

Über den natürlichen Thalliumgehalt des menschlichen Körpers

S. GOENECHEA und K. SELLIER

Institut für Gerichtliche Medizin der Universität Bonn
(Direktor: Prof. Dr. H. ELBEL)

Eingegangen am 20. November 1966

Wie einige Untersuchungen der letzten Jahre zeigen [2], muß Thallium als ubiquitär vorkommend angesehen werden. Diese Befunde konnten dazu verleiten, daß das Auftreten von Thallium in biologischem Material nicht unbedingt mit einer Thalliumvergiftung in Zusammenhang zu bringen ist. MACHATA [5] sowie BILECK und MACHATA [1] vertreten jedoch die Ansicht, daß das Vorliegen dieses Elementes als normaler Bestandteil des menschlichen Körpers keinesfalls zu einer falschen Schlußfolgerung führen kann, zumal die physiologischen Thalliummengen mit den allgemein üblichen Nachweismethoden [7] nicht erfaßt werden können; diese Annahme konnte MACHATA [5] mit zahlreichen Untersuchungen bestätigen.

Zum selben Ergebnis kamen wir bei einer großen Zahl von Untersuchungen, bei denen die spektrographische Analyse ohne besondere Anreicherung nach normalem Aufschluß erfolgte.

Diese Methode führt zum positiven Thalliumnachweis, wenn eine akute oder subakute Thalliumvergiftung vorliegt, die rechtzeitig erkannt worden ist. Wir haben aber feststellen müssen, daß bei manchen Vergiftungen auf Grund des Ablaufs der Krankheit oder auf Grund der Art der Applikation des Giftes der Thalliumnachweis nur positiv ausfällt, wenn man ein Anreicherungsverfahren anwendet.

Bei unserer Methode wird das Thallium nach der Zerstörung des biologischen Materials durch konzentrierte Salpetersäure mit einer Lösung von Diäthylammonium-diäthyl-dithiocarbamat (DADDTC) [4] in Tetrachlorkohlenstoff bei saurem pH extrahiert. Darauf erfolgt eine starke Anreicherung dieses Elementes; es werden sehr kleine Mengen Rückstand erhalten, die praktisch quantitativ in die Elektrodenkohlen gebracht werden können. Diese Methode ist für die Untersuchung von Thallium in Knochen besonders geeignet, da die Extraktion mit dem Komplexbildner DADDTC in saurem Medium ausgeführt wird und so keine Thalliumverluste entstehen, die bei den sonst üblichen Methoden durch Adsorption an das ausfallende Calciumsalz auftreten können.

Wegen der großen Empfindlichkeit besteht nun bei dieser Methode die Gefahr, daß Thalliummengen erfaßt werden, die in der Größen-

ordnung des physiologischen Bereiches liegen. Um Fehlergebnisse auszuschließen, müssen daher die natürlichen Thalliummengen genau bestimmt und abgegrenzt werden.

Tabelle 1 zeigt die im Stuhl und Urin gefundenen physiologischen Thalliummengen.

Wir finden im Stuhl und Urin meistens Thalliummengen, die in der Größenordnung von 0,1—0,6 $\mu\text{p}/\text{kp}$ liegen; bei Fall 1 und 7 werden sogar

Werte von 3 bzw. 1 $\mu\text{p}/\text{kp}$ gefunden.

Interessant ist die Beobachtung, daß die Zigarrenstummel der Person 7 einen Thalliumgehalt von 25 $\mu\text{p}/\text{kp}$ ergaben. Allerdings ist es offen, ob die erhöhte Ausscheidung darauf zurückzuführen ist. Erwähnt sei hier die Mitteilung von PREUSS [6], der in einem Falle einen „unerklärlichen“ positiven Thalliumbefund im Urin hatte, obwohl die Versuchsperson gar nicht mit diesem Element in Berührung gekommen war.

Tabelle 1

Fall	Urin ($\mu\text{p}/\text{kp}$)	Stuhl ($\mu\text{p}/\text{kp}$)
1	{ 0,1 0,4	0,6 3,0
2	0,1	nicht untersucht
3	0,2	nicht untersucht
4	0,1	nicht untersucht
5	0,1	nicht untersucht
6	0,3	0,1
7	1,0	nicht untersucht
8	0,2	nicht untersucht
9	negativ*	negativ*
10	negativ*	0,1

* Linie nicht nachweisbar; es liegen also weniger als 0,02 $\mu\text{p}/\text{kp}$ vor.

untersucht. Die in der Tabelle 2 zusammengefaßten Ergebnisse zeigen, daß die in den Knochen und in der Leber gefundenen Thalliummengen etwa in der Größenordnung liegen, wie sie im Urin oder Stuhl von Lebenden festgestellt wurden.

Tabelle 2

Fall	Todesursache	Untersuchungsmaterial	Tl-Menge $\mu\text{p}/\text{kp}$
1	Wasserleiche	Unterschenkelknochen (li.)	<0,1
2	Selbstmord durch Erhängen	Unterschenkelknochen (re.)	<0,1
3	Verkehrsunfall	Unterschenkelknochen	<0,1
4	Schlafmittelvergiftung	Unterschenkelknochen	0,1
5	Herztod in Narkose	Unterschenkelknochen	<0,1
6	Selbstmord durch Erhängen	Leber	0,4

Oft muß jedoch die Frage, ob eine Thalliumvergiftung vorliegt, durch die Untersuchung von Exhumierungsmaterial beantwortet werden.

Diese Tatsache veranlaßte uns, eine Reihe von Thalliumbestimmungen an exhumierten Leichen durchzuführen. Hierbei könnten die

Befunde von denen an den frischen Leichen aus zweierlei Gründen abweichen:

1. Das Vorliegen von Thallium in der umgebenden Erde könnte eine Erhöhung der Thalliummenge im Innern des Sarges bedingen.
2. Die gute Löslichkeit der Thalliumsalze [8] könnte zu einer Verarmung dieses Elementes im Körper und zu einer entsprechenden Anreicherung in Kleidung, Füllmaterial usw. führen, bedingt durch den Transport des Thalliums mit der Fäulnisflüssigkeit.

In Tabelle 3 geben wir die im Exhumierungsmaterial gefundenen Thalliummengen wieder.

Tabelle 3**

Fall	Liegezeit	Untersuchungsmaterial	Tl-Menge µ.p./kp
1	6 Monate	Muskulatur (Gesäß)	0,4
2	1 $\frac{1}{2}$ Monate	Unterschenkelknochen (li.)	0,7
		Unterschenkelknochen (re.)	0,9
3	4 $\frac{1}{2}$ Monate	Rückenhaut	negativ *
4	3 Jahre	Unterwäsche	negativ *
5	8 Jahre	Uniformjacke (2mal)	negativ *
		Rest eines wattierten Kampfanzuges	negativ *
6	9 Jahre	Kleiderreste und Sargfüllung	negativ *
7	1 $\frac{1}{2}$ Jahre	Kleidungsstücke	negativ *
8	5 $\frac{1}{2}$ Jahre	Wirbelsäule und Rippen (Rückenpartie)	negativ *
9	4 $\frac{1}{2}$ Jahre	Kleiderreste (2mal)	negativ *

* Siehe Fußnote von Tabelle 1.

** Den Herren Kollegen für die freundliche Überlassung des Untersuchungsmaterials unsernen aufrichtigen Dank.

Die Tabellen 2 und 3 zeigen, daß bei positivem Thallium-Befund nach unserem Anreicherungsverfahren und anschließender spektrographischer Bestimmung dieses Elementes nicht unbedingt auf äußere Applikation des Giftes geschlossen werden kann. Jedoch lassen sich Fehlergebnisse dann vermeiden, wenn man die in frischen Leichen und Exhumierungsmaterial zu erwartenden Thalliummengen genau kennt. Weiterhin zeigt Tabelle 3, daß eine Anreicherung von Thallium durch die Verwesungsflüssigkeit in den Kleiderresten oder dem Füllmaterial des Sarges nicht zustande kommt, zumindest dann nicht, wenn die vorliegenden Mengen dieses Elementes im physiologischen Bereich liegen.

Die Tatsache, daß die Erde in der Umgebung des Sarges thalliumhaltig ist, hatte ebenfalls keinen Einfluß auf den Thalliumgehalt des

Exhumierungsmaterials: so ergaben zahlreiche Untersuchungen an Erdproben verschiedenster Herkunft (Bonn-Stadt, Bonn-Land, Koblenz, Aachen, Tirol, usw.) Thalliumwerte von 15—30 $\mu\text{p}/\text{kp}$ dabei wiesen einige am selben Ort entnommene Erdproben unabhängig davon, ob sie von der Oberfläche oder aus einer Tiefe von 1,5 m stammten, etwa gleiche Thalliumwerte auf. Diese Tatsache kann dadurch erklärt werden, daß das Thallium im Erdboden als ein wasserunlösliches Salz vorliegt; sonst müßte man erwarten, daß die tieferen Erdproben reicher an Thallium sind als die oberen Schichten. Wir haben auch beobachten können, daß mit Erde verunreinigte Kleidungsstücke exhumierter Leichen keine erhöhten Thalliumwerte aufwiesen, wenn man diese Wäschereste vorher durch Trocknenlassen und Ausklopfen von der Erde befreite.

Tabelle 4

Untersuchungsmaterial	Tl-Menge $\mu\text{p}/\text{kp}$	Untersuchungsmaterial	Tl-Menge $\mu\text{p}/\text{kp}$
Unterschenkelknochen (li.)	2,1	Kragen des Oberhemdes	60
Unterschenkelknochen (re.)	0,9	(Nylon)	
Oberschenkelknochen	1,3	Oberhemd (unterhalb des	29
Oberschenkelmuskulatur	1,3	Gürtels vor vorn bis	
Gesäßmuskulatur	negativ*	hinten Mitte)	
Dünndarm	0,8	Weste (halb)	22
Dickdarm	4,0	Reversstück li.**	45
Haare	6,8	Reversstück re.**	negativ*
Unterhemd und Anzug und	16,0	Holzwolle (Kopfende)	3,3
Körpergewebe		Holzwolle (Mitte)	negativ*
		Sargdeckel (Innenseite)***	negativ*
		Sargdeckel (Außenseite)***	negativ*

* Siehe Fußnote Tabelle 1.

** Das linke Reversstück wurde getrennt entnommen und untersucht, da hier deutlich zu erkennen war, daß dieser Kleidungsstück mit der Verwesungsflüssigkeit getränkt war. Dagegen war das rechte Reversstück völlig frei von Fäulnisflüssigkeit.

*** Ein Teil des Sargdeckels wurde in ein Innen- und Außenstück gespalten.

In Tabelle 4 möchten wir die Untersuchungsergebnisse an einer exhumierten Leiche zeigen; hierbei handelt es sich um einen 63jährigen Mann, der drei Jahre vorher an einer Thalliumvergiftung gestorben sein soll. Tabelle 4 zeigt einen deutlichen Unterschied zwischen den Thalliumwerten im biologischen Material und denen der Kleiderreste, die mit der Fäulnisflüssigkeit in Berührung gekommen sind. Dies bestätigt die Befunde von WEINIG [8], bei denen im Zusammenhang mit hypostatischen Vorgängen Konzentrationsverschiebungen in den der Fäulnis ausgesetzten biologischen Materialien beobachtet wurden. Bei der Thalliumbestimmung in exhumierten Leichen ist es also sehr wichtig, daß die Wäschereste und das Füllmaterial des Sarges mituntersucht werden.

Methode

1. Zerstörung des biologischen Materials

Sie erfolgt in der üblichen Weise mit konzentrierter Salpetersäure [4].

2. Extraktion des Thalliums

Der Rückstand wird in Wasser aufgenommen und abfiltriert, das Filtrat mit Ammoniak (25%ig) neutralisiert und anschließend mit einem Citrat-Salzsäure-Puffer (pH 3) im Verhältnis 1:2 vermischt. Der pH der Endlösung soll zwischen 3 und 5 liegen. Nun wird, wenn nötig, filtriert und das Filtrat viermal mit je 50 ml einer Lösung von Diäthylammonium-diäthyl-dithiocarbamat (DADTC) in Tetrachlorkohlenstoff (0,8 g/l) extrahiert.

Die vereinigten Extrakte werden im Vakuum bei ca. 60° C zur Trockne eingedampft und der Rückstand in ca. 5 ml 65%iger Salpetersäure bei Raumtemperatur unter Umschwenken gelöst. Anschließend wird genau 1 ml Indiumchlorid-Lösung (1,926 g InCl_3 in 1000 ml Wasser = 1 mg In/ml) hinzugegeben und eingedampft; der Rückstand wird mit kleiner Flamme verascht.

3. Apparatur

Spektrograph von Steinheil, Modell GH, große Quarzoptik 1:8; Kollimator $f = 840$ mm, Kamera $f = 1600$ mm. Spaltbreite 40 μm . Gleichstrom-Kohlebogen, 220 V Leerlauf: etwa 4 Amp.; Abstand der Kohlen 5 mm. Kohlestab 6,4 mm \varnothing , RWO. Kathode: Kohle RW 0078 mit Untersuchungsgut. Dispersion 2 $\text{\AA}/\text{mm}$. Abbildung der Kohlen nach Zeiß im Maßstab 1:2.

Spektralplatten: Ilford N 50, Rodinal 1:30, Schaukelentwicklung 8 min.

4. Spektrographische Thalliumbestimmung

Die quantitative Bestimmung wurde mit Hilfe eines zugefügten Vergleichselementes (Indium) durchgeführt.

Zur Aufstellung der Eichkurve wurden bekannte Mengen Thallium zu 50 g Leber hinzugegeben, das Ganze wie oben angegeben aufgearbeitet und spektrographiert. Nach dieser Kurve wurde der Thalliumgehalt der einzelnen Proben ausgerechnet (Rechenbrett nach KAISER [3] mit Untergrundkorrektur).

Zur spektrographischen Bestimmung des Thalliums wurde die Linie 2767,9 \AA ausgewählt. Sie wird in der Intensität nur noch durch die sichtbare grüne Linie 5350 \AA übertroffen.

Die Thalliumlinie 2767,9 \AA hat eine störende Koinzidenz mit der Eisenlinie 2767,5 \AA . Bei einem Spektrographen mittlerer Dispersion (10 $\text{\AA}/\text{mm}$) fallen beide Linien praktisch zusammen; bei dem von uns

verwendeten Spektrographen großer Dispersion (2 Å/mm) werden diese Linien deutlich getrennt.

Bei großen Thalliumgehalten muß man infolge der Linienumkehr bei 2767,9 Å auf die Thalliumlinie 2918,3 Å zurückgreifen. Die Linie 2918,3 Å tritt bei physiologischen Thalliummengen nicht auf und kann erst bei größeren Thalliumkonzentrationen herangezogen werden.

Die Fehlerbreite beträgt $\pm 15-20\%$.

Diese Methode eignet sich gleich gut für die Untersuchung der verschiedenen biologischen Materialien. Infolge der Extraktion erhält man

sowohl bei Knochen als auch bei Organen etwa gleich große Mengen Rückstand, der praktisch nur aus Spurenelementen besteht und vollständig zur Analyse gelangt. Bei den herkömmlichen Methoden [7] dagegen werden je nach Herkunft

der Probe verschieden große Mengen Rückstand erhalten, von dem nur ein aliquoter Teil untersucht werden kann. Dies führte durch die starke Verdünnung der Spurenelemente zu einer Intensitätsverminderung der entsprechenden Linien.

Tabelle 5

Element	Verwendete Linie in Å
Indium	I: 2753,9 und II: 2775,4
Thallium	I: 2767,9 und II: 2918,3

Zusammenfassung

Es wird eine neue spektrographische Methode zur Bestimmung von Thallium in biologischem Material beschrieben. Dieses Verfahren besitzt eine große Empfindlichkeit, da durch die Extraktion mit einem Komplexbildner (DADDTC) eine starke Anreicherung erfolgt. Es werden auch physiologische Thalliummengen erfaßt; diese liegen zwischen 0,1—0,6 $\mu\text{p}/\text{kp}$ (Tabelle 1 und 2); es sind auch Werte von 1,0—3,0 $\mu\text{p}/\text{kp}$ gefunden worden.

Bei der Untersuchung exhumierter Leichen ist es sehr wichtig, nicht nur das biologische Material, sondern auch die in unmittelbarer Nähe der Leiche befindliche Kleiderreste auf dieses Element zu untersuchen, da Konzentrationsverschiebungen durch die Verwesungsflüssigkeit möglich sind.

Bei der Untersuchung einer exhumierten Leiche (eines mit Thallium vergifteten Mannes) konnten in der Kleidung Thalliumkonzentrationen von 16—60 $\mu\text{p}/\text{kp}$ festgestellt werden, während das biologische Material einen Gehalt von 0,9—4,0 $\mu\text{p}/\text{kp}$ aufwies (Tabelle 4). Leerproben mit exhumierten Leichen ergaben, beim Vorliegen von nur physiologischen Thalliummengen, keine Anreicherung an der Kleidung.

Summary

A new spectrographical method to determine thallium in biological material is described. This procedure produce great sensitivity, as by

extraction of the element in complex with DADDTC follows a great enrichment. Physiological amounts of thallium can be registered too; they run up to values between 0.1 and 0.6 $\mu\text{p}/\text{kp}$ (Table 1 and 2), there are also found values of 1.0—3.0 $\mu\text{p}/\text{kp}$.

By research of exhumed corpses in order to find this element it is of great importance to investigate not only biological material, but also the rests of clothes direct nearby the corpse, for shifting of concentration by putrefaction-liquid is possible.

Investigating a exhumed body (of a man poisoned with thallium) we found in clothes a thallium concentration of 16—60 $\mu\text{p}/\text{kp}$, whereas the biological material showed an amount of 0.9—4.0 $\mu\text{p}/\text{kp}$ (Table 4).

Empty-testa with exhumed corpses possessing physiological amounts of thallium yielded no enrichment in clothes.

Literatur

- [1] BILECK, G., u. G. MACHATA: Über die Thalliumverteilung bei subakuten Vergiftungen. *Arch. Krim.* **134**, 1 (1964).
- [2] GEILMANN, W., K. BEYERMANN, H. H. NEEB u. R. NEEB: Thallium ein regelmäßig vorhandenes Spurenelement im tierischen und pflanzlichen Organismus. *Biochem. Z.* **333**, 62 (1960).
- [3] KAISER, H.: Über ein vollständiges Rechengerät der spektrochemischen Analyse. *Spectrochim. Acta* **4**, 351 (1951).
- [4] KOCH, O. G., u. G. A. KOCH-DEDIC: *Handbuch der Spurenanalyse*. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1964.
- [5] MACHATA, G.: Über den Thalliumgehalt in menschlichen Knochen. *Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med.* **54**, 95 (1963).
- [6] PREUSS, E.: Zum spektralanalytischen Nachweis von Thallium. *Biochem. Z.* **320**, 258 (1950).
- [7] RAUSCHKE, J.: Thalliumvergiftung. In: PONSOLD, *Lehrbuch der Gerichtlichen Medizin*, 3. Aufl. Stuttgart: Georg Thieme (im Druck).
- [8] WEINIG, E.: Probleme der forensischen Toxikologie. *Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med.* **56**, 125 (1965).

Dr. rer. nat. S. GOENECHEA und
Doz. Dr. med. Diplom.-Phys. K. SELLIER
Institut für Gerichtliche Medizin der Universität
Bonn, Stiftsplatz 12