch den signifikant höheren Konsum von Meeresprodukten im Vergleichskollektiv, für Antimon bietet sich kein Erklärungsansatz. Möglicherweise könnte eine regiospezifisch unterschiedliche Belastung der Nahrung oder aber auch regiospezifisch unterschiedliche Ernährungsgewohnheiten der Grund sein.

Eine Ingestion von Staub durch Hand-zu-Mund-Kontakt ist als maßgeblicher Pfad der Belastung für Arsen im Falle erhöhter Exposition dokumentiert (22). Dies könnte auch für das Nordpfälzer Bergland zutreffen. Die vergleichsweise niedrigen enteralen Resorptionsraten von Quecksilber mit 6–8% und Antimon mit 5–20% (11, 32, 33) im Vergleich zu Arsen mit 60–80% (35) könnten erklären, warum lediglich für Arsen eine Erhöhung der inneren Belastung gefunden wurde.

Die Qualität und Validität der Daten von Biomonitoringuntersuchungen an Kopfhaar ist nicht ohne weiteres mit denen aus Urin- oder Blutuntersuchungen zu vergleichen. Die publizierten Referenzwerte für Quecksilber, Arsen und Antimon in menschlichen Kopfhaarproben streuen stark. Daher sind Ergebnisse anderer Untersuchungen als Vergleichswerte kaum heranzuziehen, insbesondere da die analytische Methodik wenig standardisiert ist. Während die Elementgehalte der Haare auf individueller Ebene als Indikatoren innerer Belastungen eher ungeeignet scheinen, können jedoch im Sinne eines Screenings Unterschiede auf Gruppenebene durchaus erkennbar werden (20), was sich auch in der vorliegenden Studie zeigte. Es ist nicht möglich, durch eine Reinigung der Haarproben vor der Analyse eine exogene Kontamination durch z. B. Staub vollständig zu entfernen, ohne endogene Elementanteile aus dem Haar auszuwaschen. Aus diesem Grund sprechen sich einige Autoren gegen eine Reinigung von Haarproben vor einer Spurenanalyse aus (4, 18). Auch in der vorliegenden Arbeit wurde auf eine Reinigung des Kopfhaars vor der Analyse verzichtet, die Ergebnisse des Biomonitorings in Kopfhaar sind also bezüglich einer endogenen und auch einer exogenen Belastung (Staub) zu diskutieren. Aus diesem Grund kann nicht ausgeschlossen werden, daß die mit der Bodenbelastung von Arsen korrelierenden Gehalte von Arsen in den untersuchten Kopfhaarproben durch exogene Kontaminationen mit belastetem Staub verursacht worden waren. In diesem Fall hätte sich dies jedoch auch auf eine Erhöhung der Gehalte von Quecksilber und Antimon in Kopfhaar auswirken müssen, was nicht der Fall war.

Die Hydrid-AAS zur Bestimmung innerer Arsenbelastungen gilt als die Methode der Wahl, da sie die humantoxikologisch relevanten Arsenspezies er-

faßt, nicht jedoch die in Meeresprodukten gehäuft vorkommenden Organoarsenverbindungen (23). In den letzten Jahren deuten allerdings einige Untersuchungen darauf hin, daß die innere Belastung mit Arsen, mittels Hydrid-AAS bestimmt, mit dem Konsum von Meeresfrüchten korreliert (3, 22, 24, 29, 31). Diese Beobachtung konnte auch in der vorliegenden Untersuchung gemacht werden. Es gibt Hinweise, daß die im Vergleich zu dreiwertigem, anorganischen Arsen vergleichsweise wenig toxische Dimethylarsinsäure in erhöhten Mengen in Fischen und Krustentieren zu finden ist und für diesen Effekt verantwortlich ist (3). Die drastisch erhöhten Exkretionsraten von Arsen, die bei sechs der in die vorliegende Untersuchung einbezogenen Probanden vorlagen, sind nicht durch eine erhöhte Rate des Verzehrs von Meeresprodukten zu erklären. Es scheint weitere, vermutlich alimentäre, Faktoren zu geben, die zu einer zumindest temporär stark erhöhten Arsenbelastung beitragen. Ein weiterer Erklärungsansatz könnte auch eine erhöhte Aufnahme von Nahrungsmitteln sein, die höhere Gehalte an natürlichen Chelatbildnern besitzen und somit eine Exkretion von Arsen beschleunigen könnten. Weitere Untersuchungen sind notwendig, um diese Beobachtung abschließend bewerten zu können.

Es ergab sich insgesamt für das Untersuchungskollektiv im Nordpfälzer Bergland, daß sowohl die äußere Kontamination der Haare mit Staub als auch der Verzehr von Nahrungsmitteln aus eigener Produktion selbst bei stark erhöhten Bodenwerten offensichtlich nur einen minimalen Einfluß auf die Gehalte insbesondere von Arsen in Urin und Kopfhaar hatte. Dieser Einfluß lag innerhalb der üblichen Schwankungsbreite als Folge unterschiedlicher Verzehrgewohnheiten. Eine im Vergleich zum Kontrollkollektiv erhöhte gesundheitliche Belastung oder konkrete gesundheitliche Auswirkungen sind für das potentiell exponierte Kollektiv mit hoher Bodenbelastung im Wohnumfeld deshalb nicht zu erwarten.

Danksagung

Die Studie wurde durch das Ministerium für Umwelt und Forsten des Landes Rheinland-Pfalz gefördert.

Literatur

1. Anonym: Richtwerte für Schadstoffe in Lebensmitteln, Bundesgesundheitsblatt (1996) 193–194
2. Bencze, K.: Analysen in biologischem Material: Antimon. In: Henschler, D. (Hrsg.): Analytische Methoden zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe. Bd. 1, S. 1–13, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1988
3. Buchet, J.P., J. Pauwels, and R. Lauwerys: Assessment of exposure to inorganic arsenic following ingestion of marine organisms by volunteers, Environ. Res., 66 (1994) 44–51

4. Chittleborough, G.: A chemist's view of the analysis of human hair for trace elements. *Sci. Total Environ.* 14 (1980) 53-75
5. Ewers, U. und A. Brockhaus: Die biologische Überwachung der Schadstoffbelastung des Menschen und ihre Bedeutung bei der Beurteilung umwelttoxikologischer Einflüsse. *Öffentliches Gesundheitswesen* 49 (1987) 639-647
6. Ewers, U. und R. H. R. Suchenwirth: Expositionabschätzung bei umweltmedizinisch-toxikologischen Gefährdungsabschätzungen - Anwendbarkeit von Modellrechnungen und Humanbiomonitoring. *UWSF-Z. Umweltchem. Ökotox.* 8 (1996) 213-220
7. Fleischer, M.: Antimony. In: J. Angerer und K. H. Schaller: *Analyses of Hazardous Substances in Biological Materials*, Vol. 4, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1994
8. Gebel, T., J. Schäfer, I. Beuermann, H. v. Platen und H. Dunkelberg: Biomonitoring-Untersuchung bei Personen in Wohngebieten mit erhöhten Bodenwerten an Quecksilber, Arsen und Antimon, *Forum Städtehygiene* 45 (1995) 211-215
9. Gebel, T., R. H. R. Suchenwirth, C. Behmke, A. Pleßow, K. Claußen, E. Schulze und H. Dunkelberg: Biomonitoring-Untersuchung bei Personen in Wohngebieten mit erhöhten Bodenwerten an Quecksilber, Arsen und Antimon, IV. Thüringer Umwelthygienesymposium 1996, Jena
10. Gemeinsame Verwaltungsvorschrift des Umwelt- und des Sozialministeriums über Orientierungswerte für die Bearbeitung von Altlasten und Schadensfällen GABL (Baden-Württemberg) 33 (1993) 1115-1123
11. Gerber, G. B., J. Maes, and B. Eykens: Transfer of antimony and arsenic to the developing organism, *Arch. Toxicol.* 49 (1982) 159-168
12. Guo, T. and J. Baasner: Determination of mercury in urine by flow-injection cold vapour atomic adsorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta* 278 (1993) 189-196
13. Herrmann, M. und F. Schweinsberg: Biomonitoring zur Beurteilung einer Quecksilberbelastung aus Amalgamfüllungen; Quecksilberbestimmung in Urin vor und nach oraler Gabe von 2,3-DMPS und in Haaren. *Zbl. Hyg. Umweltmed.* 194 (1993) 271-291
14. Holländische Liste: Leidraad Bodemsanering, Staatsuitgeverij's Gravenhage, Niederlande (1988)
15. IARC: Carcinogenesis of arsenic and arsenic compounds, IARC Monographs, Lyon (1980)
16. IARC: Antimony trioxide and antimony trisulfide, IARC Monographs, Lyon (1989)
17. Jaroni, H. und K. T. v. d. Trenck: Prüfwerte zum Schutz des Menschen auf kontaminierten Böden - fachliche Begründung der Ableitung. *Forum Städtehygiene* 46 (1995) 315-328
18. Kijewski, H.: Die forensische Bedeutung der Mineralstoffgehalte in menschlichen Kopfhaaren. In: Berg, S. und Brinkmann, B. (Hrsg.): *Arbeitsmethoden der medizinischen und naturwissenschaftlichen Kriminalistik*, Bd. 19, Verlag Schmidt-Römhild, Lübeck, 1993
19. Kloke, A.: Richtwerte '80. Orientierungsdaten für tolerierbare Gesamtgehalte einiger Elemente in Kulturböden. *Mitteilungen VDLUFA*, Heft 1-3 (1980) 9-11
20. Krause, C. und M. Chutsch (Hrsg.): Haaranalyse in Medizin und Umwelt. Gustav Fischer Verlag Stuttgart New York (1987)
21. Lanzel, E.: Aktivierungsanalyse von Umwelt-Metallen in menschlichem Kopfhaar. *J. Radioanalyt. Chem.* 58 (1980) 347-357
22. Polissar, L., K. Lowry Coble, D. A. Kalman, J. P. Hughes, G. van Belle, D. S. Covert, T. M. Burbacher, D. Bolgiano, and N. K. Mottet: Pathways of human exposure to

- arsenic in a community surrounding a copper smelter, *Environ. Res.*, 53 (1990) 29–47
23. Schaller, K.-H.: Analysen in biologischem Material: Arsen. In: Henschler, D. (Hrsg.): Analytische Methoden zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe. Bd. 1, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1991
24. Schmid, K., P. Lederer, K. H. Schaller, J. Angerer, H. Strebl und A. Weber: Innere Schadstoffbelastung von Personen aus verschiedenen Herkunftsgebieten – Untersuchungen zur Blei-, Arsen- und Cadmiumexposition, *Zbl. Hyg.*, 199 (1996) 24–37
25. Schneider, G. and V. Krivan: Multi-element analysis of tobacco and smoke condensate by instrumental neutron activation analysis and atomic absorption spectrometry. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 532 (1993) 787–100
26. Steubing, L., K. H. Grobecker und J. Haneke: Quecksilber in Boden und Pflanzen aus geologischer Sicht. *Z. Umweltchem. Ökotox.* 3 (1991) 332–334
27. Steubing, L., unveröffentlichte Daten
28. Suzuki, T., T. Hongo, J. Yoshinaga, M. Nakazawa, and N. Matsuo: The Hair-Organ Relationship in Mercury Concentration in Contemporary Japanese. *Arch. Environ. Health* 48(4) (1993) 221–229
29. Trepka, M. J., J. Heinrich, C. Schulz, C. Krause, M. Popescu, M. Wjst, and H. E. Wichmann: Arsenic burden among children in industrial areas of eastern Germany, *Sci. Total. Environ.*, 180 (1996) 95–105
30. Umwelt-Survey: Band I, Studienbeschreibung und Humanbiologisches Monitoring, *WaBoLu-Hefte 5/1989* (1989), ISSN 0175-4211
31. Vahter, M. and B. Lind: Concentrations of arsenic in urine of the general population in Sweden, *Sci. Total Environ.*, 54 (1986) 1–12
32. van Bruwaene, R., G. B. Gerber, R. Kirchmann, and J. Colard: Metabolism of antimony¹²⁴ in lactating dairy cows, *Health Phys.*, 43 (1982) 733–738
33. Waitz, J. A., R. E. Ober, J. E. Meisenhelden, and P. E. Thompson: Physiological disposition of antimony after administration of ¹²⁴Sb-labeled tartar emetic to rats, mice and monkeys, and the effects of tris(p-aminophenyl)carbonium pamoate on this distribution, *WHO Bull.*, 33 (1965) 537–546
34. Yamato, N.: Concentrations and Chemical Species of Arsenic in Human Urine and Hair. *Bull. Environ. Contamin. Toxicol.* 40 (1988) 633–640
35. Zielhuis, R. L. and A. A. E. Wibowo: Standard setting and metal speciation: arsenic, in: J. O. Nriagu (Ed.), *Changing metal cycles and human health*, Springer Berlin, Heidelberg, New York, Dahlem Konferenzen 1984 (1984) 323–344

Korrespondenzautor: Dr. Thomas Gebel, Abteilung für Allgemeine Hygiene und Umweltmedizin, Universität Göttingen, Windausweg 2, D-37073 Göttingen