

Elementanalytik und Isotopenver- hältnisbestimmungen an humanbio- logischen Materialien

**Dissertation
zur Erlangung des Grades
"Doktor der Naturwissenschaften"
im Promotionsfach Kernchemie**

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften
der Johannes Gutenberg-Universität
in Mainz

Nicole Scheid
geb. in Bad Kreuznach

Mainz, November 2011

Dekan:

1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

Tag der Disputation: 07. Dezember 2011

Wissenschaftliche Forschung läuft immer darauf hinaus, dass es plötzlich mehrere Probleme gibt, wo es früher ein einziges gegeben hat.

Norman Mailer

amerikanischer Schriftsteller (1923 - 2007)

Kurzfassung

Ziel der Arbeit war es, festzustellen, inwieweit die Bestimmung der Konzentrationen und der Isotopenverhältnisse verschiedener Elemente in humanbiologischen Materialien dazu geeignet ist, Informationen über Herkunft und Wohnort oder zurückliegende Ortswechsel einer Person aufzuzeigen. Dieses Forschungsprojekt wurde in Zusammenarbeit mit dem Bundeskriminalamt Wiesbaden durchgeführt. Dort werden in dem seit 2008 laufenden Projekt „Isohaar“ vor allem Haare, aber auch Fingernägel, von Personen vor, während und nach einer Auslandsreise gesammelt. An diesen Materialien sollte überprüft werden, ob ein Ortswechsel Einfluss auf die Elementgehalte und/oder Isotopenverhältnisse hat.

Als elementanalytische Methoden wurden die Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) und die induktiv gekoppeltes Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) an flüssigen Aufschlüssen der Proben, sowie direkt an den Proben mittels Laser Ablation (LA-ICP-MS) erprobt. Die Isotopenverhältnisse der Elemente Kohlenstoff und Stickstoff wurden mittels Isotopenverhältnis-Massenspektrometrie (IRMS) bestimmt, die der schweren Elemente Strontium und Blei mittels Thermionen-Massenspektrometrie (TIMS).

Mittels Flüssig-ICP-MS wurde ein Konzentrationsanstieg für einige Elemente (z.B. Na, Mg, Ba, Cu, Sr und Ca) vom Haaransatz (jüngster Haarabschnitt) zur Haarspitze (ältester Haarabschnitt) einer analysierten Strähne gefunden. Die Spender dieser Proben hatten keinen Ortswechsel vollzogen. Bei Haarproben von Personen, die einen Aufenthaltsortswchsel erlebt hatten, zeigten sich markante Konzentrationserhöhungen bei Eisen, Mangan, Titan und Blei in den betreffenden Abschnitten. Diese Elemente scheinen evtl. das Potential zu haben, Ortswechsel anzuzeigen.

Bei den Isotopenverhältnissen von Kohlenstoff und Stickstoff konnten einige Unterschiede zwischen verschiedenen Aufenthaltsorten einer Person gefunden werden. Diese Änderungen werden mit der häufig unausweichlichen unterschiedlichen Ernährungsweise des Haarpenders bei Reisen in Zusammenhang gebracht. Die Isotopenverhältnisse von Strontium und Blei konnten bisher nicht einem bestimmten Land oder einer Region zugeordnet werden. Die Proben zwischen den einzelnen Teilnehmern unterschieden sich jedoch.

Für die Zukunft sollte versucht werden, die Ergebnisse der Analysemethoden miteinander zu kombinieren, um aussagekräftigere Hinweise auf einen möglichen Ortswechsel zu erhalten.

Schlagwörter: Haare, Elementanalytik, Isotopenverhältnisbestimmungen, Ortswechsel, LA-ICP-MS, ICP-MS, NAA, IRMS, TIMS

Abstract

The aim of the present study was to endeavour whether it is possible to obtain information about the travelling behaviour of a person by determining the elemental concentration and isotope ratios of some special elements in biological materials. This project was realised in association with the Federal Criminal Police Office (BKA, Wiesbaden). Since 2008, a study called "Isohaar" has started there. In this project, strands of hair and some fingernails of different persons are collected before, during and after a foreign trip. One goal of the examinations of these materials is to check if a change of location can influence the elemental concentrations and/or the isotope ratios.

As elemental analyses, the following methods are used: neutron activation analysis (NAA), and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Dissolved hair samples were analysed by the liquid ICP-MS method, and the untreated strands of hair were analysed by connecting a laser ablation system to the ICP-MS (LA-ICP-MS). The isotope ratios of carbon and nitrogen are determined by isotope ratio mass spectrometry (IRMS). The heavy elements strontium and lead are analysed by thermal ionization mass spectrometry (TIMS).

By liquid ICP-MS method, the concentrations of some elements (e.g. Na, Mg, Ba, Cu, Sr, and Ca) rise from the hairline (youngest interval) to the hair-ends (oldest interval) of a strand of hair. The owner of these strands didn't make a change of location. Other samples of hair, its donor had changed its living space, showed a distinct higher concentration of iron, manganese, titanium, and lead in the relevant intervals. These four elements seem to have the capability of indicating a change of place by changing its concentrations.

In addition, differences between samples from different locations were also detected by the isotope ratios of carbon and nitrogen. These changes are frequently correlated to the nutrition of a person. For the isotope ratios of strontium and lead, no assignment to a country or a region could be made. The samples of the single participants showed different results.

One goal for the future should be to combine the results of the analyses to obtain more promising clues for a change of location.

Keywords: hair, analytics, determination of isotope ratios, change of place, LA-ICP-MS, ICP-MS, NAA, IRMS, TIMS

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	4
Abstract	5
Inhaltsverzeichnis	6
Abkürzungsverzeichnis	9
Danksagung	11
1 Einleitung und Zielsetzung	13
2 Stand der Forschung	15
3 Haare - Aufbau und Struktur	20
3.1 Chemische Zusammensetzung der Haare	20
3.2 Innerer Aufbau des Haares	22
3.3 Die verschiedenen Haartypen	24
3.4 Unterschiedliche Wachstumsphasen eines Haares	25
3.5 Haarproben für die Analysen	27
3.6 Mikroskopische Beschreibung der Haare	28
3.6.1 Messung und Probenpräparation	29
3.6.2 Bildbeschreibungen der untersuchten Haarproben	29
4 Multielementbestimmungsmethoden	33
4.1 Neutronenaktivierungsanalyse (NAA)	33
4.1.1 Physikalische Grundlagen der NAA	35
4.1.2 Messung von γ -Strahlung	37
4.1.3 Mainzer Forschungsreaktor: TRIGA Mark II	39
4.2 Induktiv gekoppeltes Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS)	41
4.2.1 Allgemeiner Aufbau der ICP-MS	41
4.2.2 Laser Ablation System	45
4.2.3 Zerstäuber und Sprühkammer	46
5 Isotopenverhältnisbestimmungsmethoden	47
5.1 Isotopenanalyse	47
5.1.1 Stabile Isotope und Isotopeneffekte	47
5.1.2 Radiogene Isotope	50
5.1.3 Isotopendiskriminierung der Bio- und Geoelemente	51
5.2 Isotopenverhältnis-Massenspektrometrie (IRMS)	61
5.2.1 Das Massenspektrometer	62
5.2.2 EA-IRMS: Elementaranalysator Flash EA	63

5.2.3	TC/EA-IRMS: Hochtemperatur-Elementaranalysator	64
5.3	Thermionen-Massenspektrometrie (TIMS)	66
5.3.1	Grundlagen der Thermionen-Massenspektrometrie	66
6	Methodenentwicklung und Probenpräparation.....	68
6.1	Methodenentwicklung Neutronenaktivierungsanalyse	68
6.1.1	Bestrahlungs- und Messprogramm	68
6.1.2	Kalibrierung mit Flüssigstandards	68
6.1.3	Fehlerbetrachtung der INAA.....	69
6.1.4	Test an zertifizierten Referenzmaterialien	69
6.2	Methodenentwicklung ICP-MS	75
6.2.1	Probenvorbereitungen für Flüssig-ICP-MS	75
6.2.2	Methodenentwicklung LA-ICP-MS.....	85
6.3	Methodenentwicklung für die IRMS	102
6.3.1	Einteilung der verwendeten Haarproben und deren Ursprung	102
6.3.2	Erste Messungen mittels EA-IRMS	103
6.3.3	Erste Messungen mittels TC/EA-IRMS.....	106
6.4	Probenpräparation für die TIMS	108
6.4.1	Strontium-Abtrennung	108
6.4.2	Blei-Abtrennung	112
6.4.3	Die untersuchten Proben.....	113
7	Messergebnisse der Analysemethoden	116
7.1	Neutronenaktivierungsanalyse an Haarproben.....	116
7.2	ICP-MS: Laser Ablation-Modus	118
7.2.1	LA-ICP-MS an verschiedenen Haaren derselben Person.....	118
7.2.2	LA-ICP-MS an einzelnen Haarproben: Vergleich zwischen Außen und Innen	120
7.2.3	LA-ICP-MS an gefärbten Haaren: Übergang zwischen gefärbtem und natürlichem Bereich	135
7.2.4	Vergleich der Konzentrationen von gewaschenen und ungewaschenen Haarproben.....	140
7.3	ICP-MS: Flüssig-Modus	144
7.3.1	Flüssig-ICP-MS an Haarproben ohne Ortswechsel	144
7.3.2	Flüssig-ICP-MS an Haarproben mit Ortswechsel	153
7.4	Isotopenverhältnis-Massenspektrometrie	164
7.4.1	Messergebnisse für $\delta^{13}\text{C}$ und $\delta^{15}\text{N}$	164
7.4.2	Vergleich zwischen Flüssig-ICP-MS und IRMS Ergebnissen	188
7.4.3	Ergebnisse der Wasserstoff- und Sauerstoffisotopenverhältnisse	192
7.5	Thermionen-Massenspektrometrie	194
7.5.1	Strontium	194
7.5.2	Blei.....	201
7.5.3	Strontium und Blei.....	207
8	Zusammenfassung und Diskussion	209

Anhang A: Tabellen und Abbildungen	212
Anhang B: numerische und alphabetische Sortierung der Telefonvorwahlen...	214
Erklärung.....	225
Lebenslauf.....	226
Literaturverzeichnis	227

Abkürzungsverzeichnis

AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
bzw.	beziehungsweise
BKA	Bundeskriminalamt
ca.	circa
CAM	Crassulacean Acid Metabolism
cps	(Zähl-)Impulse pro Sekunde (counts per second)
d.h.	das heißt
et al	und andere
evtl.	eventuell
GC	Gaschromatographie
Gew.-%	Gewichts-Prozent
ICP	Induktiv gekoppeltes Plasma (inductively coupled plasma)
ICP-MS	Induktiv gekoppeltes Plasma-Massenspektrometrie
ICP-OES	Induktiv gekoppeltes Plasma-Optische Emissionsspektrometrie
IAEA	International Atomic Energy Agency (Wien, Österreich)
INAA	Instrumentelle Neutronenaktivierungsanalyse
IR	infraroter Bereich des elektromagnetischen Spektrums
IRMS	Isotopenverhältnis-Massenspektrometrie
km	Kilometer
LA	Laser Ablation
LMU	Ludwig-Maximilians-Universität
µRFA	Mikroröntgenfluoreszenzanalyse
MS	Massenspektrometrie
m/z	Masse- (m) zu Ladungs- (z) Verhältnis
NAA	Neutronenaktivierungsanalyse
NBS	National Bureau of Standards
NIST	National Institute of Standards and Technology
NMR	Kernspinresonanz
NWG	Nachweisgrenze
o.Ä.	oder ähnliches
OES	Optische Emissionsspektrometrie
PDB	Pee Dee Belemnite aus der Peedee-Formation
PE	Polyethylen
PEP	Phosphoenolpyruvat

PFA	Perfluoralkoxylalkan (ein Kunststoff)
ppb	parts per billion (ng/g)
ppm	parts per million (µg/g)
PTFE	Polytetrafluorethylen
rel.	relativ(e)
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
RNAA	radiochemische Neutronenaktivierungsanalyse
RuBP	Ribulosediphosphat
SRM	Standardreferenzmaterial
Std.	Standard
Std.abw.	Standardabweichung
T _{1/2}	Halbwertszeit
TIMS	Thermionen-Massenspektrometrie
u.a.	unter anderem
UV	ultravioletter Bereich des elektromagnetischen Spektrums
VIS	sichtbarer (visible) Bereich des elektromagnetischen Spektrums
XRF	Röntgenfluoreszenzanalyse (X-ray fluorescence)
z.B.	zum Beispiel

Danksagung

1 Einleitung und Zielsetzung

Humanbiologische Materialien dienen in der Forschung schon seit geraumer Zeit als wertvolle Untersuchungsobjekte. In der Medizin werden z.B. Blut- und Urin-Proben als Indikatoren für den Gesundheitszustand einer Person verwendet. Auch im Sport werden diese biologischen Materialien untersucht, um z.B. mögliche Dopingsünder zu ermitteln. Auf dem Gebiet der Forensik ist vor allem die DNA-Analyse bekannt: Anhand von Hautschuppen, Körperflüssigkeiten oder Haarwurzeln kann der genetische Fingerabdruck eines Menschen bestimmt werden.

Das dieser Arbeit zugrunde liegende Forschungsprojekt wird in Zusammenarbeit mit der Fachgruppe KT 1 der Kriminaltechnischen Abteilung KT (Fachbereiche KT 13 [Materialuntersuchungen Anorganik] und KT 12 [Zentrale Analytik II]) des Bundeskriminalamts (BKA) Wiesbaden durchgeführt. Es wird das Ziel verfolgt, anhand von humanbiologischen Materialien Informationen über die geographische Herkunft einer Person, sowie über mögliche Ortswechsel zu erlangen. Dazu sollen die Elementgehalte und die Isotopenverhältnisse hauptsächlich in menschlichen Haaren, aber auch in einigen Fingernagelproben, bestimmt werden.

Für Aufsehen sorgte zu dieser Thematik vor einigen Jahren der Fall des Khaled el-Masri^{1,2}: Der Deutsch-Libanese behauptete, im Januar 2004 von CIA-Agenten in Mazedonien wegen Terrorverdachts festgenommen worden zu sein. Anschließend sei er nach Afghanistan verschleppt worden, wo er bis Mai 2004 in Einzelhaft verhört wurde². Währenddessen sei er zweimal in den Hungerstreik getreten. Nach seiner Freilassung und Rückkehr nach Deutschland schilderte er seinem Anwalt und den deutschen Behörden seine Erfahrungen. Daraufhin beantragte die Staatsanwaltschaft München eine Haaranalyse von el-Masri in der Abteilung für Geo- und Umweltwissenschaften der Ludwig-Maximilians-Universität München^{1,2}. Dort wurden die Isotopenverhältnisse von Wasserstoff (H), Kohlenstoff (C), Stickstoff (N), Schwefel (S), Strontium (Sr) und Blei (Pb) in seinen Haarproben analysiert. Im Gutachten vom 05. März 2005 heißt es, dass Khaled el-Masri „ganz wesentliche Veränderungen seiner Lebensumstände“ erfahren haben muss. Damit stützten die Ergebnisse der Haaranalysen seine Behauptungen zur Verschleppung.

Im Hinblick auf diesen geschilderten Fall sollen in diesem Forschungsprojekt verschiedene Elementgehalte und die Isotopenverhältnisse einiger leichter und schwerer Isotope in menschlichen Haaren, die aus verschiedenen Ländern oder Regionen stammen, bestimmt werden. Die Frage ist, ob sich geographische Ortswechsel einer Person, die häufig mit einer Umstellung der Ernährung verbunden sein können, in den Elementkonzentrationen oder

Isotopenverhältnissen der Haarproben bemerkbar machen. Dabei sollte auch der Einfluss von äußeren Kontaminationen (Haarpflegemittel, Staub, Schmutz,...) nicht außer Acht gelassen werden.

Als Multielementbestimmungsmethoden werden die induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) mit Kopplung an ein Laser Ablation System (Laser-Modus) oder an eine Sprühkammer (Flüssig-Modus) im Fachbereich KT 13 des BKA, sowie die Neutronenaktivierungsanalyse am Institut für Kernchemie der Johannes-Gutenberg Universität in Mainz verwendet. Die Isotopenverhältnisse der leichten Bioelemente Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff werden mittels Isotopenverhältnis-Massenspektrometrie (IRMS) im Fachbereich KT 12 bestimmt, die schweren Geoelemente Strontium und Blei mittels Thermionen-Massenspektrometrie (TIMS) in der Abteilung für Geo- und Umweltwissenschaften der Ludwig-Maximilians-Universität in München.

Für jede der genannten Analysenmethoden muss zunächst eine geeignete Probenvorbereitung entwickelt werden. Inwieweit die ermittelten Ergebnisse Informationen oder Hinweise auf einen Aufenthaltsortwechsel liefern, muss am Ende abgeschätzt werden. Eine Kombination der Resultate aus mehreren Methoden wäre dabei hilfreich und wünschenswert.

2 Stand der Forschung

Eine der ersten Publikationen zum Thema Haaranalysen stammt aus dem Jahr 1877³. Darin wird über giftige Zusatzstoffe von Haarfärbemitteln diskutiert. Bei Betrachtung der Fülle an Literaturstellen, die bis zum heutigen Zeitpunkt reichen, wird ersichtlich, dass Haaranalysen ein sehr aktuelles, weitverbreitetes und bereits lange angewandtes Forschungsgebiet bilden. *Seit 1962 ist der Gehalt des menschlichen Haares an Spurenelementen als ein mögliches Mittel zum Vergleich von Haarproben als physikalischer Beweis untersucht worden*⁴. Danach werden immer regelmäßiger Literaturstellen gefunden, in denen Haare als Untersuchungsobjekte in der analytischen Chemie eingesetzt wurden. Vor der Entwicklung der Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) wurden die meisten Haaranalysen mittels spektrophotometrischer Methoden untersucht^{5,6,7,8}. Die darauffolgenden Anwendungen zur Untersuchung von Spurenelementen in menschlichen Haaren waren häufig von forensischer Natur geprägt⁵: Mittels NAA untersuchten [Perkons und Jervis, 1966]⁹ und [Bate und Dyer, 1965]¹⁰ verschiedene Elementkonzentrationen und deren Variationsbreiten in menschlichen Haaren. [Schneider und Anke, 1966]¹¹ versuchten einen Zusammenhang zwischen Geschlecht, Alter, Haarfarbe und Haartyp in den Konzentrationen von Calcium, Magnesium, Phosphor, Zink, Mangan, Kupfer und Molybdän in einigen Haarproben herzustellen⁵.

Ein Vorteil, den die Haare als Untersuchungsobjekte im Vergleich zu Blut- und Urin-Proben besitzen, ist, dass sie leicht zu sammeln sind und für ihre Lagerung und Aufbewahrung, auch über einen längeren Zeitraum, keine besonderen Vorkehrungen getroffen werden müssen¹². Des Weiteren sind die Gehalte mancher Spurenelemente in Haaren etwas konzentrierter als im Blut, wodurch sich ein analytischer Vorteil ergeben kann^{13,14}. Haare werden in der Literatur häufig als Biomarker bezeichnet. Das bedeutet, dass sie als Indikator für z.B. Umweltbelastungen oder Krankheiten herangezogen werden können. Dies wird durch die Tatsache ermöglicht, dass Haare ein metabolisches Endprodukt sind. Während ihres Wachstumsprozesses können Metalle in ihnen eingelagert werden, danach sind sie nicht länger mit dem Blutkreislauf des Körpers verbunden. Damit könnten eventuelle Veränderungen von Elementkonzentrationen in den Haaren aufgezeichnet und mit den Lebensumständen des Haarprobanden verglichen werden¹². Der Gehalt der eingelagerten Spurenelemente kann durch die verschiedensten Aspekte verursacht werden, zum Beispiel durch die Ernährung, die Luft, oder die beruflich bedingten Schwermetallbelastungen der untersuchten Haarproben. Weiterhin gibt es Veröffentlichungen, die als Ursache für die unterschiedlichen Elementkonzentrationen die Rasse, das Alter, das Geschlecht, hygienische Lebensumstände und geographische Begebenheiten vermuten. Die fehlenden Informatio-

nen über die Elementverteilung entlang einzelner Haarsektionen und das Problem der externen Kontamination, wozu sowohl die atmosphärische Verschmutzung (Staub, Schmutz,...), Haarbehandlungsmittel (Färbemittel, Dauerwelle,...) und Haarwaschmittel (Shampoos und Spülung)¹⁵ gehören, erschweren den Gebrauch der Haare als Biomarker¹⁶. Haare werden in vielen Bereichen als Analysenobjekt eingesetzt, wobei zum Teil sehr unterschiedliche Absichten verfolgt werden und die verschiedensten Untersuchungsmethoden verwendet werden.

Apotheken und medizinische Einrichtungen^{17,18} bieten (z.B. im Internet) Haaranalysen an, um die individuelle Mineralstoff- und Spurenelementversorgung bestimmen zu lassen. Bei forensischen und rechtsmedizinischen Instituten sollen mittels Haaranalyse z.B. Erkenntnisse über Drogen- oder Alkoholkonsum gewonnen werden können. Weiterhin werden Internetseiten gefunden, auf denen z.B. „Online Haartest“ zum Thema Haarausfall angeboten werden. Dahinter verbergen sich eher kommerzielle Absichten, wie die Vermarktung eines Produkts gegen Haarausfall (Merz: Pantovigar, das Haartherapeutikum gegen diffusen Haarausfall¹⁹). Bei der LFM Diagnostika²⁰ werden Haaranalysen auf Drogen und Alkohol für die individuelle Kontrolle angeboten.

In einigen Publikationen wird die Auswirkung von beruflich bedingten Expositionen mit Metallen behandelt. Hierbei soll die Frage geklärt werden, ob bei den Arbeitern aufgrund ihrer Berufstätigkeit gewisse Metallkonzentrationen in den Haaren erhöht vorliegen und ob diese evtl. verantwortlich für Krankheiten sein könnten oder diese verursachen^{21,22,23,24,25,26}. Bei [Garg et al, 1996]²⁶ wird eine Anreicherung für Calcium, Chrom, Eisen, Cobalt, Natrium, Scandium und Thorium für in Lokomotivbauwerken arbeitende Menschen gefunden; bei Schweißern liegen die Konzentrationen für Barium, Cobalt, Kupfer, Kalium, Mangan, Scandium und Antimon erhöht vor. [Vishwanathan et al, 2002]²⁷ untersuchte mittels Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) die Elementgehalte von Chrom, Blei, Zink, Kupfer, Nickel und Cadmium von professionellen männlichen Autofahrern, die den Fahrzeugschadstoffen beruflich bedingt ausgesetzt sind. Es konnte gezeigt werden, dass die Konzentrationen von Chrom, Zink und Blei bei ihnen merklich erhöht sind. Des Weiteren wurden Haare von Menschen analysiert, die an einer bestimmten Krankheit leiden. Durch die Bestimmung der Elementgehalte sollte hierbei festgestellt werden, ob bestimmte Elemente im Körper dieser Patienten besonders konzentriert vorliegen^{28,29,30,31,32,33,34,35}.

Viele Veröffentlichungen beschäftigen sich auch mit der externen Kontamination (Staub, Schmutz durch Umwelteinflüsse, Haarbehandlungsmittel,...) von Haaren, unter anderem mit der Fragestellung, ob diese äußeren Schmutzanhaftungen die Spurenelementanalyse beeinflussen und deshalb nicht eventuell eine vorherige Reinigung der Proben empfehlenswert wäre. Die Anwendung eines Waschprozesses findet in der Literatur sowohl Befürworter als auch Gegner. Autoren wie zum Beispiel [Bate, 1965³⁶, 1966]⁴; [Coleman, 1966]³⁷;

[Perkons and Jervis, 1966]⁹, [Doi et al, 1988]³⁸ und [Borella et al, 1996]³⁹ führten eine vorherige Reinigung ihrer Haarproben durch und zeigten dabei gleichzeitig, dass die Waschvorgänge einen Einfluss auf die Konzentrationen einiger Spurenelemente haben. So wurden auch verschiedene Lösungsmittel eingesetzt und ihre Auswirkungen auf bestimmte Elemente analysiert^{38,40,41}. Bei [Ward et al, 1987]⁴² werden drei Waschprozesse angewandt: destilliertes entionisiertes Wasser, Säure-Aceton-Wasser und das Detergens Triton X-100⁴³. Jedes dieser Reinigungsmittel entfernte andere Elemente aus den Haarproben. In [Cornelis und Speecke, 1971]⁴⁴ wird auf eine vorherige Reinigung verzichtet, in [Ashraf et al, 1994]²⁴ und [Vishwanathan et al, 2002]²⁷ werden sowohl gewaschene als auch ungewaschene Haarproben analysiert. Den Einfluss einiger Shampoos auf den Gehalt von Spurenelementen wurde durch [LeBlanc et al, 1999]¹⁵ untersucht. Von fünfzehn getesteten Waschlotionen hinterließ nur eines erhöhte Selen-Kontaminationen auf den Haarproben.

In vielen Publikationen wird als Standard-Waschprozedur das von der International Atomic Energy Agency (Wien, Österreich, IAEA) vorgeschlagene Lösungsmittel Aceton verwendet^{24,38,39,45}. Der Umstand, dass kein einheitliches Reinigungsprogramm in den vielen einzelnen Laboratorien existiert, macht den Ergebnisvergleich von Haarproben untereinander problematisch^{5,40}.

Häufig zitiert in Publikationen werden mögliche Elementkonzentrationsunterschiede zwischen den verschiedenen Geschlechtern, Altersgruppen und Rauchern bzw. Nichtrauchern. Mit diesem Thema beschäftigten sich unter anderem [Wolfspurger et al, 1994]⁴⁶, [Verghese et al, 1973]⁴⁷, [Hosseini und Amirabadi, 1996]⁴⁸, [Paschal et al, 1989]⁴⁹, [Ashraf et al, 1994]⁵⁰, [Jaffar et al, 2005]⁵¹, [Nowak, 1998]⁵² und [Chojnacka et al, 2006]^{53,54}. Bei [Verghese et al, 1973]⁴⁷ zum Beispiel werden die Elemente Quecksilber, Gold, Zink und Kupfer mittels instrumenteller Neutronenaktivierungsanalyse von 100 Personen aus Orange Country, Kalifornien, bestimmt. Hierbei ergab sich, dass die Konzentrationen für Quecksilber und Gold bei Frauen höher sind als für Männer. Zurückgeführt wurde dieses Ergebnis auf die regelmäßige Anwendung von Kosmetika und der damit verbundenen äußeren Kontaminationen bei Frauenhaaren. Weiterhin haben weibliche Personen meistens längere Haare als Männer, wodurch sie über einen längeren Zeitraum der Kosmetika und den Haarbehandlungsmitteln ausgesetzt sind.

In [Paschal et al, 1989]⁴⁹ werden die altersbedingten Elementkonzentrationsveränderungen von 199 Kinder und 322 Erwachsenen untersucht. Es wurde berichtet, dass die Gehalte für Calcium, Barium, Magnesium, Zink und Strontium im Alter ansteigen, die Aluminiumkonzentration hingegen mit dem Alter abnimmt.

Große Auswirkungen auf die Elementgehalte in den Haaren scheinen auch die „normalen“ und alltäglichen, für jede Person evtl. charakteristischen, Umwelteinflüsse zu haben. Aus

diesem Grund werden Haaranalysen in sehr vielen Publikationen unter umweltbezogenen Aspekten behandelt^{38,55,56,57}, wobei die geographische Lage eine Rolle spielt^{42,58}.

Neben den Metallkonzentrationen in Haaren werden zunehmend die Isotopenverhältnisse einiger Elemente mittels Isotopenverhältnis-Massenspektrometrie (IRMS) bestimmt. Diese Methode wird bereits seit einigen Jahren erfolgreich in der Lebensmittelüberwachung eingesetzt. Dabei soll die Herkunft von Nahrungsmitteln bestimmt und überwacht werden, denn für den Verbraucher kann diese Information in Bezug auf Qualität und Preis von großer Bedeutung sein. Einige der jüngsten Forschungsprojekte zu diesem Thema befassten sich mit Orangensaft⁵⁹, Milch⁶⁰ und Fleisch⁶¹. In [Rummel et al, 2010]⁵⁹ wurden die Isotopenverhältnisse von H, C, N, S und Sr in ca. 150 Orangensaftproben, die aus Nord- und Südamerika, Afrika und Europa stammten, analysiert. Beim Vergleich der ermittelten Ergebnisse konnten einige Unterschiede zwischen bestimmten Orangenanbaugebieten gefunden werden. Diese Differenzen werden dem Einfluss der in den Regionen vorherrschenden geographischen, klimatischen und lithologischen Bedingungen auf die Isotopenverhältnisse zugeschrieben. In [Crittenden et al, 2007]⁶⁰ wurde eine geographische Herkunftsbestimmung von Milch in Australasien (Australien, Neuseeland, Ozeanien) untersucht. Dabei wurden die Isotopenverhältnisse von C, N, O, S und Sr bestimmt. Für jede Milchprobe konnte ein individueller isotopischer Fingerabdruck erhalten werden. Dieses Phänomen wurde erneut auf die klimatischen Bedingungen vor Ort und die geographische Lage zurückgeführt. Der Ursprung und die Fütterungsweise von Mastrindern wurde mittels IRMS der Elemente C, N und S in [Schmidt et al, 2005]⁶¹ untersucht. Dabei wurden Fleischproben aus verschiedenen Herkunftsländern analysiert. Die Proben aus den USA und Brasilien unterschieden sich in den Kohlenstoff- und Stickstoffisotopenverhältnissen deutlich von einigen europäischen Fleischproben. Dies wurde auf die Ernährungsweise der Mastrinder, deren Futtermittel aus unterschiedlichen Anteilen von C3- und C4-Pflanzen bestand, zurückgeführt (siehe Kapitel 5.1.3.2, Photosynthese).

Auch bei den Menschen könnten aus den Verhältnissen des Kohlenstoffs und Stickstoffs Rückschlüsse auf deren Ernährungsweise und mögliche Diäten gezogen werden^{62,63}. In [Ehleringer et al, 2008]⁶⁵ wird beschrieben, dass die Isotopenverhältnisse von C und N im Körper eines Lebewesens stark von den Isotopenverhältnissen in den zugeführten Nahrungsmitteln abhängen. Dabei liefern die Kohlenstoffwerte einen Hinweis darauf, ob die Ernährungsweise auf Grundlage von z.B. Weizen oder Mais beruht und die Stickstoffwerte, wie hoch der Anteil von Fleisch, Fisch oder Milchprodukten ist. Das Potential, geographische Informationen eines Herkunftsortes anzuzeigen, scheinen die Isotopenverhältnisse von Wasserstoff und Sauerstoff zu haben: Es wird beschrieben⁶⁵, dass die $\delta^2\text{H}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte im Wasser (man unterscheidet Niederschläge, Leitungswasser, Trinkwasser) regional stark variieren können. Die Pflanzen nehmen das Wasser in ihrer Umgebung auf,

wodurch ihr H- und O-Isotopenverhältnis bestimmt wird. Durch Aufnahme des Wassers in Form von Softdrinks, Bier, Kaffee, Tee oder durch das Essen von gekochten Nahrungsmitteln (Pflanzen) werden diese Isotopenverhältnisse im menschlichen Körper eingelagert und könnten bei der Isotopenverhältnisanalyse Hinweise auf einen bestimmten Lebensraum liefern (Klima, Entfernung zum Meer). Während also die Isotopenverhältnisse von C und N Hinweise auf die Ernährungsweise geben, können durch die Verhältnisbestimmungen von H und O, aber auch von Sr und Pb, Informationen über geographische und klimatische Bedingungen^{64,65} erlangt werden.

Einen Überblick über die Einsatzmöglichkeiten und Informationen unter forensischen Gesichtspunkten, die aus der IRMS erhalten werden können, wird in [Benson et al, 2006]⁶⁶ gegeben. Publikationen wie [Meier-Augenstein und Fraser, 2007]⁶⁷, [Rauch et al, 2007]⁶⁸ und [Mützel et al, 2009]⁶⁹ stellen bereits einen Bezug der Isotopenverhältnismessung mit einer daraus evtl. möglichen Identifizierung unbekannter Leichen her. Im Fallbeispiel von [Rauch et al, 2007] wurde ein Toter an einer Schnellstraße in Deutschland aufgefunden. Aufgrund des schlechten Zustands des Körpers konnten keine Fingerabdrücke genommen werden. Anhand der Zähne des Opfers vermutete ein Experte, dass der Unbekannte aus Osteuropa stammen könnte. Durch Isotopenverhältnisbestimmungen von Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff, Strontium und Blei an Haaren, Zähnen, Knochen und Bodenproben konnte durch Auswertung aller vorhandener Informationen die Balkanregion (früheres Jugoslawien, Rumänien oder Ungarn) als ein möglicher Herkunftsort der Leiche ermittelt werden. Letztendlich konnte die Polizei in Rumänien die Familie des Toten mittels DNA-Analyse ausfindig machen und zwei seiner ehemaligen Freunde als Tatverdächtige festnehmen.

Insgesamt betrachtet stellt die Untersuchung von Haaren ein sehr weitgefächertes Gebiet dar, bei dem, je nach Zielsetzung der Analyse, einige Aspekte beachtet werden müssen.

3 Haare - Aufbau und Struktur

Haare bestehen wie Finger- und Fußnägel, Federn und Hörner aus verhorntem Eiweiß (Keratin-Fasern). Sie enthalten weder Blutgefäße noch Nerven und werden häufig als „Hautanhangsgebilde“ bezeichnet⁷². Pro Tag wächst ein Haar ca. 0,2 bis 0,5 mm^{70,74}, dies entspricht ca. 1 cm pro Monat. Die 50 bis 100 Haare, die täglich ausfallen können, auch zum Teil hervorgerufen durch das Waschen und Kämmen, werden ständig ersetzt. Jeder Mensch besitzt ungefähr zwei bis fünf Millionen Haare, wovon etwa 100.000 auf dem Kopf zu finden sind. Diese Zahlen variieren individuell und zwischen den einzelnen Haarfarben (Blonde: bis zu 140.000, Rothaarige 80.000)⁷². Die Art und Intensität der Behaarung, Dichte, Wuchs, Lebensdauer und Dicke hängen im Wesentlichen von den genetischen Merkmalen ab, können aber auch durch das Alter einer Person, deren Ernährungsverhalten und das Klima des jeweiligen Lebensraums beeinflusst werden.

3.1 Chemische Zusammensetzung der Haare

Haare bestehen aus Keratinfasern. Keratin ist ein Protein (Eiweiß), das aus verschiedenen Aminosäuren aufgebaut ist. Von diesen existieren 20 im menschlichen Körper⁷¹. Die Aminosäuren ordnen sich zunächst kettenförmig an, bevor sie auch untereinander zwischenmolekulare Bindungen aufbauen und sich damit zu zwei- und dreidimensionalen Strukturen verknüpfen können. Eines der auftretenden Kettenglieder ist die schwefelhaltige Aminosäure Cystein ($R = CH_2SH$), die in der Lage ist, zwei Proteine durch eine Schwefelbrücke miteinander zu verbinden. Dadurch entsteht eine Vernetzung der Ketten. Ein Haar besteht also im Wesentlichen aus einer Vielzahl von sehr dünnen Fasern (Proteinketten), die in zwei verschiedenen Anordnungen vorliegen: in einer amorphen (ungeordneten) Anordnung und in einer geordneten, schraubenförmigen α -Helixform⁷². Die amorphen Proteinketten sind durch das häufige Auftreten der Schwefelbrücken stärker quervernetzt als die schraubenförmigen Bereiche, in denen die Ketten durch Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert werden und sich daher wie eine kristalline Struktur verhalten. *Beim Kontakt mit Wasserquellen die amorphen Bereiche stark auf, während die geordneten α -helicalen Bereiche für Wasser kaum zugänglich sind*⁷².

Die ungefähre Elementzusammensetzung der Haare ist in Tabelle 1 aufgelistet⁷³. Die genaue Zusammensetzung eines Haares hängt von Faktoren wie Alter, Rasse, Ernährung, Haarlänge, Haarfarbe und Haarbehandlung ab.

In Tabelle 2 sind einige Eigenschaften der Kopfhaare zusammengefasst⁷³.

Tabelle 1: chemische Zusammensetzung der Haare⁷³

<i>Elemente</i>	<i>Gehalte in %</i>
C	~ 45
O	~ 28
N	~ 15
H	~ 7
S	~ 5
Essent. Spurenelemente < 0,1 % der Haarmasse	Gehalte in ppm
Fe	20 – 220
Cu	10 – 20
Zn	190
I	0,6
Ca, Mg	aus Leitungswasser, Haarbehandlungsmitteln oder dem Hautschweiß

Tabelle 2: einige Eigenschaften der Kopfhaare⁷³

<i>Eigenschaften der Kopfhaare</i>	
Mittlerer Durchmesser (Median)	70 µm
Dichte	1,32 g/cm ³
Lineare Dichte	1 Haar von 15 cm Länge wiegt ca. 1 mg
Reißfestigkeit (bei 70 µm)	80 – 100 g
Therm. Resistenz (Schmelzpunkt)	280°
Lichtdurchlässigkeit	Bevorzugt UV, kurzwelliges Licht
Lichtreflexion bei 45°	5,7 %
Brechungsindex (dimensionslos) nD	1,55

3.2 Innerer Aufbau des Haares

Die aus der Hautoberfläche herauswachsenden Haare sind durch ihre Haarwurzel (Haarfollikel) in die Oberhaut eingebettet⁷⁴. Aus den Follikeln, die über den ganzen Körper verteilt sind, bilden sich, je nach genetischer Vorbestimmung, sowohl die dickeren Terminalhaare als auch die feinen, relativ unsichtbaren Flaumhaare aus⁷². Der Haarfollikel besteht aus dem Haarbulbus (die Haarzwiebel), der inneren Wurzelscheide und dem Haarschaft (siehe Abbildung 1). Am unteren Ende des Haares liegt die Haarpapille, die aus Lederhautzellen aufgebaut ist und zapfenförmig erscheint⁷³. In ihr münden Ausläufer feinsten Blutgefäße und Nervenfasern, die für die Versorgung der Wachstumszone (Matrix) des Haares verantwortlich sind. Die Haarpapille wird von der Haarzwiebel, die aus haarbildenden Zellen (Trichocyten) besteht, lückenlos umschlossen.

Die äußere und innere Wurzelscheide sind nicht am Haaraufbau beteiligt. Ihre Aufgabe besteht im Schutz des Haarschafts innerhalb des Follikels. Der Haarschaft ist aus Mark (Medulla), Rinde (Cortex) und Schuppenschicht (Cuticula) aufgebaut⁷². Die Schuppenschicht ist die äußerste umgebende Schicht des Haares. Sie besteht aus abgeflachten, verhornten Zellen, die in mehreren Schichten dachziegelartig übereinander liegen (siehe Abbildung 10)⁷³. Ihre Aufgabe ist das Haarinnere zu schützen (Schutzschicht). Durch ihre resistente und feste Struktur wird sie durch mechanische Einflüsse wie Kämmen wenig belastet, in Verbindung mit Feuchtigkeit (Quellung) ist die Cuticula jedoch leichter angreifbar. Sie kann kurzwellige, ultraviolette Strahlen absorbieren und einen Großteil schädigender Lichtstrahlen reflektieren⁷².

Die Haarrinde (Cortex) liegt direkt unter der Cuticula. Bildlich gesprochen, ist sie aus vielen dünnen, nebeneinander liegender „Seilsträngen“ (Keratinfasern) aufgebaut, die zusammen zu einem dickeren Seil bündeln. Aus diesem Grund wird der Cortex häufig auch als Faserschicht bezeichnet. Die Rindenschicht bildet den Hauptanteil des Haarschafts und ist für die Elastizität und Reißfestigkeit des Haares verantwortlich⁷².

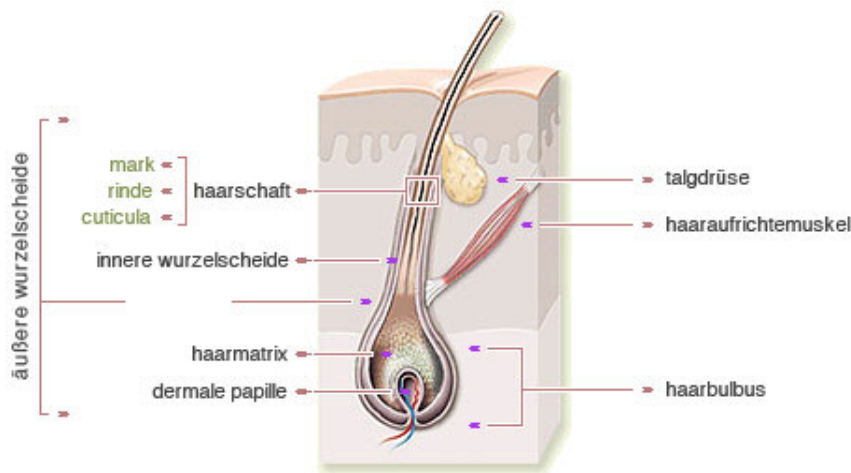


Abbildung 1: Innerer Aufbau des Haares⁷⁵

Den zentralen Teil im Inneren des Haarschafts bildet das Haarmark (Medulla). Es kann in den unterschiedlichsten Formen auftreten: durchgehend, unterbrochen oder komplett fehlend (insbesondere bei dünnen Haaren) (siehe Abbildung 2).

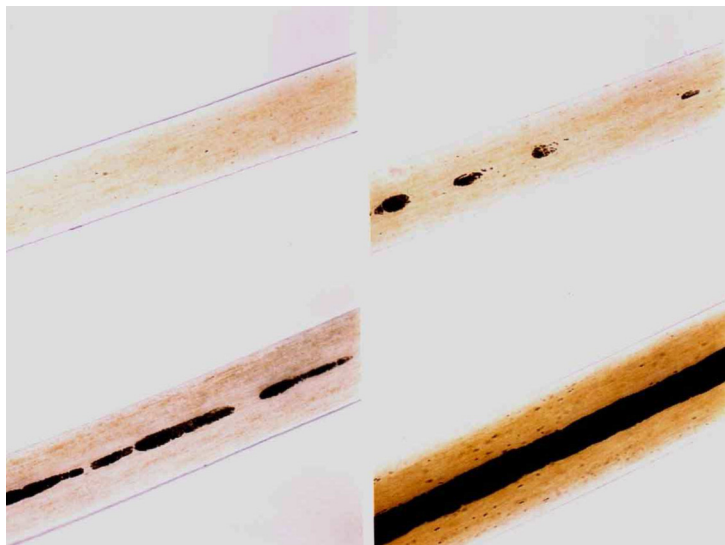


Abbildung 2: verschiedene Formen der Medulla: fehlend (links), inselförmig (zweites von links), unterbrochen (zweites von rechts), durchgehend (rechts); Aufnahme mit Durchlichtmikroskop⁷⁶

Die Medulla nimmt maximal ein Drittel des Haardurchmessers ein und besteht aus Abbauprodukten der Cortexzellen. Für das menschliche Haar besitzt das Mark keine nützliche Bedeutung mehr. Bei Tieren hingegen kann es zum Beispiel der Wärmeisolierung (Mark als Luftkammer z.B. beim Rehhaar) dienen^{72,73}. In Abbildung 3 sind verschiedene Medullastrukturen von unterschiedlichen Tierarten (Katze, Hase und Maus) dargestellt.

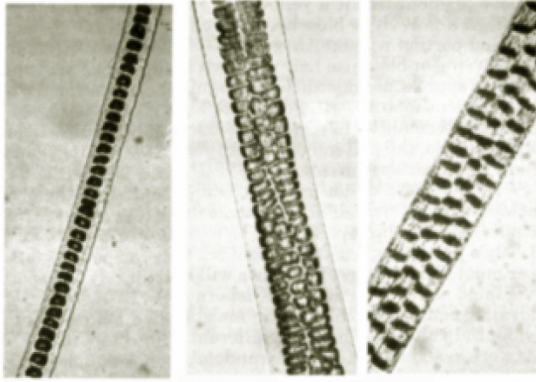


Abbildung 3: verschiedene Medullaformen von unterschiedlichen Tieren (links: Katze, Mitte: Hase, rechts: Maus)^{76,77},

3.3 Die verschiedenen Haartypen

Am menschlichen Körper befinden sich verschiedene Haartypen, die sich in ihrer Form, Dichte, Länge und Farbe voneinander unterscheiden lassen. Grundsätzlich werden die Haare in die folgenden drei Gruppen unterteilt^{72,73}:

1. Lanugo = Wollhaar
2. Vellus = Flaumhaar
3. Terminalhaar mit den beiden Untergruppen:
 - a) Langhaar (z.B. Kopfhaar, Barthaar, Achsel- und Schamhaar)
 - b) Borstenhaar (z.B. Wimpern, Augenbrauen, Ohrhaar, Nasenhaar)

Das Lanugohaar (Wollhaar) wächst auf der gesamten Körperoberfläche (außer den Hand- und Fußinnenflächen und den Lippen). Es ist kurz, dünn und pigmentarm und wird noch vor der Geburt durch feines Flaumhaar (Vellus) ersetzt. Dieses sehr feine und kurze Haar ist über die Körperfläche verteilt und aufgrund seiner Farblosigkeit kaum sichtbar. Das Terminalhaar ist in der Regel pigmentiert (gefärbt) und ist kräftiger und länger als die übrige Körperbehaarung. Sein Vorkommen ist alters- und geschlechtsabhängig, so dass beim Mann durch Einfluss des Testosterons die Behaarung meistens deutlich ausgeprägter ist als bei der Frau. Etwa zwei bis fünf Millionen Haarwurzeln (Follikel) bedecken unseren ganzen Körper⁷². Diese Anzahl kann im Alter jedoch um 10 % abnehmen. Bei lichtem Kopfhaar hat sich das Terminalhaar in Vellushaar umgewandelt. Somit ist eine Glatze von Flaumhaaren bedeckt.

3.4 Unterschiedliche Wachstumsphasen eines Haares

Das Haarwachstum ist kein kontinuierlicher Prozess, sondern verläuft in Wachstums- und Haarverlustschüben, die sich zyklisch wiederholen⁷³. Das Wachstum eines gesunden Haares unterteilt sich in drei Phasen^{70,72,74} (siehe Abbildung 4 bis Abbildung 6).

1. anagene Phase: Wachstumsphase
2. katagene Phase: Übergangsphase
3. telogene Phase: Ruhephase.

Zu einer bestimmten Zeit liegen die Haare eines Menschen zu etwa 85 % in der anagenen, zu 1 % in der katagenen und zu 14 % in der telogenen Phase vor^{72,76}.

In der anagenen Phase (Abbildung 4) bildet sich das einzelne Haar durch ständige Zellteilung im Bereich der Wurzel.

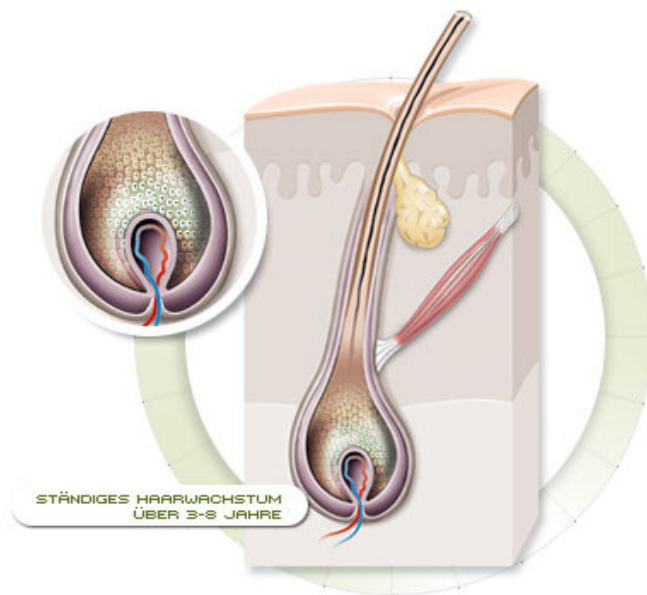


Abbildung 4: Anagene Phase des Haarwachstumsprozesses⁷⁸

Die Papille ist an den Blutkreislauf angeschlossen und gelangt somit an wachstumswichtige Nährstoffe, die diese Zellteilung bewirken. Die regelmäßig neu gebildeten Zellen (Zone der ständigen Zellteilung wird Mutterzellschicht = Matrix genannt) ordnen sich in Richtung der Oberhaut an und bilden dadurch eine längliche Form. Diese noch lebendigen und weichen Zellen aus der Haarzwiebel sind Eiweiße, die auf ihrem Weg nach oben allmählich verhornen und deshalb als „Präkeratin“ (Vorstufe des Keratins = verhorntes, abgestorbenes Eiweiß) bezeichnet werden. Die Matrixzellen teilen sich somit ständig und wandern im Haar-

bulbus aufwärts, bis sie zu Zellen der Haarscheide und des Haarschafts (Medulla, Cortex, Cuticula) werden. Der Wachstumsvorgang, der zwischen drei und acht Jahren andauern kann, ist abgeschlossen, wenn die vollständige Keratinisierung der Haarwurzelszellen erfolgt ist. Durch spezialisierte Zellen (Melanozyten) werden während der Teilung zwei verschiedene Pigmente (Melanine, Melaningranula) in die Zellen eingelagert. Melanine sind die Farbstoffe, die für die natürliche Farbe des Haares verantwortlich sind (Typ A: braunschwarz-Pigment (Eumelanin); Typ B: gelb-rot-Pigment (Phäomelanin))⁷².

An diese anagene Phase schließt sich die katagene Phase an (Abbildung 5). In dieser Übergangsphase kommt die Teilung der haarbildenden Zellen allmählich zum Erliegen. Grund dafür ist die Trennung des Haarbulbus von der Papille: die äußere Wurzelscheide verschließt sich in ihrem unteren Teil und beendet somit eine Weiterversorgung mit Nährstoffen. Dadurch wird die Zellteilung in der Matrix abgebrochen. Die Haarwurzel bildet sich auf ca. ein Drittel ihrer ursprünglichen Länge zurück und wandert in Richtung der Oberfläche der Kopfhaut. Da sich dabei die Haarzwiebel kolbenartig verdickt, wird das Haar in diesem Zustand auch als Kolbenhaar bezeichnet⁷². Diese Übergangsphase dauert in der Regel zwei bis vier Wochen.



Abbildung 5: Katagene Phase des Haarwachstumsprozesses⁷⁸

In der anschließenden telogenen Phase (Abbildung 6), die zwei bis vier Monate andauern kann, fällt das Haar aus. Dies kann entweder durch Verdrängung des alten durch ein neues, nachwachsendes Haar oder durch äußere Kräfte, wie z. B. durch Kämmen oder Waschen, verursacht werden. In der Papille wird während dieser Ruhephase eine neue Wachstumsperiode eingeleitet und der Haarzyklus beginnt von vorn^{72,75}.



Abbildung 6: Telogene Phase des Haarwachstumsprozesses⁷⁸

3.5 Haarproben für die Analysen

Als Voraussetzung zur Durchführung dieses Forschungsprojekts ist zunächst eine geeignete Sammlung von Haarproben anzulegen, die im Laufe der Zeit weiter aufgebaut und ergänzt wird. Dabei sollten die Haare möglichst aus unterschiedlichen, aber auch vergleichbaren Ursprungsländern bzw. -regionen kommen, um ähnliche oder verschiedene Eigenschaften miteinander vergleichen zu können. Um die Anonymität der Spender zu bewahren, werden folgende Abkürzungen für die Haare verwendet:

Die Proben, die aus dem Verwandten- bzw. Freundes- oder Arbeitskollegenkreis der am Projekt beteiligten Personen stammen, werden durch zwei bis drei Buchstabenabkürzungen der jeweiligen Vornamen gekennzeichnet (z.B. wird der Name „Horst“ durch die Buchstaben „Ho“ abgekürzt, Anmerkung: dieses Beispiel tritt nicht in der vorliegenden Arbeit auf).

Alle weiteren Proben werden mit einem 10-zahligen Code und zwei Buchstaben markiert. Dabei geben die ersten drei Zahlen die Telefonvorwahl des Ursprungslandes des Haarproben spenders wieder, in dem er sich bei der Probennahme aufgehalten hat. Die Nummer 049 würde zum Beispiel für das Land Deutschland stehen. Die darauffolgende fünfstelligen Zahl gibt die Probennummer in der gesamten Haarsammlung an und ist dem Namen eines bestimmten Haarspenders direkt zugeordnet. So steht z.B. die Zahl 00001 für die Erste in die Sammlung aufgenommene Probe eines bestimmten Spenders (auch als Teilnehmer 1 bezeichnet). Für die Probe eines zweiten Haarspenders würde die Nummer 00002 vergeben werden (Teilnehmer 2). Da es vorkommen kann, dass von einer Person mehrere Pro-

ben mit derselben Länderkennung genommen werden, wird diese Anzahl mit den letzten beiden Zahlen ausgedrückt. (01 steht damit für die erste Probe eines Haarspenders.) Der Buchstabe H gibt Auskunft über die Art der Probe (H steht für Haarprobe) und kann durch ein W bei einer Wasserprobe und einem N bei einer Fingernagelprobe ersetzt werden. Der letzte Buchstabe dient lediglich der Autorin zur besseren Orientierung.

Eine Liste mit den ausländischen Telefonruffvorwahlen in numerischer und alphabetischer Reihenfolge ist im Anhang B aufgeführt. Weitere Informationen zu den einzelnen Haarproben werden in den entsprechenden Kapiteln gegeben.

3.6 Mikroskopische Beschreibung der Haare

Hauptziel der mikroskopischen Betrachtung der Haare ist es, Informationen über die Dicke und den inneren Aufbau zu erlangen. Die Bestimmung der Breite des Haares ist für die Untersuchung mittels Laser Ablation-induktiv gekoppeltes Plasma-Massenspektrometrie (LA-ICP-MS) von Bedeutung, da somit abgeschätzt werden kann, mit welcher Laser-Spot-Größe auf das Probenmaterial geschossen werden kann. Des Weiteren können mit dem Mikroskop Aussagen zur Wurzel, Pigmentierung, Cortexstruktur, zu möglichen Lufteinschlüssen, Cuticula, Medulla, möglicher kosmetischer Behandlungen oder anderer Besonderheiten gemacht werden.

Für die mikroskopische Untersuchung der Haarproben wird das Forschungsmikroskop Zeiss Axioplan 2 verwendet. Der Aufbau eines Lichtmikroskops ist in Abbildung 7 schematisch dargestellt, wird im Folgenden jedoch nicht weiter beschrieben.

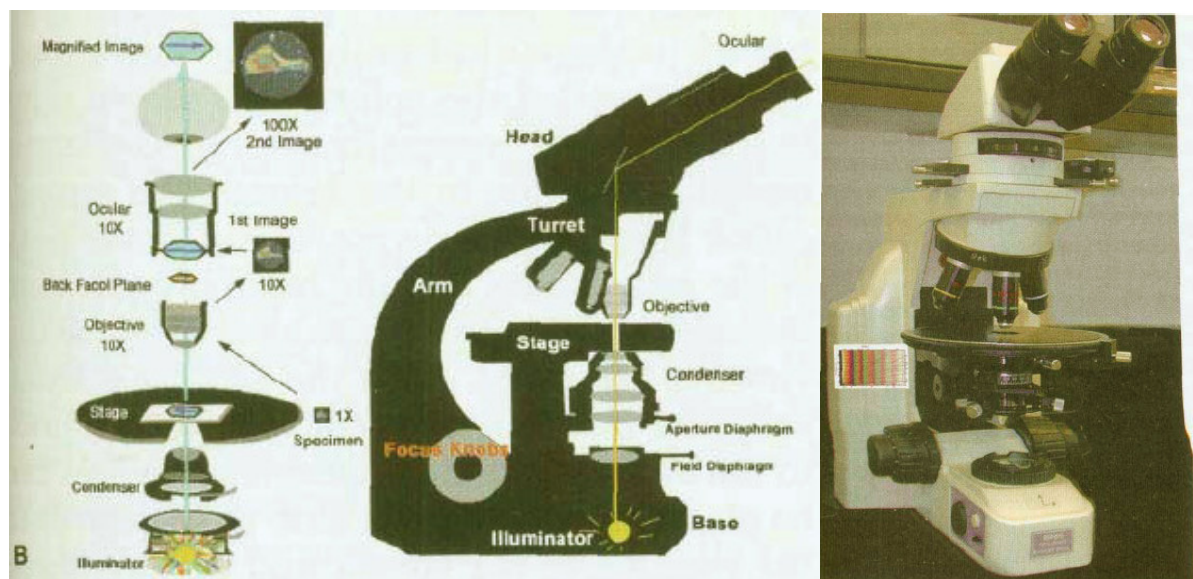


Abbildung 7: Schematischer Aufbau eines Lichtmikroskops⁷⁹

3.6.1 Messung und Probenpräparation

Von den ersten zur Verfügung stehenden Haarproben wurden 20 für die mikroskopischen Untersuchungen verwendet. Diese Proben stammen aus verschiedenen Ländern (USA, Frankreich, England, Deutschland, Niederlande, Österreich, Schweden, Norwegen, Polen, Finnland und Kroatien) und haben unterschiedliche Haarfarben (blond, braun, rot, schwarz, gefärbt). Die Haare werden zur Untersuchung mit Glycerin auf Objektträgern eingebettet. Das Glycerin wird verwendet, da dieses einen ähnlichen Brechungsindex wie ein Haar besitzt (vergleiche Wert $n_D(\text{Haar}) = 1,55$ in Tabelle 2 mit $n_{D20^\circ}(\text{Glycerin}) = 1,47^{80}$).

Die Bildaufnahmen werden mit Durchlicht und im Hellfeld aufgenommen. Im Hellfeld wird das mikroskopische Bild durch das Zusammenwirken der -1ten und +1ten Beugungsordnung mit der 0ten Beugungsordnung gebildet.

3.6.2 Bildbeschreibungen der untersuchten Haarproben

Als unterstützende Vorlage dient das Skript „Morphologische Haaruntersuchung: Mikroskopie – der Haaratlas (Juli 1996)⁷⁶. In diesem Skript wird an Beispielen aufgezeigt, wie sich z.B. die Pigmentmusterung in einem Haar unterscheiden kann (siehe Abbildung 8).

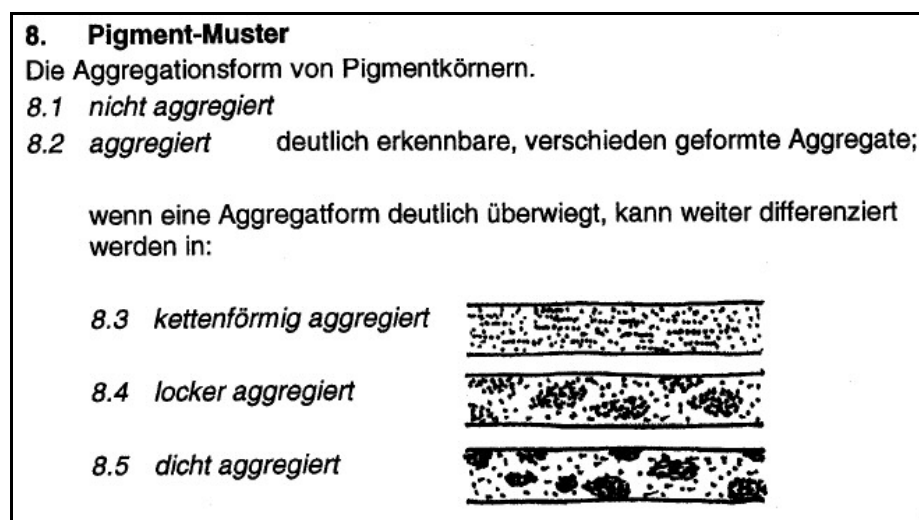


Abbildung 8: Beispiel aus dem Haaratlas⁷⁶ zum Thema Pigment-Muster

Ein weiteres Beispiel zeigt Abbildung 9, in der die Klasseneinteilung von verschiedenen Cortex-Strukturen dargestellt wird.

Dateiangaben für Haarstatistik**Kategorie**

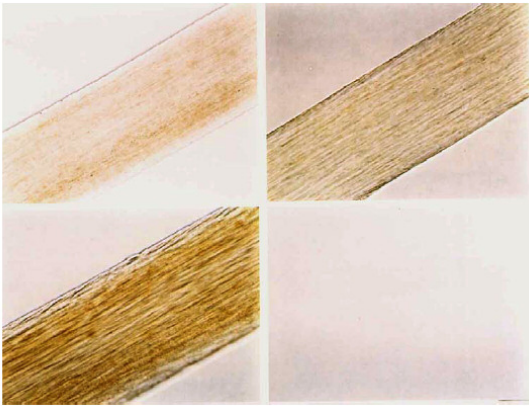
Cortex

Klasse

fein

mittel

grob

Abbildung 9: verschiedene Cortex-Strukturen und deren Klasseneinteilungen⁷⁶

Einige eigens angefertigte Bildaufnahmen von Haarproben sind in den nachfolgenden Abbildungen zu sehen.

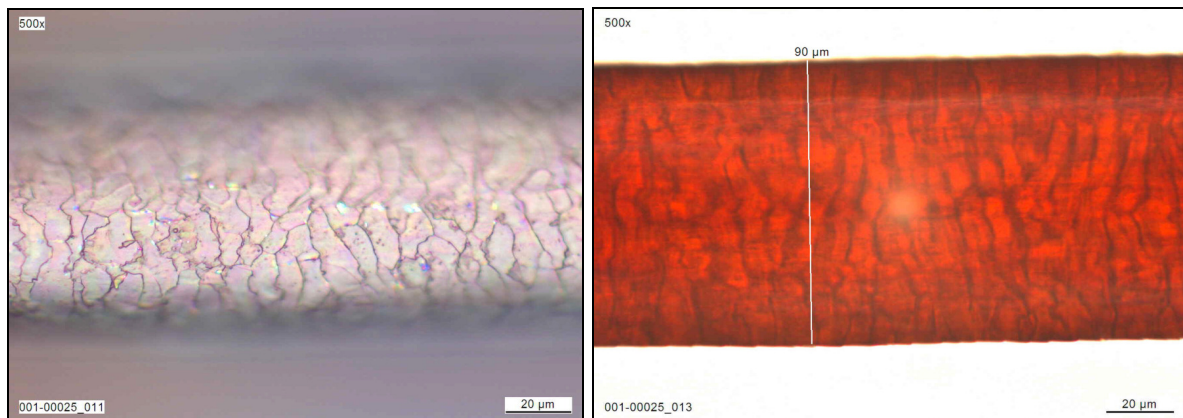


Abbildung 10: Links: Bildaufnahme ohne Glycerin-Einbettung; Rechts: Bildaufnahme mit Glycerin-Einbettung (Vergrößerung: 500x)

In Abbildung 10 sind zwei Haaraufnahmen eines rot gefärbten Haares dargestellt, welches von einer weiblichen Person aus Dumfries, Virginia, USA stammt (Telefonvorwahl 001, Teilnehmer 25). Im linken Bild wurde das Haar ohne weitere Einbettung betrachtet. Der schuppenartige Aufbau der Cuticula wird bei dieser Betrachtungsweise deutlich sichtbar. Im rechten Bild liegt das Haar eingebettet in Glycerin vor. Auf diese Art kann das Innere eines Haares besser betrachtet werden. Die Umrisse der Schuppenschicht sind bei beiden Aufnahmen zu erkennen.

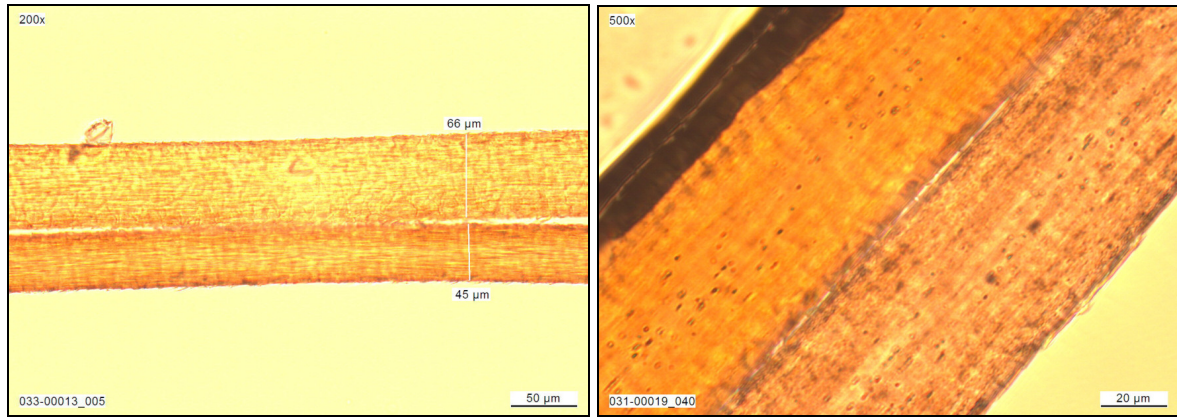


Abbildung 11: unterschiedliche Durchmesser und Farben in einem Haar

Ein einzelnes Haar kann, wie in Abbildung 11 links zu sehen ist, in seinem Durchmesser variieren (45 µm und 66 µm). Es stammt von Teilnehmer 13, der in Le Bois d'Oingt in Frankreich (Telefonvorwahl 033) lebt. Gleichzeitig können jedoch auch Unterschiede in der Farbgebung (Abbildung 11 rechts) auftreten (gefärbtes Haar einer weiblichen Person aus Nootdrop/Niederlande). In Abbildung 11 sind in jedem Bild je zwei Haarsträhnen des gleichen Kopfes nebeneinander gelegt, in denen Dicke- und Farbvariationen deutlich zu erkennen sind. Bei gefärbten Haaren z. B. ist das allmähliche Herauswachsen der Tönung dafür verantwortlich, dass in einem einzelnen Haar unterschiedlich stark gefärbte Bereiche zu sehen sind. Am Ansatz des Kopfhaares tritt das Haar in seiner ursprünglichen Farbe wieder hervor. Es können jedoch nicht nur Farbunterschiede in einem *einzelnen* Haar auftreten: auch auf dem Kopf einer Person können die Haare unterschiedliche natürliche Färbungen aufweisen. Mit bloßem Auge kann bereits der Unterschied von grauen und schwarzen Haaren auf ein und demselben Kopf erkannt werden.

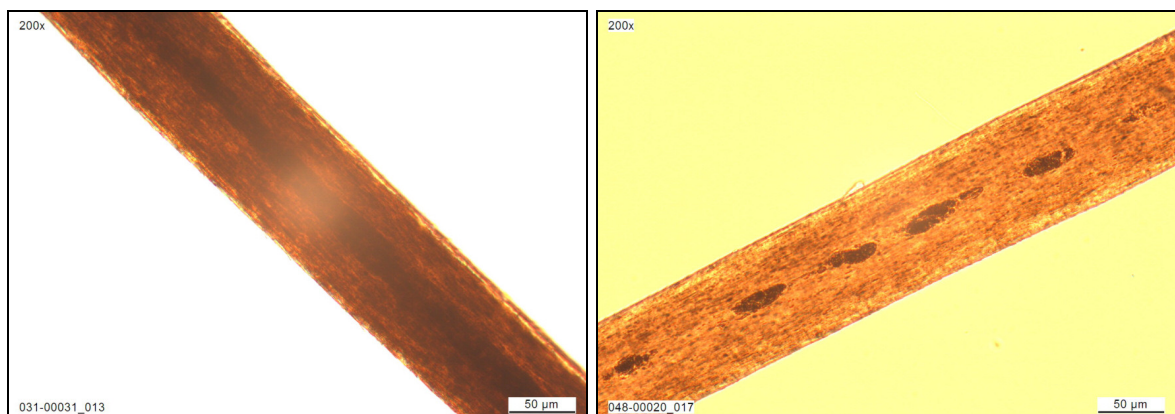


Abbildung 12: Medulla in zwei verschiedenen Haaren; Links: durchgehend; Rechts: inselförmig

Wie bereits in Kapitel 3.2 erwähnt, tritt die Medulla in menschlichen Haaren in sehr unterschiedlichen Formen auf oder fehlt völlig. In Abbildung 11 ist kein Mark zu sehen. In Abbil-

dung 12 hingegen kann links (Haarprobe einer Frau aus den Niederlanden) eine durchgehende Form und rechts (Haarprobe eines Mannes aus Krakow/Polen) eine inselförmige Art der Medulla betrachtet werden. Bei den meisten im Rahmen dieser Arbeit fotografierten Haaren ist jedoch das Fehlen des Haarmarks zu beobachten, seltener eine der anderen Formmöglichkeiten.



Abbildung 13: Knick in einem Haar

Die mikroskopische Struktur eines Haares, das einen bereits mit bloßem Auge erkennbaren Knick aufweist, ist in Abbildung 13 zu sehen. Trotz der Unschärfe des Bildes ist die gerissene Faserstruktur des Haares gut zu erkennen.

Ein Ziel der mikroskopischen Betrachtung der 20 Haarproben war es, die ungefähre Breite zu bestimmen: diese lag durchschnittlich im Bereich zwischen 60 μm und 80 μm (bei 15 der 20 Proben, Vergleiche Tabelle 2). Drei Haarproben zeigten eine Breite von über 90 μm , zwei waren ca. 40 μm bis 50 μm breit. Der größte ermittelte Durchmesser betrug 110 μm , der kleinste, an einer Haarspitze gemessene, 8 μm .

4 Multielementbestimmungsmethoden

Mit den Multielementbestimmungsmethoden sollen die Elementkonzentrationen in den Haarproben ermittelt werden. Dabei stellt sich die Frage, welche Elemente detektiert werden können und wie sie sich entlang bzw. innerhalb des Haares verteilen. Des Weiteren soll geprüft werden, ob diese Elementgehalte Rückschlüsse auf die Lebensräume oder mögliche Ortswechsel einer Person zulassen.

Im Folgenden werden die Grundlagen der hier verwendeten Analysemethoden beschrieben. Da diese bereits im Rahmen der Diplomarbeit zur Anwendung kamen, sind die nachfolgenden Abschnitte weitestgehend aus dieser übernommen⁸¹.

4.1 Neutronenaktivierungsanalyse (NAA)

Die Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) beruht auf der Erzeugung von radioaktiven Isotopen durch die Bestrahlung einer zu untersuchenden Substanz mit Neutronen (Abbildung 14). Die Neutronen reagieren mit den Atomkernen der Probe in einem ersten Kernprozess zu radioaktiven Isotopen, deren Massenzahl A um eins höher ist als die Massenzahl der Ausgangskerne. Dieser sogenannte Compoundkern (siehe Abbildung 14: zweiter Kern von links) sendet eine prompte γ -Kaskade aus. Der entstandene radioaktive Kern zerfällt anschließend mit der für ihn typischen Halbwertszeit unter Aussendung eines Betateilchens und charakteristischer Zerfallsstrahlung in den stabilen Endkern, der ein Proton mehr besitzt als der Ausgangskern (Die Ordnungszahl Z entspricht numerisch der Anzahl der Protonen im Kern).

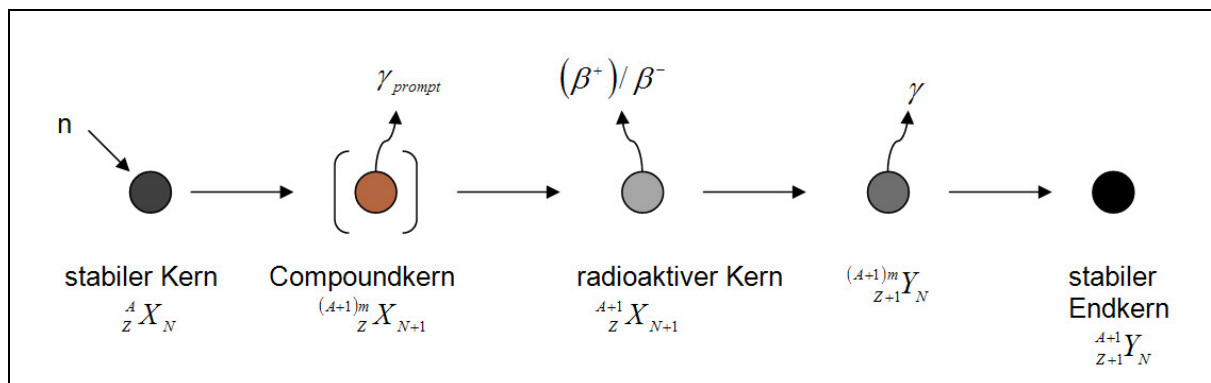


Abbildung 14: Erzeugung von radioaktiven Isotopen bei der Bestrahlung eines stabilen Kerns mit Neutronen (A = Massenzahl, Z = Protonenzahl/Ordnungszahl, N = Neutronenzahl, X = Ausgangselement, Y = Endelement nach Kernreaktion, m = angeregter Zustand des Kerns)

Diese verzögerten γ -Quanten können mit hochauflösenden Halbleiterdetektoren gemessen werden und geben einen qualitativen Hinweis auf die enthaltenen Elemente. Für eine quantitative Bestimmung muss eine Vergleichsprobe mit bekannter Konzentration unter den gleichen Bedingungen bestrahlt und gemessen werden.

Bei der instrumentellen NAA (INAA), die bei dieser Arbeit angewendet wird, werden die Proben in ihrem ursprünglichen Zustand bestrahlt und ohne weitere Behandlung auf ihre Elementgehalte analysiert (rein instrumentell). Die Trennung der Nuklide erfolgt durch verschiedene Messungen nach unterschiedlichen Abklingzeiten.

Bei der radiochemischen NAA (RNAA) wird vor oder nach der Bestrahlung eine chemische Trennung vorgenommen. Dies kann in Fällen empfehlenswert sein, bei denen Störstrahlungen von leicht aktivierbaren Elementen die Messung zu stark beeinflussen.

Zu den Vorzügen der INAA gehört zum einen, dass sie eine zerstörungsfreie Bestimmungsmethode ist, bei der Einschleppungen von Fremdstoffen oder Verlusten von Spuren nahezu ausgeschlossen werden können. Sie ist, wie die induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS, siehe Kapitel 4.2), eine Multielementbestimmungsmethode. Aufwendige chemische Trenn- bzw. Anreicherungsverfahren sind nicht nötig. Bei der INAA wird die gesamte Menge eines Elements im Material detektiert, unabhängig von chemischer oder physikalischer Form (Oxidationszustand; Flüssigkeit, Feststoff, Suspension). Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass die bestrahlte Probe nicht permanent zerstört wird. Zum Beispiel kann im Falle von forensischen Analysen oder bei Analysen mit geringen Substanzmengen (Meteoriten, archäologischen Funden) die Probe aufbewahrt und zu einem späteren Zeitpunkt erneut analysiert werden. Bei vielen anderen chemischen Analyseprozessen werden die Proben verdampft, gelöst, geschmolzen, verbrannt oder auf andere Weise zerstört.

Die NAA ist sehr empfindlich für Spurenelemente; viele Elemente lassen sich im ppm- oder ppb-Bereich nachweisen. Diese Empfindlichkeit ist jedoch von mehreren Faktoren abhängig:

- a) Neutronenfluss im Reaktor
- b) Empfindlichkeit des Detektors
- c) Bestrahlungszeit (Verhältnis von Bestrahlungszeit zur Halbwertszeit)
- d) Neutroneneinfangsquerschnitt der Elemente in der Probe.

4.1.1 Physikalische Grundlagen der NAA

4.1.1.1 Aktivierungsgleichung

Die Aktivierungsanalyse beruht auf der Erzeugung von radioaktiven Isotopen durch Beschuss eines Nuklids (Target) mit einem geeigneten Projektil (Geschossteilchen). Als Projektil kommen dabei geladene Teilchen (Protonen, α -Teilchen, schwere Ionen), γ -Quanten und Neutronen in Frage⁸². Die Ausbeute einer solchen künstlichen Kernreaktion lässt sich berechnen, wenn der Wirkungsquerschnitt σ und die Teilchenflussdichte ϕ bekannt sind. Die Zerfallsrate A (bzw. die Aktivität) des gebildeten instabilen Produktkerns wird mit der nachfolgenden Gleichung berechnet⁸²:

$$A = N \cdot \sigma \cdot \phi \cdot (1 - e^{-\lambda \cdot t}) \quad (1)$$

mit A: Zerfallsrate des erzeugten Nuklids bzw. die Aktivität [Bq]

$$N: \text{Anzahl der Targetatome} \quad (N = \frac{m}{M} \cdot N_A) \quad (2)$$

mit der Masse m der Targetatome [g], der Avogadrozahl N_A [mol^{-1}] und der Molmasse M [g mol^{-1}]

σ : Wirkungsquerschnitt für die Kernreaktion [barn]

ϕ : Teilchenfluss [$\text{cm}^{-1}\text{s}^{-1}$]

$$\lambda: \text{Zerfallskonstante des Produktkerns} \quad (\lambda = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}}) \quad (3) \quad \text{mit der Halbwertszeit } \tau_{1/2}$$

des Nuklids [s]

t: Bestrahlungsdauer [s].

Diese Aktivierungsgleichung gilt nur dann, wenn die Zahl der Targetatome während der Bestrahlung konstant bleibt⁸². Diese Bedingung ist in den meisten Fällen aufgrund der geringen Umwandlungsraten erfüllt.

4.1.1.2 γ -Strahlung und ihre Wechselwirkungen mit Materie

Der γ -Zerfall ist immer ein Folgeprozess einer vorherigen Kernanregung. Diese Anregung kann entweder durch einen vorausgegangenen Zerfall (Spaltung, α - oder β -Zerfall) oder durch Kernreaktionen entstehen. Die Abregung der angeregten Kernzustände erfolgt dann durch Emission von elektromagnetischer Strahlung (γ -Strahlung). Die Energien von

γ -Quanten liegen in einem Bereich von 10 keV bis etwa 10 MeV. Besonders häufig sind die γ -Übergänge zwischen 100 keV und 2 MeV zu beobachten⁸³.

γ -Quanten sind hochenergetische Photonen, die keine Ladung besitzen. Ihre Wechselwirkung mit Materie ist daher sehr gering und sie geben ihre Energie in diskontinuierlichen Prozessen ab. Für die Schwächung monoenergetischer γ -Strahlung beim Durchgang durch Materie gilt folgendes Absorptionsgesetz^{82,83}:

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu d} \quad (4)$$

Mit I_0 : Intensität des Primärstrahls

I : Intensität des Strahls nach dem Durchgang durch den Absorber

μ : Absorptionskoeffizient [cm^2/g]

d : Massenbelegung des Absorbers [g/cm^2].

Die Halbwertsdicke entspricht der Massenbelegung, bei der die Intensität des Strahls um die Hälfte geschwächt wird:

$$d_{1/2} = \frac{\ln 2}{\mu} \quad (5)$$

Die γ -Strahlung lässt sich im Wesentlichen durch die folgenden drei Effekte absorbieren:

Photoeffekt⁸³:

Beim Photoeffekt wird die gesamte Energie des γ -Quants auf ein gebundenes Elektron des Absorbermaterials übertragen. Dieses Elektron erhält eine kinetische Energie (E_{kin}), die der Energie des γ -Quants (E_γ) abzüglich der Bindungsenergie des Elektrons (E_B) entspricht.

$$E_{\text{kin}} = E_\gamma - E_B \quad (6)$$

Ist E_γ größer als die Bindungsenergie E_B des Elektrons, kann das Elektron den Atomverband verlassen. Der Photoeffekt erfolgt bevorzugt an Elektronen innerer Schalen.

Comptoneffekt⁸³:

Beim Comptoneffekt wird das γ -Quant mit der Energie $E_{\gamma 1}$ an einem Elektron des Absorbermaterials um einen gewissen Winkel θ gestreut. Nach diesem Streuprozess hat das Quant nach dem Impulserhaltungsgesetz die Energie $E_{\gamma 2}$:

$$E_{\gamma_2} = \frac{m_0 c^2}{\frac{m_0 c^2}{E_{\gamma_1}} + (1 - \cos \theta)} \quad (7)$$

Mit m_0 : Ruhemasse des Elektrons

c: Vakuumlichtgeschwindigkeit

$m_0 c^2$: 511 keV.

Paarbildung⁸³:

Hat das γ -Quant eine Energie über 1022 keV ($= 2 \cdot m_0 c^2$), kann es durch Bildung eines Elektron-Positron-Paares absorbiert werden. Dabei wird das Positron nach dem Abbremsen vernichtet, indem es mit einem Elektron des Absorbermaterials rekombiniert. Daraus entstehen zwei γ -Quanten mit einer Energie von je 511 keV (Vernichtungsstrahlung).

Der Absorptionskoeffizient μ setzt sich aus Beiträgen der eben beschriebenen Effekte zusammen: $\mu = \mu_{\text{Ph}} + \mu_{\text{C}} + \mu_{\text{Paar}}$. Dabei hängt jeder der einzelnen Beiträge von der γ -Energie und von der Ordnungszahl Z des Absorbers ab.

4.1.2 Messung von γ -Strahlung

Für die Messung von γ -Strahlung werden häufig Szintillationsdetektoren oder, wie in diesem Forschungsprojekt, Halbleiterdetektoren verwendet (Abbildung 15)^{82,83}. Die Szintillationsdetektoren bestehen aus einem, mit einer geringen Menge Thallium (TI) dotiertem, Natrium-Iodid-(NaI) Einkristall. Wird ein γ -Quant im Detektor absorbiert, so entsteht ein Lichtblitz (Szintillation), dessen Intensität mit einem Sekundärelektronen-Vervielfacher (Photomultiplier) gemessen werden kann.

Bei Halbleiterdetektoren besteht das Detektorvolumen aus einem Halbleiterkristall. Die Wirkungsweise des Detektors ist vergleichbar mit einer Ionisationskammer⁸²: Ionisierende Strahlung erzeugt ein Paar von Ladungsträgern, indem Elektronen aus dem Kristall herausgeschlagen werden. Dadurch werden paarweise freie Elektronen und Defektelektronen (Löcher) gebildet. Die freien Elektronen werden aus dem besetzten Valenzband (VB) ins leere Leitungsband (LB) gehoben und tragen somit zur elektrischen Leitfähigkeit bei. Durch eine anliegende elektrische Spannung werden die Ladungsträger getrennt und an den beiden Elektroden gesammelt. Dort erzeugen sie einen Impuls, der am Arbeitswiderstand des Detektors abgegriffen wird.

Die erforderliche Energie zur Erzeugung eines Elektronen-Defektelektronen-Paares ist durch den Abstand zwischen Leitungsband und Valenzband gegeben. Bei Halbleiterdetektoren mit Germanium-(Ge-) Kristallen ist dieser Abstand mit 0,79 eV recht gering⁸², so dass eine viel größere Zahl an Ladungsträgern erzeugt werden kann als in Ionisationsdetektoren oder Sekundärelektronen-Vervielfachern. Aufgrund der mäßigen Energieauflösung sind die NaI(Tl)-Szintillationszähler bei Messungen der γ -Strahlung durch die Halbleiterdetektoren verdrängt worden.

Bei Germanium als Halbleitermaterial reichen in der Regel schon thermische Energien aus, um Elektron-Loch-Paare zu erzeugen und einen starken Ruhestrom hervorzurufen. Um diesen Strom zu verhindern, müssen die Detektoren mit flüssigem Stickstoff gekühlt und das Germanium durch ein Lithium-Kompensationsverfahren⁸³ behandelt werden (Ge(Li)-Detektoren). Durch dieses Verfahren soll die Leitfähigkeit, die durch Fremdatome im Germanium zustande kommt, ausgeschaltet werden. Als Alternative zu den Ge(Li)-Detektoren werden inzwischen Halbleitermaterialien aus Reinstgermanium (HPGe = „high purity“ Ge) verwendet, in denen so wenige Fremdatome enthalten sind, dass keine Kompensationsverfahren mehr nötig sind.

Die drei in diesem Forschungsprojekt verwendeten HPGe-Halbleiterdetektoren sind in Abbildung 15 in ihren gefärbten Bleiburgen (rot, grün und blau) dargestellt. Als Auswertesoftware dient das Computerprogramm Genie-2000 Version 3.0 der Canberra Eurisys GmbH.



Abbildung 15: HPGe-Halbleiterdetektoren in ihren Bleiburgen (roter, grüner und im Hintergrund blauer Detektor)

4.1.3 Mainzer Forschungsreaktor: TRIGA Mark II

Der Forschungsreaktor TRIGA Mark II wird seit 1965 in Mainz betrieben und kann im Dauerbetrieb mit einer maximalen Leistung von $100 \text{ kW}_{\text{therm}}$ gefahren werden⁸⁴. Die Bezeichnung TRIGA steht für „Trainig, Research, Isotope Production, General Atomics“, wobei sich die letzten beiden Buchstaben auf die US-Firma „General Atomics“ beziehen, den Hersteller dieses Reaktortyps^{84,85}. Der Reaktor dient seinem Namen entsprechend der Ausbildung, der Forschung und der Isotopenproduktion. Die TRIGA-Reaktoren sind Forschungsreaktoren des „Swimmingpool-Typs“ und weltweit sehr verbreitet. Dies liegt an den besonderen Brennelementen: Durch das Zusammenbringen des Brennstoffs Uran (mit einem Anreicherungsgrad von 20 % U-235) mit dem Moderator in Form von Zirkonhydrid wird ein prompter negativer Temperaturkoeffizient der Reaktivität gewährleistet, wodurch ein sehr hohes Maß an Sicherheit garantiert wird⁸⁶.

Der TRIGA besitzt eine Pulseinrichtung, mit der in einem kurzen Zeitintervall eine zusätzliche Überschussreaktivität eingebracht werden kann. Der Reaktor erreicht dann für 0,03 s eine Spitzenleistung von 250 MW und eine Energiefreisetzung von 12 MWs⁸⁶.

Der TRIGA Mark II-Reaktor ist mit der gesamten Abschirmkonstruktion über der Erde errichtet (Abbildung 16). Vier horizontale Strahlrohre und eine thermische Säule durchdringen die Betonabschirmung und reichen bis an den Reflektor bzw. Reaktorkern⁸⁶. Die thermische Säule wird durch ein fahrbares Beton-Strahlenschutztor abgeschlossen.

Ein rotierendes Bestrahlungskarussell im Oberteil des Graphitreflektors erlaubt die Bestrahlung von bis zu 80 Proben in 40 Positionen. Im zentralen Bestrahlungsrohr können Proben bei maximalem thermischem und schnellem Neutronenfluss bestrahlt werden⁸⁶. Weiterhin existieren drei Rohrpostanlagen, mit denen Proben in wenigen Sekunden in den Reaktorkern eingebracht bzw. aus ihm entnommen werden können, ohne den Reaktorbetrieb zu unterbrechen.

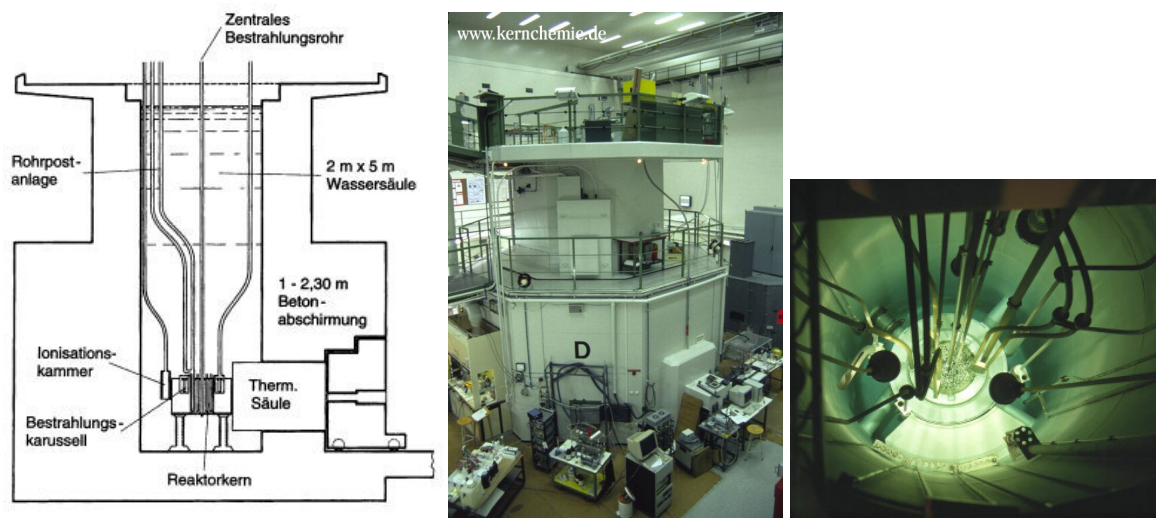


Abbildung 16: Querschnitt (links), Außenaufnahme (Mitte) und Blick in den Kern (rechts) eines TRIGA Reaktors⁸⁷

Zu den Forschungsprojekten am TRIGA Mainz zählen die Grundlagenforschungen im Bereich der Chemie und der Physik (Entwicklung schneller, automatisierter chemischer Trennungen zur Erforschung der chemischen Eigenschaften der superschweren Elemente, Ultrakalte Neutronen (UCN)), Medizinische Forschungen (z.B. die Bor-Neutronen-Einfangtherapie (BNCT)), Forschungen zum Thema „Aktiniden in der Umwelt“ (Endlagerforschung) und die Neutronenaktivierungsanalyse (z.B. an Mineralien, archäologischen Proben, Zähnen usw.).

4.2 Induktiv gekoppeltes Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS)

Die Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) ist eine Analyse-methode, mit der eine Vielzahl von Elementen in einer zu untersuchenden Probe gleichzeitig bestimmt werden kann. Damit zählt die ICP-Massenspektrometrie zu den Multielementbestimmungsmethoden. Aufgrund ihrer sehr guten Empfindlichkeit und den niedrigen Nachweisgrenzen für die meisten Elemente findet die ICP-MS häufig Anwendung in der Spurenanalytik. Durch die Kopplung an ein Laser Ablation System (LA) ist die direkte Analyse von Festkörpern möglich. Lösungen können durch Anschluss an ein Zerstäuber-System mittels ICP-MS analysiert werden.

4.2.1 Allgemeiner Aufbau der ICP-MS

Ein grober graphischer Aufbau der wichtigsten Komponenten eines Massenspektrometers ist in Abbildung 17 dargestellt.

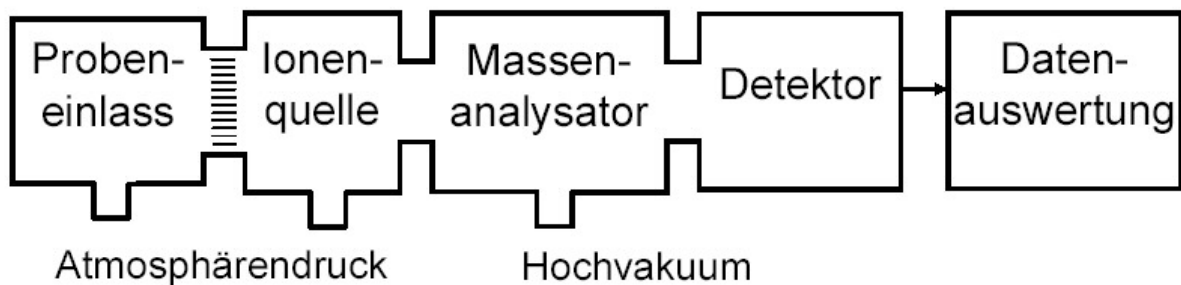


Abbildung 17: Aufbau eines Massenspektrometers⁸⁸

Die zu analysierende Probe wird durch das Probeneinlasssystem, welches in diesem Projekt entweder aus dem Laser Ablation System (siehe 4.2.2) oder dem Sprühkammer System (siehe 4.2.3) besteht, durch ein sogenanntes Injektionsrohr in die Fackel (Torch) des ICP-MS befördert. Das Plasma in der Torch wird durch einen Hochfrequenzgenerator erzeugt (Ionenquelle)⁸⁹. Da die Fackel und das Injektionsrohr sehr hohen Temperaturen standhalten müssen, sind sie meist aus Quarzglas hergestellt. Bei den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten LA-ICP-MS-Systemen wird einem Trägergas (ca. 1 L Helium/min), welches die kleinen ablatierten Probeteilchen transportiert, nach der Ablationskammer Argon (ca. 0,8 L/min) beigemischt (Kapitel 4.2.2). Neben dem Trägergas gelangt das eigentliche Plasma-Gas (ca. 15 L Argon/min) sowie ein Hilfsgasstrom (ca. 0,75 L Argon/min) in die drei konzentrischen Rohre der Fackel⁸⁸ (Abbildung 18). Beim Zündvorgang werden durch einen Funken einige positiv geladene Argon-Ionen und Elektronen gebildet, so dass ein kleiner Teil des Gases ionisiert vorliegt. Durch eine die Fackel umgebende Spule, an der eine

Hochfrequenz (27,12 MHz; 1390 W) angeschlossen ist, wird durch das oszillierende Magnetfeld ein Strom in dem Gas induziert. Auf diese Weise kommt es zur Aufheizung und zur weiteren Ionisation von Argonatomen, was zur Ausbildung einer im Bereich der Spule ortsstabilen Plasmawolke führt. In das so gebildete Plasma wird das zu analysierende Material mit geringer Geschwindigkeit eingebracht und in sehr kurzer Zeit auf ca. 7000 °C erhitzt⁸⁹, wodurch die Probe verdampft und größtenteils ionisiert wird (Abbildung 18).

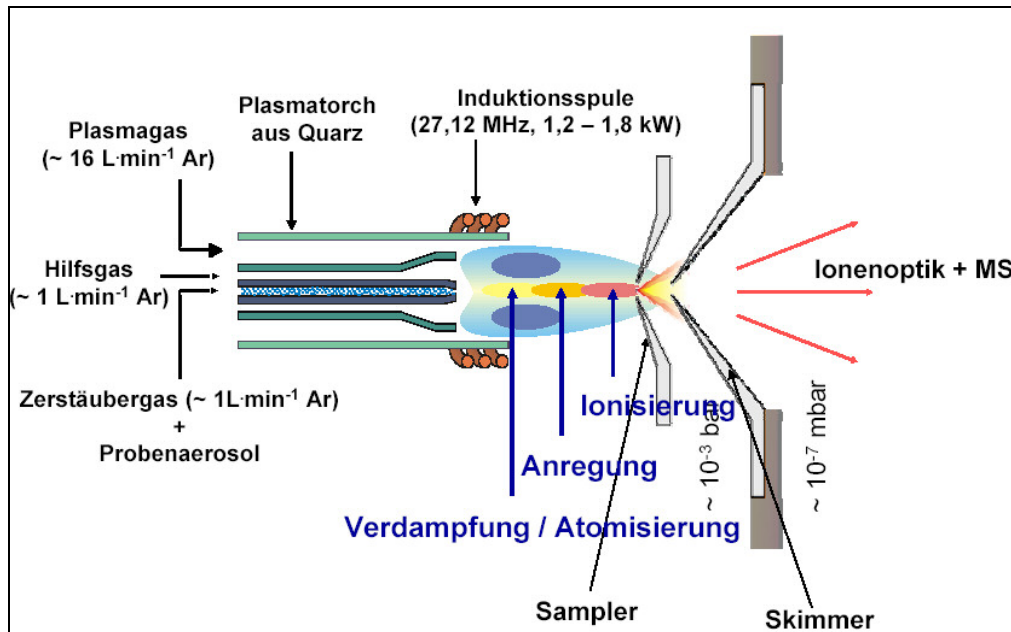


Abbildung 18: Induktiv gekoppeltes Plasma⁸⁸

Die gebildeten Ionen werden dann durch zwei Blenden, die als Sampler und Skimmer bezeichnet werden⁹⁰ (Abbildung 18 und Abbildung 19), in das Vakuum-System des Massenspektrometers überführt⁹¹. Meistens sind diese Blenden aus Nickel, Platin, Aluminium oder anderen Metallen bzw. Legierungen gefertigt und besitzen relativ kleine Öffnungen von ca. 1 mm Durchmesser (Abbildung 19).

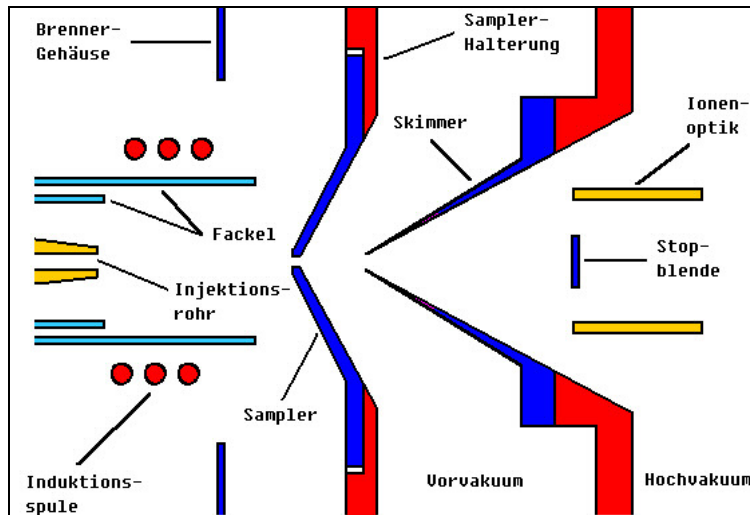
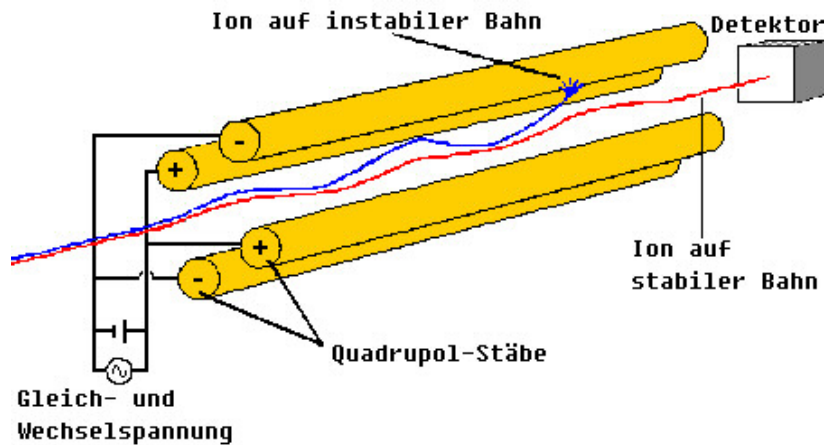


Abbildung 19: Interface und Ionenoptik^{90,92}

Durch den Sampler Cone, der auf das Zentrum des Plasmas justiert ist, gelangen die Ionen zunächst in den Bereich des Vorvakuums. Hier herrscht ein Druck von ca. 1 mbar, der durch eine Vorvakuum-Pumpe aufrechterhalten werden muss. Etwa 1 cm hinter dem Sampler befindet sich der Skimmer Cone, der zu dem Bereich des Hochvakuums mit einem Druck von ca. 10^{-6} bis 10^{-7} mbar führt. Da sich auf den Cones immer wieder einige Partikel aus dem Plasma ablagern können, müssen sie regelmäßig gereinigt werden.

Als Nächstes gelangen die Ionen zur Ionenoptik⁹¹ (Abbildung 19). Dieses, aus mehreren elektrischen Linsen und Blenden bestehende System, soll dafür sorgen, dass die Ionen möglichst vollständig, fokussiert und mit einheitlicher Geschwindigkeit von dem eben beschriebenen „Interface“ in den Massenanalysator transportiert werden. Ziel ist dabei eine gute Empfindlichkeit und Auflösung bei niedrigem Untergrund über den gesamten Massenbereich zu gewährleisten. Bevor die Ionen zum Detektor gelangen, müssen sie einen Massenfilter durchqueren. Hierbei finden häufig entweder die Quadrupol-⁹³, die Flugzeit-⁹⁴ oder die doppelt fokussierende Sektorfeld-⁹⁵ Massenanalysatoren Anwendung.

Der in diesem Forschungsprojekt verwendete Quadrupol-Massenanalysator besteht aus vier Metallstäben, die als Elektroden dienen (Abbildung 20). Die sich gegenüberliegenden Paare sind an eine um 180° phasenverschobene Hochfrequenz-Spannung und an eine zusätzliche Gleichspannung angeschlossen⁹⁰.

Abbildung 20: Quadrupol- Massenfilter⁹⁰

Durch die anliegenden Spannungen werden die Ionen auf eine spiralförmige Bahn gezwungen, die vom Verhältnis von Frequenz und Amplitude der Wechsel- bzw. Gleichspannung beeinflusst werden. So können nur Ionen mit einem bestimmten Masse zu Ladungs- (m/z -) Verhältnis den Quadrupol passieren⁹³. Ionen mit einem anderen m/z -Wert geraten auf instabile Spiral-Bahnen, schlagen auf die Stäbe des Quadrupols auf und werden somit nicht mehr detektiert.

Nach dem Massenfilter bewirkt das Auftreffen eines Ions auf den Detektor ein elektrisches Signal⁹⁶. Dieses Signal wird durch den Photoelektronenmultiplier verstärkt. Hierbei ist es möglich, das Auftreffen eines Ions als einzelnes Ereignis (Puls-Signal) oder als Summe vieler auftreffender Ionen als Strom (Analog-Signal) zu messen. Bei modernen Geräten kommt meist ein Zweistufen-Multiplier mit diskreten Dynoden zum Einsatz, während früher ein sogenannter Channeltron-Multiplier verwendet wurde.

4.2.2 Laser Ablation System

Bei der LA-ICP-MS stellt das Laser Ablation System den Probeneinlass dar (siehe Abbildung 17). Es besteht im Wesentlichen aus einem Laser, der Optik und einer Ablationskammer⁹⁷. Der prinzipielle Aufbau eines LA Systems ist in Abbildung 21 skizziert.

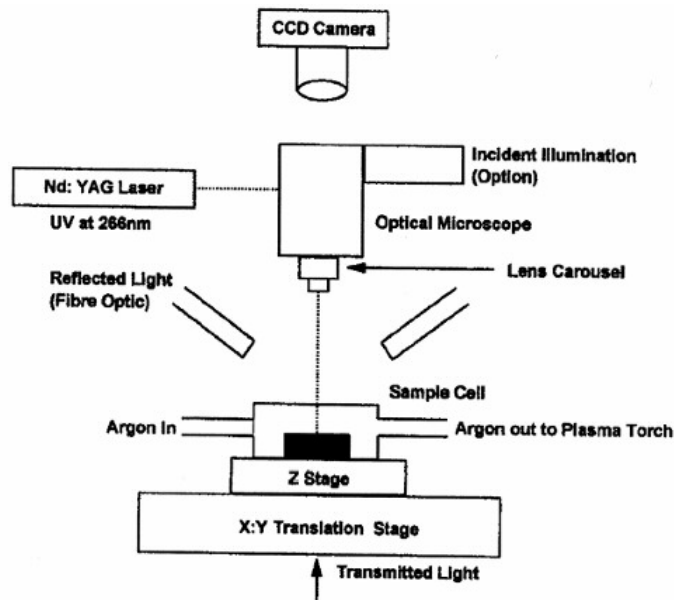


Abbildung 21: Aufbau eines Laser Ablation Systems⁹⁸

Ein gepulster Laser wird auf die Oberfläche der zu untersuchende Probe fokussiert, um Material von dieser für die Analyse abzutragen (Ablation)⁹⁷. Die abgelöste Probenmenge wird mit dem Trägergasstrom (Helium, ca. 1 L/min) zum ICP-MS transportiert. Für das vorliegende Forschungsprojekt wird zum Einen der ArF-Excimer Laser New Wave UP 193 und zum anderen der Nd:YAG Festkörperlaser New Wave UP 213 verwendet, beide von der Firma New Wave Research, Fremont, CA, USA.

Um den Laser auf die Probe fokussieren zu können und um die Probe zu beleuchten und über ein Okular oder einen Bildschirm abzubilden, ist die Optik mit ihren verschiedenen Bauelementen entscheidend⁹⁷. Über die Einstellung der Blenden können Größe und Form der bestrahlten Fläche auf der Untersuchungsprobe gewählt werden.

Die Probe selbst wird in einer Ablationskammer platziert, die sich üblicherweise auf einem Probenteller befindet, der sich in drei Dimensionen bewegen lässt. Dadurch kann eine geeignete Ablationsstelle auf der Probe angefahren werden. Des Weiteren wird durch Bewegung des Probentellers eine Fokussierung des Laserstrahls erreicht. Die Ablationskammer muss luftdicht abgeschlossen sein und mindestens je einen Ein- und Auslass für den Trägergasstrom besitzen.

4.2.3 Zerstäuber und Sprühkammer

Flüssige Proben werden, bevor sie ins Plasma gelangen, zunächst mit einem Zerstäuber in feine Aerosoltröpfchen umgewandelt, die dann in einem nachfolgenden Sprühkammersystem ihrer Größe nach sortiert werden (siehe Abbildung 22)^{97,99}.

Bei den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten ICP-MS-Systemen wird die Probe aus dem Autosamplergefäß mittels peristaltischer Pumpe in den konzentrischen Glaszerstäuber befördert. Bei dem erzeugten Aerosol werden anschließend in einer sogenannten Doppelweg-Sprühkammer (nach Scott) die größten Tropfen aus dem System entfernt, da diese nur schlecht und ineffizient im Plasma ionisiert werden können. Die Aufgabe der Sprühkammer besteht zum Einen darin nur die kleinsten und feinsten Aerosoltröpfchen ins ICP zu überführen. Zum Anderen soll ein mögliches Pulsieren der Probenlösung, welches bei Verwendung einer peristaltischen Pumpe auftreten kann, unterdrückt werden¹⁰⁰. Des Weiteren kann durch Kühlung der Sprühkammer (Peltier-Kühlung) die Bildungsrate von Oxiden minimiert werden.

In der Sprühkammer wandert das zerstäubte Aerosol bis zum Boden. Dort gelangen die größten Tropfen mit Durchmessern von über $\sim 10 \mu\text{m}$ aufgrund ihres Gewichts in das Ablaufsystem der Kammer und werden damit aus dem System entfernt. Die feineren Tröpfchen ($\sim 5\text{-}10 \mu\text{m}$ Durchmesser)¹⁰⁰ sind leichter und wandern zwischen der äußeren und der inneren Glaswand in den Bereich der Sprühkammer, in dem die Probe zum Plasma weitergeleitet wird.

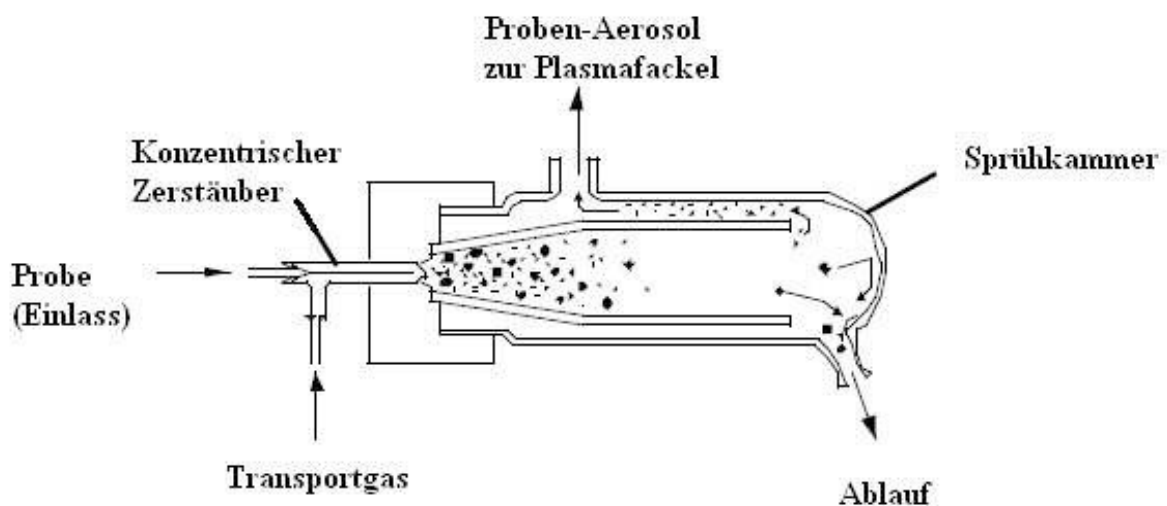


Abbildung 22: Darstellung der Aerosolerzeugung in einer Doppelweg-Sprühkammer nach Scott¹⁰¹

5 Isotopenverhältnisbestimmungsmethoden

5.1 Isotopenanalyse

Neben der Bestimmung der Elementgehalte in den Haarproben sollen die Isotopenverhältnisse von Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Strontium und Blei ermittelt werden.

5.1.1 Stabile Isotope und Isotopeneffekte

Die Bioelemente Wasserstoff (H), Kohlenstoff (C), Stickstoff (N) und Sauerstoff (O), sowie die Geoelemente Strontium (Sr) und Blei (Pb) kommen in der Natur in unterschiedlichen Atomsorten, den Isotopen, vor. Damit bilden sie die Grundlage für die Isotopenanalyse, die zum Einen mittels Thermionen-Massenspektrometrie (TIMS) in München für die Elemente Sr und Pb und zum Anderen mittels Isotopenverhältnis-Massenspektrometrie (IRMS) für die Elemente C, N, O und H im BKA Wiesbaden bei KT 12 [Zentrale Analytik II] durchgeführt wurden.

Isotope sind Atome mit gleicher Protonenzahl, aber unterschiedlicher Neutronenzahl. Dabei leitet sich das Wort "Isotope" aus dem Griechischen ab und deutet übersetzt auf deren Anordnung im Periodensystem hin: "auf dem selben (iso) Platz (topos) wie das Element selbst". Von knapp 120 entdeckten Elementen sind etwa 3100 Isotope bekannt, von denen die meisten kurzlebige Radionuklide sind. Nur ungefähr 283 Isotope werden zu den stabilen Isotopen gezählt. Die Wichtigsten der Bioelemente sind in Tabelle 3 mit ihren relativen natürlichen Häufigkeiten aufgeführt. Dabei wird ersichtlich, dass der Anteil der leichten Isotope (Hauptisotope) bei diesen Elementen deutlich überwiegt.

Tabelle 3: Relative natürliche Häufigkeiten der Bioelementisotope¹⁰²

<i>Element</i>	<i>Stabile Isotope</i>	<i>Häufigkeit</i> <i>[Atom-%]</i>
Wasserstoff	¹ H	99,989
	² H	0,012
Kohlenstoff	¹² C	98,93
	¹³ C	1,07
Stickstoff	¹⁴ N	99,636
	¹⁵ N	0,364
Sauerstoff	¹⁶ O	99,757
	¹⁷ O	0,038
	¹⁸ O	0,205

Aufgrund ihrer verschiedenen Neutronenzahlen unterscheiden sich die Isotope in ihren relativen Isotopenmassen sowie in ihren Atomradien, wodurch geringfügig unterschiedliche Bindungslängen und Bindungsenergien auftreten¹⁰³. Dadurch wird ein ungleiches Verhalten der Isotope bei physikalischen und chemischen Prozessen verursacht. Dieses Phänomen wird als „Isotopeneffekt“ bezeichnet. Moleküle, die aus schwereren Isotopen bestehen, reagieren z.B. aufgrund ihrer höheren Bindungsenergie in der Regel langsamer als Moleküle mit leichteren Isotopen [unterschiedliche (Reaktions-) Geschwindigkeit → *kinetischer Isotopeneffekt*]^{103,104}. Schwere Isotope gehen schwerer chemische Bindungen ein; sind diese Bindungen jedoch geknüpft, so muss mehr Energie aufgewendet werden, um sie wieder zu trennen. Die leichteren können sich hingegen z. B. im Reaktionsprodukt einer chemischen Umwandlung anreichern, weil sie schneller reagieren d.h. Bindungen leichter trennen¹⁰⁵. Dieser kinetische Isotopeneffekt ist umso ausgeprägter, je größer die Massenunterschiede sind. Große Differenzen treten zum Beispiel bei den Wasserstoffisotopen Protium (¹H), Deuterium (²H) und Tritium (³H) auf.

Eine weitere Form des Isotopeneffekts wird bei Verbindungen beobachtet, die aus verschiedenen Isotopen bestehen und sich damit durch ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften voneinander unterscheiden. Als Beispiel seien drei mögliche Molekülarten des Wassers aufgelistet: ¹H₂O, ²H¹HO und ²H₂O. Diese Moleküle besitzen zwar die gleiche chemische Elementzusammensetzung unterscheiden sich jedoch in ihrer Isotopenzusammensetzung. Solche Verbindungen werden als "Isotopomere" bezeichnet. Bei der Verdampfung wird sich das Deuterium (²H) aufgrund seiner größeren Masse in der Gasphase anreichern. Deshalb haben Regen-, Oberflächen- und Grundwasser geringere ²H-Gehalte

als die Ozeane (siehe Kapitel 5.1.3.1). Dieser Isotopeneffekt wird als thermodynamischer Isotopeneffekt bezeichnet^{103,104}. Durch die ungleichen Isotopenzusammensetzungen der Moleküle kommen verschiedene Molvolumina, Dichten, Schmelz- und Siedetemperaturen, sowie Verdampfungsdrücke der einzelnen Verbindungen zustande.

Diese Isotopeneffekte führen zur sogenannten *Isotopendiskriminierung*, durch die die relativen Verhältnisse einzelner Isotope in der Biosphäre zwar nur gering, aber dennoch signifikant verändert werden. Dabei können ebenfalls klimatische Faktoren, wie die Wetter- oder die geographische Lage, Einfluss auf die vorherrschenden Isotopenverhältnisse haben. Isotopeneffekte treten ebenfalls im Stoffwechsel lebender Organismen auf, zum Beispiel während der Biosynthese bei Pflanzen (siehe Kohlenstoff, Kapitel 5.1.3.2).

Bei der Isotopenanalyse ist es üblich, für die Angabe des Isotopenverhältnisses einer Probe den sogenannten *delta (δ)-Wert* in Promille (‰) anzugeben. Dieser zeigt an, inwieweit die Isotopenzusammensetzung der Probe von der eines international festgelegten Standards abweicht. Die Bezugsstandards, die für die Bestimmung des δ -Wertes der jeweiligen Bioelemente bei einer Analyse mittels Isotopenverhältnis-Massenspektrometrie (IRMS) verwendet werden, sowie die am häufigsten eingesetzten Messgase und das gemessene Stabil-Isotopenverhältnis sind in Tabelle 4 aufgelistet. Des Weiteren wird das mittlere Isotopenverhältnis im Standard angegeben.

Tabelle 4: Häufig verwendete Messgase, gemessenes Isotopenverhältnis der Bioelemente und eingesetzte internationale Bezugsstandards^{103,106}

<i>Element</i>	<i>Messgas</i>	<i>Verhältnis</i>	<i>Internationaler Bezugsstandard</i>	<i>Abkürzung</i>	<i>Mittleres Isotopenverhältnis im Std.</i>
Wasserstoff	H ₂	² H/ ¹ H	Vienna Standard Mean Ocean Water	V-SMOW	0,00015576
Kohlenstoff	CO ₂	¹³ C/ ¹² C	Vienna Pee Dee Belemnite (Kalkstein)	V-PDB	0,0112372
Stickstoff	N ₂	¹⁵ N/ ¹⁴ N	Stickstoffgas der Luft	Air	0,0036765
Sauerstoff	CO	¹⁸ O/ ¹⁶ O	Vienna Standard Mean Ocean Water	V-SMOW	0,0020052

Für die Berechnung des δ -Wertes gelten die folgenden Gleichungen, die zunächst am Beispiel des Kohlenstoffs verdeutlicht werden (Formel 1):

$$\text{Formel 1: } \delta^{13}\text{C}[\text{‰}] = \left(\frac{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_P - \left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{Std}}{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{Std}} \right) \cdot 1000$$

P: Probe; Std: Standard;

In der Formel wird die Abweichung des Isotopenverhältnisses der Probe in Bezug auf einen Standard in der Einheit Promille [‰] angegeben. Ist $\delta^{13}\text{C} > 0$, so ist die Probe im Vergleich zum Standard an ^{13}C angereichert; $\delta^{13}\text{C} < 0$ entspricht einer relativen Abreicherung von ^{13}C . Ein $\delta^{13}\text{C}$ -Wert von 2 bedeutet eine Anreicherung von ^{13}C um 2 ‰ gegenüber dem Standard.

$$\text{Allgemeine Formel: } \delta X = \left(\frac{R_P - R_{Std}}{R_{Std}} \right) \cdot 1000$$

mit: X = schweres Isotop (^{13}C , ^{15}N , ^{18}O usw.)

R = Verhältnis zwischen schwerem Isotop und Hauptisotop ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$).

5.1.2 Radiogene Isotope

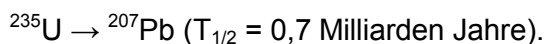
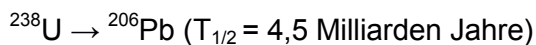
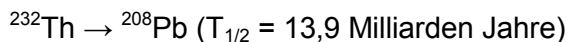
Als radiogene Isotope werden die Isotope der schweren Elemente bezeichnet, die durch radioaktiven Zerfall eines Mutternuklids ständig vermehrt werden. Sie sind dabei selbst nicht radioaktiv, werden jedoch zusätzlich zu ihrem natürlichen Vorkommen auch aus einem radioaktiven Zerfall gebildet.

Eine Grundvoraussetzung für die Verwendung der radiogenen Isotopensignaturen ist deren räumliche Variation. Durch geologische Prozesse können die Mengenverhältnisse von Mutter- und Tochternuklid je nach Art und Alter des Untergrunds (Boden und Gestein) regional sehr verschieden sein. Bei der radioaktiven Umwandlung wird das radiogene Isotop angereichert. Dadurch werden die unterschiedlichen, regional verschiedenen Isotopenverhältnisse gebildet. Die Geschwindigkeit des radioaktiven Zerfalls muss jedoch niedrig sein, damit das gegenwärtig gemessene Isotopenverhältnis in einer relevanten Zeitspanne auch als charakteristisch für den dortigen Untergrund gewertet werden kann¹⁰⁷. Der radioaktive Zerfall sollte in archäologisch betrachteten Zeiträumen keine Rolle spielen. Deshalb sind nur Zerfallssysteme mit Mutternukliden geeignet, deren Halbwertszeiten bei Millionen oder Milliarden Jahren liegen. Die Elemente Sr und Pb erfüllen diese Voraussetzungen, weshalb die Bestimmung ihrer Isotopenverhältnisse häufig angewandt wird.

Bei den Strontium-Isotopenhäufigkeitsverhältnissen wird das örtlich variable, weil radiogen hinzugewonnene Isotop ^{87}Sr auf ein nicht radiogenes Isotop (^{86}Sr) bezogen¹⁰⁸. Das radiogene ^{87}Sr -Isotop wird zusätzlich durch den radioaktiven Zerfall des Rubidiums 87 (^{87}Rb) gebildet ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)¹⁰⁹. Die Halbwertszeit des ^{87}Rb beträgt $48,8 \cdot 10^9$ Jahre. Sein radioaktiver Zerfall ist so langsam, dass er in der für die Untersuchungen relevanten Zeitspanne keine Rolle spielt, d.h. das gemessene gegenwärtige $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Isotopenverhältnis kann als charakteristisch für das jeweilige Gestein angesehen werden.

Regionale Unterschiede in der geologischen Entwicklung führen also zu unterschiedlichen Isotopensignaturen¹⁰⁸. Diese, für ein bestimmtes Gebiet typischen Geoisotope, können dann über den Nährstoffkreislauf in praktisch jedes Material (Gewebe von Pflanzen, Tieren oder Menschen) aufgenommen und deren Verhältnisse bestimmt werden^{110,111}. Da Strontium weder bei geochemischen noch bei biologischen Prozessen merklich fraktioniert, sollte die Isotopensignatur des Bodens sich auch im Gewebe eines Lebewesens widerspiegeln.^{107,112}

Das Blei-Isotopensystem bildet eine Besonderheit, weil hier drei radioaktive Zerfallssysteme und vier Isotope existieren:



Lediglich die Menge an Isotop ^{204}Pb wird nicht durch radioaktiven Zerfall vermehrt und bleibt somit konstant¹¹³. Allerdings ist der Anteil an ^{204}Pb mit nur 1,4 % sehr gering (siehe Tabelle 5)^{102,114,115}.

5.1.3 Isotopendiskriminierung der Bio- und Goelemente

Die meisten Fraktionierungen der Isotope der Bioelemente werden hauptsächlich durch Verdampfungen und biologische Prozesse verursacht. Bei den Goelementen spielen die radiogenen Isotope, die Elementgehalte und das Alter des Gesteinsuntergrunds eine entscheidende Rolle. Im Folgenden wird eine nähere Beschreibung dieser Isotopendiskriminierung der einzelnen Elemente gegeben.

5.1.3.1 Wasserstoff (H) und Sauerstoff (O)

Die leichten Elemente Wasserstoff und Sauerstoff sind in der Umwelt starken Isotopeneffekten unterworfen. Dies soll am Beispiel des Wasserkreislaufs verdeutlicht werden, durch den das Zustandekommen der unterschiedlichen Isotopenverhältnisse der beiden Elemente in verschiedenen Regionen gut zu erklären ist.

Die Ozeane bilden mit 98 % das größte Wasserreservoir der Erde. Ihr Isotopenverhältnis wird mit 0 ‰ für $\delta^{2}\text{H}$ und $\delta^{18}\text{O}$ als konstant angenommen. Bei einer bestimmten Wetterlage können durch Verdunstung des Meerwassers Dampf Wolken gebildet werden (Abbildung 23). Diese enthalten im Vergleich zum Ozean weniger schwere Isotope (^{2}H und ^{18}O) und weisen damit einen niedrigeren δ -Wert auf. Durch Luftmassenströmungen wird die Wolke in Richtung des Festlands bewegt. Dort werden bei bestimmten klimatischen Bedingungen Niederschläge zu erwarten sein. Dabei werden sich zunächst die schweren Isotope aus der Wolke abregnen. Je weiter sich die Regenwolke ins Landesinnere bewegt, umso geringer wird ihr Anteil an schweren Isotopen sein. Dadurch wird das Wasser vom Meer zum Festland hin immer leichter, d.h. es ist an schweren Isotopen abgereichert und der δ -Wert nimmt ab. Diese Abnahme des ^{2}H - und ^{18}O -Gehalts im Niederschlag mit zunehmender Entfernung zum Meer wird als *Kontinental-Effekt* bezeichnet. Ist diese Abnahme auf das Abregnen an großen Hindernissen, wie große Gebirgsketten und Berge, zurückzuführen, so handelt es sich um den *Höhen-Effekt*¹¹⁶.

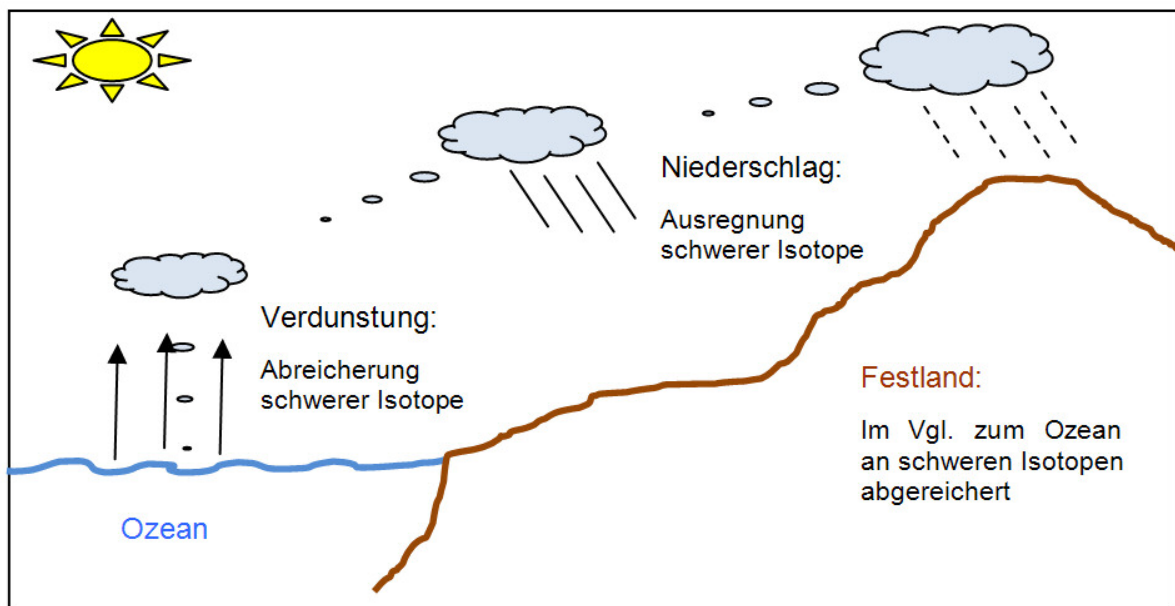


Abbildung 23: Skizze zum Wasserkreislauf. Unterschiedliche An- bzw. Abreicherungen der schweren Isotope ^{2}H und ^{18}O bei Verdunstung und Niederschlag des Wassers

Arbeitsgruppen aus den USA (z.B. Gabriel Bowen, Jason West und James Ehleringer) haben sich bereits ausgiebig mit den Isotopenverhältnissen von Wasserstoff und Sauerstoff beschäftigt. Auf der Internetseite <http://www.waterisotopes.org> (von Gabriel Bowen) finden sich viele Informationen zu diesen Elementen und deren Verteilungen auf der Erde. Abbildung 24 zeigt die unterschiedlichen $\delta^{2}\text{H}$ -Werte, die sich für die verschiedenen Länder und Regionen ergeben.

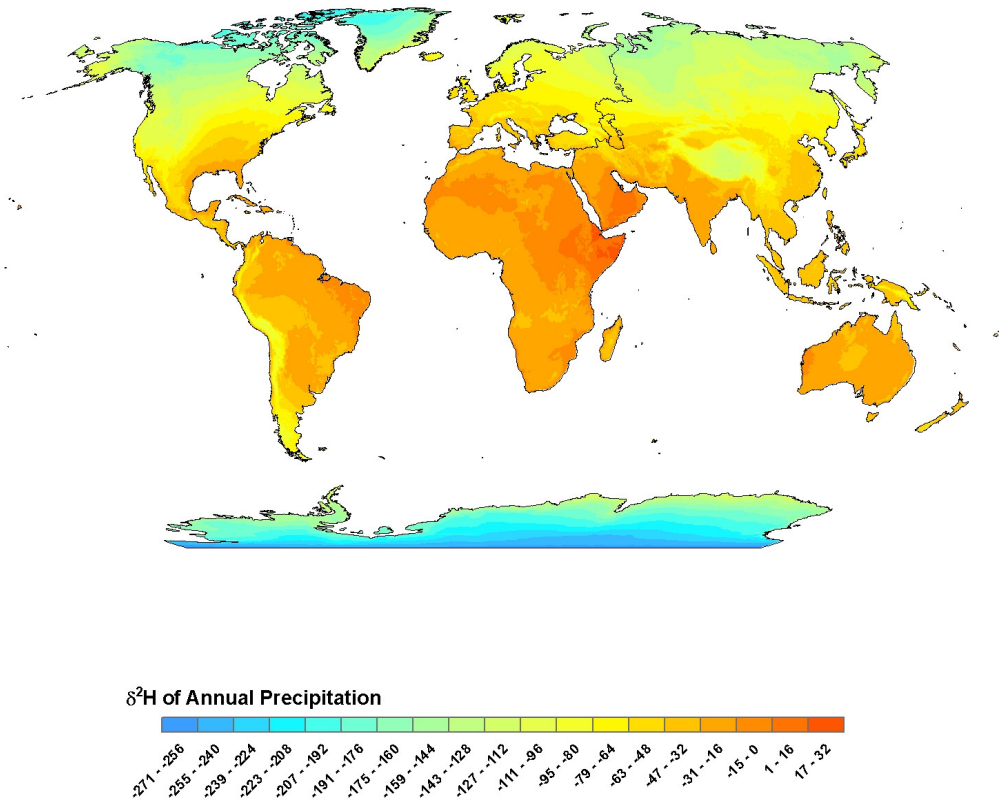


Abbildung 24: Schematische Darstellung der unterschiedlichen $\delta^2\text{H}$ -Werte des jährlichen Niederschlags auf der Erde¹¹⁷

Prinzipiell sind drei verschiedene Formen möglich, wie sich der Sauerstoff in den lebenden Organismus einlagern kann: als molekularer Sauerstoff, als Wasser und als Kohlendioxid. Dabei können in den drei Zuständen unterschiedliche Verhältnisse an schweren ^{18}O -Isotopen gefunden werden. Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte liegen für das atmosphärische O_2 bzw. CO_2 bei ungefähr +23 ‰ bzw. +41 ‰¹¹⁸. Diese Verhältnisse sind standortunabhängig und im Vergleich zum Wasser (Grund-/Regenwasser), bei dem stärkere Schwankungen auftreten, deutlich positiver.

Bedingt durch die Tatsache, dass das lokale Klima (Temperatur, Niederschlagsmenge, Luftfeuchtigkeit) Auswirkungen auf die Isotopenverhältnisse von Wasserstoff und Sauerstoff in tierischem, pflanzlichem oder menschlichem Gewebe haben kann, wird vermutet, dass bei Bestimmung dieser Verhältnisse Rückschlüsse auf den Lebensraum eines Organismus gezogen werden könnten. Proben, die aus trockenen oder feuchten Gebieten stammen, sollten bei der Messung mittels der IRMS zu unterscheiden sein.

5.1.3.2 Kohlenstoff (C)

Die Hauptquelle des Kohlenstoffs auf der Erde stellt das Kohlendioxid (CO_2) dar. Das atmosphärische Kohlendioxid und die in den Ozeanen als HCO_3^- gelöst vorliegende Kohlenstoffverbindung unterscheiden sich aufgrund eines thermodynamischen Isotopeneffekts in ihren ^{13}C -Gehalten: Das gasförmige Kohlendioxid der Atmosphäre ist um ca. 7 ‰ im Vergleich zum Ozean (0 ‰) an ^{13}C abgereichert¹¹⁹ (leichte Isotope gehen eher in die Gasphase über). Eine weitere Abreicherung wird bei der Photosynthese der Pflanzen beobachtet, durch die der Kohlenstoff aus dem CO_2 der Luft organisch gebunden wird. Dabei reagiert ein $^{13}\text{CO}_2$ Molekül langsamer als ein $^{12}\text{CO}_2$ Molekül. Bei dieser primären CO_2 -Fixierung in der Photosynthese tritt aufgrund des kinetischen Isotopeneffekts eine Diskriminierung des schweren Kohlenstoffs (^{13}C) auf. Das Ausmaß dieser ^{13}C -Abreicherung ist jedoch nicht in jeder Pflanze gleich, sondern hängt vom Photosyntheseweg ab. Drei unterschiedliche Pflanzengruppen können dabei unterschieden werden: C_3 -, C_4 - und CAM- (Crassulacean Acid Metabolism) Pflanzen.

Zur Gruppe der C_3 -Pflanzen gehören Gräser, Bäume, Kartoffeln, Raps, Reis, Zuckerrüben und Getreide. Sie zählen zu den Pflanzen der gemäßigten Breiten. Die Inkorporation des CO_2 in die Chloroplasten erfolgt im sogenannten Calvin-Zyklus. Das atmosphärische CO_2 baut sich in das Molekül Ribulose-1,5-diphosphat ein, wodurch ein instabiler C_6 -Körper (2-Carboxy-3-keto-D-arabinit-1,5-diphosphat) entsteht, der sofort in zwei C_3 -Moleküle (3-Phosphoglycerinsäure) zerfällt¹²⁰. Katalysiert wird dieser Prozess durch das Enzym Ribulosediphosphat(RuBP)-Carboxylase^{121,122}.

Zu den C_4 -Pflanzen gehören tropische Gräser, Mais, Zuckerrohr, Amarant, Hirse und Chinaschilf. Diese Gewächse kommen hauptsächlich in trockenen und heißen Regionen vor, wodurch ein anderer Photosyntheseweg, der sogenannte Hatch-Slack-Zyklus, durchlaufen wird. Dieser hat sich im Laufe der Evolution durch die Anpassung an die extremen klimatischen Bedingungen des Standorts dieser Pflanzen entwickelt. Das CO_2 wird mit Hilfe des Enzyms Phosphoenolpyruvat(PEP)-Carboxylase in die Mesophyllzellen eingebaut. Dabei entsteht das C_4 -Molekül Oxaloesigsäure, welches sich in das stabilere Malat umwandelt. Dieses wird in die Gefäßbündelscheidenzellen eingelagert, in denen es das zuvor fixierte CO_2 der Atmosphäre wieder abspaltet (siehe Abbildung 25).

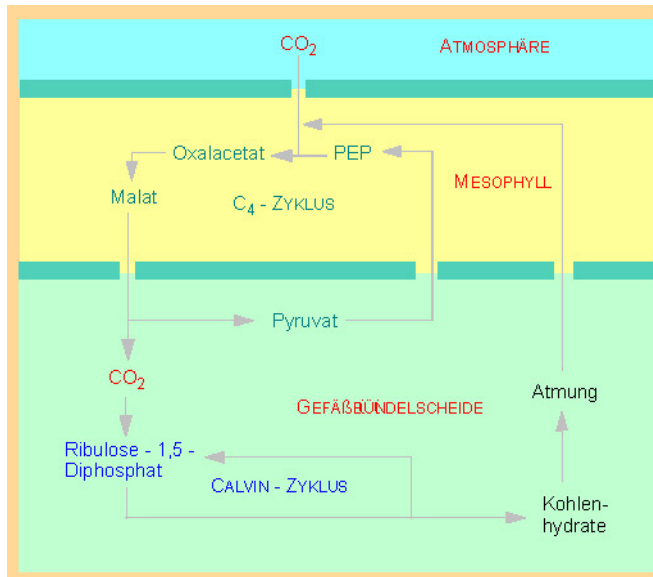


Abbildung 25: Einlagerung des Kohlendioxids bei C₄-Pflanzen mit den zwei räumlich getrennten Zyklen¹²³

Ab dieser Stelle wird wie zuvor bei den C₃-Pflanzen der Calvin-Zyklus durchlaufen. Es bildet sich die 3-Phosphoglycerinsäure, die weiter zum Kohlenhydrataufbau verwendet wird. Bei den C₄-Pflanzen ist also dem Calvin-Zyklus der Hatch-Slack-Zyklus vorgeschaltet. Die PEP-Carboxylase hat eine höhere Affinität zum CO₂ als die RuBP-Carboxylase, wodurch das gesamte aus der Luft aufgenommene Kohlendioxid gebunden werden kann. Aufgrund der schnelleren und kürzeren Fixierung des CO₂ ist der Isotopeneffekt bei den C₄-Pflanzen geringer. Dies spiegelt sich in den $\delta^{13}\text{C}$ -Werten wieder, die im Bereich zwischen -16 ‰ und -10 ‰ liegen¹¹⁸.

Bei den CAM-Pflanzen sind ebenfalls beide Enzyme (RuBP- und PEP-Carboxylase) an der Fixierung des CO₂ beteiligt. Im Vergleich zu den C₄-Pflanzen sind die beiden Prozesse jedoch nicht räumlich, sondern zeitlich voneinander getrennt. Über Nacht werden die Stomata der Pflanzen zur Einlagerung des Kohlendioxids geöffnet. Dies geschieht nachts, da sonst bei starker Sonneneinstrahlung über Tage der Wasserverlust der Pflanze zu groß wäre. Das fixierte CO₂ wird mit Hilfe der PEP-Carboxylase zu Malat umgewandelt (Hatch-Slack-Zyklus). Das am Tage wieder freigesetzte CO₂ wird an das Molekül Ribulose-1,5-diphosphat gebunden und im Verlauf des Calvin-Zyklus weiter umgesetzt. Je nach Art der äußeren Umweltbedingungen, können sich die CAM-Pflanzen an veränderte Gegebenheiten anpassen und evtl. völlig zum Photosyntheseweg der C₃-Pflanzen überwechseln. Daher weisen sie eine große Spannweite in ihren ¹³C/¹²C-Isotopenverhältnissen auf ($\delta^{13}\text{C} = -12 \text{ ‰ bis } -30 \text{ ‰}$)^{103,124}. Typische CAM-Pflanzen sind Kakteengewächse, Orchideen (z.B. Vanille) und Bromeliengewächse (z.B. Ananas). Einige kohlenstoffhaltige Verbindungen und deren $\delta^{13}\text{C}$ -Bereiche sind in Abbildung 26 aufgelistet. Ihre Verhältnisse im Bezug auf den PDB (Pee Dee Belemnite, Kalkstein) sind teilweise sehr unterschiedlich.

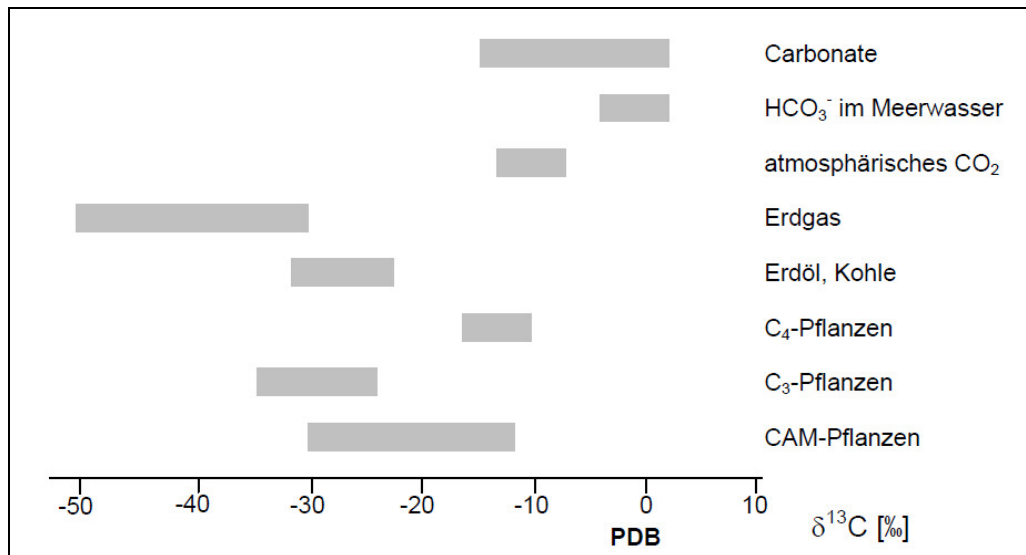


Abbildung 26: Einige Kohlenstoffhaltige Verbindungen und deren $\delta^{13}\text{C}$ -Wertebereiche^{103,124,125}

Da sich die Pflanzen in ihren Isotopenverhältnissen unterscheiden, bedeutet dies, dass es mit der Isotopenanalyse evtl. möglich sein könnte, durch Untersuchung von z.B. tierischen Produkten (Milch, Eier, Fleisch) den aufgenommenen Maisanteil in der Nahrung dieser Tiere zu ermitteln. Für die C-Isotope im Körpergewebe gilt ähnliches: evtl. können Rückschlüsse auf die Ernährungsart einer Person gezogen werden, die von Land zu Land unterschiedlich sein kann.

5.1.3.3 Stickstoff (N)

Die größte Stickstoffquelle in der Biosphäre stellt mit 78 % das atmosphärische Stickstoffgas (N_2) dar. Dessen $\delta^{15}\text{N}$ -Wert ist auf 0 ‰ festgelegt ($\delta^{15}\text{N}_{\text{AIR}}$)¹²⁶. Aufgrund seiner Reaktionsträgheit, verursacht durch die Dreifachbindung des Moleküls, kann das N_2 nicht direkt durch lebende Organismen aufgenommen werden. Lediglich Bakterien sind in der Lage Stickstoff zu fixieren. Alle anderen Lebewesen nehmen ihn mit der Nahrung auf. Pflanzen beziehen ihre Stickstoffverbindungen hauptsächlich aus dem Boden in Form von Nitraten (NO_3^-) oder Ammonium (NH_4^+). Dadurch spiegeln sie auch deren $\delta^{15}\text{N}$ -Werte wieder.

Der Stickstoffgehalt des Bodens kann durch mehrere Quellen an- bzw. abgereichert werden. Saurer Regen, Pflanzenreste wie Laub oder Ernterückstände, Dünger und Industrieemissionen können die Stickstoffeintragungen des Untergrunds beeinflussen. Je nach Art der Umsetzung der Verbindungen durch die Bakterien und Pflanzen werden die Isotopenverhältnisse entscheidend verändert. Die Stickstofffixierung können ausschließlich Bakterien übernehmen. In einem endergonischen Prozess wird das N_2 zu Ammoniak (NH_3) reduziert und nach der Reaktion mit Wasser den Pflanzenzellen in Form des Ammoniummoleküls (NH_4^+) zur Verfügung gestellt. Diese Umsetzung wird als Ammonifikation be-

zeichnet. In einem zweiten Schritt wird dieses Ammonium über die Stufe des Nitrits zum Nitrat oxidiert (Nitrifikation). Dieses wird von den Pflanzen aufgenommen und in organische Proteinverbindungen umgesetzt. Als Humus oder Exkremente gelangt der Stickstoff nach dem Absterben des Organismus wieder zurück in den biologischen Stickstoffkreislauf, der in Abbildung 27 dargestellt ist.

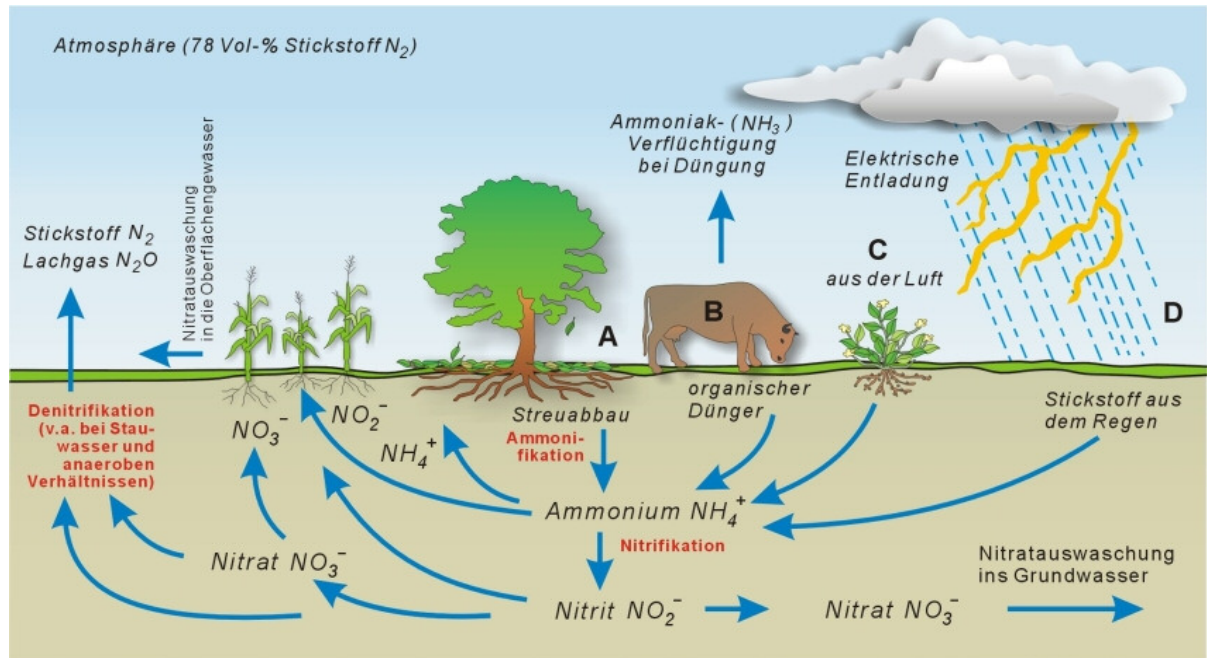


Abbildung 27: Schematische Darstellung des Stickstoffkreislaufs¹²⁷

Im Gegensatz zur Nitrifikation ist es ebenfalls möglich, dass anaerobe Bakterien das Nitrat wieder vollständig in elementaren Stickstoff umsetzen (Reduktion) und dieser zurück in die Atmosphäre befördert wird¹²⁸. Dieser Prozess heißt Denitrifikation.

Die Isotopeneffekte, die für die verschiedenen Isotopenverhältnisse verantwortlich sind, treten bei den Umwandlungsreaktionen Ammonifikation, Nitrifikation und Denitrifikation auf. Diese Reaktionen wiederum hängen von den Böden, deren Mikroorganismen und den regionalen Klimafaktoren ab. Da die leichteren ^{14}N -Verbindungen bevorzugter oxidiert werden, werden bei der Nitrifikation ^{15}N angereichertes Nitrat und ^{15}N angereichertes Ammonium im Boden gebildet. Bei der Denitrifikation kommt es zur Anreicherung des schweren ^{15}N -Isotops im zurückbleibenden Bodennitrat.

Neben der Umsetzungsart der Stickstoffverbindungen im Boden durch die Bakterien werden die Isotopenverhältnisse von $^{15}N/^{14}N$ durch weitere Faktoren beeinflusst. Dazu zählen die Art der landwirtschaftlichen Nutzung der Böden und der eingesetzte Dünger. Eine Anreicherung von ^{15}N wurde bei Äckern beobachtet, die intensiv genutzt wurden. Es wird vermutet, dass dadurch bestimmte biologische Prozesse im Boden zusätzlich aktiviert werden und die Umsatzraten steigen¹²⁹. Bei Anwendung von Düngern unterscheiden sich die Iso-

penverhältnisse aufgrund der verschiedenen Herstellungsprozesse dieser Mittel. Mineraldünger weisen $\delta^{15}\text{N}$ -Werte von -5‰ bis $+5\text{‰}$ auf, währenddessen organische Dünger bei Werten um 10‰ bis 20‰ liegen.

In den menschlichen Haaren können die nachgewiesenen Stickstoffverhältnisse Aufschlüsse über die Ernährungsweise einer Person geben. Fleischesser, Vegetarier und Veganer können unterschiedliche Isotopenverhältnisse aufweisen¹³⁰.

5.1.3.4 Strontium (Sr) und Blei (Pb)

Die beiden Geoelemente Strontium und Blei haben jeweils vier natürlich vorkommende stabile Isotope, die in Tabelle 5 mit ihren jeweiligen Häufigkeitsanteilen aufgelistet sind.

Tabelle 5: Stabile Isotope der Elemente Strontium und Blei mit Angabe ihrer Häufigkeiten¹⁰²

<i>Stabile Isotope</i>	<i>Häufigkeit in [%]</i>
Strontium	
84	0,56
86	9,86
87	7,00
88	82,58
Blei	
204	1,4
206	24,1
207	22,1
208	52,4

Die Ursprungsquelle des Erdalkalimetalls Sr liegt in den Gesteinen der Erde. Durch Verwitterungsprozesse gelangt es in die Böden und Grundwässer und somit in die Nahrungskette von Mensch, Tier und Pflanze. Da Strontium zur selben Hauptgruppe wie Calcium gehört und deshalb ähnliche Eigenschaften besitzt, kann es sich wie dieses in das Gewebe der Lebewesen einlagern, z.B. in Knochen und Zähne^{107,109,131,132,133}. Archäologen verwenden bereits seit einigen Jahren die Methode der Isotopenverhältnisbestimmungen, um Erkenntnisse über die Mobilität von Menschen und Tieren zu erlangen. Da die Knochen sich ständig erneuern, die Entwicklung der Zähne aber bereits im jugendlichen Alter abgeschlossen ist, ist ein Vergleich der Isotopenverhältnisse aus der Kindheit mit den jüngsten/letzten Lebensjahren möglich. Dabei können unterschiedliche Verhältnisse auf Migrationsbewegungen dieser Person bzw. des Tieres hindeuten, da die Sr-Gehalte vom Lebensraum und den dort vorkommenden Böden abhängt. Sr wird weder bei geochemischen noch bei biologischen Prozessen fraktioniert. Deshalb sollte die Isotopensignatur des aufgenommenen und eingelagerten Strontiums im Gewebe gleich der des zugrundeliegenden Bodens sein^{107,112}.

Das Blei entsteht durch radioaktiven Zerfall von Uran und Thorium. Somit ist das örtliche Isotopenverhältnis von der jeweiligen Anreicherung dieser Elemente in den Mineralien und

Gesteinen abhängig. Weiterhin führt industrielles Blei aus Kohle- und Müllverbrennungsanlagen, Hüttenwerken oder dem Kraftfahrzeugsverkehr zu unterschiedlichen Isotopensignaturen. Die Bleiisotope werden von den Lebewesen durch die Nahrung und die Atmung (Kraftfahrzeugemissionen) aufgenommen.

Je nach Region und Alter der Gesteine und des Bodens können sich also aufgrund der unterschiedlichen geologischen Entwicklung die Isotopenverhältnisse von Strontium und Blei unterscheiden. Dabei spielen die radiogenen Isotope der beiden Elemente eine entscheidende Rolle (siehe Kapitel 5.1.2). Für die Einordnung der Messergebnisse und zur Eingrenzung der Region, in der das untersuchte Lebewesen gelebt hat bzw. lebt, ist eine geologische Karte evtl. von Vorteil. Da ein gleichartiger Untergrund jedoch in verschiedenen Ländern und Gebieten auftreten kann, können auch die dort vorherrschenden Isotopenverhältnisse sehr ähnlich sein. Der mögliche Lebensraum eines Untersuchungsobjektes kann somit lediglich vermutet und evtl. geologisch etwas eingegrenzt werden. Ebenfalls Einfluss auf die Isotopensignatur im Körper eines Lebewesens können die zugeführten Nahrungsmittel haben. Je nach Herkunft könnten sie die regional bedingten Verhältnisse im Gewebe entscheidend verändern.

5.2 Isotopenverhältnis-Massenspektrometrie (IRMS)

Bei der Isotopenverhältnis-Massenspektrometrie werden relative Isotopenhäufigkeiten eines Elements in einer Probe bestimmt. Das erste Gerät zur Detektion von Isotopen wurde im Jahre 1919 von dem Nobelpreisträger (1922) Francis Aston entwickelt¹⁰³. Mit dem von ihm konstruierten Massenspektrograph stellte er fest, dass das Element Neon zwei Isotope (^{20}Ne und ^{22}Ne) besitzt, die sich geringfügig in ihrer Masse unterscheiden. Die Erkenntnisse aus dieser Forschung wandte er anschließend an weiteren chemischen Elementen an und entdeckte dabei 212 der heute bekannten, natürlich vorkommenden Isotope¹³⁴.

Die Rede von einer *zweiten Generation des Isotopenmassenspektrometers* kam um das Jahr 1940 auf^{135,136}. Daraufhin folgten weitere technische Entwicklungen zur Verbesserung der Isotopenverhältnisbestimmung, wie zum Beispiel die ersten Kopplungen mit Peripheriegeräten oder die Einführung multipler Kollektoren, mit denen die simultane Detektion von isotopomeren Ionen ermöglicht wurde. Durch die Entwicklung eines Doppelinlasssystems (Dual Inlet) bzw. eines Changeover-Ventils konnten Standard- und Probegas abwechselnd in das Gerät eingelassen werden, wodurch frühere zeitaufwendige Absolutmessungen von Isotopengehalten der Referenzgase entfielen^{103,137}. Seit Beginn der 90er Jahre kommt die IRMS in vielen Gebieten vermehrt zur Anwendung. Durch die verbesserte Analysentechnik haben sich die Isotopenverhältnismassenspektrometer im Bereich der Biologie, Geologie, Archäologie, Klimakunde sowie bei Herkunfts- und Authentizitätsanalysen an verschiedensten Untersuchungsproben fest etabliert. Ihr prinzipieller Aufbau, die Funktionsweise und die in dieser Arbeit verwendeten Peripheriegeräte werden im Folgenden näher beschrieben.

5.2.1 Das Massenspektrometer

Ein Isotopenverhältnis-Massenspektrometer besteht im Wesentlichen aus einem Proben-einlasssystem, der Ionisierungsquelle, dem magnetischen Sektorfeldanalysator, der Detektoreinheit (Faraday cups) und dem computergestützten Datenerfassungssystem (siehe Abbildung 28).

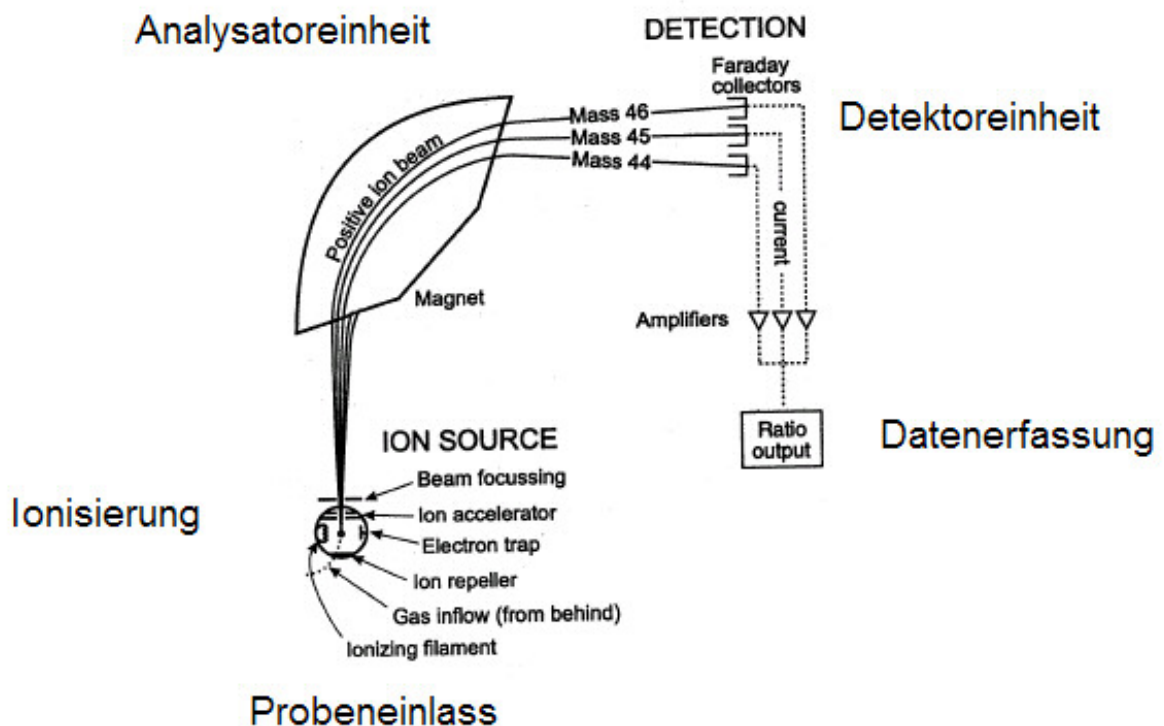


Abbildung 28 Schematischer Aufbau eines Isotopenverhältnis-Massenspektrometers mit Einstellung der Faraday-Cups auf die Messung der Massen von CO_2 (Bestimmung der Kohlenstoffisotope)^{138,139}

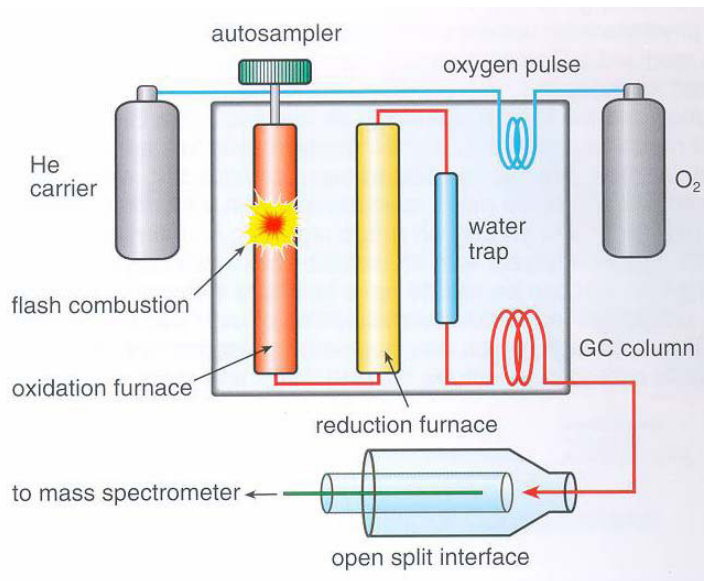
Durch den Probeneinlass werden die zu analysierenden Substanzen in geeigneter Form (meist gasförmig) in das Massenspektrometer eingeführt. Im Verlauf dieses Forschungsprojekts werden zwei verschiedene Peripheriegeräte verwendet: der Elementaranalysator Flash EA und der Hochtemperatur-Elementaranalysator (TC/EA, TC = Temperature Conversion), zu denen jeweils ein Autosampler für flüssige sowie für feste Proben zur Verfügung steht. Die beiden Probeneinlasssysteme werden in den folgenden Kapiteln (5.2.2 und 5.2.3) näher erläutert.

Das Gas der zu analysierenden Substanz wird in der Ionisierungsquelle ionisiert. Die gebildeten Ionen werden beschleunigt und zur Analysatoreinheit transportiert. In diesem magnetischen Sektorfeldanalysator erfolgt die Auftrennung des Ionenstrahls nach m/z . Die Detektoreinheit besteht aus Faraday-Cups, die auf die jeweils zu messende Masse eingestellt

sind. Die Auswertung und Datenerfassung erfolgt schließlich mit einem Computer und der passenden Software.

5.2.2 EA-IRMS: Elementaranalysator Flash EA

Zur Messung der Isotopenverhältnisse der Elemente Kohlenstoff ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) und Stickstoff ($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$) in den Haarproben wird die EA-IRMS eingesetzt. Mit Hilfe des Elementaranalysators (Flash EA 1112, Thermo Fisher Scientific, Bremen) soll die feste organische Probe in die Messgase CO_2 und N_2 überführt werden. Dazu werden die homogenisierten und gefriergetrockneten Haare zunächst in kleine Zinkkapseln (IVA-Analysentechnik, Meerbusch, # SA76980502) eingewogen (ca. 0,2 mg), verschlossen und anschließend im Autosampler platziert. Durch eine Öffnung gelangt die Probe in den Oxidationsofen (Reaktor), in dem sie unter Sauerstoffzufuhr verbrannt wird. Dieser Verbrennungsofen besteht aus einem Quarzrohr, das mit Quarzwolle, Chromoxid und versilbertem Cobaltoxid gefüllt ist. Durch den kontinuierlichen Fluss an Helium im Autosampler wird der Eintritt von Luft in den Reaktor verhindert. Die Probe mit den Kohlenstoff- und Stickstoffverbindungen wird zu den Gasen CO_2 bzw. N_2/NO_x oxidiert. Der Zinntiegel, der zur gleichen Zeit im Oxidationsofen verbrennt, fördert zusammen mit dem eingeleiteten Sauerstoff die Oxidation der Probe, da bei dessen Verbrennung die Temperatur im Ofen kurzzeitig auf über 1800°C erhöht wird (als "Flash" bezeichnet). Als Trägergas wird Helium in das System eingeleitet (Reinheit mindestens 4.6). Es spült die nun gasförmigen Analyte in den Reduktionsofen, der aus einem mit Kupfer und Quarzwolle gefülltem Quarzrohr besteht. In diesem Ofen werden die gebildeten Stickstoffoxide (NO_x) zu elementarem Stickstoff N_2 reduziert. Der überschüssige Sauerstoff wird gebunden und somit aus dem System entfernt. Das während der Verbrennung entstandene Wasser wird mittels einer chemischen Falle eliminiert. Die zu analysierenden Gase CO_2 und N_2 werden anschließend an einer Gaschromatographiesäule isotherm (45°C) voneinander getrennt, d.h. dass die gleichzeitige Bestimmung der Kohlenstoff- und Stickstoffverhältnisse aus einer Einwaage möglich ist. Im Interface (ConFlo IV) werden zu den Analysengasen Referenzgase mit bekannten Isotopenverhältnissen und einer bestimmten Reinheit (N_2 Reinheit mindestens 5.0; CO_2 Reinheit mindestens 4.5) zugeführt. Danach werden die Gase zum Isotopenverhältnis-Massenspektrometer *Typ Delta V plus* (Thermo Fisher Scientific, Bremen) weitergeleitet und deren unterschiedliche Massen detektiert. Als Software zur Gerätesteuerung und Auswertung dient Isodat NT. Der prinzipielle Aufbau des Elementaranalysators ist in Abbildung 29 dargestellt.

Abbildung 29: Aufbau eines Elementaranalysators¹⁴⁰

5.2.3 TC/EA-IRMS: Hochtemperatur-Elementaranalysator

Der Hochtemperatur-Elementaranalysator wird für die Isotopenverhältnisbestimmungen der Elemente Wasserstoff ($^2\text{H}/^1\text{H}$) und Sauerstoff ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) eingesetzt. Hierzu müssen die Proben in die Messgase H_2 und CO umgesetzt werden. Für die Analysen werden die homogenisierten und gefriergetrockneten Haarproben in Silbertiegel eingewogen (ca. 0,2 mg) und verschlossen. Über den Autosampler, der mit einem Heliumstrom gespült und dann luftdicht verriegelt wird, gelangt die Probe direkt in den Pyrolysereaktor. Dieser besteht aus einem glassartigen Kohlenstoffrohr (Glassy Carbon Rohr), das mit Silberwolle, Quarzwolle und Glassy Carbon Granulaten (splitterfrei, Partikelgröße 3150-4000 μm ; IVA Analystechnik, Düsseldorf) aufgefüllt ist. Zusätzlich wird ein Graphit-Tiegel (Graphit Crucible) im Reaktor platziert. Das Glassy Carbon Rohr ist von einem Keramikrohr aus Aluminiumoxid (Al_2O_3) umgeben. Um unerwünschte Nebenreaktionen zu vermeiden wird der zwischen den beiden Rohren bestehende Raum permanent mit Helium gespült.

Im Reaktor wird die Probe bei sehr hoher Temperatur (1440°C) unter Ausschluss von Sauerstoff und mit Kohlenstoff als Donator zu CO , H_2 , C und N_2 umgewandelt. Das als Trägergas dienende Helium transportiert die gebildeten Substanzen weiter. Vorhandener Schwefel wird an der Silberwolle festgehalten. In der Gaschromatographiesäule werden die Messgase H_2 , N_2 und CO voneinander getrennt (Temperatur 60°C bei $\delta^{18}\text{O}$ -; 80°C bei $\delta^2\text{H}$ -Bestimmung). Bei der Sauerstoffverhältnisbestimmung stört das aus stickstoffhaltigen Proben gebildete Stickstoffgas (N_2) die Analyse, da es durch Reaktion mit im Analysensystem (Trägergas, Ionenquelle) unvermeidbar vorhandenem Wasser-Untergrund zu Stickstoffmonoxid (NO) reagieren kann. Dieses weist die gleiche Masse wie das zur Bestimmung von $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ verwendete CO -Gas auf und führt damit zur Verfälschung des Messergebnisses.

Zur Bestimmung der $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnisse muss daher das N_2 -Gas vollständig aus dem in die Ionenquelle gelangenden Gasgemisch entfernt werden. In der vorliegenden Arbeit wurde dies durch eine maximale Verdünnung des vom TC/EA eluierenden Gases mit Helium, zum Zeitpunkt der N_2 -Elution, erreicht. Da dies aber die $^2\text{H}/^1\text{H}$ -Bestimmung massiv beeinflusst, müssen die $^2\text{H}/^1\text{H}$ - und $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnisse in den stickstoffhaltigen Haarproben einzeln bestimmt werden.

Durch die Kopplung des TC/EA über das ConFlo-Interface gelangen die Messgase schließlich in das Isotopenmassenspektrometer Typ Delta V plus. An dieser Verbindungsstelle werden, wie zuvor beim EA-IRMS, Referenzgase mit bekanntem Isotopenverhältnis zugeleitet: CO (Reinheit mindestens 4.7) und H_2 (Reinheit mindestens 5.6). Ein schematischer Aufbau des TC/EA-IRMS-Systems ist in Abbildung 30 dargestellt.

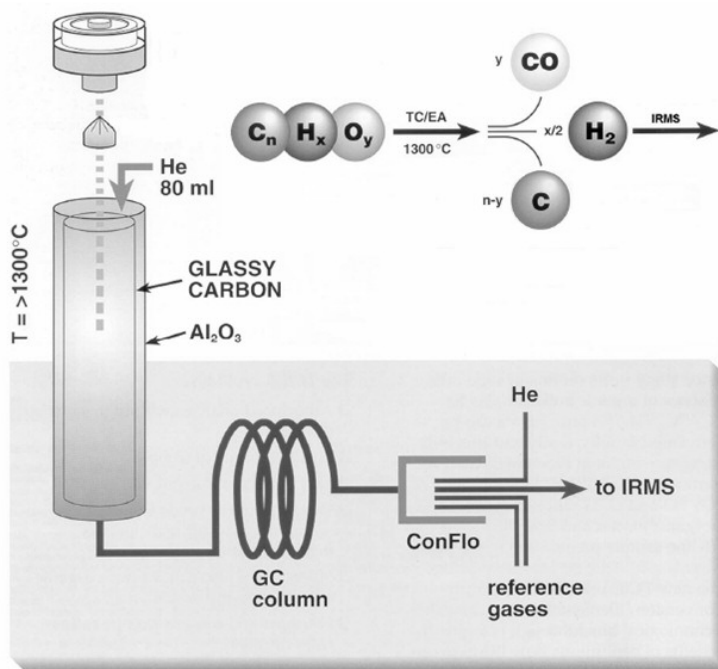


Abbildung 30: Schematischer Aufbau eines Hochtemperatur-Elementaranalysator Massenspektrometers^{118, 141},

5.3 Thermionen-Massenspektrometrie (TIMS)

5.3.1 Grundlagen der Thermionen-Massenspektrometrie

Die Geoelemente Strontium (Sr) und Blei (Pb) spielen in der Geochemie, Geochronologie und Kosmochemie eine wichtige Rolle. Ihre Isotopenverhältnisse können z.B. mittels Thermionen-Massenspektrometrie (TIMS) bestimmt werden. Für die Messbarkeit der Isotope mittels TIMS ist entscheidend, dass die Elemente bereits durch geringe thermische Energie ionisiert werden können. Dazu wird die zu analysierende Probe auf ein dünnes Metallbändchen, das Filament, eingedampft. An dieses Filament, welches meistens aus den Metallen Rhenium oder Wolfram besteht, wird unter Vakuum ein Strom angelegt, durch den die Probenbestandteile sowohl verdampft als auch ionisiert werden. Die gebildeten Ionen werden durch ein elektrisches Feld beschleunigt und durch eine Serie von Blenden und elektrostatisch geladenen Platten zu einem Strahl fokussiert (Abbildung 31 rechts). Der Bereich, in dem die Ionen produziert, beschleunigt und fokussiert werden, wird als Ionenquelle bezeichnet. In Abbildung 31 ist die Ionenquelle des Massenspektrometers (MAT 261.8, Thermo Finnigan, Bremen) der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Stefan Hölzl dargestellt.



Abbildung 31: Ionenquelle der TIMS der Arbeitsgruppe um Prof. Dr. Stefan Hölzl, LMU-München (links); rechts: Bedienungselement zur Fokussierung des Ionenstrahls

Der Ionenstrahl wird dann in den Analysator geleitet, in dem die Ionen nach ihrem Masse- zu Ladungsverhältnis getrennt werden (Abbildung 32 links). In der anschließend folgenden Kollektoreinheit (Abbildung 32) werden die Intensitäten der unterschiedlichen Ionen entweder einzeln und nacheinander (single collector) oder gleichzeitig nebeneinander (multi-collector) gemessen. Die TIMS der Arbeitsgruppe von Prof. Hölzl verfügt über einen Multi-kollektor. Eine schematische Darstellung des wesentlichen Aufbaus einer TIMS ist in Abbildung 33 zu sehen.

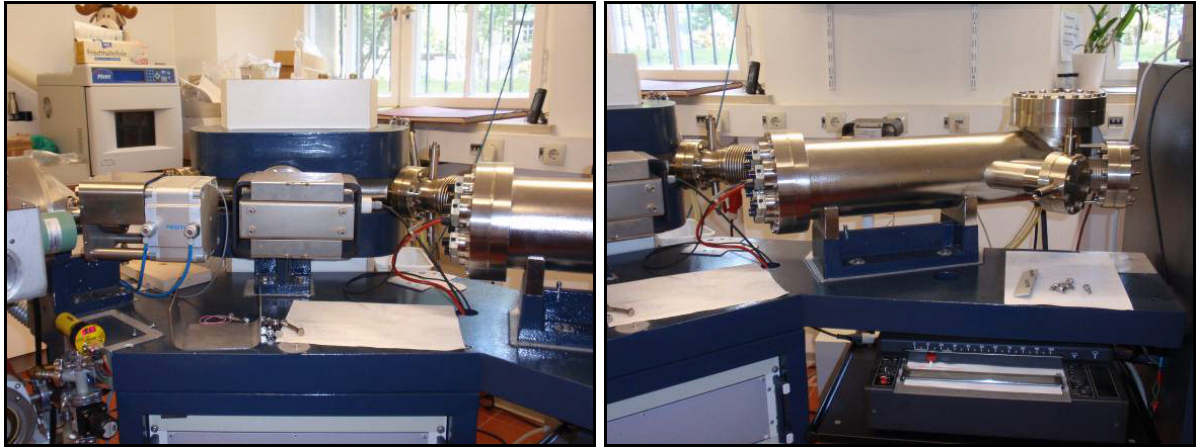
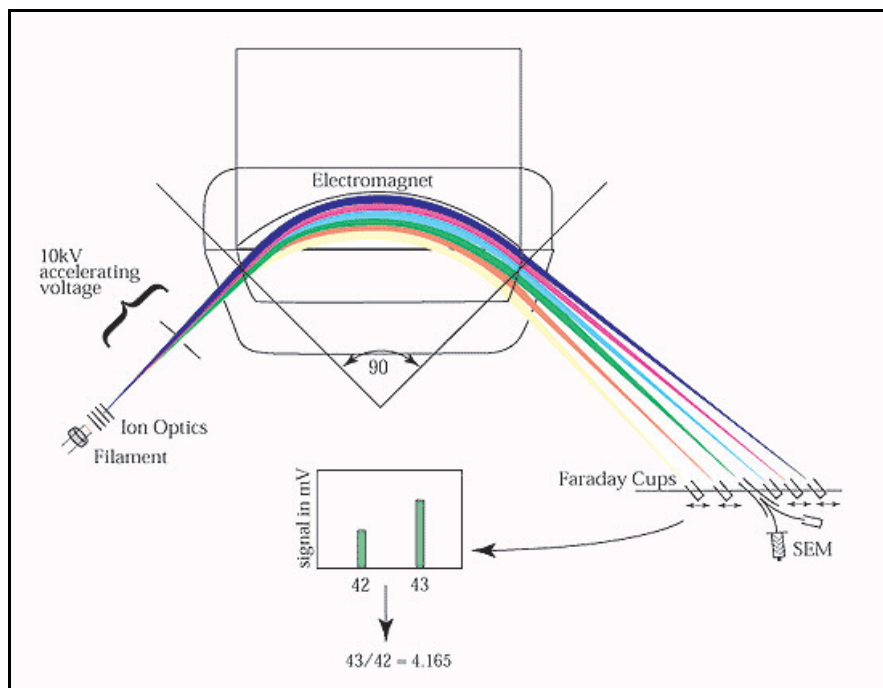


Abbildung 32: Analysator (links) und Kollektoreinheit (rechts) der TIMS von Prof. Hölzl

Abbildung 33: Schematischer Aufbau eines Thermionen-Massenspektrometers¹⁴²

6 Methodenentwicklung und Probenpräparation

Die Angaben der Elementkonzentrationen werden in der vorliegenden Arbeit mit der Einheit parts per million (ppm) angegeben und beziehen sich dabei auf die Massen, d.h. ppm entspricht $\mu\text{g/g}$ und ppb entspricht ng/g .

6.1 Methodenentwicklung Neutronenaktivierungsanalyse

6.1.1 Bestrahlungs- und Messprogramm

Für die instrumentelle Neutronenaktivierungsanalyse werden die Proben mittels einer Schwingkugelmühle der Firma Perkin Elmer (siehe Abbildung 36) homogenisiert und für die jeweiligen Bestrahlungsprogramme in Polyethylen (PE)-Kapseln eingewogen. Es werden zwei Bestrahlungsprogramme und drei unterschiedliche γ -Strahlen Messsequenzen ausgewählt: In der Kurzzeitbestrahlung werden je ca. 30 mg Probenmenge für eine Minute mit dem Rohrpostsystem 2 in den Reaktorkern des TRIGA Mark II geschossen und dort mit Neutronen bestrahlt (thermischer Neutronenfluss im Kern entspricht ca. $1,6 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$). Nach anschließendem Umfüllen der aktivierten Haarprobe in eine neue und inaktive PE-Kapsel wird nach einer Abklingzeit von ca. zwei Minuten ein zehnminütiges Messprogramm gestartet, aus dem die kurzlebigen Nuklide der Elemente Titan, Vanadium, Magnesium, Mangan, Aluminium, Chlor, Calcium und Kupfer erhalten werden können.

In der Langzeitbestrahlung werden ca. 70 mg Haarproben für sechs Stunden im Karussell des Reaktors aktiviert. Der thermische Neutronenfluss bei einer Betriebsleistung des TRIGA von 100 kW beträgt im Bestrahlungskarussell ca. $0,7 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Die bestrahlten Proben werden anschließend in neue PE-Kapseln umgefüllt und mittels zweier verschiedener Messprogramme analysiert. Die erste, einstündige γ -Strahlenmessung wird nach einer Abklingzeit von ein bis zwei Tagen gestartet. An diese Messung schließt sich ein achtstündiges Messprogramm der Proben an.

6.1.2 Kalibrierung mit Flüssigstandards

Zur quantitativen Bestimmung der Elementkonzentrationen in den Haarproben werden die Flüssigstandards SCP Science Plasma CAL (Standard für ICP-AES und -MS, 1000 $\mu\text{g/mL}$, Clark Graham, Québec, Kanada) eingesetzt, die in gleicher Weise wie die Proben bestrahlt und gemessen werden. Dazu werden Bestrahlungskapseln mit einem Gesamtvolumen von

2 mL mit höchstens fünf unterschiedlichen Elementen gefüllt und je nach ihrer Bestrahlungsart sortiert. Aus den bestrahlten Flüssigstandards werden anschließend drei mal 500 µL entnommen und mehrmals einzeln in den drei zur Verfügung stehenden Detektoren gemessen.

6.1.3 Fehlerbetrachtung der INAA

Bei der instrumentellen Neutronenaktivierungsanalyse wird als Fehler im Folgenden der prozentuale Gesamtfehler σ_{total} angegeben, der sich wie folgt zusammensetzt:

$$\sigma_{total} = \sqrt{a^2 + b^2 + St^2}$$

Mit a: dem statistischen Fehler der Detektormessung

b: Standardabweichung s der Messwerte:

$$\text{Mittelwert: } x = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

$$\text{Standardabweichung: } s = \sqrt{\left(\frac{1}{n-1}\right) \sum_{i=1}^n (x_i - x)^2}$$

St: Fehler des Flüssigstandards mit $St = \sqrt{a^2 + b^2 + c^2}$

c: Experimentierfehler mit 2 % festgelegt.

6.1.4 Test an zertifizierten Referenzmaterialien

Die instrumentelle Neutronenaktivierungsanalyse wird zunächst an vier zertifizierten Standardreferenzmaterialien angewandt und getestet: dem NCS DC 73347 Hair, dem NCS ZC 81002b Human hair (beide vom China National Analysis Center for Iron and Steel, Peking, China, 2004/2005) und an zwei Standards von der International Atomic Energy Agency (Wien, Österreich), IAEA-085 und IAEA-086 (zwei mit Methylquecksilber versetzte Human hair Standards). Da diese vier Referenzmaterialien bereits in pulverisierte Form vorliegen, ist eine Homogenisierung mittels Schwingkugelmühle nicht nötig.

Die ermittelten Konzentrationswerte für die vier erwähnten Haarstandards sind in den folgenden Tabellen (Tabelle 6 bis Tabelle 8) ihren Zertifikatwerten gegenübergestellt.

In Tabelle 6 sind die Ergebnisse der Standards DC 73347 (linke Seite) und ZC 81002b (rechte Seite) aufgeführt. Bei beiden Haarproben stimmen die ermittelten Elementkonzentrationen recht gut mit den Zertifikatangaben überein. Bei DC 73347 liegt die mittels INAA bestimmte Magnesium-Konzentration weit über dem Wert des Zertifikats. Dies kann durch

die Kernreaktion $Al-27 (n, p)Mg-27$ erklärt werden, durch die eine Verfälschung der Magnesiumkonzentration zustande kommt. Bei ZC 81002b liegt der Wert jedoch in einem ähnlichen Konzentrationsbereich wie beim Zertifikat. Dies könnte daran liegen, dass bei diesem Standard der Aluminiumgehalt recht gering ist und dadurch keine merkliche Erhöhung der Magnesiumkonzentration durch die genannte Kernreaktion auftritt.

Bei Aluminium liegt beim DC 73347 kein Vergleichswert vor; beim ZC 81002b wird doppelt soviel Aluminium gemessen als es der Referenzwert angibt.

Beim Vergleich der 6h-1h Messung mit der 6h-8h Messung fällt bei beiden Standards auf, dass die Konzentrationen bei 6h-8h kleinere Fehler aufweisen und besser mit dem Zertifikat übereinstimmen, als die Elementkonzentrationen aus 6h-1h.

Zinkgehalte werden mit zwei verschiedenen Nukliden bestimmt: Zn-65 und Zn-69m. Wie jedoch aus den Tabellen ersichtlich wird, stimmen die Konzentrationen, die aus der Messung des Zn-69m erhalten werden, meist besser mit dem Zertifikat überein.

In Tabelle 7 und Tabelle 8 sind die Ergebnisse für die beiden Haarstandards der International Atomic Energy Agency (IAEA-085 und IAEA-086) aufgelistet. Die ermittelten Konzentrationen werden nicht nur den Zertifikatangaben gegenübergestellt, sondern auch den Werten aus der Publikation von I. Abugassa et al.¹⁴³, bei der ebenfalls die Neutronenaktivierungsanalyse zur Untersuchung verschiedener Standards, Haaren und Nierensteinen verwendet wurde. Da in beiden Referenzmaterialien nur sehr wenige Elemente zertifiziert sind, wurde durch den Vergleich mit der Veröffentlichung eine weitere Beurteilung der ermittelten Konzentrationen ermöglicht.

Bei der Gegenüberstellung der Zertifikatangaben und den gemessenen Elementkonzentrationen der beiden IAEA-Standards wird deutlich, dass sie sehr gut miteinander übereinstimmen (siehe Spalte vier: NAA/Zertifikat). Lediglich beim Zn-65 wird zum Teil ein Wiederfindungswert von unter 90% erreicht. Der Quecksilbergehalt beim IAEA-086 konnte nicht bestimmt werden, da er unterhalb der Nachweisgrenze liegt.

Tabelle 6: Mittels INAA erhaltene Elementkonzentrationen der Haarstandards DC 73347 und ZC 81002b, im Vergleich mit den Zertifikatangaben; Zahlen in [] entsprechen Informationswerten

1min- 10min	DC73347 [ppm]	Zertifikat [ppm]	1min- 10min	ZC81002b [ppm]	Zertifikat [ppm]
Mg	7309 ± 1320	360 ± 40	Mg	204,0 ± 70,1	248 ± 14
Al	17181 ± 871	-	Al	44,7 ± 4,0	23,2 ± 2,0
Cl	-	-	Cl	-	[48,2]
Ca	2933 ± 578	2900 ± 300	Ca	1811 ± 412	1537 ± 68
V	-	-	V	0,08 ± 0,03	[0,089]
Cu	-	10,6 ± 1,2	Cu	36,1 ± 13,8	33,6 ± 2,3
Mn	5,90 ± 0,53	6,3 ± 0,8	Mn	3,32 ± 0,35	3,83 ± 0,39
6h-1h	DC73347 [ppm]	Zertifikat [ppm]	6h-1h	ZC81002b [ppm]	Zertifikat [ppm]
Na	139,4 ± 3,7	152 ± 17	Na	409,6 ± 12,9	445 ± 40
K	15,7 ± 2,2	[20]	K	11,9 ± 3,7	[14,4]
Zn-65	196,0 ± 54,5	190 ± 9	Zn-65	-	191 ± 16
Zn- 69m	173,2 ± 6,6	190 ± 9	Zn- 69m	165,5 ± 11,5	191 ± 16
As	0,23 ± 0,02	0,28 ± 0,05	As	0,14 ± 0,03	0,198 ± 0,023
Br	0,24 ± 0,06	[0,36]	Br	0,52 ± 0,06	[0,59]
Hg	-	-	Hg	-	1,06 ± 0,28
6h-8h	DC73347 [ppm]	Zertifikat [ppm]	6h-8h	ZC81002b [ppm]	Zertifikat [ppm]
Na	139,7 ± 5,1	152 ± 17	Na	425,4 ± 18,1	445 ± 40
K	17,6 ± 2,2	[20]	K	14,4 ± 3,0	[14,4]
Zn	157,5 ± 18,6	190 ± 9	Zn	158,2 ± 27,3	191 ± 16
Zn- 69m	175,4 ± 6,8	190 ± 9	Zn- 69m	174,0 ± 11,4	191 ± 16
As	0,23 ± 0,02	0,28 ± 0,05	As	0,184 ± 0,014	0,198 ± 0,023
Br	0,29 ± 0,03	[0,36]	Br	0,69 ± 0,04	[0,59]

Tabelle 7: Mittels INAA erhaltene Elementkonzentrationen des Haarstandards IAEA-085, im Vergleich mit den Zertifikatangaben und der Veröffentlichung (Abugassa, 1999)¹⁴³

1min- 10min	IAEA 085 [ppm]	Zertifikat [ppm]	NAA/Zertifikat [%]	Abugassa [ppm]	NAA/Abugassa [%]
Mg	121,6 ± 24,3	140 ± 13	86,9	-	-
Al	40,6 ± 2,2	-	-	-	-
Cl	263,4 ± 27,0	-	-	-	-
V	0,40 ± 0,04	-	-	-	-
Cu	16,2 ± 6,3	16,8 ± 1,1	96,2	16,8	96,2
Mn	8,35 ± 0,54	8,8 ± 0,4	94,9	7,2	116,0
6h-1h	IAEA 085 [ppm]	Zertifikat [ppm]	NAA/Zertifikat [%]	Abugassa [ppm]	NAA/Abugassa [%]
Na	10,8 ± 0,9	-	-	11,2	96,8
K	5,69 ± 1,10	-	-	10,2	55,8
Zn-65	128,2 ± 19,4	163 ± 7	78,7	155,1	82,7
Zn- 69m	159,2 ± 8,5	163 ± 7	97,6	155,1	102,6
As	0,11 ± 0,01	-	-	0,126	90,7
Br	1,60 ± 0,20	-	-	3,0	53,5
Hg	24,3 ± 2,3	23,2 ± 0,8	104,6	20,0	121,3
Np	0,18 ± 0,04	-	-	-	-
6h-8h	IAEA 085 [ppm]	Zertifikat [ppm]	NAA/Zertifikat [%]	Abugassa [ppm]	NAA/Abugassa [%]
Na	10,9 ± 0,9	-	-	11,2	97,4
K	5,81 ± 0,74	-	-	10,2	56,9
Co	1,38 ± 0,36	-	-	0,156	887,0
Zn-65	151,9 ± 11,1	163 ± 7	93,2	155,1	97,9
Zn-69m	158,6 ± 7,1	163 ± 7	97,3	155,1	102,2
As	0,12 ± 0,010	-	-	0,126	94,8
Br	2,11 ± 0,21	-	-	3,0	70,5
La	0,04 ± 0,004	-	-	0,05	86,5
Hg	21,2 ± 1,2	23,2 ± 0,8	91,5	20,0	106,2
Np	0,20 ± 0,020	-	-	-	-

Beim Vergleich der ermittelten Konzentrationen des IAEA-085 mit den Werten aus der Publikation von Abugassa werden für die Elemente Kupfer, Natrium, Zink, Arsen und Quecksilber Wiederfindungsraten von 90% erreicht. Bei Mangan, Kalium, Brom, Lanthan und Cobalt sind die Diskrepanzen etwas größer. Bei Mn stimmt die gemessene Konzentration besser

mit dem Zertifikat als mit dem Wert von Abugassa überein. Der Kaliumgehalt ist nicht zertifiziert; die gemessene Konzentration liegt jedoch deutlich unter der von Abugassa. Die Mengengehalte von Brom und Lanthan sind ebenfalls nicht im Zertifikat festgelegt. Trotz ihrer geringen Konzentration in dieser Haarprobe liegen ihre ermittelten Werte jedoch in der gleichen Größenordnung, wie in der Publikation angegeben. Die gemessene Cobaltmenge hingegen wird im Vergleich zu Abugassa sehr viel höher bestimmt.

Die Werte aus der 6h-8h Messung für Zn-65 und Hg stimmen besser mit der Publikation überein als aus der 6h-1h Messung.

Beim Vergleich der INAA Ergebnisse für den Haarstandard IAEA-086 mit der Publikation von Abugassa werden lediglich für Kalium, Cobalt und Brom Abweichungen von größer 10 % erreicht. Der Cobaltgehalt wird erneut deutlich höher bestimmt. Für Kalium und Brom sind die Abweichungen mit ca. 14 % diesmal nicht so groß wie zuvor beim IAEA-085 beobachtet.

Tabelle 8: Mittels INAA erhaltene Elementkonzentrationen des Haarstandards IAEA-086, im Vergleich mit den Zertifikatangaben und der Veröffentlichung (Abugassa, 1999)¹⁴³

1min-10min	IAEA 086 [ppm]	Zertifikat [ppm]	NAA/Zertifikat [%]	Abugassa [ppm]	INAA/Abugassa [%]
Mg	181,7 ± 33,2	177 ± 21	102,7	-	-
Al	73,1 ± 5,7	-	-	-	-
Cl	837,3 ± 81,8	-	-	-	-
V	0,430 ± 0,036	-	-	-	-
Cu	17,7 ± 6,4	17,6 ± 1	100,6	16,7	106,0
Mn	9,52 ± 0,81	9,6 ± 0,7	99,1	9,0	105,8
6h-1h	IAEA 086 [ppm]	Zertifikat [ppm]	NAA/Zertifikat [%]	Abugassa [ppm]	INAA/Abugassa [%]
Na	63,8 ± 2,7	-	-	67,3	94,8
K	51,6 ± 3,0	-	-	45,1	114,3
Zn-65	155,1 ± 49,9	167 ± 8	92,9	150,0	103,4
Zn- 69m	163,0 ± 8,1	167 ± 8	97,6	150,0	108,6
As	0,134 ± 0,015	-	-	0,129	97,1
Br	3,46 ± 0,33	-	-	4,1	84,5
Au	-	-	-	0,034	-
Hg	-	0,573 ± 0,039	-	0,529	-
Np	-	-	-	-	-
6h-8h	IAEA 086 [ppm]	Zertifikat [ppm]	NAA/Zertifikat [%]	Abugassa [ppm]	INAA/Abugassa [%]
Na	63,7 ± 3,1	-	-	67,3	94,7
K	51,1 ± 2,8	-	-	45,1	113,4
Co	4,84 ± 0,62	-	-	0,138	3509,4
Zn-65	144,0 ± 17,3	167 ± 8	86,3	150,0	96,0
Zn-69m	163,8 ± 8,4	167 ± 8	98,1	150,0	109,2
As	0,126 ± 0,012	-	-	0,129	102,8
Br	4,70 ± 0,43	-	-	4,1	114,5
La	0,060 ± 0,0070	-	-	0,056	103,0
Au	-	-	-	0,034	-
Hg	-	0,573 ± 0,039	-	0,529	-
Np	0,130 ± 0,029	-	-	-	-

6.2 Methodenentwicklung ICP-MS

Die induktiv gekoppeltes Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) soll sowohl zur Untersuchung flüssiger Aufschlüsse der Haarproben als auch zur Untersuchung einzelner Haarsträhnen mittels Kopplung an ein Laser Ablation (LA) System zur Anwendung kommen. Es stehen zwei Massenspektrometer der Firma Agilent und zwei LA Systeme zur Verfügung. Zu Beginn des Forschungsprojektes wird das Analysengerät 7500cs verwendet; danach das ICP-MS 7700x. Als Laser Ablation Systeme stehen der Festkörperlaser UP-213 und der UP-193FX Excimer Laser der Firma New Wave Research (48660 Kato Road, Fremont, CA 94538, USA) zur Verfügung. Diese können an beide Massenspektrometer angekoppelt werden.

6.2.1 Probenvorbereitungen für Flüssig-ICP-MS

6.2.1.1 Erste Tests an zertifizierten Referenzmaterialien

Für die flüssigen Analysen der Haarproben müssen diese zunächst in geeigneter Weise aufgeschlossen werden. Dazu werden zwei Aufschlusslösungsmittel erprobt: ein Gemisch aus 1 mL Salpetersäure 65 % (suprapur, von Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland) und 1 mL Salzsäure 30 % (suprapur, von Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland) sowie 2 mL konzentrierte Salpetersäure (65%).

Zum Testen der beiden Aufschlussmittel werden die Standardreferenzmaterialien aus China, NCS DC 73347 und NCS ZC 81002b, verwendet. Von diesen bereits pulverisiert vorliegenden Proben werden jeweils sechs Aliquote mit einer Masse von je ca. 2 mg in PFA-Gefäße eingewogen und anschließend mit den beiden Lösungsmitteln versetzt. Nach ca. 30 Minuten im Ultraschallbad werden die Proben bei geöffnetem Deckel und einer Temperatur von 80°C in der in Abbildung 34 gezeigten Heizplatte über Nacht eingetrocknet.



Abbildung 34: Heizplatte zum Eintrocknen der Haarproben bei 80°C

Zur Kalibrierung wird eine Multielementstammlösung mit den folgenden 16 Elementen angesetzt: Ag, Al, Ba, Bi, Ca, Cd, Ce, Cu, Fe, Mg, Mn, Pb, Rb, Sr, Ti und Zn (SCP Science Plasma CAL, Standard für ICP-AES und –MS, Konzentration 1000 µg/mL, Clark Graham, Québec, Canada). Zur Ansetzung dieser Lösung wird Salpetersäure (65%) picopur (Merck), MilliQ Wasser (mit einer Leitfähigkeit von 0,054 µS) und 100 mL PFA-Kolben verwendet. Des Weiteren wird eine Stammlösung mit dem Element Indium (SCP Science Plasma) hergestellt, welches als interner Standard dienen soll.

Für die Flüssigmessungen mittels ICP-MS 7500cs werden die beiden Stammlösungen (10 ppm) auf die folgenden Konzentrationen weiter verdünnt:

Kalibrierlösung 1: 100 ppb Multielement- Lösung

Kalibrierlösung 2: 100 ppb Indium- Lösung

Kalibrierlösung 3: 40 ppb Indium- Lösung.

Die PFA-Gefäße mit den eingetrockneten Haarproben werden nun mit 1 mL der 40 ppb Indium-Lösung und 3 mL HNO₃ (2%) versetzt, so dass Indium als interner Standard in den Haarproben mit einer Konzentration von 10 ppb vorliegt.

Zur Erstellung von Kalibriergeraden, die zur Auswertung der Elementkonzentrationen in den Haarproben dienen sollen, wird die Multielement-Lösung auf die in Tabelle 9 aufgelisteten Konzentrationswerte erneut verdünnt:

Tabelle 9: Kalibrierlösungen für Flüssigmessung mittels ICP-MS 7500cs

Zielkonzentration (ppb)	<i>mL Indium-Lsg (100 ppb)</i>	<i>mL HNO₃ (2%)</i>	<i>mL Multielement (100 ppb)</i>
0	1	9	0
1	1	8,9	0,1
5	1	8,5	0,5
10	1	8	1

Auch in diesen aufgelisteten Kalibrierlösungen wird Indium mit einer Konzentration von 10 ppb zugesetzt. Des Weiteren wird eine Kalibrierlösung mit 100 ppb hergestellt (im 100 mL PFA-Kolben: 0,1 mL der Indiumstammlösung (10 ppm) + 1 mL der Multielementstammlösung (10 ppm) + 2 mL HNO₃).

Die Ergebnisse des Aufschlussmitteltests der beiden Referenzhaarstandards sind in den nachfolgenden Tabellen ihren Zertifikatangaben gegenübergestellt (Tabelle 10 und Tabelle 11). Beim Vergleich der ermittelten Wiederfindungsraten der beiden Lösungsmittel in Bezug auf die zertifizierten Werte (siehe letzten beiden Spalten rechts in den Tabellen) wird ersichtlich, dass sich die Ergebnisse in Tabelle 10 und Tabelle 11 nicht gravierend voneinander unterscheiden. Für die meisten Elemente (Mg, Mn, Cu, Zn, Sr, Cd, Ba, Pb und Bi beim DC 73347 und Mg, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Sr, Ba und Pb beim ZC 81002b) werden Wiederfindungsraten bei beiden Aufschlussmitteln zwischen 75 % und 125 % erhalten. Für den Standard DC 73347 in Tabelle 10 sind die Ca- und Ti-Konzentrationen zu niedrig und die Fe-, Ag- und Ce-Gehalte zu hoch bestimmt. Bei dem Haarstandard ZC 81002b (Tabelle 11) weichen die Wiederfindungsraten der Elemente Al, Ag und Cd etwas ab.

Prinzipiell lässt sich jedoch feststellen, dass beide Lösungsmittel für die Haaraufschlüsse geeignet zu sein scheinen.

Tabelle 10: Vergleich der beiden Aufschlussmittel HCl/HNO₃ und HNO₃ am Beispiel des Haarstandards DC 73347 mittels ICP-MS 7500cs

<i>Isotope</i>	<i>73347 HNO₃</i> <i>[ppm]</i>	<i>73347 HCl/HNO₃</i> <i>[ppm]</i>	<i>Zertifikat</i> <i>[ppm]</i>	<i>Wiederfindung</i> <i>HNO₃ [%]</i>	<i>Wiederfindung</i> <i>HCl/HNO₃ [%]</i>
Mg/24	282,3 ± 13,6	271,0 ± 13,6	360 ± 40	78	75
Al/27	697,6 ± 82,3	602,3 ± 121,1	-	-	-
Ca/44	1858 ± 65	1851 ± 100	2900 ± 300	64	64
Ti/49	1,55 ± 0,07	1,41 ± 0,17	2,7 ± 0,6	57	52
Mn/55	6,72 ± 0,11	5,87 ± 0,24	6,30 ± 0,80	107	93
Fe/57	121,3 ± 6,1	84,1 ± 14,0	54 ± 10	225	156
Cu/63	10,3 ± 0,2	9,83 ± 0,30	10,6 ± 1,2	97	93
Zn/66	173,0 ± 3,5	171,9 ± 4,6	190 ± 9	91	90
Rb/85	0,23 ± 0,03	0,21 ± 0,03	-	-	-
Sr/88	24,1 ± 0,17	23,4 ± 0,14	24 ± 1	100	97
Ag/107	0,14 ± 0,07	0,18 ± 0,15	0,029 ± 0,008	495	609
Cd/111	0,130 ± 0,043	0,127 ± 0,006	0,110 ± 0,003	122	118
Ba/138	16,2 ± 0,2	16,0 ± 0,3	17 ± 2	95	94
Ce/140	0,29 ± 0,03	0,25 ± 0,03	0,12 ± 0,03	244	211
Pb/208	9,32 ± 0,25	9,06 ± 0,23	8,8 ± 1,1	106	103
Bi/209	0,34 ± 0,04	0,37 ± 0,04	0,34 ± 0,02	100	108

Für die weiteren Aufschlüsse der Haarproben wird die reine Salpetersäure als Lösungsmittel gewählt. Gründe dafür sind zum Einen die etwas niedrigeren Standardabweichungen, die bei den Mittelwerten der Messergebnisse unter Verwendung des HNO₃-Lösungsmittels erhalten werden (siehe Tabelle 10 und Tabelle 11). Die Standardabweichungen, die bei den HCl/HNO₃-Aufschlüssen ermittelt werden sind meistens etwas größer. Zum Anderen bildet sich bei den Aufschlüssen mit HCl/HNO₃ häufig ein farbloser Niederschlag in den Probenöpfen. Dies könnten Chlorid-Verbindungen sein, deren Bildung durch Verwendung der reinen Salpetersäure als Aufschlussmittel vermieden werden können. Des Weiteren werden damit isobare Interferenzen, die durch das Chlorid ausgelöst werden können, verringert.

Tabelle 11: Vergleich der beiden Aufschlussmittel HCl/HNO₃ und HNO₃ am Beispiel des Haarstandards ZC 81002b mittels ICP-MS 7500cs, Angaben in () entsprechen Informationswerten

<i>Isotope</i>	<i>81002b HNO₃</i> <i>[ppm]</i>	<i>81002b HCl/HNO₃</i> <i>[ppm]</i>	<i>Zertifikat</i> <i>[ppm]</i>	<i>Wiederfindung</i> <i>HNO₃ [%]</i>	<i>Wiederfindung</i> <i>HCl/HNO₃ [%]</i>
Mg/24	225,2 ± 15,5	201,6 ± 19,8	248 ± 14	91	81
Al/27	15,2 ± 1,2	17,6 ± 6,2	23,2 ± 2,0	66	76
Ca/44	1183 ± 51	1154 ± 81	1537 ± 68	77	75
Ti/49	1,62 ± 0,24	1,83 ± 0,52	(2,10)	77	87
Mn/55	4,45 ± 0,19	4,04 ± 0,30	3,83 ± 0,39	116	105
Fe/57	197,2 ± 21,5	188,0 ± 29,0	160 ± 16	123	117
Cu/63	30,8 ± 2,0	38,7 ± 13,8	33,6 ± 2,3	92	115
Zn/66	178,0 ± 3,6	183,6 ± 11,6	191 ± 16	93	96
Rb/85	0,27 ± 0,02	0,21 ± 0,03	-	-	-
Sr/88	7,62 ± 0,08	7,71 ± 0,55	8,17 ± 0,69	93	94
Ag/107	0,19 ± 0,11	0,14 ± 0,10	0,037 ± 0,002	503	382
Cd/111	0,100 ± 0,013	0,092 ± 0,012	0,072 ± 0,100	134	128
Ba/138	11,4 ± 4,1	9,1 ± 0,9	11,1 ± 1,3	103	82
Ce/140	0,29 ± 0,02	0,27 ± 0,04	-	-	-
Pb/208	4,65 ± 0,29	4,31 ± 0,75	3,83 ± 0,18	121	112
Bi/209	0,14 ± 0,04	0,17 ± 0,06	-	-	-

6.2.1.2 Einsatz des Agilent 7700x und weitere Optimierung der Messmethodik

Nachdem im Jahr 2009 bereits Flüssigmessungen mittels ICPMS Agilent 7500cs an den zertifizierten Standardreferenzmaterialien durchgeführt worden sind, wurden ab Januar 2010 weitere Messreihen mit dem mittlerweile zur Verfügung stehenden Agilent 7700x gestartet (Abbildung 35).



Abbildung 35: Agilent 7700 Serie ICP-MS¹⁴⁴

Bei diesem Gerät ist ein Kopplungsstück für Flüssigmessungen vorhanden, durch das eine zusätzliche Einführung eines internen Standards neben der eigentlichen Messprobe ermöglicht wird. Die beiden Lösungen werden im Kopplungsstück miteinander vermischt und anschließend gemeinsam analysiert.

Des Weiteren wurde die Elementliste der vorherigen Messungen sowie die Anzahl an Kalibrier- und internen Standards erweitert. Mit der MassHunter Software wurde zusätzlich ein neues Auswerteprogramm angewandt.

6.2.1.2.1 Erste Messungen mit Agilent 7700x ICP-MS

Die ersten Flüssiganalysen mittels Agilent 7700x ICP-MS werden ebenfalls an den beiden Standardreferenzmaterialien NCS DC 73347 und NCS ZC 81002b durchgeführt. Des Weiteren wird zusätzlich zum internen Standard Indium, der mit einer Konzentration von 10 ppb in den Proben vorliegt, das Element Rhodium als weiterer Standard zur Driftkontrolle zugeführt. Durch das erwähnte Kopplungsstück wird eine Rh-Lösung mit einer Konzentration von 5 ppb ständig in das Messgerät eingeleitet.

Die Haarprobenstandards werden zunächst aufgeschlossen und anschließend analysiert. Da diese Probenvorbereitung für alle weiteren Messungen verwendet wurde, ist sie in Kapitel 6.2.1.3 gesondert beschrieben.

Die mittels 7700x erhaltenen Ergebnisse für die Standardreferenzmaterialien sind in Tabelle 12 (DC 73347) und Tabelle 13 (ZC 81002b) ihren zertifizierten Werten gegenübergestellt. Die ermittelten Elementkonzentrationen stimmen gut mit den Zertifikaten überein, denn die Abweichungen sind meist kleiner als 15 %. Lediglich für die Elemente Bi, Ca, Ce, Fe und Mg beim DC 73347 und für Ag, Al, Ca, Fe, Mg und Mn beim ZC 81002b sind die Abweichungen größer.

Die in Tabelle 12 grün unterlegten Elemente werden für die weitere Auswertung der Haarprobenergebnisse verwendet, da sie gute Wiederfindungsraten aufwiesen. Dies trifft auch auf Cadmium zu, jedoch konnte dieses Element in den zur Verfügung stehenden Haarproben nicht detektiert werden, weshalb es aus dem Elementmenü gestrichen wurde.

Beide Agilent ICP-MS Geräte sind für die flüssigen Analysen der Haare geeignet (siehe Wiederfindungsraten der beiden Haarstandards). Für die weiteren Untersuchungen wird das Agilent 7700x ICP-MS verwendet, da dieses Gerät uneingeschränkt zur Verfügung stand und da durch das zusätzlich vorhandene Kopplungsstück die Einleitung eines weiteren internen Standards ermöglicht wurde.

Tabelle 12: Vergleich der Messergebnisse des NCS DC 73347 (mittels 7700x) mit dem Zertifikat. Konzentrationen in () sind Informationswerte

Elemente	Zertifikat DC 73347 (ppm)	7700x ICP-MS (ppm)	Wiederfindung [%]
Mg	360 ± 40	282 ± 2	78
Al	-	834 ± 4	
Ca	2900 ± 300	1912 ± 12	66
Ti	2,7 ± 0,6	2,33 ± 0,25	86
Mn	6,30 ± 0,80	5,59 ± 0,05	89
Fe	54 ± 10	43,9 ± 8,8	81
Cu	10,6 ± 1,2	9,99 ± 0,39	94
Zn	190 ± 9	178 ± 4	94
Rb	-	0,03 ± 0,004	
Sr	24 ± 1	22,8 ± 0,1	95
Ag	0,029 ± 0,002	0,06 ± 0,004	207
Cd	0,11 ± 0,03	0,11 ± 0,003	100
Ba	17 ± 2	16,4 ± 1,9	96
Ce	0,12 ± 0,03	0,04 ± 0,003	33
Pb	8,8 ± 1,1	8,47 ± 0,09	96
Bi	0,34 ± 0,02	0,20 ± 0,01	59
Na	152 ± 17	146 ± 4	96
K	(20)	-	
U	-	0,05 ± 0,002	

Tabelle 13: Vergleich der Messergebnisse des NCS ZC 81002b (mittels 7700x) mit dem Zertifikat. Konzentrationen in () sind Informationswerte.

<i>Elemente</i>	<i>Zertifikat ZC 81002b</i>	<i>7700x ICP-MS</i>	<i>Wiederfindung</i>
	<i>(ppm)</i>	<i>(ppm)</i>	<i>[%]</i>
Mg	248 ± 14	215 ± 2	87
Al	23,2 ± 2,0	10,9 ± 5,0	47
Ca	1537 ± 68	1157 ± 30	75
Ti	(2,10)	1,89 ± 0,73	90
Mn	3,83 ± 0,39	2,70 ± 0,24	70
Fe	160 ± 16	112 ± 13	70
Cu	33,6 ± 2,3	32,7 ± 4,9	97
Zn	191 ± 16	183 ± 1	96
Rb	-	0,020 ± 0,001	
Sr	8,17 ± 0,69	7,63 ± 0,07	93
Ag	0,037 ± 0,002	0,08 ± 0,01	216
Cd	0,072 ± 0,10	0,06 ± 0,002	83
Ba	11,1 ± 1,3	9,61 ± 0,90	87
Ce	-	0,04 ± 0,01	
Pb	3,83 ± 0,18	3,94 ± 0,38	103
Bi	-	0,02 ± 0,01	
Na	-	485 ± 14	
K	-	14,4 ± 3,4	
U	-	0,010 ± 0,001	

6.2.1.3 Probenvorbereitungen der Haare für die Flüssiganalysen

Im Allgemeinen müssen die Haarproben vor einer Analyse erst zerkleinert und homogenisiert werden. Da die erwähnten Standardreferenzmaterialien bereits in pulverförmigen Zustand vorliegen, entfällt bei ihnen dieser Schritt.

Die zu untersuchenden Haarproben werden mit Hilfe der in Abbildung 36 gezeigten Schwingkugelmühle der Firma Perkin Elmer gemahlen. Dazu werden sie in kleine, aus Edelstahl bekleidete, Mahlkapseln gefüllt (siehe Abbildung 37), in die eine Mahlkugel gegeben wird. Der verschlossene Mahlbecher wird zwischen die Halterung der Schwingmühle gesteckt und mittels einer Sicherheitsklammer (Abbildung 36, roter Kreis) fest fixiert. Danach wird die Kapsel solange in flüssigen Stickstoff getaucht bis kein brodelndes Geräusch mehr wahrgenommen wird. (Die Probe im Inneren der Kapsel sollte dann gefroren sein.)

Anschließend wird die Schwingkugelmühle für ca. 30 s gestartet und die Probe gemahlen. Dieser gesamte Vorgang wird dreimal wiederholt. Die Kapsel wird anschließend auf Raumtemperatur erwärmt und die gemahlene, homogenisierte Haarprobe kann entnommen werden. Je nach vorhandener Probenmenge werden anschließend drei bis fünf Aliquote mit einer Masse von ca. 1 mg bis 2 mg in PFA-Gefäße eingewogen. Die Proben werden mit 2 mL konzentrierter Salpetersäure (picopur) versetzt und für ca. 45 Minuten in ein Ultraschallbad gestellt.

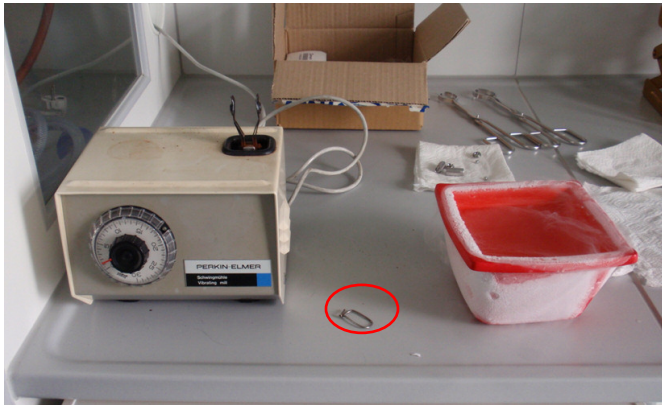


Abbildung 36: Schwingkugelmühle der Firma Perkin Elmer (links) und roter Behälter mit flüssigem Stickstoff gefüllt (rechts)



Abbildung 37: Mahlkapsel mit Kugel (Material: Edelstahl)

Zusätzlich wird eine Blindprobe angefertigt (2 mL HNO_3), die die gleiche Prozedur wie die restlichen Proben durchläuft. Nach der Lagerung im Ultraschallbad haben sich die Haare völlig aufgelöst und die PFA-Gefäße werden über Nacht, bei geöffnetem Deckel, bei einer Temperatur von 80 °C eingetrocknet. Die zurückbleibende Substanz hat eine gelbbraunliche Farbe.

Für die Multielementstandard-Lösung, die zur Kalibrierung eingesetzt wird, werden die folgenden 20 Elemente ausgewählt: Ag, Al, Ba, Bi, Ca, Ce, Cd, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Pb, Rb, Sr, Ti, U, Zn und Zr (SCP Science Plasma CAL, Standard für ICP-AES und -MS, Kon-

zentration 1000 µg/mL, Clark Graham, Québec, Canada). Zur Ansetzung der Lösung wird Salpetersäure 65% picopur (Merck KGaA, Darmstadt), MilliQ Wasser (mit einer Leitfähigkeit von 0,054 µS) und 100 mL PFA-Kolben verwendet. Des Weiteren wird je eine Stammlösung mit den Elementen Indium und Rhodium, Niob und Thallium hergestellt, die als interne Standards dienen sollen. (Zur besseren Abdeckung des Massenbereichs wurde die zuvor nur aus Rhodium bestehende Standardlösung mit den Elementen Niob und Thallium ergänzt).

Für die Flüssigmessungen mittels ICP-MS werden die Stammlösungen mit einer Konzentration von 10 ppm auf die folgenden Konzentrationen weiter verdünnt:

Kalibrierlösung 1: 100 ppb Multielement-Lösung

Kalibrierlösung 2: 100 ppb Indium-Lösung

Kalibrierlösung 3: 40 ppb Indium-Lösung

Kalibrierlösung 4: 5 ppb Rhodium, Niob, Thallium-Lösung.

Die Gefäße mit den eingetrockneten Haarproben werden mit 1 mL 40 ppb Indium-Lösung und 3 mL verdünnter HNO₃ (ca. 2%) versetzt. Somit liegt eine Indium-Konzentration von 10 ppb in den Proben vor.

Zur Erstellung der Kalibriergeraden werden die in Tabelle 14 aufgelisteten Konzentrationen des Multistandards hergestellt. Die Steigung der Geraden zwischen den Messpunkten lag bei R = 0,9990 bis 1,0000. Lediglich für Calcium wurden zum Teil schlechtere Kalibriergeraden erhalten (R = 0,9864).

Tabelle 14: Kalibrierlösungen für die Flüssigmessungen mittels ICP-MS; Die Abkürzung SBW steht für Säureblindwert.

Ziel Konzentration [ppb]	mL In (100 ppb)	mL Multi (100 ppb)	mL HNO ₃ (2%)
0	1	0	9
1	1	0,1	8,9
5	1	0,5	8,5
10	1	1	8
SBW	0	0	10

In 100 mL Kolben ansetzen: 2 mL HNO₃ (65%) und MilliQ H₂O

Ziel Konzentration [ppb]	mL In (10 ppm)	mL Multi (10 ppm)	mL HNO ₃ (65%)
50	0,1	0,5	2
100	0,1	1	2

6.2.2 Methodenentwicklung LA-ICP-MS

Für die Analysen der Haarproben mittels Laser Ablation-induktiv gekoppeltes Plasma-Massenspektrometrie müssen neben geeigneten Messparametern, auch ein Probenhalter sowie ein matrixangepasster Standard für die quantitative Auswertung gefunden werden. Des Weiteren muss geklärt werden, wie sich die Elementgehalte entlang eines Haares verhalten.

Als Probenhalter werden Objektglasträger verwendet, auf welche die Haare mit Hilfe von doppelseitigem Klebeband zunächst fixiert werden. Dabei ist darauf zu achten, dass die Haare möglichst straff und gerade auf der Oberfläche aufliegen, damit sie leichter mit dem Laser beschossen werden können. Nachdem die Proben in geeigneter Weise ausgerichtet sind, werden sie mit Tesafilmstreifen, die auf das doppelseitige Klebeband aufgeklebt werden, befestigt. So soll eine Verschiebung der Proben während des Beschusses mit Laserstrahlung vermieden werden.

Die ersten Testmessungen werden mit dem Laser UP 213 und der Agilent 7500cs ICP-MS durchgeführt. Dabei werden die Laserparameter (Energie, Wiederholrate, Geschwindigkeit und Spotgröße) nacheinander variiert und deren Auswirkungen auf die Haare und das Signal zu Rauschverhältnis begutachtet. Die Messungen werden mit einer Grundeinstellung von ca. 10 J/cm^2 (entspricht 60 %), 4 Hz, einer Geschwindigkeit von $10 \text{ } \mu\text{m/s}$ und einer Spotgröße von $40 \text{ } \mu\text{m}$ gestartet. Auf den ersten zur Verfügung stehenden Haaren (siehe Kapitel 3.6.1) werden Linienmessungen durchgeführt, wie sie in Abbildung 38 zu erkennen sind. Als Untersuchungsmaterialien dienen die Haare mit den Bezeichnungen 001-00025, 031-00031, 033-00011, 046-00009, 047-00027, 049-00028 und 049-00029. Die Ergebnisse der Probe 046-00009 werden im Folgenden näher betrachtet.

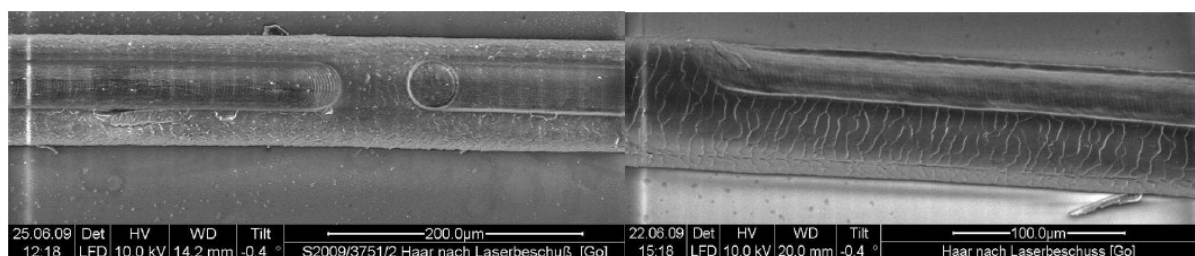


Abbildung 38: Eine Haarprobe nach dem Beschuss mit dem Laser New Wave UP213

20 Elemente werden im „time resolved analysis“ (TRA)-Modus gemessen und anhand der Zählraten pro Sekunde (cps = counts per second) betrachtet. Es handelt sich dabei um: Natrium, Magnesium, Kalium, Calcium, Kupfer, Zink, Strontium, Barium, Blei, Mangan, Eisen, Aluminium, Rubidium, Silber, Quecksilber, Silizium, Titan, Zinn, Hafnium und Uran.

Bei den ersten Übersichtsmessungen zeigte sich, dass die Elemente Rb, Ag, Hg, Si, Ti, Sn, Hf, U, Mn, Fe und Al nur in sehr geringen Spuren bzw. gar nicht in den Haarproben zu finden sind.

Als erster Laserparameter wird die Energie pro Flächeneinheit von 7 J/cm^2 (entspricht der Geräteeinstellung 50 %) auf 10 J/cm^2 (entspricht 60 %) und auf 13 J/cm^2 (entspricht 70 %) variiert. Bei dieser Veränderung werden kaum Unterschiede in den Zählraten beobachtet. Dagegen werden Änderungen in der Wiederholrate sofort sichtbar: Das Spektrum, das mit 10 Hz aufgenommen wurde, ist etwas verrauschter als das mit 4 Hz (siehe Abbildung 39 am Beispiel des Magnesiums). Des Weiteren wird das Haar bei 10 Hz stärker belastet und es kommt häufig zum Durchschuss der Probe, was durch rapiden Anstieg der im Objektträgerglas vorhandenen Elemente (Calcium, Barium, Silizium, Kalium...) ersichtlich wird (siehe Abbildung 40). Bei Messung einer hohen Siliziumimpulsrate kann davon ausgegangen werden, dass nicht die Haarprobe selbst, sondern das Probenträgerglas, welches aus Siliziumoxid (SiO_2) besteht, ablatiert worden ist. Da kein bzw. kaum Silizium in den Haaren enthalten ist, liegt das gemessene Si-Signal in der Haarprobe üblicherweise im Untergrund des Analysengerätes.

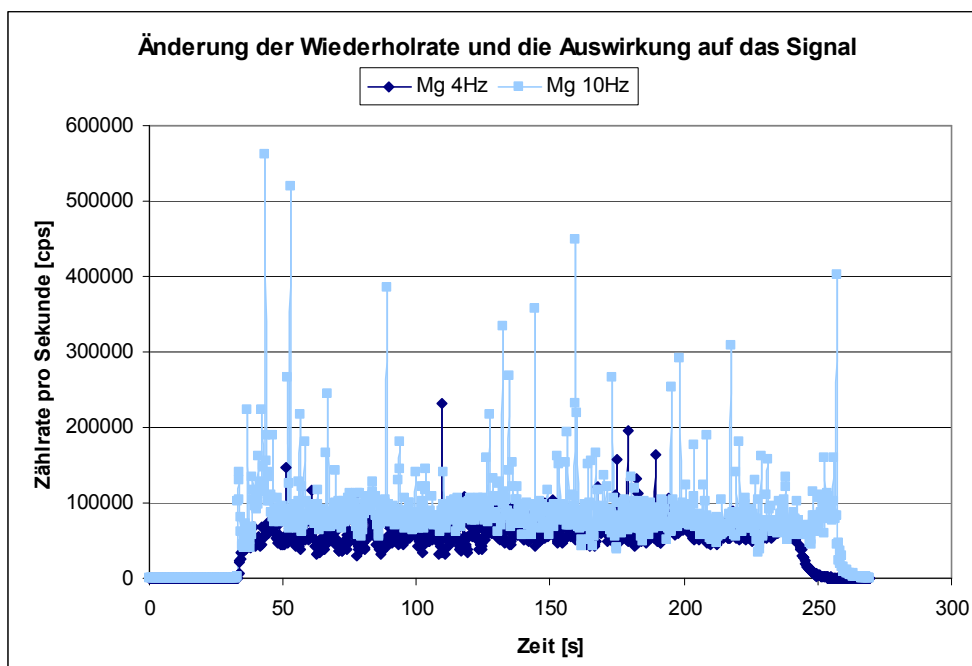


Abbildung 39: Auswirkungen auf die Zählrate pro Sekunde bei Veränderung der Wiederholrate von 4 Hz auf 10 Hz am Beispiel des Elements Magnesium

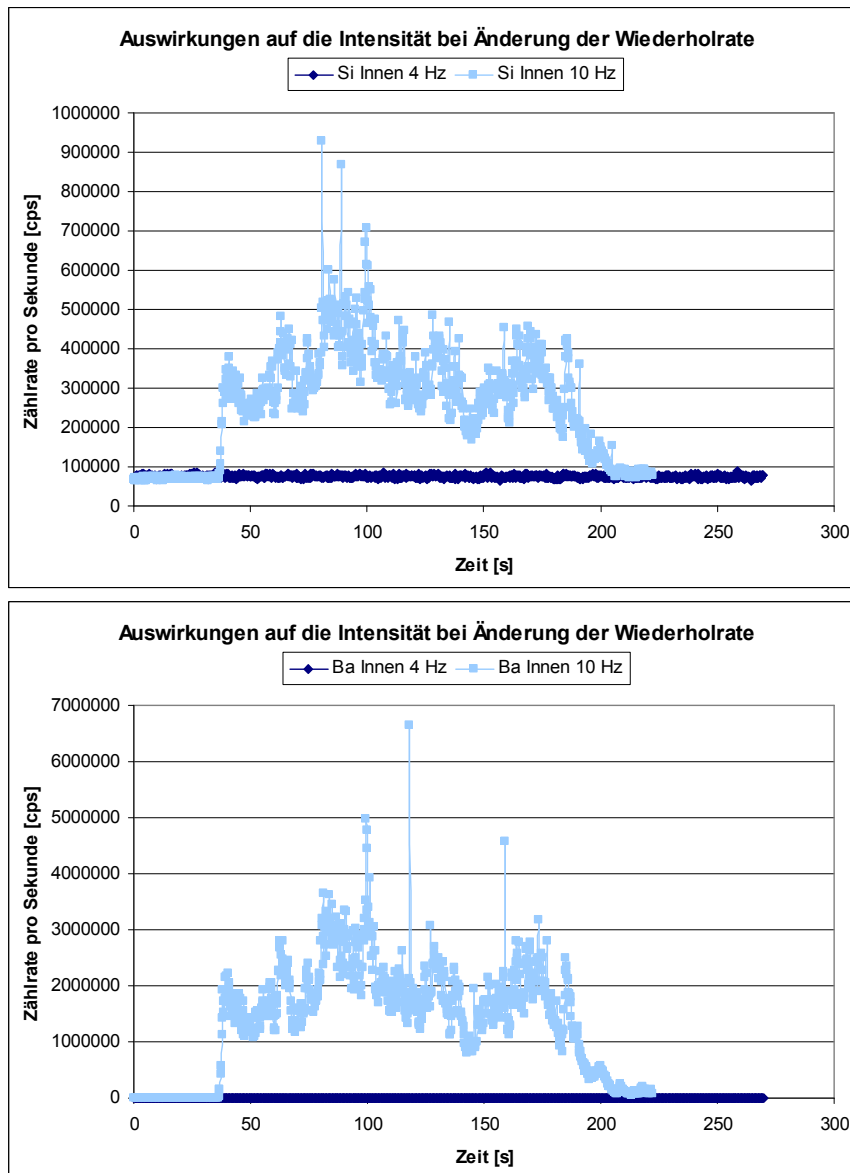


Abbildung 40: Auswirkungen auf die Intensität bei Veränderung der Wiederholrate von 4 Hz auf 10 Hz. Bei 10 Hz kommt es häufig zum Durchschuss der Probe und damit zur Ablation des Objektträrglases. Dies ist an der deutlichen Erhöhung der Elementkonzentrationen von Si (oberer Abbildung) und Ba (untere Abbildung) erkennbar.

Bei der Variation der Scangeschwindigkeit ist ein ähnlicher Effekt wie bei der Änderung der Wiederholrate zu beobachten: die Belastung des Haars ist bei 5 $\mu\text{m/s}$ deutlich ausgeprägter als bei 10 $\mu\text{m/s}$. Dies ist optisch daran zu erkennen, dass große Stücke des Haars beim Beschuss abgespalten werden. Die Wahrscheinlichkeit bei 5 $\mu\text{m/s}$ die Probe zu durchschießen ist daher sehr hoch (siehe Abbildung 41). Das Verhältnis der Zählimpulse hingegen ist bei beiden Geschwindigkeiten relativ gleich.

Durch die Erniedrigung der Scangeschwindigkeit und die Erhöhung der Wiederholrate werden ähnliche Ergebnisse erzielt, da in beiden Fällen derselbe Effekt auftritt: es werden pro zurückgelegter Längeneinheit mehr Laserpulse abgegeben.

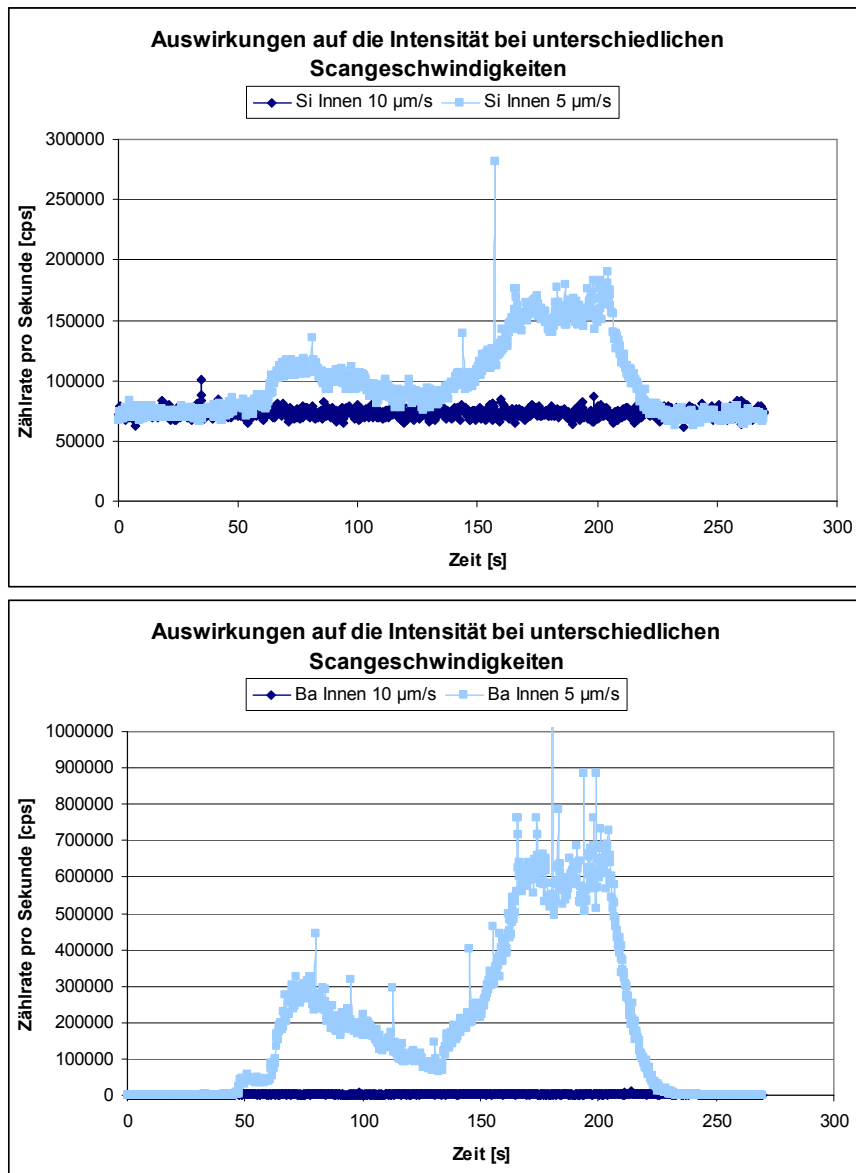


Abbildung 41: Vergleich der Auswirkungen der beiden Scangeschwindigkeiten (10 $\mu\text{m/s}$ und 5 $\mu\text{m/s}$) auf die Intensität. Bei 5 $\mu\text{m/s}$ kann es schneller zu einem Durchschuss der Haarprobe kommen, was am deutlichen Anstieg der Zählraten für die Elemente Silizium (oben) und Barium (unten) zu erkennen ist (Ablation des Objektträgerglases).

Wie zu erwarten war, werden beim Verändern der Spotgrößen bei größerem Punkt (40 μm) mehr Zählimpulse detektiert als bei kleinerem (25 μm). Da einige Haarproben Durchmesser aufweisen, die nur geringfügig über 40 μm liegen, ist eine weitere Erhöhung der Spotgröße jedoch nicht empfehlenswert.

Für die weiteren Messungen werden die zuvor bereits als Grundeinstellung verwendeten Parameter beibehalten: 4 Hz Wiederholrate, 40 μm Spotgröße, Energie pro Flächeneinheit 10 J/cm^2 , Scangeschwindigkeit 10 $\mu\text{m/s}$.

6.2.2.1 Untersuchungen entlang eines Haares

Es werden drei verschiedene Haarproben mittels der zuvor genannten Laserparameter analysiert: 031-00019 (Niederlande, Haarfarbe braun, gebleicht), 033-00012 (Frankreich, Haarfarbe dunkelbraun, unbehandelt) und 046-00009 (Schweden, Haarfarbe hellbraun an den Spitzen, dunkelbraun am Ansatz, gefärbt). Sie stammen aus verschiedenen Ländern und wurden zum Teil behandelt. Ziel dieser Untersuchungen ist es, zu erfahren, ob sich die Elementkonzentration, bzw. in diesem Fall die Zählraten pro Sekunde, am Haaransatz und an den Spitzen ähnlich verhalten oder verschieden sind. Entlang des Haares werden dazu mehrere Linienuntersuchungen durchgeführt und die erhaltenen Zählraten der verschiedenen Sektionen (gekennzeichnet mit Buchstaben von a (Haarabschnitt nahe der Kopfhaut) bis f (Haarabschnitt nahe der Spitze)) miteinander verglichen. Dabei fällt auf, dass die Zählraten pro Sekunde am Haaransatz im Vergleich mit den gemessenen in der Nähe der Haarspitze für die Elemente Mg, Ca, Cu, Sr, Ba und Pb geringer sind als die Zählraten am Ende des Haares (siehe Abbildung 42 und Abbildung 43 am Beispiel der Elemente Mg, Cu, Sr und Pb). Dieser Verlauf ist bei jedem der drei analysierten Proben aufgetreten.

Als Erklärung für dieses Phänomen sind mehrere Ansätze denkbar. Zum Einen handelt es sich bei zwei dieser Proben um gefärbte bzw. gebleichte Haare. Da das Haar aus der Kopfhaut immer weiter herauswächst, könnte sich die Vermutung aufdrängen, dass damit auch die Färbung herauswächst und dadurch die Elemente, die durch das Färbemittel evtl. erhöht werden, am Ansatz erniedrigt vorliegen. Eine weitere Möglichkeit zur Klärung des Konzentrationsanstiegs besteht in der Tatsache, dass die Sektionen in der Nähe der Haarspitze am Ältesten sind und damit am Längsten allen Umwelteinflüssen ausgesetzt sind. Es besteht die Möglichkeit, dass deshalb manche Elemente durch diese äußeren Kontaminationen erhöht vorliegen.

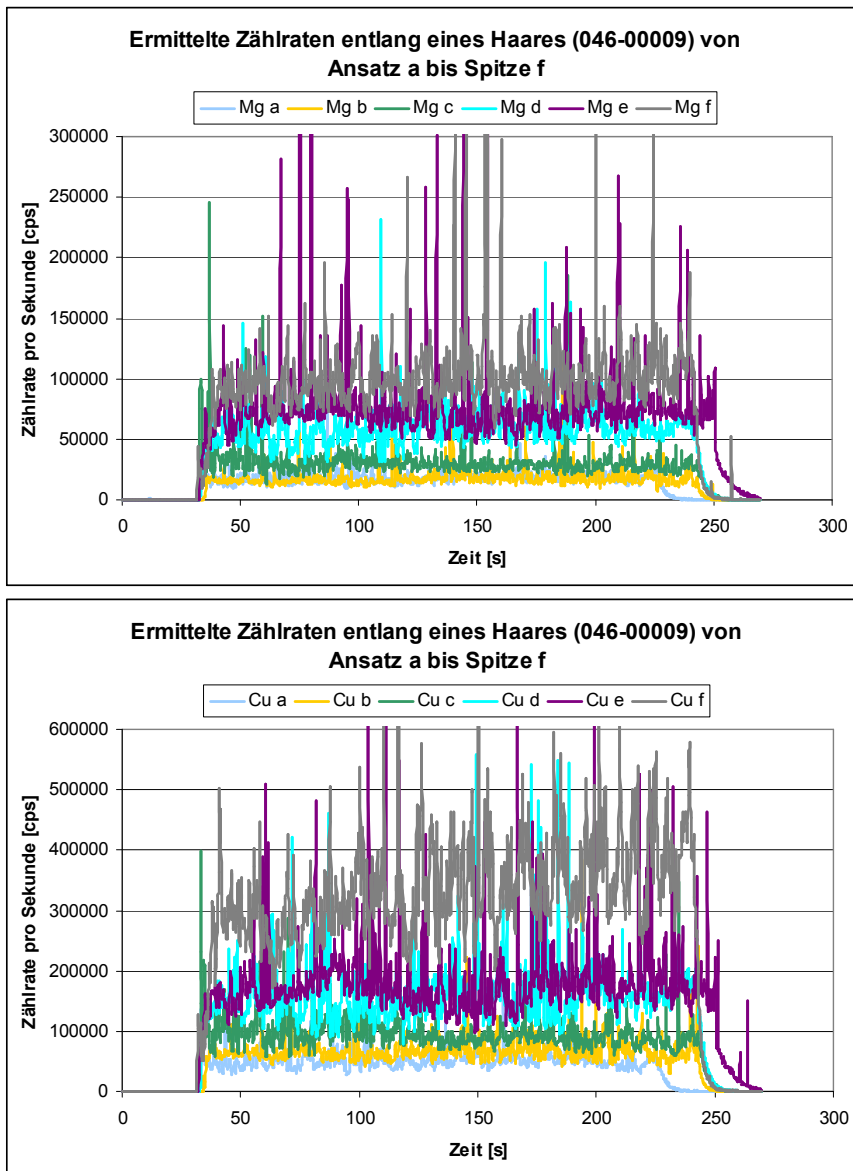


Abbildung 42: Ermittelte Zählraten pro Sekunde für die Elemente Magnesium (oben) und Kupfer (unten) entlang eines Haares der Probe 046-00009. Die Buchstaben a bis f kennzeichnen den Messbereich am Haar: a ist eine Messlinie am Ansatz und f eine Messlinie an der Spitze des Haares. Es ist ein kontinuierlicher Anstieg der Zählraten vom Ansatz zur Spitze zu erkennen.

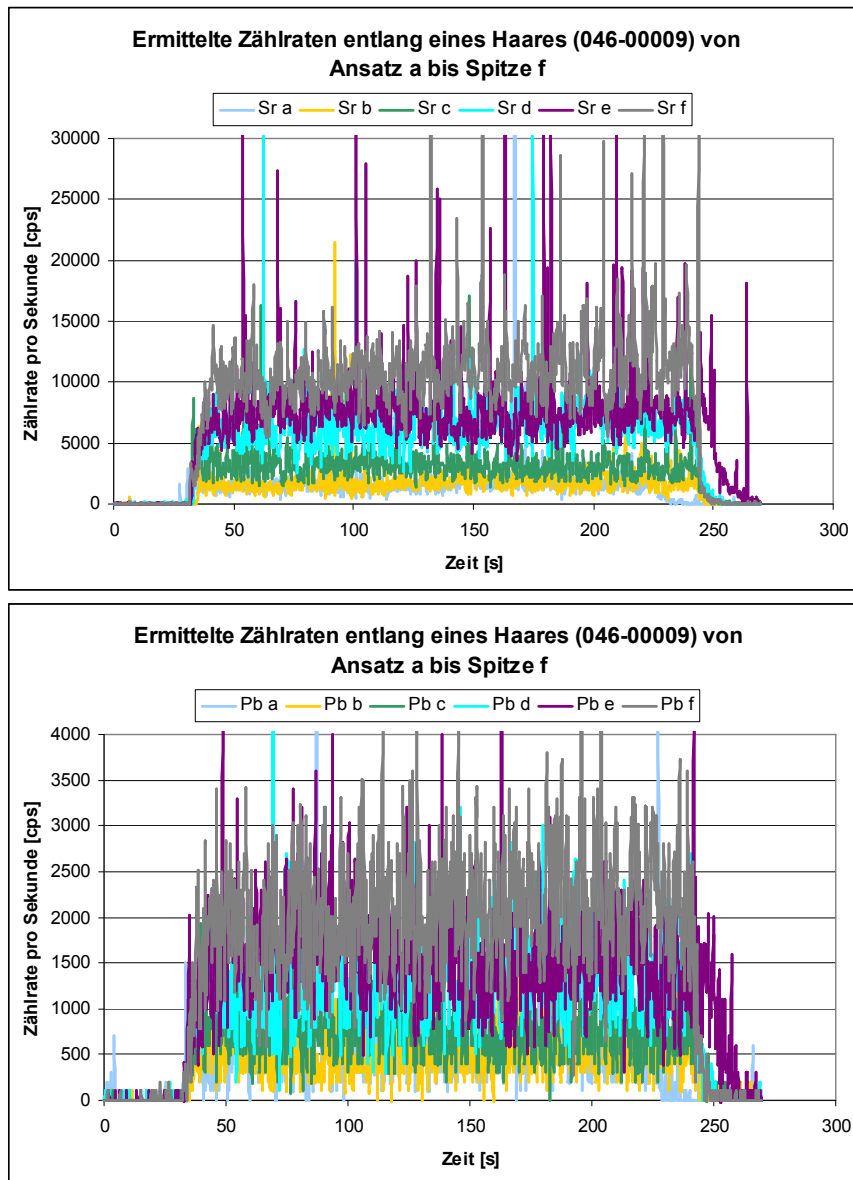


Abbildung 43: Ermittelte Zählraten pro Sekunde für die Elemente Strontium (oben) und Blei (unten) entlang eines Haares der Probe 046-00009. Die Buchstaben a bis f kennzeichnen den Messbereich am Haar: a ist eine Messlinie am Ansatz und f eine Messlinie an der Spitze des Haares. Es ist ein kontinuierlicher Anstieg der Zählraten vom Ansatz zur Spitze zu erkennen

6.2.2.2 Unterschiede zwischen Haaroberfläche und Haarinnenbereich

Bei den Messungen der Haare mittels LA-ICP-MS werden Linienuntersuchungen entlang der Proben gemacht und die Zählraten aufgezeichnet. Dabei wird auch dieselbe Linie zweimal abgefahren, d.h. es werden zunächst die cps der Haaroßenseite (Schuppen-schicht = Cuticula) und danach die cps der Haarinnenseite (Rinde = Cortex bzw. Medulla = Haarmark) bestimmt. Beim Vergleich dieser Messergebnisse wird beobachtet, dass Außen die Raten für die Elemente Mg, Al, Ca, Cu, Sr, Ba und Pb höher liegen als für den Innenbe-

reich des Haares. Weiter ist auffällig, dass zum Teil für Zn im Haarinneren höhere Zählraten gefunden werden.

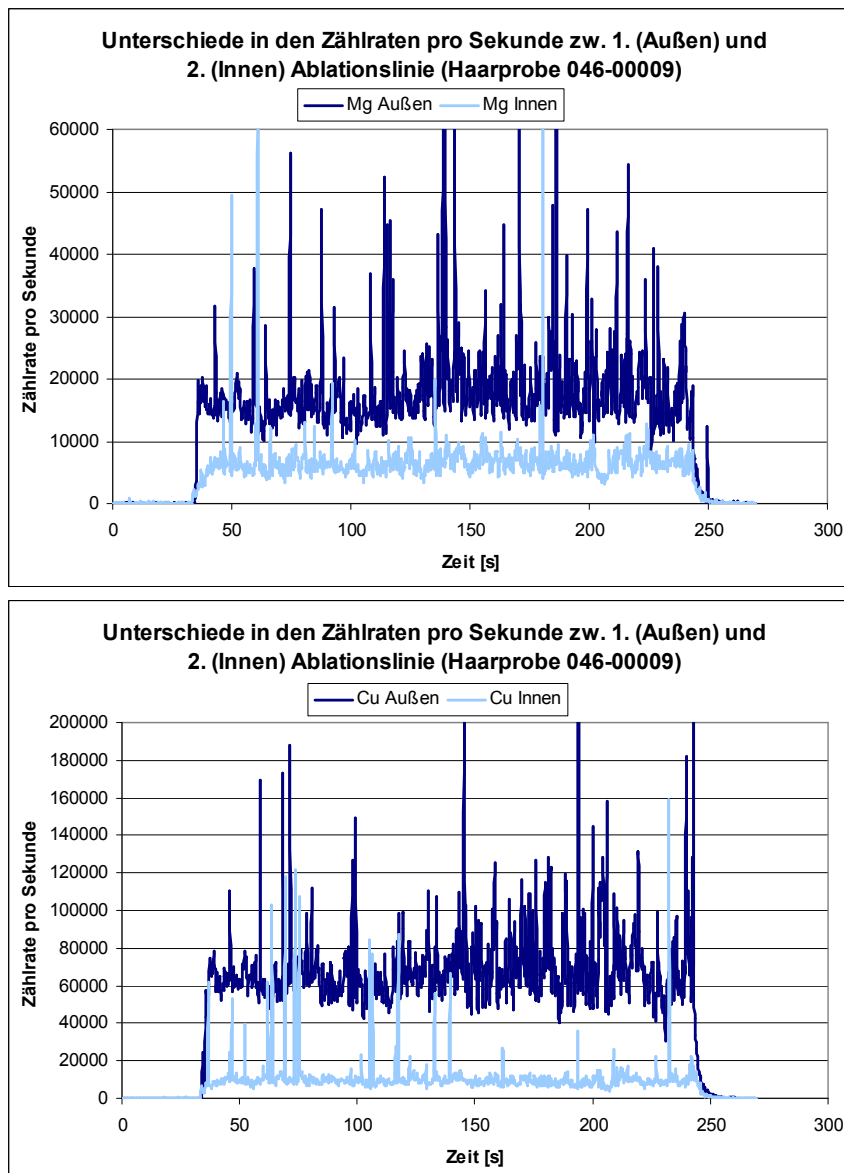


Abbildung 44: Vergleich der Zählraten pro Sekunde zwischen der ersten (Außen) und der zweiten (Innen) Ablationslinie auf einem Haar der Probe 046-00009. Die äußeren Werte für die Elemente Magnesium (oben) und Kupfer (unten) sind höher (dunkelblau) als die inneren (hellblau).

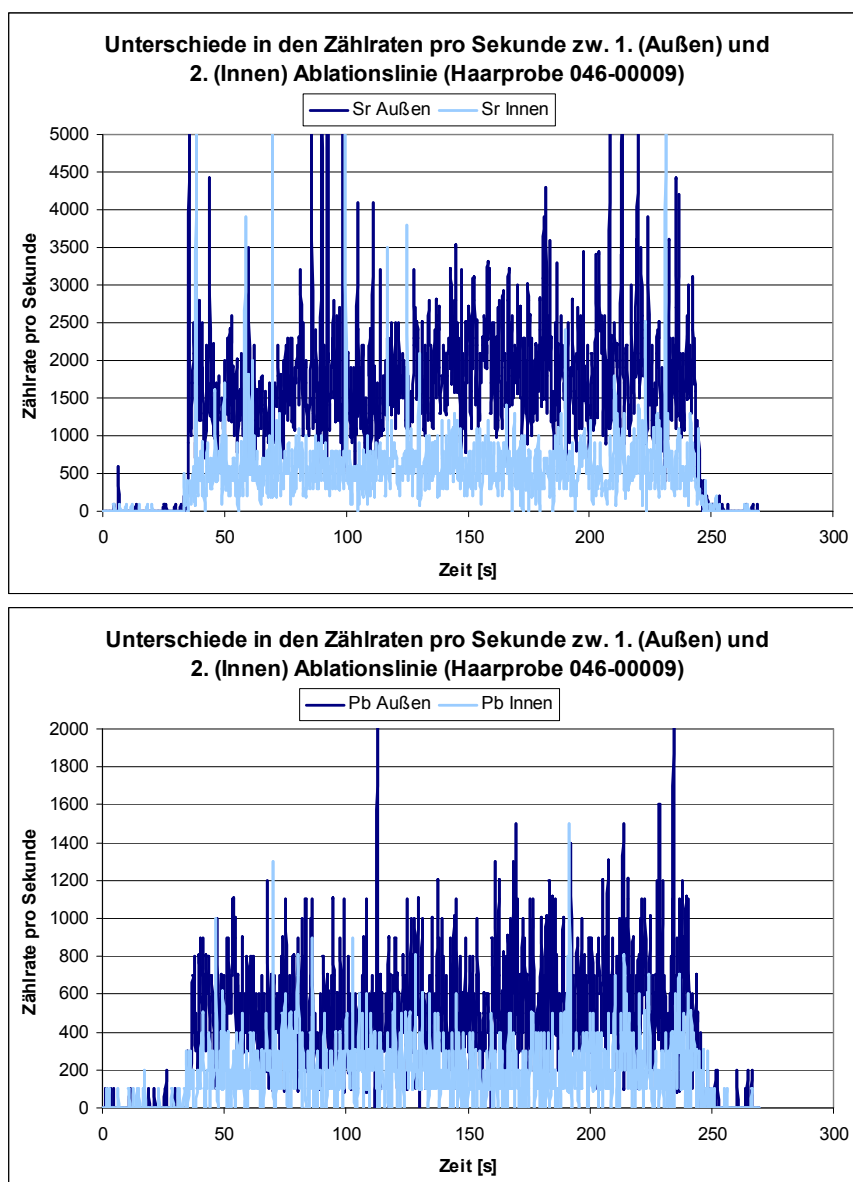


Abbildung 45: Vergleich der Zählraten pro Sekunde zwischen der ersten (Außen) und der zweiten (Innen) Ablationslinie auf einem Haar der Probe 046-00009. Die äußeren Werte für die Elemente Strontium (oben) und Blei (unten) sind höher (dunkelblau) als die inneren (hellblau).

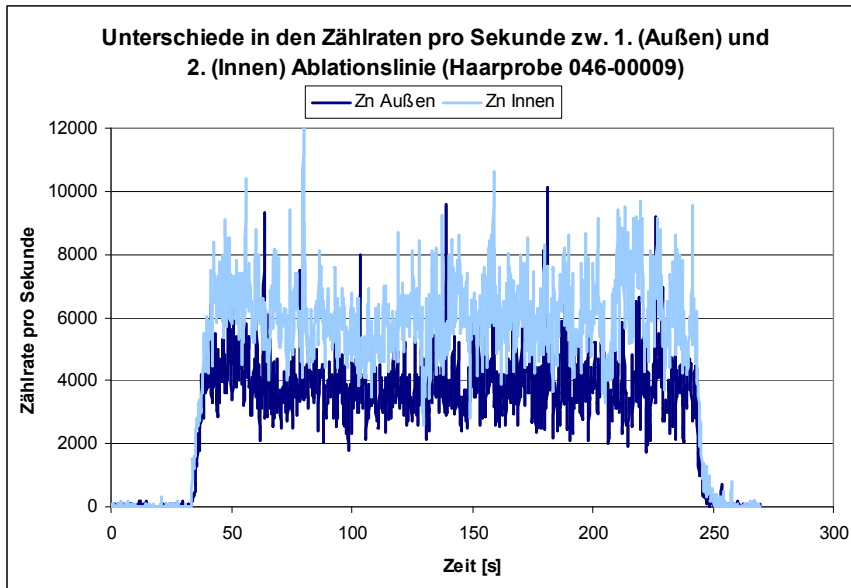


Abbildung 46: Vergleich der Zählraten pro Sekunde zwischen der ersten (Außen) und der zweiten (Innen) Ablationslinie auf einem Haar der Probe 046-00009. Für Zink liegen die gemessenen Impulse im Inneren etwas höher als Außen.

Da die Elemente auf der Oberfläche des Haares höher konzentriert sind, könnte erneut durch die Umwelteinflüsse und äußere Kontamination (wie z.B. Verwendung von Haarspray oder -schaum,...) erklärt werden. Wie bereits in Kapitel 3.2 geschildert, ist die Cuticula die äußerste umgebende Schicht des Haares und hat die Aufgabe, das Haarinnere zu schützen. Damit gelangen auch alle Umwelteinflüsse zunächst auf diese Schuppenschicht.

Den zentralen inneren Teil des Haares bildet die Medulla, die maximal ein Drittel des Haardurchmessers einnimmt. Sie besteht aus Abbauprodukten der Cortezellen oder Lufteinschlüssen. Wird diese Schicht mit der zweiten Laserlinie bereits erreicht, würden sich die geringen Elementkonzentrationen damit erklären lassen, dass im Haarinneren zum Teil kein weiteres elementhaltiges Material vorhanden ist, sondern lediglich Lufteinschlüsse gemessen werden. Daher muss geklärt werden, welcher Bereich mit der zweiten Linie gemessen wird, d.h. wie tief der Laser in das Haar eindringt. Des Weiteren muss die Verteilung der Elemente im Haar analysiert werden. In diesem Zusammenhang könnte die Veröffentlichung von Cookson, 1975¹⁴⁵ hilfreich sein.

6.2.2.3 Herstellung eines Kalibrierstandards für die quantitative Auswertung der Haarproben mittels LA-ICP-MS

Um die Beobachtungen der unterschiedlichen Zählraten an verschiedenen Stellen eines Haares zu bestätigen, soll eine quantitative Auswertemöglichkeit entwickelt werden, wozu ein geeigneter Kalibrierstandard von Nöten ist.

Bei der Recherche zum Thema „Kalibrierstandards – LA-ICP-MS“ wurden einige Literaturstellen gefunden, bei denen die Anwender selbst hergestellte Presstabletten für eine quantitative Analyse einsetzen^{146,147,148,149,150}. Dazu werden Standardreferenzmaterialien mit einem Bindemittel, das sowohl in flüssiger (z.B. Polyvinylalkohol (PVA) Mowiol8-88®)¹⁴⁶ als auch in fester (Pulver) Form (Paraffinwachs, Sigma-Aldrich)¹⁴⁹ vorliegen kann, vermischt und in eine Tablette gepresst. Entscheidend für das Bindemittel ist dabei, dass es die Elementkonzentrationen des Standardmaterials nicht beeinflusst und eine homogene Verteilung der Elemente ermöglicht.

Zur Herstellung einer Presstablette für die Haarmessungen mittels LA-ICP-MS wird der zertifizierte Standard NCS DC 73347 und das Hoechst Wachs C Mikropulver als Bindemittel eingesetzt. Dieses Mikropulver der Firma Merck KGaA, Darmstadt, wird in der Regel als Tablettierungsmittel für die Röntgenfluoreszenzanalyse verwendet und besitzt die Summenformel $C_{38}H_{76}N_2O_2$. Der DC 73347 wurde ausgewählt, weil er zum Einen als Haarstandard der zu untersuchenden Probenmatrix angepasst ist und zum Anderen das als interner Standard dienende Element Schwefel mit einer Konzentration von 43000 ppm beinhaltet. Die hergestellten Tabletten, von denen zwei in Abbildung 47 dargestellt sind, haben einen Durchmesser von ca. 10 mm und werden mit einem Druck von 5 t gepresst (Presse der Firma SPECAC, 241, Main Road, Sidcup, Kent, England).

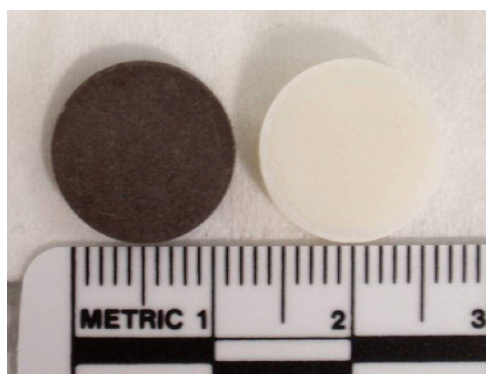


Abbildung 47: Zwei hergestellte Presstabletten. Links: Haarstandard NCS DC 73347 wird mit Hoechst Wachs C Mikropulver vermischt und zur Tablette gepresst. Rechts: Eine Presstablette aus reinem Mikropulver.

6.2.2.4 Die ersten Kalibrierstandards

Es werden drei verschieden stark verdünnte Presslinge aus DC 73347 und dem Mikropulver hergestellt, sowie eine Tablette aus reinem Hoechst Wachs C (siehe Tabelle 15 und Abbildung 47). Die folgenden Testmessungen wurden mit beiden Messsystem durchgeführt d.h. Laser UP 193 gekoppelt an die ICP-MS 7700x und Laser UP 213 gekoppelt an die ICP-MS 7500cs.

Tabelle 15: Einwaagen zur Herstellung der Presstabletten

<i>Bezeichnung</i>	<i>Masse Wachs [g]</i>	<i>Masse DC 73347 [g]</i>	<i>Verdünnung</i>	<i>wt% (SO)</i>
1/3 Wachs	0,102	0,200	0,66	4,26875
1/4 Wachs	0,075	0,229	0,75	4,84647
1/5 Wachs	0,062	0,241	0,79	5,11572
Blank Wachs	ca. 0,300	-	-	-

Durch Analyse der reinen Wachs-Tablette soll geklärt werden, ob durch das Mikropulver zusätzlich Elemente in den Haarstandard eingebracht werden, welche die Konzentrationen verfälschen würden. In den nachfolgenden Abbildungen werden die gemessenen Zählraten pro Sekunde der 1/5 Wachs-Tablette mit denen der reinen Wachs-Tablette für einige ausgesuchte Elemente verglichen. Die Signale die beim Wachs-Pressling detektiert werden liegen im Untergrund und beeinflussen nicht das Messsignal der 1/5 Wachs-Tablette. Somit scheint es keine Elementeintragungen durch das Mikropulver in den Haarstandard zu geben.

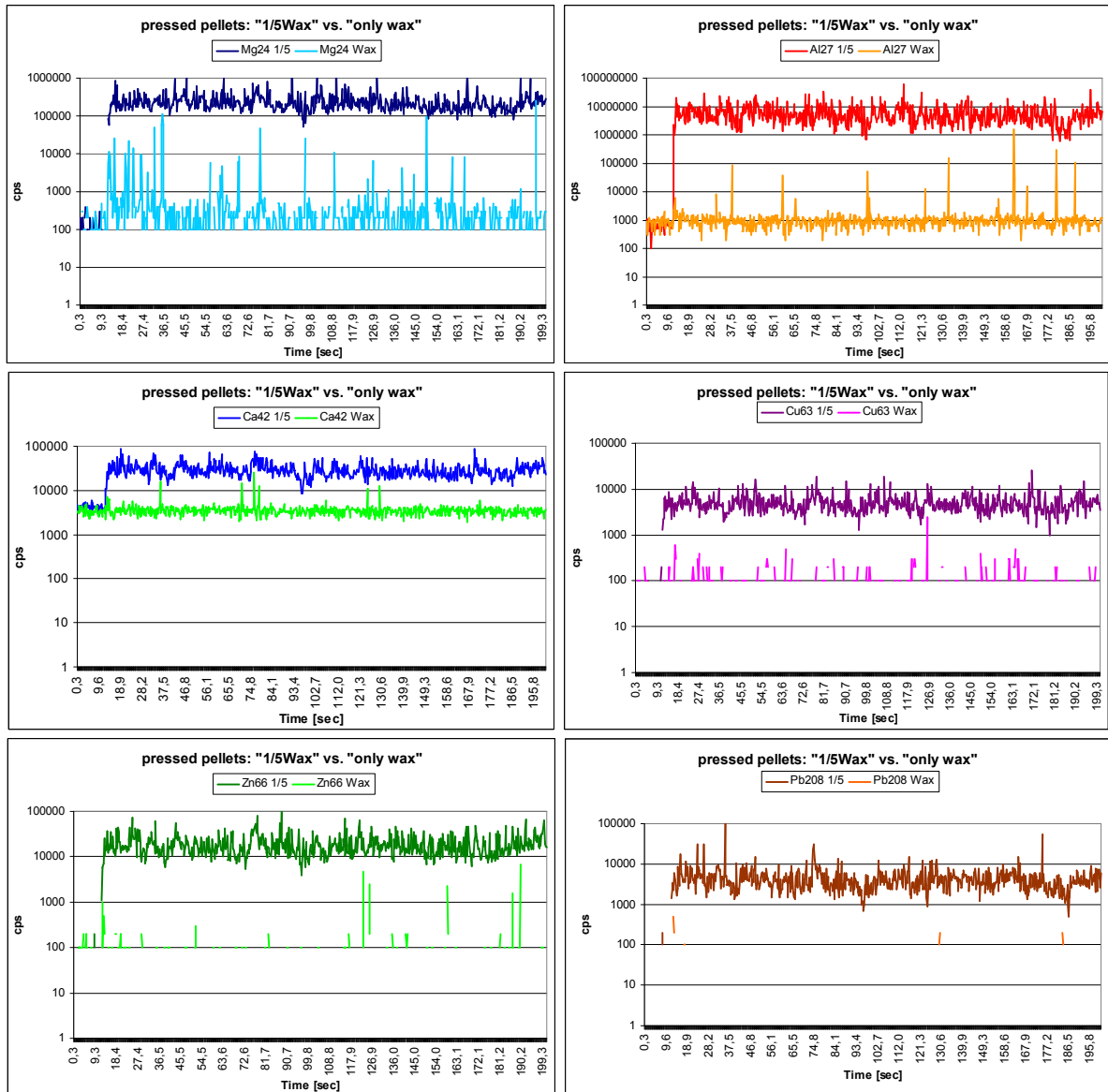


Abbildung 48: Zählraten pro Sekunde der reinen Wachs-Tablette im Vergleich mit den cps der 1/5 Wachs-Tablette für die Elemente Mg, Al, Ca, Cu, Zn und Pb (logarithmische Skalierung der Ordinate). Die Signale des reinen Wachs-Presslings liegen im Untergrund und beeinflussen nicht die Zählraten des Standards.

In einem weiteren Schritt werden die drei Presstabletten in einer Messsequenz hintereinander gemessen und anschließend gegeneinander kalibriert, um zu überprüfen, ob die Zertifikatwerte erreicht werden können. Jede Probe wird fünfmal gemessen (Linie ca. 1:30 min lang). Danach werden die Mittelwerte und die relativen Standardabweichungen (RSD) errechnet. Die Ergebnisse der 1/5-, 1/4- und 1/3-Wachs-Tabletten, die mittels UP213 und ICP-MS 7500cs ermittelt wurden, sind in Tabelle 16 bis Tabelle 18 aufgelistet. Die Ergebnisse, die mittels UP193 und 7700x erhalten wurden, befinden sich im Anhang A (Tabelle 34 bis Tabelle 36). Die Werte aus den beiden Messsystemen sind sehr ähnlich. Als Kalibrierstandard diente der 1/5 Wachs-Pressling. Die Ergebnisse, die mit 1/4- bzw. 1/3-Wachs

als Kalibrierstandard errechnet wurden, sind ebenfalls sehr ähnlich. Die zertifizierten Werte wurden unter Beachtung der Verdünnungsfaktoren in die Sollkonzentrationen in ppm umgerechnet. Als interner Standard dienen die beiden Isotope des Schwefels, ^{32}S und ^{34}S .

Tabelle 16: Vergleich der Ergebnisse der 1/5 Wachs-Tablette mit den aus dem Zertifikat errechneten Sollkonzentrationen (Messsystem UP213 und ICP-MS 7500cs)

Element	<i>1/5 Wachs-Tablette</i>			
	Ist [ppm]	RSD [%]	Soll [ppm]	Wiederfindung [%]
Na	118	9,0	121	102
Mg	286	3,0	286	100
Al	512	6,5	500	98
Si	729	8,6	690	95
K	16,1	5,8	15,9	99
Ca	2243	6,5	2302	103
Ti	2,35	14,2	2,14	91
Mn	5,05	4,9	5,00	99
Fe	47,3	7,8	42,9	91
Cu	8,49	6,2	8,41	99
Zn	153	3,3	151	98
Sr	19,3	5,5	19,0	98
Ba	13,8	9,7	13,5	98
Pb	6,86	17,7	6,98	102
S	34127			

Tabelle 17: Vergleich der Ergebnisse der 1/4 Wachs-Tablette mit den aus dem Zertifikat errechneten Sollkonzentrationen (Messsystem UP213 und ICP-MS 7500cs)

Element	<i>1/4 Wachs-Tablette</i>			
	Ist [ppm]	RSD [%]	Soll [ppm]	Wiederfindung [%]
Na	106	5,1	114	107
Mg	272	3,0	271	100
Al	472	11,9	474	100
Si	614	10,6	654	107
K	14,75	2,2	15,00	102
Ca	2131	3,7	2180	102
Ti	1,75	21,0	2,03	116
Mn	4,62	5,3	4,74	103
Fe	43,6	4,5	40,6	93
Cu	7,93	6,2	7,97	101
Zn	144	7,0	143	99
Sr	16,85	3,0	18	107
Ba	12,41	4,8	12,80	103
Pb	6,15	9,8	6,62	108
S			32331	

Tabelle 18: Vergleich der Ergebnisse der 1/3 Wachs-Tablette mit den aus dem Zertifikat errechneten Sollkonzentrationen (Messsystem UP213 und ICP-MS 7500cs)

Element	<i>1/3 Wachs-Tablette</i>			
	Ist [ppm]	RSD [%]	Soll [ppm]	Wiederfindung [%]
Na	91,8	6,4	101	110
Mg	225	5,8	238	106
Al	371	9,0	417	112
Si	479	6,1	567	118
K	12,71	13,9	13,20	104
Ca	1797	2,7	1921	107
Ti	1,87	10,3	1,79	96
Mn	4,10	9,3	4,17	102
Fe	34,3	7,4	35,8	104
Cu	7,28	9,1	7,02	96
Zn	110	8,8	126	115
Sr	15,44	7,2	15,90	103
Ba	10,90	10,6	11,30	104
Pb	5,73	18,1	5,83	102
S	28477			

Die in den Tabellen angegebenen Sollkonzentrationen werden sehr gut erreicht. Die Abweichungen der Wiederfindungsraten liegen zumeist unter 10 %. Nur bei der 1/3 Wachs-Tablette sind für Al, Si und Zn die Abweichungen etwas höher, das gleiche trifft auf Ti im 1/4-Pressling zu. Das Messsignal der Elemente Na, Mg, Al, K, Ca, Cu, Ba, Zn, Sr, Pb und S bei einer Messzeit von ca. 5 min auf der 1/5 Wachs-Tablette ist in Abbildung 49 dargestellt. Der Verlauf ist sehr konstant, was für eine homogene Verteilung der Elemente in der Press-tablette spricht.

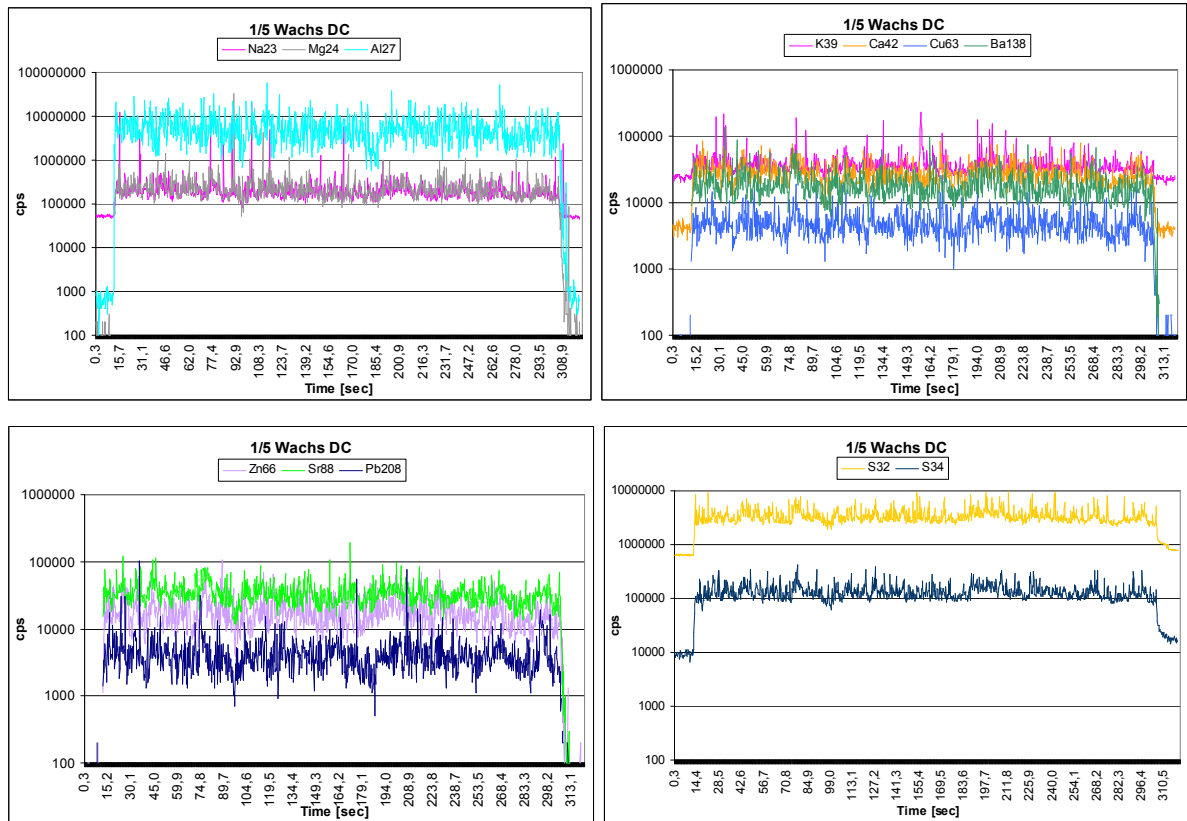


Abbildung 49: Signalverlauf der Elemente Na, Mg, Al, K, Ca, Cu, Ba, Zn, Sr, Pb und S des 1/5 Wachspresslings in logarithmischer Auftragung

Die hergestellten Haarstandard-Presslinge sind für eine Quantifizierung der Haarproben mittels LA-ICP-MS geeignet. Aufgrund höherer Elementkonzentrationen und des geringeren Wachsanteils (→ bessere Matrixanpassung) wird die 1/5 Wachs-Press-tablette als Kalibrierstandard für die weiteren Messungen gewählt.

Bei der Elementanalyse von einzelnen Haarproben müssen jedoch einige Punkte bedacht werden: Bereits bei den ersten halbquantitativen Laser-Messungen wurde festgestellt, dass die Haarproben an verschiedenen Stellen unterschiedliche Zählraten pro Sekunde aufwiesen. Diese schienen vom Ansatz zur Haarspitze hin zuzunehmen. Von daher ist entscheidend zu wissen, in welche Richtung die Abtragung des Probenmaterials bei der LA-ICP-MS erfolgt und an welcher Stelle des Haares man sich befindet (Ansatz oder Spitze).

Häufig werden Haare mit Stylingprodukten wie Haarschaum oder –spray behandelt oder sind anderweitig oberflächlich verschmutzt. Es ist möglich, dass sich Schmutz sowie Elemente aus diesen chemischen Präparaten auf der Haaroberfläche ablagern. Von daher könnte ein vorheriges Waschen der Haare von Vorteil sein. Dieses Problem könnte möglicherweise aber auch durch zwei Ablationsprozesse an der gleichen Stelle behoben werden.

6.3 Methodenentwicklung für die IRMS

6.3.1 Einteilung der verwendeten Haarproben und deren Ursprung

Für die Analysen mittels IRMS stehen zwei unterschiedliche Haarprobenspender-Gruppen zur Verfügung. Die erste Gruppe von Haarprobanden wird durch Personen gebildet, die vermehrte Auslandsreisen aufweisen können. Von ihnen werden teilweise bis zu drei Haarproben genommen, die unterschiedliche Zeitabschnitte und Ortswechsel (vor, während und nach einem Aufenthalt im Ausland) widerspiegeln sollen. Eine zweite Haarprobenspender-Gruppe besteht aus Personen aus dem näheren Umfeld von Wiesbaden. Hierzu zählen sowohl Polizei-Beamte als auch Freunde, Bekannte und Verwandte der an diesem Projekt beteiligten Personen. Diese Haarspender haben größtenteils keinen Ortswechsel in den letzten Monaten bzw. Jahren vollzogen. Mit der Analyse dieser Proben soll versucht werden, einen Überblick über die Variation der Isotopenverhältnisse im Großraum Mainz/Wiesbaden und Umgebung zu erlangen (Referenzpopulation).

Die zur Analyse benötigte Haarmenge besteht aus einer Strähne, die, mit einem Bindfaden zusammengebunden, dicht an der Kopfhaut abgeschnitten und anschließend, mit Kennzeichnung der Wuchsrichtung, in Aluminiumfolie eingepackt wird. Alle Haarspender füllen zusätzlich einen Fragebogen aus, der Inhalte zu personenbezogenen Daten (wie Größe, Gewicht, Alter und Wohnort), Zeitpunkt und Dauer in der Vergangenheit durchgeführter Auslandsreisen, sowie Fragen zu Essgewohnheiten enthält. In Bezug auf diese Gegebenheiten wird die Haarsträhne anschließend in bestimmte Abschnitte unterteilt. Dabei wird davon ausgegangen, dass ein Haar pro Monat ca. 1 cm wächst und ca. 14 Tage benötigt, bis es aus der Kopfhaut austritt. Hat sich ein Haarspender also evtl. vier Wochen im Ausland aufgehalten, so wird versucht, unter Berücksichtigung des Probenahme-Datums und des Zeitpunkts des ausländischen Aufenthalts, den dazu passenden 1 cm langen Haarabschnitt entlang der gesamten Haarlänge abzumessen und für die Analyse von den restlichen Haaren zu trennen. Auf diese Weise soll festgestellt werden, ob aufgrund evtl. auftretender verschiedener Isotopenverhältnisse eine Diskriminierung zwischen unterschiedlichen Aufenthaltsorten einer Person möglich ist.

Die Haarproben werden zunächst in ein Gemisch aus Chloroform (pro analysis, Merck, Darmstadt) und Methanol (gradient grade for liquid chromatography, Merck, Darmstadt) (im Verhältnis 1:2) für ca. zwei Stunden eingelegt und gewaschen. Nach der Trocknung über Nacht werden unter Berücksichtigung des Fragebogens die Haarabschnitte eingeteilt und voneinander abgetrennt, um diese anschließend mit der Schwingkugelmühle der Firma Perkin Elmer (Abbildung 36 und Abbildung 37) zu mahlen. Die homogenisierten Proben

werden in kleine Glasfläschchen mit Schraubverschluss überführt und gewogen. Danach werden sie über Nacht, bei geöffnetem Deckel, in einer Gefriertrocknungsanlage (VaCo 10, Firma Zirbus) getrocknet. Für die Messungen mittels IRMS werden je nach vorhandener Probenmenge drei bis vier Aliquote mit einer Masse von ca. 200 µg bis 300 µg in die Zinn- bzw. Silberkapseln (IVA-Analysentechnik, Meerbusch, SA76980502 (Zinn) und SA76980506 (Silber)) eingewogen und gemessen.

6.3.2 Erste Messungen mittels EA-IRMS

Zunächst werden Messungen zur Bestimmung der Stickstoff- und Kohlenstoffverhältnisse in den Haarproben durchgeführt, wozu als Peripherieeinheit der Elementaranalysator Flash EA verwendet wird. Damit die exakte Kalibrierung der Referenzgase überprüft werden kann, wird in jeder Messserie der Hausstandard Acetanilid (pro analysis, Merck, Darmstadt) mit bekannten Isotopenverhältnissen mitgemessen. Die mit der Auswertesoftware Isodat ermittelten Blindwert-korrigierten Werte für diesen Standard werden auf den Sollwert korrigiert, damit eine bessere Vergleichbarkeit von Proben erzielt werden kann, die im größeren zeitlichen Abstand zueinander gemessen werden. Diese Korrektur wird an allen zu analysierenden Proben in der Messsequenz angewandt. Das Isotopenverhältnis einer Probe wird aus dem Mittelwert von drei Einzelmessungen bestimmt. Bei einer Standardabweichung größer als 0,3 ‰ wird das Ergebnis in der Regel verworfen und, falls genug Probenmenge vorhanden, nach erneuter Homogenisierung, erneut gemessen. Um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse der einzelnen Messtage noch besser kontrollieren zu können, wird bei jeder Analyse ein weiterer Hausstandard mitgemessen, der „Haarstandard Schn“. Dieser besteht aus den homogenisierten Friseurhaarresten einer Person aus Wiesbaden.

6.3.2.1 Ergebnisse des Haarstandards Schn

Die ermittelten Isotopenverhältnisse von $\delta^{13}\text{C}$ und $\delta^{15}\text{N}$ für den Haarstandard Schn an verschiedenen Analysentagen sind in der Tabelle 19 aufgelistet. Nur am 10.11.2009 wurden zu niedrige Stickstoffverhältnisse mit einer hohen Standardabweichung (1,00) bestimmt. Daraufhin wurde der Reaktor des Flash EA ausgetauscht und neu gepackt. Mit dieser Veränderung konnten bereits am folgenden Messtag besser übereinstimmende Analysenwerte erzielt werden (11.11.2009).

Beim Vergleich der ermittelten Verhältnisse sind nur geringe Unterschiede untereinander zu erkennen. Daher kann von einer konstanten Messperiode, mit präzise ermittelten Ergebnissen über den genannten Zeitraum, ausgegangen werden. Dieser Eindruck wird bei Betrachtung der Diagramme in Abbildung 50 bestätigt, in denen die Werte aus Tabelle 19 in einem relativ linearen Verlauf über die Messperiode aufgetragen sind.

Tabelle 19: Ergebnisse für die Isotopenverhältnisse von $\delta^{13}\text{C}$ und $\delta^{15}\text{N}$ für den Haarstandard Schn

Analysentag	$\delta^{13}\text{C}$	Std.abw.	$\delta^{15}\text{N}$	Std.abw.
15.04.2010	-20,61	0,06	9,31	0,03
13.04.2010	-20,57	0,02	9,12	0,02
08.04.2010	-20,55	0,05	9,21	0,07
25.03.2010	-20,51	0,03	9,19	0,04
19.02.2010	-20,17	0,06	9,19	0,04
18.02.2010	-20,24	0,01	9,26	0,01
17.02.2010	-20,21	0,05	9,25	0,04
04.12.2009	-20,13	0,10	9,23	0,04
03.12.2009	-20,21	0,02	9,18	0,01
02.12.2009	-20,26	0,02	9,20	0,04
01.12.2009	-20,22	0,05	9,22	0,02
19.11.2009	-20,19	0,01	9,23	0,02
11.11.2009	-20,22	0,06	9,16	0,03
10.11.2009	-20,19	0,05	6,83	1,00
09.11.2009	-20,25	0,02	9,19	0,04

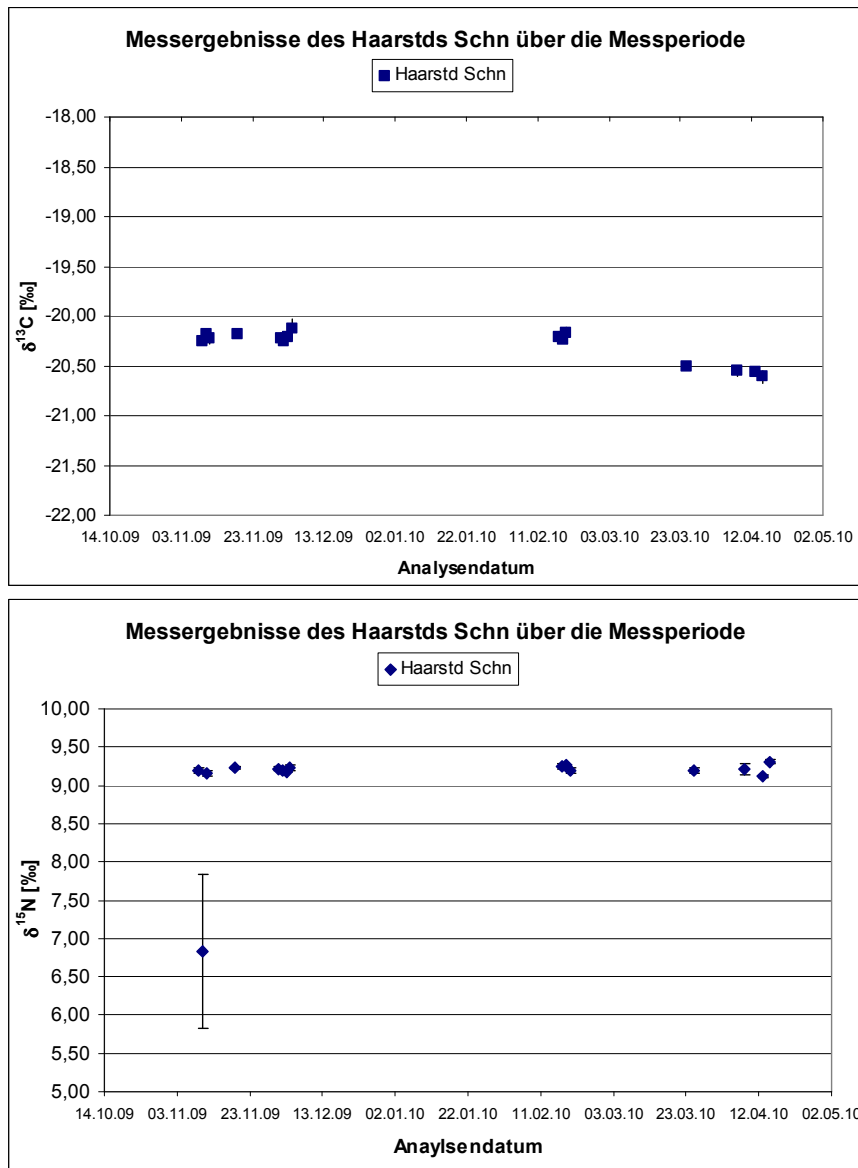


Abbildung 50: Messergebnisse des Haarstandards Schn im Verlauf der ersten Messperiode für $\delta^{13}\text{C}$ (oben) und $\delta^{15}\text{N}$ (unten)

Für die darauffolgenden Messperioden wurde eine Zielwertkontrollkarte für den Haarstandard Schn angelegt. Damit ist eine bessere Kontrolle über die einzelnen Messtage gewährleistet.

6.3.3 Erste Messungen mittels TC/EA-IRMS

Für die Bestimmung der Wasserstoff- und Sauerstoffisotopenverhältnisse wird der Hochtemperatur-Elementaranalysator eingesetzt. Wie zuvor bei der EA-IRMS werden Standards zur Kalibrierung der Referenzgase gemessen. Für Sauerstoff sind diese Kalibriersubstanzen die beiden Standards IAEA-601 und IAEA-602 von der International Atomic Energy Agency, für Wasserstoff der Standard IAEA-CH-7. Als Hausstandard dient Benzoesäure der IVA Analysetechnik, Düsseldorf, der zu Beginn und am Ende einer Messsequenz mit je vier Proben gemessen wird. Generell werden für alle zu untersuchenden Substanzen jeweils vier Einwagen angefertigt. Das Isotopenverhältnis ergibt sich aus den Mittelwerten dieser vier Messungen. Die Standardabweichung sollte dabei für $\delta^2\text{H}$ nicht größer als 3 ‰ sein, für $\delta^{18}\text{O}$ nicht größer als 0,5 ‰. In Bezug auf die gemessenen Standards werden die Ergebnisse für die Proben auf die V-SMOW-Skala korrigiert.

Zur weiteren Überprüfung der Messstabilität von Tag zu Tag werden zusätzlich drei weitere Haarproben pro Sequenz mitgemessen: der Haarstandard Schn und zwei Schweifhaarproben zweier Pferde: Pferdehaar I und Pferdehaar II.

6.3.3.1 Ergebnisse der Haarstandards Schn, Pferdehaar I und II

Bei den Auftragungen der ermittelten Isotopenverhältnisse für die Haarstandards Schn und Pferdehaar I + II in den Diagrammen in Abbildung 51 sind leichte Verschiebungen zu niedrigeren $\delta^2\text{H}$ -Verhältnissen zu beobachten (rechtes Diagramm). Nur die am 11.01.2010 gemessenen Proben zeigen wieder einen leichten Anstieg der Isotopenwerte, die mit der ersten und letzten Messung in dieser Messperiode übereinstimmen. Bei $\delta^{18}\text{O}$ hingegen ist der Verlauf relativ linear.

Die auftretende Verschiebung bei den Wasserstoffisotopenverhältnissen wird auf die Aufbewahrung der Proben in Exsikkatoren mit unterschiedlichen Trocknungsmitteln zurückgeführt. Das im Zeitraum der niedrigeren Isotopenverhältnissen verwendete Calciumsulfat wurde daraufhin durch Kieselgel ersetzt. Des Weiteren werden nun alle Proben im gleichen Exsikkator aufbewahrt, um andere ähnliche Einflüsse zu begrenzen bzw. auszuschließen. Verantwortlich für das Auftreten der verschiedenen Wasserstoffisotopenverhältnisse ist eine Austauschreaktion der H-Isotope: Der Wasserstoff in den Haaren tauscht sich mit dem Laborwasserstoff in der Luft aus. Daher musste eine neue Probenpräparationsmethode entwickelt werden (siehe Kapitel 7.4.3), um die Isotopenverhältnisse des Wasserstoffs besser bestimmen zu können. Diese Optimierung wurde in Kurzzeitprojekten bei KT 12 durchgeführt und ist nicht Teil der hier vorliegenden Arbeit.

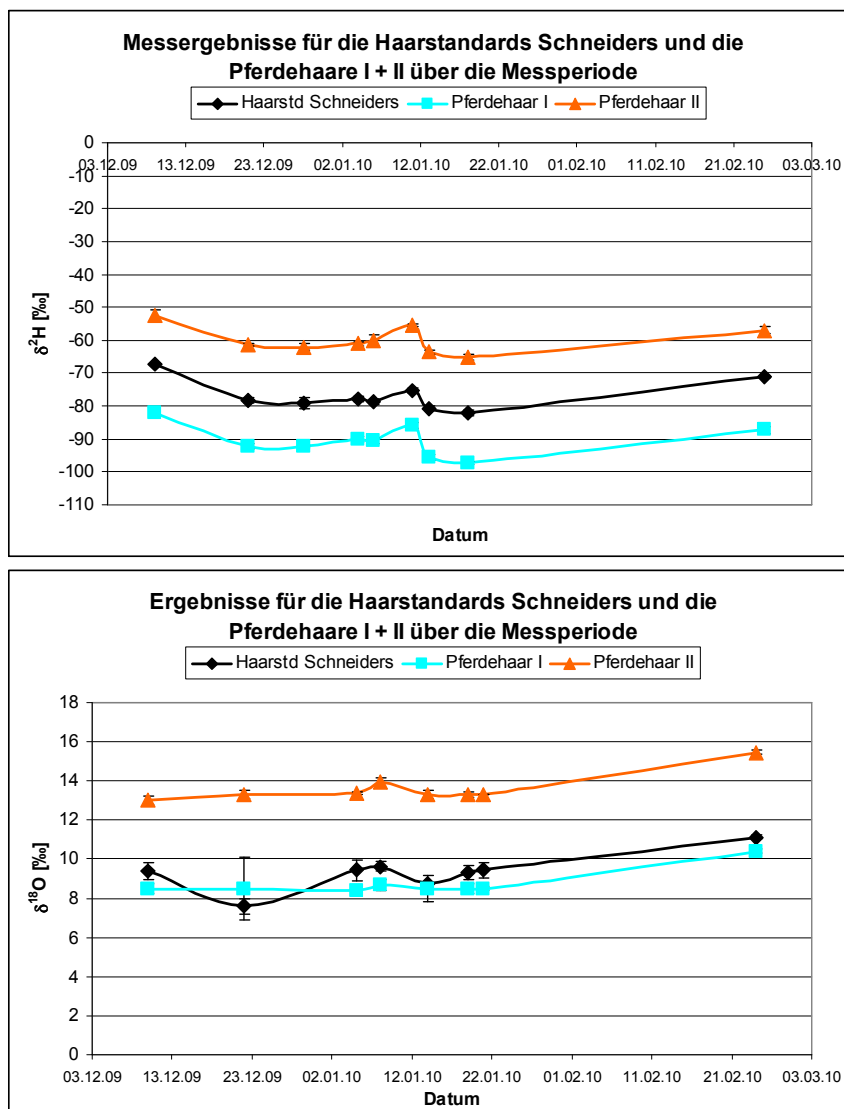


Abbildung 51: Isotopenverhältnisse von $\delta^2\text{H}$ (oben) und $\delta^{18}\text{O}$ (unten) für die Haarstandards Schn und die Pferdehaare I und II über die Messperiode

6.4 Probenpräparation für die TIMS

Für die Bestimmung der Isotopenverhältnisse von Strontium und Blei mittels TIMS werden die Haarproben zunächst verascht. Dazu werden die Proben in zuvor mit Nummern und/oder Buchstaben gravierte Quarzbecher gefüllt (siehe Abbildung 52 links) und in zwei Keramikgefäße (Abbildung 52 rechts) überführt, in denen Temperaturen um ca. 700°C erreicht werden. In den Gefäßen ist bei 200-250°C eine starke Rauchentwicklung zu beobachten. Nach ein paar Minuten ist diese Rauchbildung beendet und die Probe ist größtenteils verbrannt. Zur vollständigen Veraschung werden die Haare für ca. zwei Stunden in den Keramikgefäßen erhitzt und bis zum Trennungsgang der Elemente aufbewahrt.



Abbildung 52: Haarproben in Quarzbecher (links) und die beiden Keramikgefäße zur Veraschung der Proben (rechts)

6.4.1 Strontium-Abtrennung

Für die Abtrennung des Strontiums aus den Proben wird eine modifizierte Vorschrift von Pin und Bassin (1992)¹⁵¹ verwendet. Zunächst müssen die Trennsäulen vorbereitet werden (siehe Abbildung 54). Im Vergleich zu der im Jahr 2009 durchgeführten Probenvorbereitung gab es ab 2010 eine Neuerung: Die Arbeitsgruppe um Prof. Hölzl hat die in Abbildung 53 dargestellte Kammer entwickelt, welche nach Anschluss an eine Vakuumpumpe mit anderen Säulen bestückt werden kann (insgesamt 6 Plätze). Mit diesem System ist die Trennung der Proben deutlich schneller auszuführen, wobei auch weiterhin eine für die Messungen nötige Reinheit der getrennten Elementproben gewährleistet ist. Der Aufbau, die Reinigung und die jeweilige Arbeitsweise zur Trennung der beiden Elemente Strontium und Blei sind bei beiden verwendeten Säulen identisch. Die mit der Pumpe und der Kammer durchgeführten Trennungen sind erfahrungsgemäß schneller und damit komfortabler.

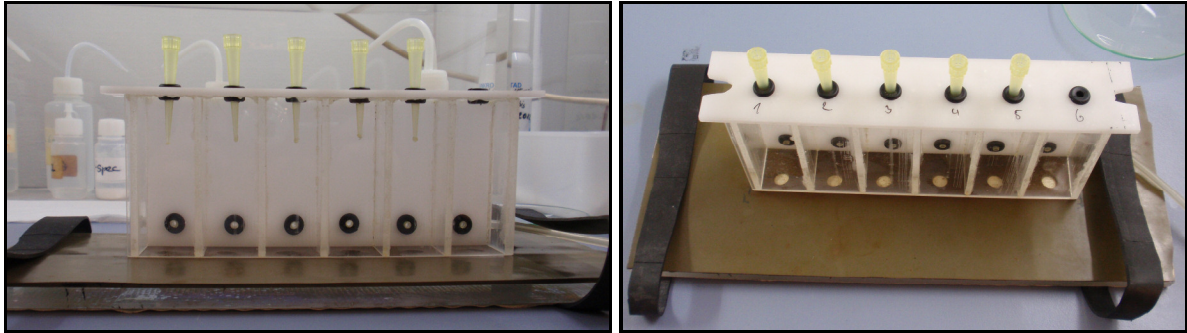


Abbildung 53: Kammer-System, welches durch Anschluss an eine Vakuumpumpe die Trennung und Säuberung der Elemente Strontium und Blei schneller ausführen lässt. Es stehen sechs Plätze für die Säulen zur Verfügung.

Die Säulen werden zunächst mit ca. 40-50 μL Harz (Sr-spec[®] der Firma Eichrom Technologies, Lisle, USA; ein 4,4'(5')-Di-t-butylcyclohexanon 18-Krone-6(Kronenether) in 1-Octanol¹⁵²) befüllt und anschließend einem Reinigungsprogramm unterzogen, das aus den folgenden vier Lösungsmitteln besteht:

1. H_2O
2. 6,5n HNO_3
3. 6n HCl
4. H_2O .

Die Säulenbecher werden der Reihe nach mit diesen Substanzen gefüllt. Die neuen Säulen besitzen ein kleineres Volumen und werden deshalb dreimal mit dem entsprechenden Lösungsmittel versetzt, um eine vergleichbare Menge zum Säubern des Harzes zu erhalten.

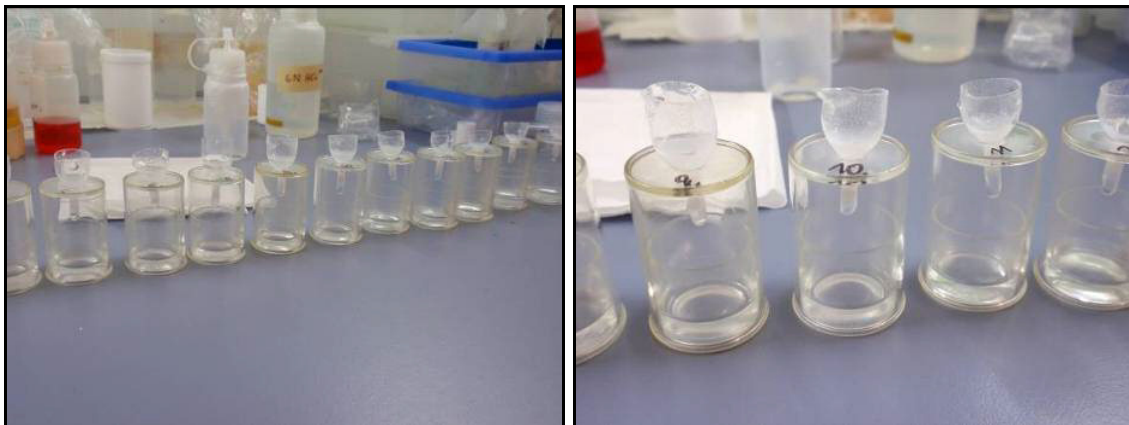


Abbildung 54: Säulen aus dem Jahr 2009 für die Strontiumabtrennung

Die veraschten Haarproben in den Quarzbechern sind in Abbildung 55 (links) zu sehen. Sie bilden nun weiße, fädenartige Rückstände. Sie werden mit 2 Tropfen 6,5n HNO_3 versetzt und unter der Trocknungsanlage eingedampft (siehe Abbildung 55 rechts).



Abbildung 55: Rückstand der Haarproben nach der Veraschung (links) und die Trocknungsanlage bestehend aus Rotlichtlampe und Absaugeinrichtung (rechts)

Für die Abtrennung des Strontiums werden die mit Sr-spec[®]-Harz gefüllten Säulen mit 2 Tropfen 6,5n HNO₃ versetzt. Die veraschten Haarproben werden nun mit 400 µL 6,5n HNO₃ gelöst. Von dieser Lösung werden für alle Proben 80 µL aufgenommen und zusammen mit weiteren 220 µL 6,5n HNO₃ auf die Säulen gegeben (Probenmenge von insgesamt 300 µL).

Durch Spülen mit 6,5n HNO₃ sollen die Proben anschließend weiter aufgereinigt werden:

1 x 0,1 mL 6,5n HNO₃

3 x 0,2 mL 6,5n HNO₃.

Strontium wird im letzten Schritt mit 300 µL 0,05n HNO₃ von den Säulen eluiert. Die in PFA-Gefäßen (Abbildung 56) aufgefangene Lösung wird anschließend unter der Trocknungsanlage eingedampft.



Abbildung 56: PFA-Gefäße zur Auffangung der Strontium- bzw. Bleifractionen

Für die Messung der Strontiumisotopenverhältnisse mittels Thermionen-Massenspektrometrie müssen die eingetrockneten Proben in das Probenmagazin (Abbildung 57)

eingbracht werden. Dieses Probenrad kann dreizehn Proben aufnehmen, wovon der dreizehnte Platz immer für einen Kontrollstandard, bei Strontium den zertifizierten Referenzstandard NBS 987 (NIST SRM 987, Strontiumcarbonat SrCO_3 , Isotopenstandard vom Institut of Standards and Technology, Gaithersburg, Maryland, USA) und bei Blei den zertifizierten Referenzstandard NBS 982 (NIST SRM 982, Blei, Isotopenstandard vom Institut of Standards and Technology, Gaithersburg, Maryland, USA), freigehalten wird.

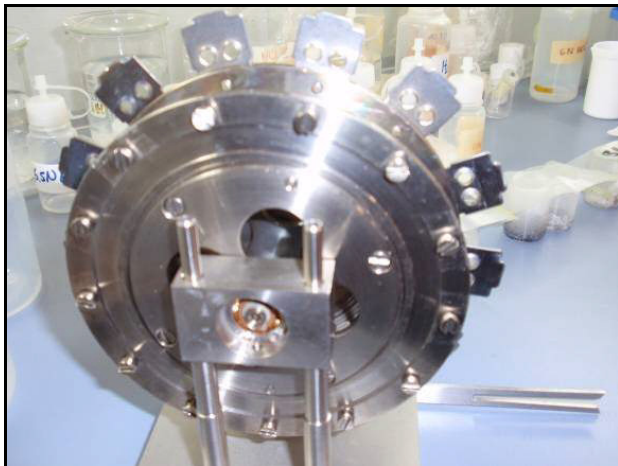


Abbildung 57: Probenmagazin ohne die noch einzubauenden Filamente

Als Träger für die Strontiumproben werden Wolfram-Filamente (Metallbändchen) verwendet. Diese Filamente werden an eine Stromquelle angeschlossen (1,5 A) und mit einem Tropfen Birck-Lösung (2 μL) versetzt (Abbildung 58). Diese Ladeflüssigkeit besteht im Wesentlichen aus Fluorwasserstoffsäure, Wasser und Tantal-(V)-chlorid. [Birck- Lsg.: Anteile in Gewichtsprozent: (Ta 1,02 %), (HF 1 %), (HNO_3 2,05 %), (H_3PO_4 1,8 %) und (H_2O 94,15 %)]. Sie hat die Aufgabe, die Probe auf einem Punkt festzuhalten, damit sie nicht auf dem Filament zerfließt. Des Weiteren soll die Birck-Lösung eine bessere Ionisierung der Proben ermöglichen.



Abbildung 58: Wolfram-Filamente, angeschlossen an eine Stromquelle zum Eindampfen der Proben

Die PFA-Probengefäße mit den eingedampften Sr-Rückständen werden mit 2 μL 2n HCl versetzt. Dieser HCl-Tropfen liegt zunächst kugelförmig im Gefäß vor. Wird er vorsichtig mit der Spitze der Pipette im PFA-Gefäß verrührt, so bleibt er an der Stelle kleben, an der sich

die eingedampfte Probe befindet, und verschmiert sichtbar. Um eine möglichst vollständige Auflösung der Probe im HCl-Tropfen zu sichern, wird an dieser Stelle ein wenig gekratzt bevor die Lösung aufgenommen und auf den nun eingetrockneten Tropfen der Birk-Lösung auf das Filament gegeben wird. Nach dem Eindampfen der Proben, bei der der Strom solange erhöht wird, bis die Metallbändchen zu glühen beginnen, werden diese ins Probenmagazin und schließlich in die TIMS eingebaut und gemessen.

6.4.2 Blei-Abtrennung

Für die Blei-Abtrennung werden Säulen mit einem anderen Harz präpariert (Dowex Anionen 1 x 8, Korngröße 100-200, Gegenion Chlorid). Von diesem Harz werden 3 Tropfen zugegeben und anschließend mit H₂O, 6n HCl, H₂O, 1n HNO₃ und erneut H₂O gereinigt. Danach werden 50 µL 0,5n HBr auf die Säulen gegeben. Die übrig gebliebene Lösung der veraschten Haarproben (sie wurden für die Strontiumabtrennung mit 400 µL 6,5n HNO₃ versetzt, von denen jeweils 80 µL zur Sr- Abtrennung verbraucht wurden) wird unter Rotlicht eingedampft und dann mit 8 Tropfen 0,5n HBr gelöst. Ca. 300 µL davon werden nun auf die Säulen gegeben und nacheinander mit folgenden Lösungen versetzt:

ca. 200 µL 0,5n HBr

ca. 200 µL 0,5n HBr

ca. 125 µL 2n HCl.

Danach werden die Säulen über beschriftete PTFE-Gefäße gestellt, um das Blei aufzufangen, dass durch Zugabe von 5 Tropfen 6n HCl von den Säulen eluiert wird. Diese Proben werden unter Rotlicht getrocknet und die Säulen gereinigt. Dazu werden die Säulen zunächst mit H₂O, 6n HCl und H₂O gespült und anschließend mit 3 Tropfen 2n HCl versetzt. Die eingedampften Proben werden in 100 µL 2n HCl aufgenommen und auf die Säulen gegeben. Diese werden dann mit 2 x 50 µL 2n HCl versetzt. Zum Eluieren des Bleis von den Säulen werden 5 Tropfen 6n HCl verwendet. Die aufgefangenen Proben werden unter Rotlicht eingedampft bevor sie mit 1,5 µL HClO₄ versetzt und erneut eingedampft werden. Als nächstes wird 1,8 µL H₃PO₄ zugegeben und ein letztes Mal unter Rotlicht getrocknet. Nach dieser Eindampfung ist in den PTFE-Gefäßen ein bräunlicher Rückstand zu erkennen, der einen Hinweis auf die Bleiprobe gibt. Die Proben werden mit 1,8 µL einer Silicium-Phosphat-Lösung (Si:P=1:3) versetzt. Dieser Tropfen wird im PTFE-Gefäß mit der Pipettenspitze an der Probenstelle verrührt und anschließend aufgenommen, um auf das Filament zugeben. Die Bleiprobe wird im Gegensatz zu Strontium auf ein Rhenium-Metallbändchen aufgetragen. Dazu wird ein geringer Strom von 0,9 A angelegt. Als Standard dient der zertifizierte Referenzstandard NBS 982 (100 ppm). Die Filamente werden ausgeglüht, in das Probenmagazin eingebaut und gemessen.

6.4.3 Die untersuchten Proben

Insgesamt wurden Haarproben von 21 Personen, 2 Referenzhaarstandards, 9 Wasserproben und 3 Fingernagelproben mittels TIMS analysiert.

Die Haarproben werden mittels Schwingkugelmühle der Firma Perkin Elmer gemahlen und in kleine Glasfläschchen mit Schraubverschluss eingewogen.

Die Fingernägel stammen von drei Personen, deren Haare ebenfalls analysiert wurden. Die Nägel werden zunächst gewaschen, da zumindest eine der drei Proben sichtbar verschmutzt war. Dazu werden sie in Glasschalen überführt und für ca. 10 min mit Aceton (Merck, Darmstadt) versetzt. Danach werden die Proben zweimal mit Millipore-Wasser für je ca. 15 min gewaschen. Zuletzt werden die Nägel erneut für etwa 10 min in Aceton gebadet, bevor sie für eine Stunde im Trockenschrank bei 60°C aufbewahrt werden. Die anschließende Homogenisierung der Proben erfolgt mittels Schwingkugelmühle. Mit der Analyse der Fingernägel soll überprüft werden, ob sie das gleiche Isotopenverhältnis aufweisen wie die dazugehörigen Haarproben.

Von den neun Leitungswasserproben werden ca. 3 mL in ein PTFE-Gefäß gefüllt. Dieses wird über Nacht auf eine Heizplatte gestellt, damit das Wasser verdampft. Der Behälter wird insgesamt dreimal mit dem jeweiligen Wasser gefüllt und getrocknet, so dass insgesamt ca. 9 mL der Wasserproben verwendet werden. Danach werden sie wie die veraschten Haarproben aufgearbeitet. Die Wasserproben werden als Analysenobjekte gewählt, weil sie ebenfalls, aufgrund der Verwitterungsprozesse der Gesteine, über die sie geflossen sind, Strontium und Blei aus ihrer Region aufnehmen und damit deren Isotopenverhältnis aufzeigen. Dieses Verhältnis wird jedoch durch unterschiedliche jahreszeitlich bedingte Niederschlagsmengen beeinflusst, da das Mengenverhältnis von Regen- zu Grund-, Quell- oder Flusswasser variieren kann und damit auch die Isotopensignatur ändert¹⁰⁷. Dadurch und aufgrund des geologischen Gebiets, mit dem das Wasser in Berührung gekommen ist, können die Isotopenverhältnisse der Geoelemente Sr und Pb z.B. in einem Fluss starken Schwankungen unterliegen. Es stellt sich die Frage, ob die ermittelten Isotopenverhältnisse im Wasser Aussagen zu einer bestimmten Region bzw. zu einem bestimmten Land zulassen. Dies soll ansatzweise an den neun Leitungswasserproben erforscht werden.

Bei den Proben DC 73347 und ZC 81002b handelt es sich um zwei Multielementhaarstandards vom China National Analysis Center for Iron and Steel aus Peking/China, die bereits in vorherigen Kapiteln beschrieben wurden. Die Haarproben der Personen mit den Kennzeichnungen Sa, Th, Lu, T66 und Dan stammen aus dem Gebiet Mainz/Wiesbaden. Th und Lu sind Vater und Sohn, die im ca. 13 km von Mainz entfernt liegenden Ort Nieder-Olm wohnen. Die Proben T66_1 bis T66_4 stammen von einer Person aus Wiesbaden, deren

Haare zum Zeitpunkt der TIMS-Analysen bereits mittels IRMS und ICP-MS untersucht worden waren. Die damals zur Verfügung stehende Haarsträhne wurde in vier Abschnitte unterteilt und homogenisiert. Die mittels Flüssig-ICP-MS ermittelten Ergebnisse ergaben, dass der Abschnitt T66_4 mit 9,1 ppm einen relativ hohen Sr-Gehalt besitzt, der sich jedoch bis zum Abschnitt T66_1 auf 3,1 ppm verringert (siehe Abbildung 138 in Anhang A). Anhand dieser Proben soll untersucht werden, ob die abnehmende Konzentration des Sr evtl. mit geänderten Isotopenverhältnissen einhergeht. Wegen zu geringer Probenmenge wurden die Abschnitte T66_1 mit T66_2, sowie die Abschnitte T66_3 mit T66_4 vereinigt. Somit wird angenommen, dass die Probe T66_1+2 eine ungefähre Sr-Konzentration von 4 ppm hat, während Probe T66_3+4 ca. 8 ppm Sr aufweist.

Die Personen Pe und La, Vater und Sohn, sind in Limburg beheimatet. Die Proben von Nc, El und Ke kommen aus der Nahe-Region (Bad Sobernheim/Steinhardt bzw. Oberstreit). Hinter der Kennzeichnung 385-114 verbirgt sich eine Person, die seit dem 01.07.2008 in Kroatien/Zagreb wohnhaft ist und im Jahr 2010 nur kurze Reisen nach Deutschland oder Tschechien unternommen hat. Ihre ca. 26 cm lange Haarsträhne wurde in zwei Abschnitte unterteilt und einzeln homogenisiert. Der erste Abschnitt beträgt 12 cm und spiegelt näherungsweise den Lebensabschnitt dieser Person vom 25.08.2009 bis 25.08.2010 wieder (385-114_1). Die restlichen 14 cm reichen bis ca. zum 24.06.2008 zurück und bilden Probe 385-114_2. Zu diesem Zeitpunkt wurde die Person gerade in Kroatien wohnhaft.

Hinter der Nummer 033-122 verbergen sich die Haarproben einer Französin aus Rosny sous Bois (liegt in der Nähe von Paris). Von ihr lagen zwei Haarsträhnen vor, die beide einzeln homogenisiert wurden (Haarsträhne 1 = 033-122_1; Haarsträhne 2 = 033-122_2). Die Person hatte zuvor keine in Betracht zu ziehenden Reisen (Dauer von mehr als vier Wochen) unternommen.

Von der Person aus Argentinien, die sich hinter 054-113 verbirgt, liegen keine Angaben zu Reisen oder Aufenthaltsortsänderungen vor. Von den zwei zur Verfügung stehenden Strähnen, wurden die ersten 7 cm ab Kopfhaut zu Probe 054-13_1 zusammengefasst. Die restliche Länge von ca. 8 cm der beiden Strähnen wurde zu Probe 054-113_2 vereinigt. Die Person hat sich in letzter Zeit in Buenos Aires/Argentinien aufgehalten.

Die Haarproben der Personen Ber und Al stammen aus der Schweiz/Basel. Die Proben der Person Ste kommen aus Norwegen. Die Haarprobe mit der Kennzeichnung 057-126 stammt aus Kolumbien/Bogota. Die ca. 38 cm lange Haarsträhne wurde in zwei Abschnitte unterteilt: die ersten 13 cm ab Kopfhaut bilden Probe 057-126_1. 057-126_2 wird aus den restlichen ca. 25 cm zusammengefasst. Probe 092-128 stammt aus Pakistan/Karachi, der Hauptstadt der Provinz Sindh am arabischen Meer. Eine weitere aus Pakistan kommende Probe 092-129 wurde von einer Person gespendet, die aus Lahore stammt. Diese Stadt

liegt im Unterschied zu Karachi im Landesinneren, an der Grenze zu Indien. Die Probe mit der Kennzeichnung 084-133 stammt aus Vietnam/Hanoi. Die ca. 30 cm lange Haarprobe einer Person aus der Türkei/Istanbul wurde bereits zuvor für die IRMS in sechs Abschnitte eingeteilt und homogenisiert. Für die Analysen mittels TIMS wurden die Abschnitte 1+2 zu Probe 090-100_1, Abschnitte 3+4 zu Probe 090-100_2 und Abschnitte 5+6 zu Probe 090-100_3 zusammengefasst.

Bei den Wasserproben stammt die Probe H₂O 033 aus Rosny sous Bois/Frankreich, H₂O 044 aus Birmingham/England, H₂O 001 aus Dumfries (Virginia)/USA, H₂O 358 aus Helsinki/Finnland, H₂O 092 aus Pakistan/Islamabad, H₂O 966 aus Saudi Arabien/Riad, H₂O 254 aus Kenia/Nairobi und H₂O 091 aus Indien/Neu Delhi. Die Probe H₂O 679 ist ein natürliches Mineralwasser aus Fiji/Viti Levu.

7 Messergebnisse der Analysemethoden

7.1 Neutronenaktivierungsanalyse an Haarproben

Die instrumentelle Neutronenaktivierungsanalyse wird nach der Messung der Standardreferenzmaterialien (SRMs, siehe Kapitel 6.1.4) an sieben Haarproben von Personen angewandt.

Für diese Analysen werden die Elementkonzentrationen von Aluminium, Chlor, Kupfer und Mangan aus dem Kurzzeitbestrahlungsprogramm (1 min-10 min) bestimmt. Bei den Elementen Natrium, Kalium und Brom zeigte sich, dass die Gesamtfehler der Konzentrationen bei der einstündigen Messung der Zerfallsstrahlung häufig geringer sind als bei 6h-8h (Vergleiche auch SRMs in Tabelle 6 bis Tabelle 8). Aus diesem Grund werden die Gehalte der drei Elemente aus dem 6h-1h-Programm ermittelt. Die beiden Zink-Isotope sowie evtl. vorhandene Spuren von Cobalt und Arsen werden aus 6h-8h bestimmt.

Für die Haarproben der Personen Ber und Al aus der Schweiz/Basel und Ste aus Norwegen sind die mittels INAA ermittelten Konzentrationen der Elemente in Tabelle 20 aufgeführt.

Tabelle 20: Elementkonzentrationsergebnisse der Haarproben Ber, Al und Ste, aufgelistet nach dem jeweiligen Bestrahlungs- und Messprogramm

1min-10min	Ber [ppm]	Al [ppm]	Ste [ppm]
Al-28	18,3 ± 1,7	86,8 ± 5,0	38,6 ± 2,2
Cl-38	129,4 ± 24,7	2613 ± 15	2242 ± 300
Cu-66	24,4 ± 11,1	16,4 ± 6,8	14,4 ± 6,4
Mn-56	0,78 ± 0,18	0,48 ± 0,22	1,13 ± 0,147
6h-1h	Ber [ppm]	Al [ppm]	Ste [ppm]
Na-24	34,3 ± 2,3	171,1 ± 12,9	67,1 ± 4,9
K-42	53,99 ± 4,14	529,8 ± 55,8	130,8 ± 15,4
Br-82	20,5 ± 2,5	72,2 ± 13,7	62,1 ± 8,4
6h-8h	Ber [ppm]	Al [ppm]	Ste [ppm]
Co-60	-	3,66 ± 0,46	0,82 ± 0,18
Zn-65	285,3 ± 27,5	215,7 ± 40,5	179,9 ± 19,1
Zn-69m	291,5 ± 23,2	231,5 ± 17,5	194,6 ± 47,6
As-76	0,020 ± 0,003	0,05 ± 0,011	0,06 ± 0,02

In Tabelle 21 befinden sich die Konzentrationsergebnisse der Proben Nc (aus Steinhardt), Th (aus Nieder-Olm), Sa (aus Wiesbaden) und Sf (aus Hofheim am Main).

Tabelle 21: Elementkonzentrationsergebnisse der Haarproben Nc, Th, Sa und Sf, aufgelistet nach dem jeweiligen Bestrahlungs- und Messprogramm

1min-10min	Nc [ppm]	Th [ppm]	Sa [ppm]	Sf [ppm]
Al-28	12,63 ± 1,32	269,4 ± 44,8	23,6 ± 1,4	38,3 ± 4,0
Cl-38	409,8 ± 44,1	1155 ± 180	669,8 ± 70,1	235,5 ± 35,3
Cu-66	133,8 ± 47,4	11,13 ± 3,97	52,00 ± 19,14	89,7 ± 32,5
Mn-56	-	4,14 ± 0,64	0,371 ± 0,058	1,35 ± 0,15
6h-1h	Nc [ppm]	Th [ppm]	Sa [ppm]	Sf [ppm]
Na-24	130,9 ± 4,5	95,70 ± 3,65	48,32 ± 1,74	104,9 ± 4,5
K-42	10,59 ± 2,33	42,31 ± 2,12	29,37 ± 1,87	24,0 ± 1,5
Br-82	1,27 ± 0,08	14,79 ± 1,57	9,23 ± 1,28	7,11 ± 0,91
6h-8h	Nc [ppm]	Th [ppm]	Sa [ppm]	Sf [ppm]
Co-60	1,50 ± 0,31	-	-	-
Zn-65	595,3 ± 29,5	158,5 ± 21,9	145,6 ± 23,9	200,6 ± 19,0
Zn-69m	644,9 ± 22,8	188,6 ± 7,1	160,4 ± 5,03	209,1 ± 45,1
As-76	-	0,049 ± 0,006	-	-

Bei Betrachtung der Ergebnisse wird ersichtlich, dass sich die Elementgehalte zwischen den einzelnen Personen zum Teil sehr deutlich unterscheiden. Die Haarprobe Al weist für die Elemente Chlor, Natrium, Kalium, Brom und Cobalt die höchsten Konzentrationen auf. Bei Kupfer und Zink hat die Probe Nc den größten Gehalt, Th bei Aluminium und Mangan.

Die Personen Ber und Al wohnen im selben Haushalt in Basel. Die Elementkonzentrationsunterschiede zwischen ihren Haarproben sind sehr ausgeprägt, vor allem bei Chlor und Kalium (siehe Tabelle 20). Die Gehalte scheinen hier jedoch keinen Aufschluss über einen bestimmten Lebensraum zu geben.

Mittels Neutronenaktivierungsanalyse wurden aufgrund der zumeist nur gering vorhandenen Probenmengen nur einige wenige Haare untersucht. Prinzipiell konnte die Anwendbarkeit der Methode bei Haaranalysen bestätigt werden. Die Elementkonzentrationen der einzelnen Personenhaare sind sehr unterschiedlich. Mögliche Hinweise auf den Aufenthaltsort des Haarspenders konnten nicht erkannt werden.

7.2 ICP-MS: Laser Ablation-Modus

Bei den LA-ICP-MS Analysen werden die Proben mit sechs Linien zu je 30 s beschossen. Als Messgeräte dienen die Laser Ablation UP 193 nm von New Wave und das Agilent 7700x ICP-MS. Die Laserparameter sind die folgenden: Wiederholrate 4 Hz, 10 $\mu\text{m/s}$ Scangeschwindigkeit, 35 μm Spotgröße und einer Energie pro Flächeneinheit von ca. 5 J/cm^2 . Pro Ablationslinie werden 300 μm des Haares analysiert, d.h. es werden insgesamt (da sechs Linien gemessen werden) 1800 μm (1,8 mm) beschossen. Zur Kalibrierung dient die 1/5 Wachstabelle und Schwefel-34 (^{34}S) als interner Standard. Als Fehler wird die ermittelte Standardabweichung aus den sechs gemessenen Konzentrationen angegeben.

7.2.1 LA-ICP-MS an verschiedenen Haaren derselben Person

Dass einzelne Haare an den verschiedensten Stellen unterschiedliche Zählraten aufzeigen können, wurde bereits unter Kapitel 6.2.2 erörtert. Nun sollen die Elementkonzentrationen an fünf einzelnen Haaren derselben Person (Haarprobe Nc) untersucht werden. Dabei ist darauf zu achten, dass eine möglichst vergleichbare Stelle an jeder der fünf Proben ablatiert wird, damit die Vergleichbarkeit der Haare gewahrt werden kann. Alle Proben werden deshalb ca. 1 cm hinter der Schnittstelle an der Kopfhaut, d.h. am Ansatz, analysiert. Die ermittelten Konzentrationen sind in den nachfolgenden Diagrammen in der Einheit parts per million (ppm) angegeben.

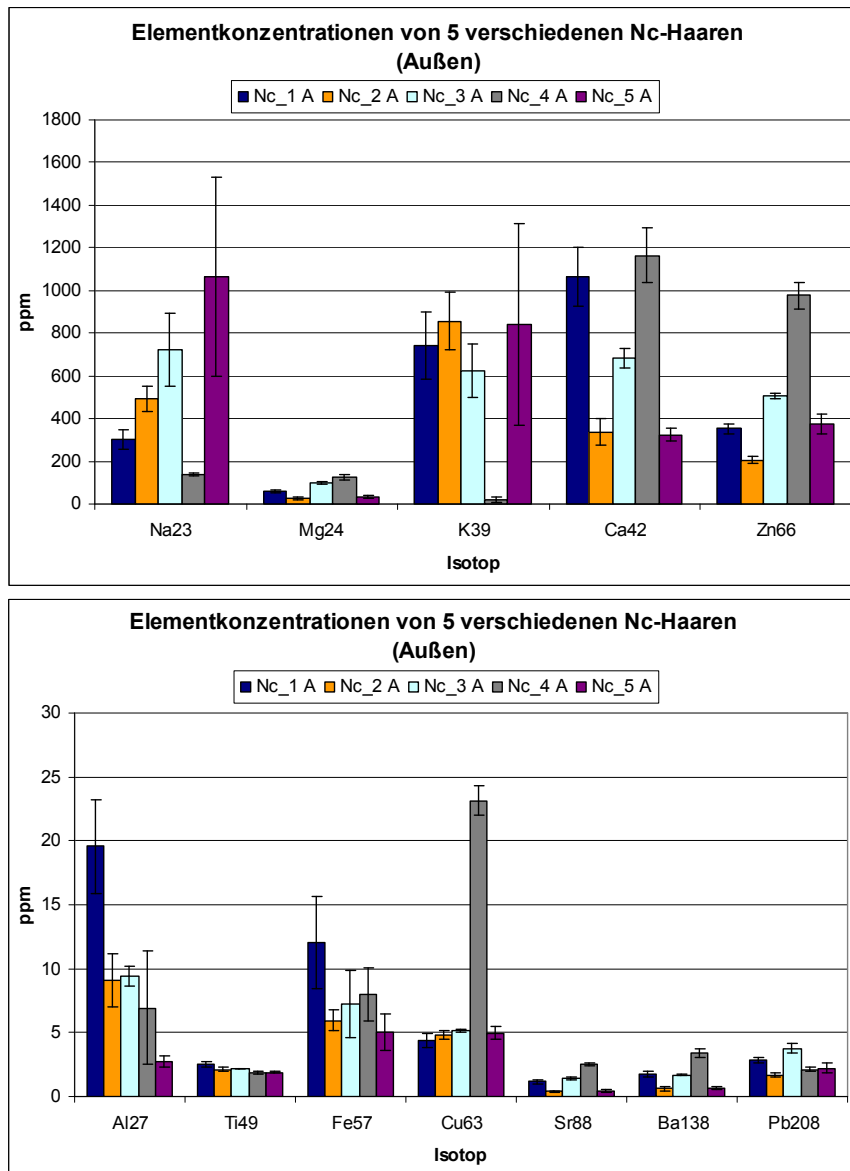


Abbildung 59: Elementkonzentrationen für fünf verschiedene, einzelne Haare derselben Person (Haarprobe Nc). Die Ergebnisse entsprechen der ersten Ablationslinie (d.h. Außen, Ablation des Oberflächenmaterials, siehe 7.2.2) am Ansatz der Haare.

Die Konzentrationen der fünf Haare unterscheiden sich vor allem für die Elemente Natrium, Magnesium, Calcium, Zink, Strontium und Barium sehr deutlich voneinander. Bei Kalium, Aluminium, Eisen, Kupfer und Blei gibt es nur ein bis zwei Proben, die unterschiedliche Werte im Vergleich zu den übrigen Haaren anzeigen. Allgemein lässt sich aber festhalten, dass jede der fünf analysierten Haarproben ihre eigene Elementsignatur aufweist. Die Standardabweichungen im Diagramm sind zum Teil sehr groß, weil bereits innerhalb der sechs Messlinien, die zur Bildung des Mittelwertes heran gezogen werden, eine ansteigende Konzentration zu beobachten war. Schon im Bereich von wenigen Mikrometer (300 μm pro Ablationslinie) ändert sich der Gehalt bestimmter Elemente erheblich.

Wie genau die Elemente ins bzw. ans Haar gelangen ist bisher nicht vollends geklärt. Zum Einen wird vermutet, dass es bei Anschluss an den Blutkreislauf während seiner anagenen Phase mit Nährstoffen aus dem Körper versorgt wird (siehe Kapitel 3.4). Des Weiteren können äußere Kontaminationen durch z.B. das Haarpflegemittel oder Emissionen von Industrie und Verkehr nicht ausgeschlossen werden. Da weder bestimmt werden kann, in welcher Wachstumsphase sich das zu analysierende Haar befindet, noch welchen äußeren Umwelteinflüssen es ausgesetzt war, lässt sich jetzt schon sagen, dass die Konzentrationsbestimmung an einzelnen Haaren schwierig zu interpretieren sein wird. Trotz dieser Tatsache wurden weitere einzelne Haarproben analysiert und zum Teil interessante Informationen erhalten. Diese werden in den nachfolgenden Abschnitten berichtet.

7.2.2 LA-ICP-MS an einzelnen Haarproben: Vergleich zwischen Außen und Innen

Unter dem Aspekt, dass sich evtl. durch Umwelteinflüsse bestimmte Elemente an der Schuppenschicht der Haare anlagern und sich dadurch unterschiedliche Konzentrationen ergeben können, werden im Folgenden jeweils zwei Ablationslinien an derselben Stelle der Probe gemessen. Bei der ersten Ablationslinie wird das äußere Oberflächenmaterial der Haarsträhne abgetragen. Die dabei erhaltenen Ergebnisse werden in den nachfolgenden Diagrammen und Abschnitten als „Außen“ bezeichnet. Eine zweite Ablationslinie an derselben Stelle trägt Material ab, das weiter im inneren Bereich des Haares liegt. Die genaue Eindringtiefe des Lasers wurde nicht genau bestimmt, wird aber auf ca. 5 µm bis 10 µm geschätzt. Die Ergebnisse aus der zweiten Linie werden mit „Innen“ gekennzeichnet.

Die ermittelten Konzentrationen aus der ersten Linie (Außen, Abkürzung A) werden anschließend mit den Gehalten aus der zweiten Laserlinie (Innen, Abkürzung I) verglichen.

Als erste zu analysierende Haarprobe wird erneut die Probe Nc_1 aus Abbildung 59 verwendet. Der Elementkonzentrationsvergleich zwischen der ersten Ablationslinie und der zweiten Ablationslinie ist in Abbildung 60 dargestellt.

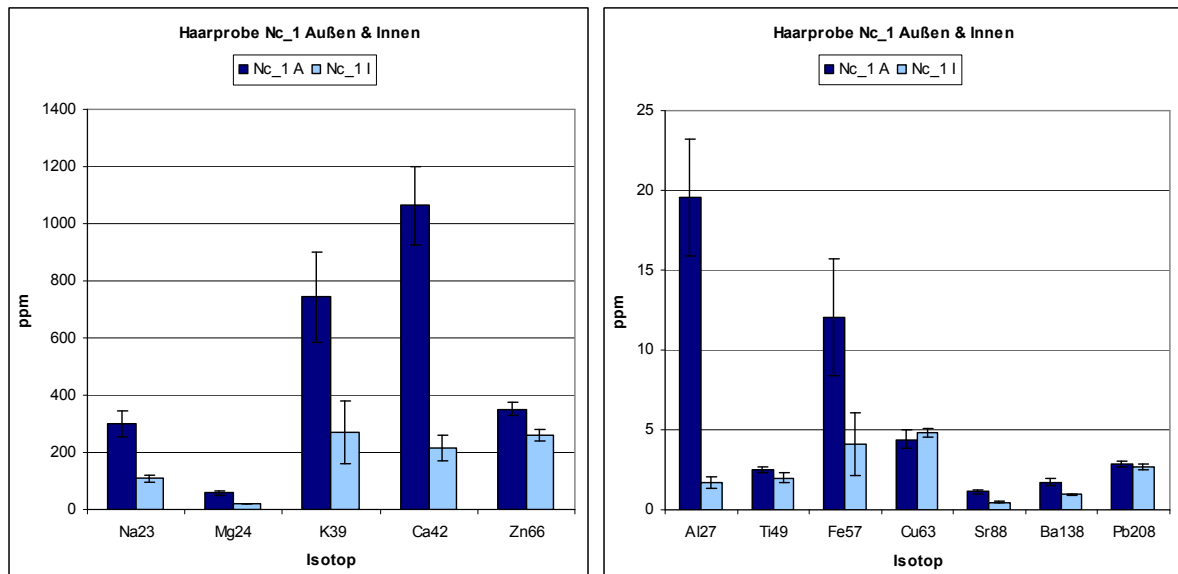


Abbildung 60: Elementkonzentrationsvergleich zwischen der ersten (Außen, Abkürzung A, dunkelblau) und der zweiten (Innen, Abkürzung I, hellblau) Ablationslinie für die Probe Nc_1.

Bei nahezu allen Elementen ist die Außen gemessene Konzentration höher als die Innere. Lediglich bei Titan, Kupfer und Blei stimmen beide Werte im Rahmen ihrer Fehler miteinander überein. Bei Kupfer scheint die Innere Konzentration sogar höher als die Äußere zu sein. Dies bestätigt sich auch bei Betrachtung einer weiteren Haarprobe von Nc (Nc_2) in Abbildung 61. Hier liegt der Kupfergehalt Innen deutlich über dem Wert, der Außen bestimmt wurde.

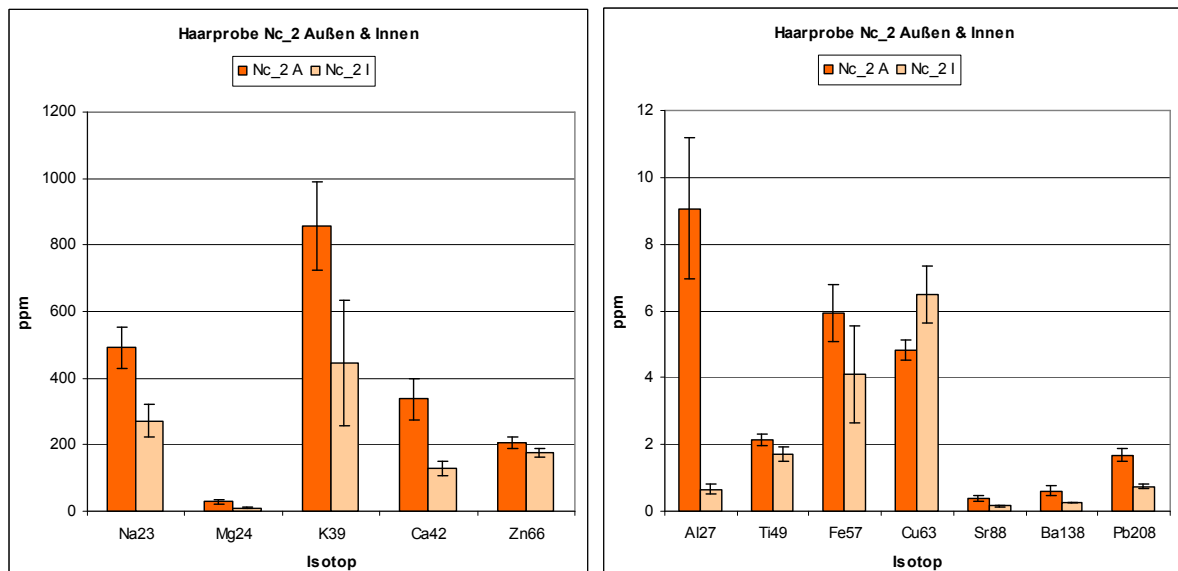


Abbildung 61: Elementkonzentrationsvergleich zwischen der ersten (Außen, Abkürzung A, dunkelorange) und der zweiten (Innen, Abkürzung I, hellorange) Ablationslinie für die Probe Nc_2.

Außer für Zink, Titan und Eisen sind die Konzentrationen aller anderen Elemente, die aus der ersten Ablationslinie bestimmt wurden, höher als für die aus der zweiten. Dieses Resultat

tat, dass die Elementkonzentrationen Außen höher sind als Innen, wird nahezu bei jeder Haarprobe, die bisher mittels LA-ICP-MS analysiert wurde, gefunden. Nur einige wenige Elemente wie z.B. Zink und Kupfer, weichen gelegentlich von dieser Beobachtung ab. Als weiteres Beispiel dazu seien die Diagramme der Haarproben E1 und Ke in Abbildung 62 genannt, wobei die logarithmische Auftragung der Konzentrationen zu beachten ist.

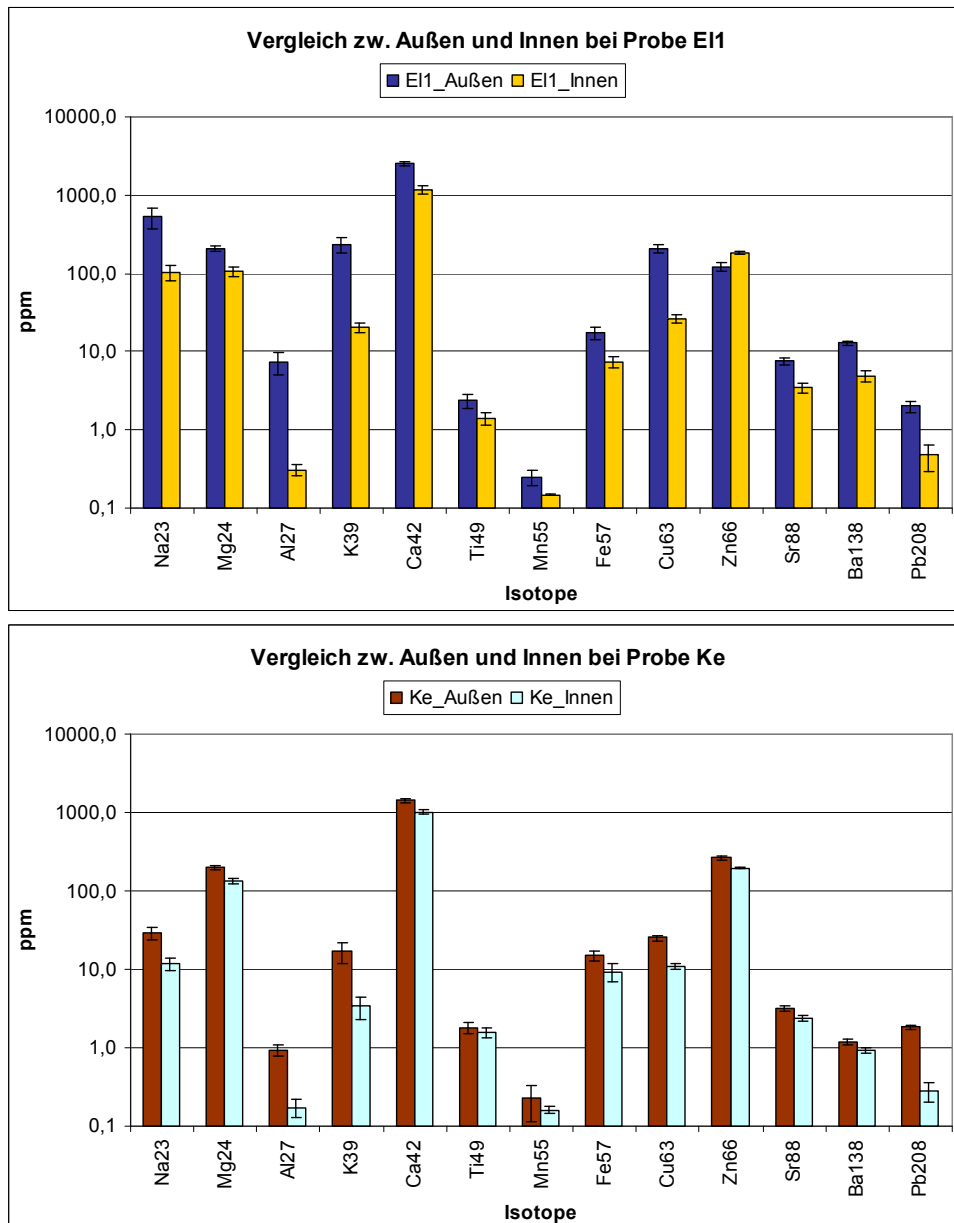


Abbildung 62: Elementkonzentrationsvergleiche zwischen Außen und Innen für die Haarproben E1 (oben) und Ke (unten) in logarithmischer Auftragung.

7.2.2.1 Tiefenprofil der Elemente in einem einzelnen Haar

Um einen Einblick zu erhalten, wie die Elementkonzentrationen innerhalb eines einzelnen Haares verteilt sind, werden 11 Ablationslinien auf derselben Stelle gemessen, um ein Tiefenprofil zu erhalten. Als Haarprobe dient Nc_2, die bereits in Abbildung 59 und Abbildung 61 vorgestellt wurde. Da der Ansatz der Probe bereits zuvor mittels LA-ICP-MS untersucht wurde, wird nun der Teil beprobt, der sich näher an der Haarspitze befindet (Abkürzung Sp). Die ermittelten Ergebnisse für die Elemente Natrium, Magnesium, Calcium, Kupfer, Zink, Strontium, Barium und Blei sind in den nachfolgenden Abbildungen dargestellt.

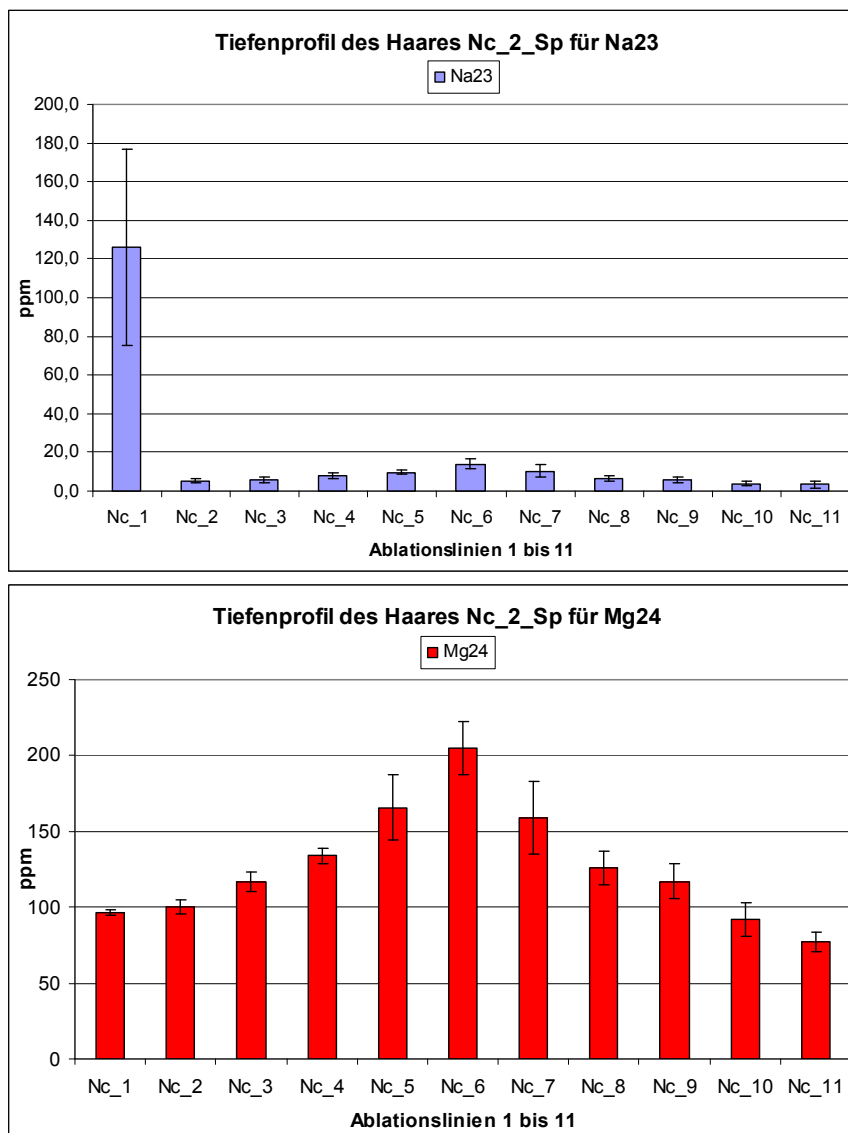


Abbildung 63: Tiefenprofil (11 Ablationslinien an derselben Stelle) der Elemente Natrium (oben) und Magnesium (unten) für die Haarprobe Nc_2_Sp (an der Spitze der Haarprobe gemessen).

Der ermittelte Konzentrationsverlauf der Elemente Na und Mg im Querschnitt des Haars Nc ist in Abbildung 63 dargestellt. Bei Na wird bei der ersten Ablationslinie der höchste Wert mit 126 ppm erreicht. Alle weiteren Messwerte liegen unter 15 ppm. Es ist ein leichter Anstieg der Konzentration von Ablationslinie 2 zu Ablationslinie 6 festzustellen. Danach fällt die Natriumkonzentration erneut ein wenig ab. Einen vergleichbaren Verlauf ist auch bei Mg zu beobachten. Die Konzentration nimmt bis zu Nc_6 kontinuierlich zu, bevor sie dann wieder abfällt. Der höchste Mg-Wert befindet sich somit in der Mitte des Haares (Nc_6).

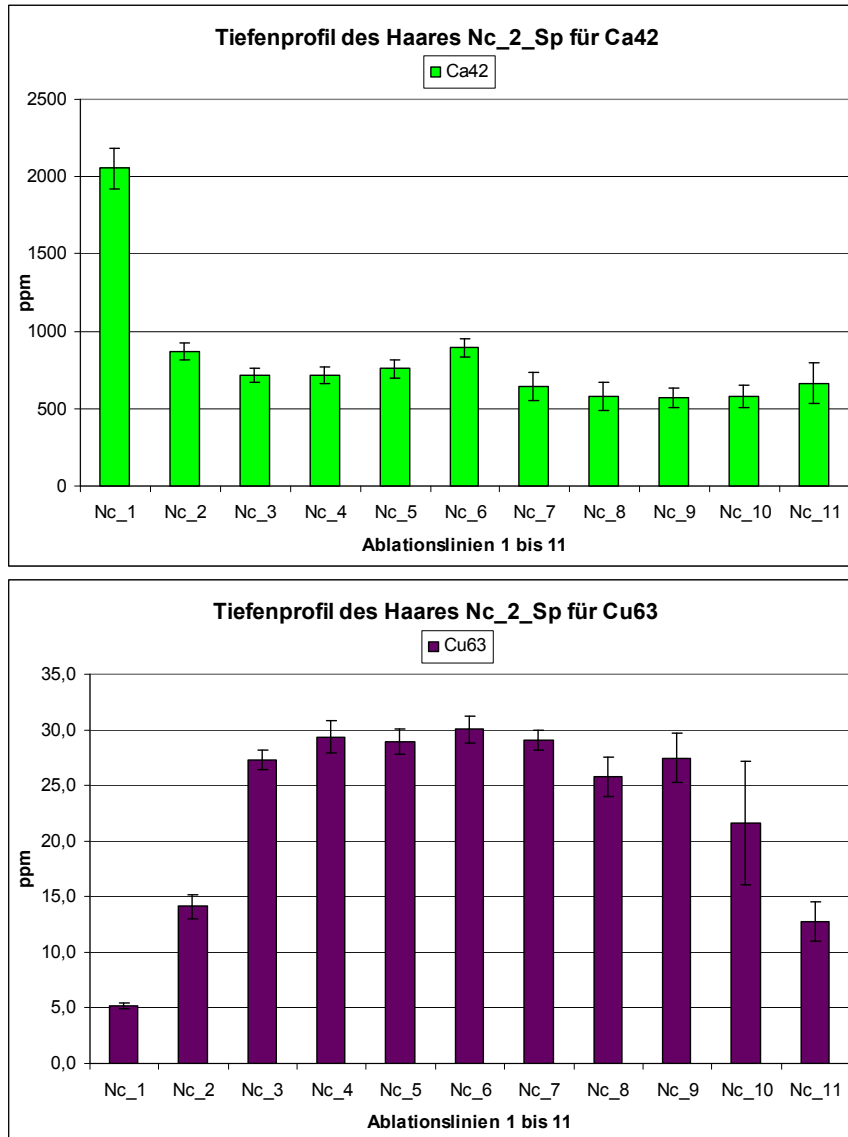


Abbildung 64: Tiefenprofil (11 Ablationslinien an derselben Stelle) der Elemente Calcium (oben) und Kupfer (unten) für die Haarprobe Nc_2_Sp (an der Spitze der Haarprobe gemessen).

Wie Na scheint sich auch Ca an der äußersten Schicht des Haares deutlich anzulagern. Nach der zweiten Ablationslinie ist die Ca-Konzentration jedoch merklich niedriger (von 2053 ppm auf 869 ppm). Sie steigt in Richtung Mitte des Haares erneut etwas an (Nc_6: 893 ppm) und fällt dann erneut ab. Bei Cu (siehe Abbildung 64) weist die erste Ablationsli-

nie die geringste Konzentration auf. Im mittleren Bereich der Probe (Nc_3 bis Nc_9) bleibt der Gehalt an Kupfer mit 25 bis 30 ppm relativ konstant.

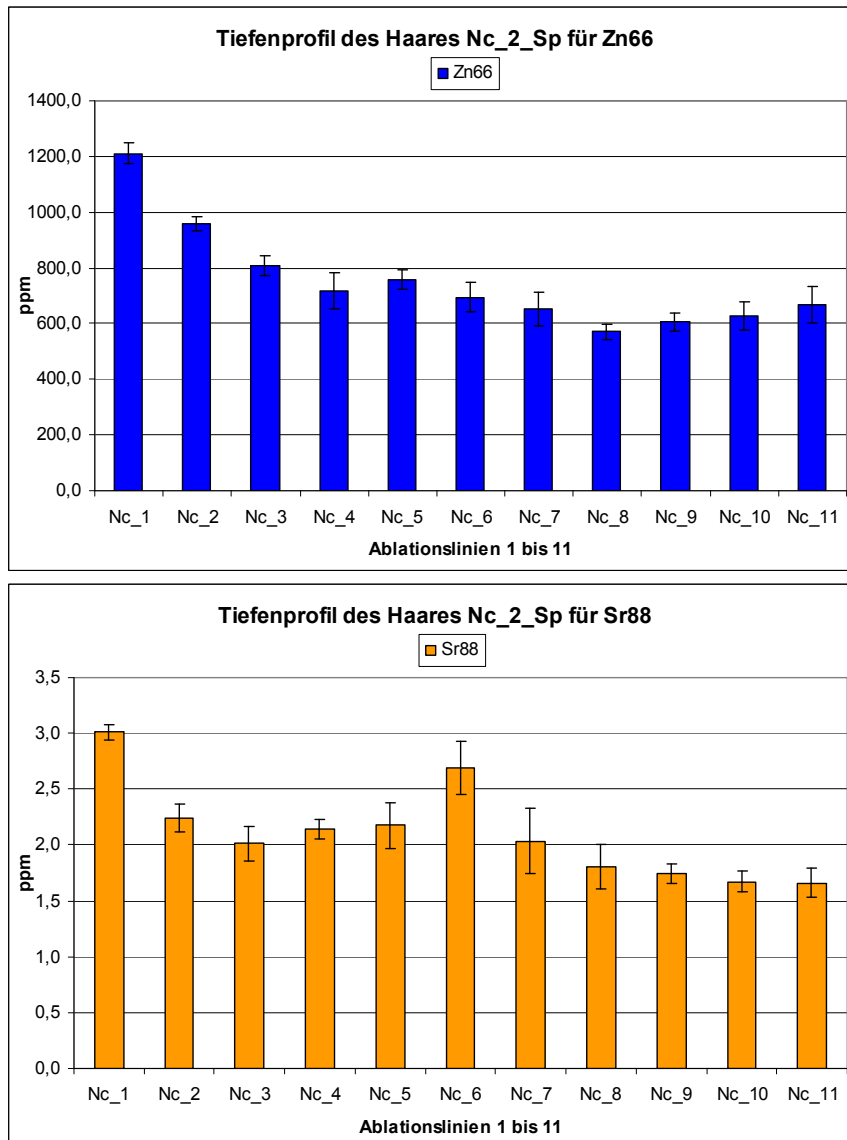


Abbildung 65: Tiefenprofil (11 Ablationslinien an derselben Stelle) der Elemente Zink (oben) und Strontium (unten) für die Haarprobe Nc_2_Sp (an der Spitze der Haarprobe gemessen).

Bei Zink (Abbildung 65) nimmt die Konzentration von 1211 ppm bei Nc_1 etwas langsamer auf den niedrigsten Wert von 570 ppm bei Nc_8 ab. Danach erfolgt ein leichter Anstieg der Konzentration. Strontium verhält sich ähnlich wie Natrium und Calcium: die erste Ablationslinie liefert die höchste Konzentration. Nach einem kurzen Abfall der Sr-Gehalte nimmt der Wert bis Nc_6 wieder zu (2,69) und fällt danach wieder leicht ab.

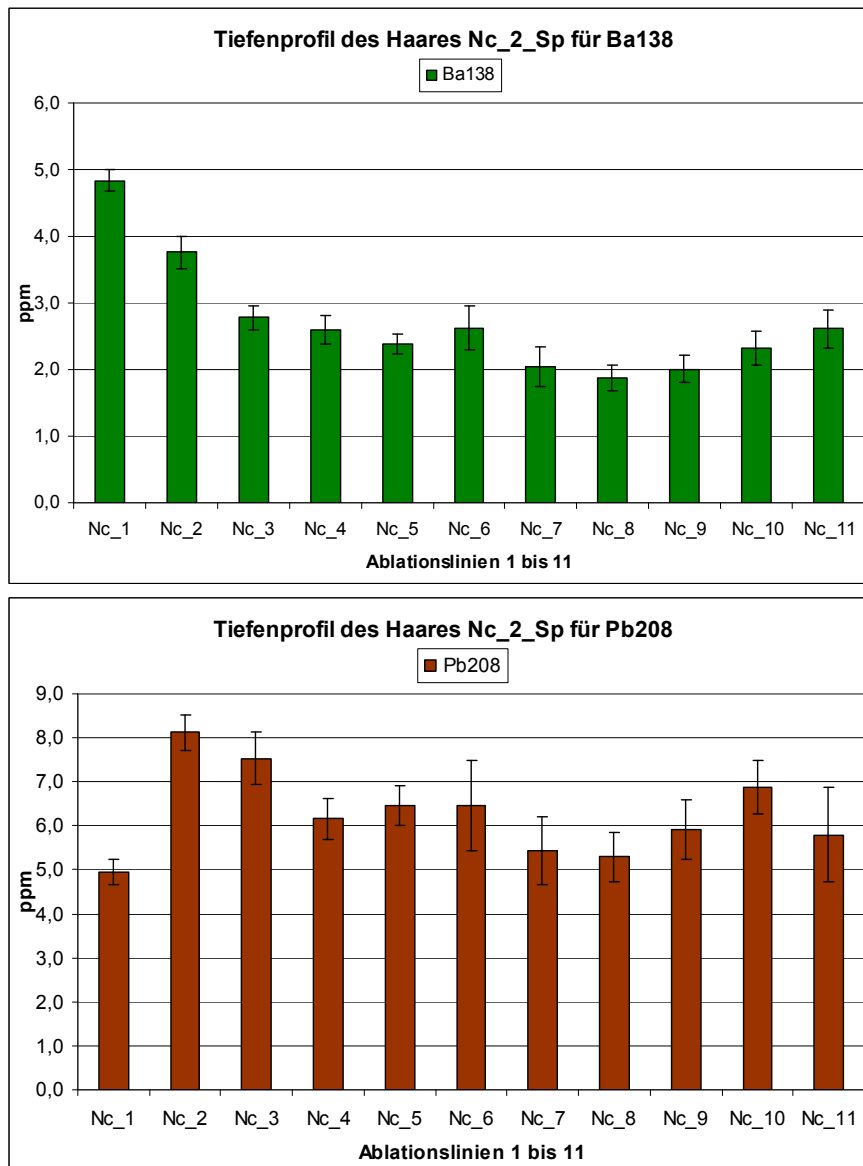


Abbildung 66: Tiefenprofil (11 Ablationslinien an derselben Stelle) der Elemente Barium (oben) und Blei (unten) für die Haarprobe Nc_2_Sp (an der Spitze der Haarprobe gemessen).

Bei Ba (Abbildung 66) nimmt die Konzentration von Nc_1 (4,84 ppm) auf Nc_8 (1,88 ppm) ab, danach folgt wieder ein leichter Anstieg. Bei Pb schwanken alle Werte zwischen 5 ppm und 8 ppm. Ein kontinuierlicher An- bzw. Abstieg der Konzentrationen ist nicht zu erkennen.

Die Elementkonzentrationen variieren innerhalb des Querschnitts der Haarprobe Nc zum Teil recht stark. Für Na, Ca und Sr nimmt die Konzentration zunächst nach der ersten Ablationslinie stark ab, bevor sie dann zur Mitte hin (Nc_6) wieder ansteigt, um danach erneut abzufallen. Bei Mg steigen die Werte bis Nc_6 an und nehmen dann wieder kontinuierlich ab. Die Ba- und Zn-Konzentrationen erreichen erst bei Nc_8 ihr Minimum. Blei scheint im Gesamtquerschnitt des Haares am homogensten verteilt zu sein. Bei Cu werden zwischen Nc_3 und Nc_10 sehr ähnliche Konzentrationen ermittelt.

Diese beschriebenen Elementverteilungen im Haar Nc sind nicht identisch mit denen, die in einem Haar des Probanden 049-00070-01-HE (Abkürzung: 49-70) gefunden werden. Bei dieser Haarprobe handelt es sich um ein rot gefärbtes Haar. Das Tiefenprofil wird diesmal mit 4 Ablationslinien nur angedeutet (gleiche Messbedingungen wie bei Probe Nc) und ist in Abbildung 67 bis Abbildung 70 dargestellt. Während für die Elemente Na (Abbildung 67), Ca (Abbildung 68), Zn, Sr (beide in Abbildung 69) und Ba (Abbildung 70) ähnliche Verteilungsformen wie bei der Haarprobe Nc zu erkennen sind, zeigen die Elemente Mg, Cu und Pb andere Verläufe.

Vor allem bei Cu ist ein gegensätzlicher Verlauf im Vergleich zu Haarprobe Nc zu beobachten (siehe Abbildung 68). Bei Probe 49-70 wird die höchste Konzentration mit der ersten Ablationslinie bestimmt. Danach scheint der Kupfergehalt kontinuierlich abzunehmen. Bei der Probe Nc ist dies umgekehrt: bei Nc_1 wird der niedrigste Kupferwert ermittelt (Abbildung 64), zur Mitte des Haares erhöht sich die Konzentration auf 25 bis 30 ppm.

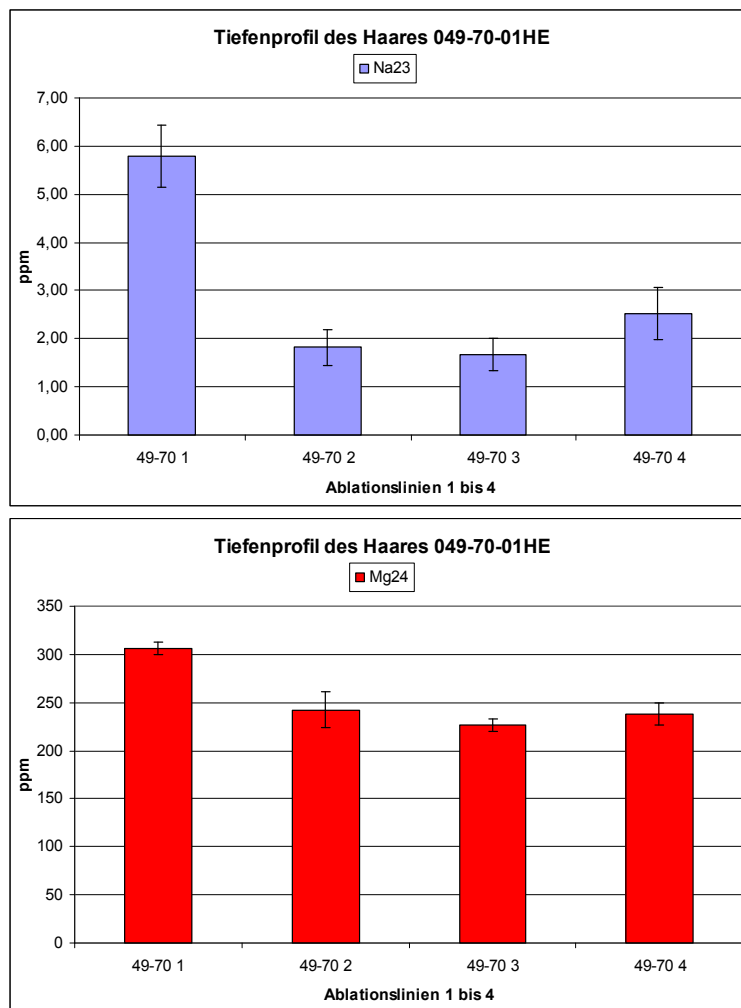


Abbildung 67: Tiefenprofil mit vier Ablationslinien für die Elemente Natrium (oben) und Magnesium (unten) für die Haarprobe 049-00070-01-HE.

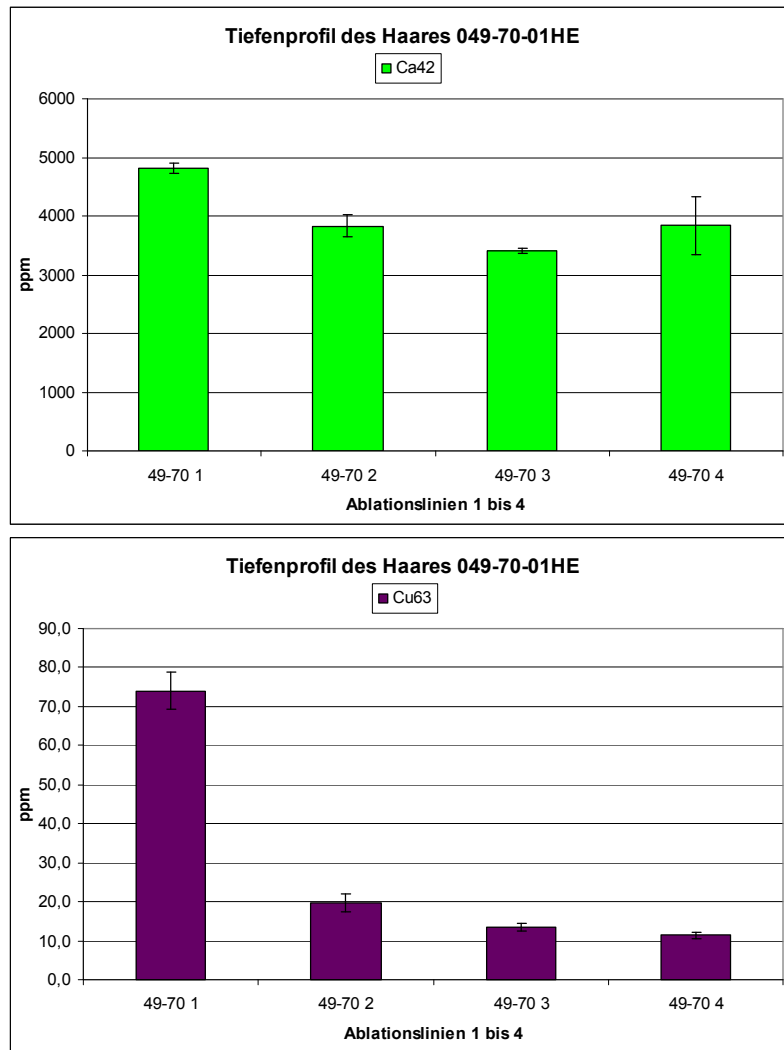


Abbildung 68: Tiefenprofil mit vier Ablationslinien für die Elemente Calcium (oben) und Kupfer (unten) für die Haarprobe 049-00070-01-HE.

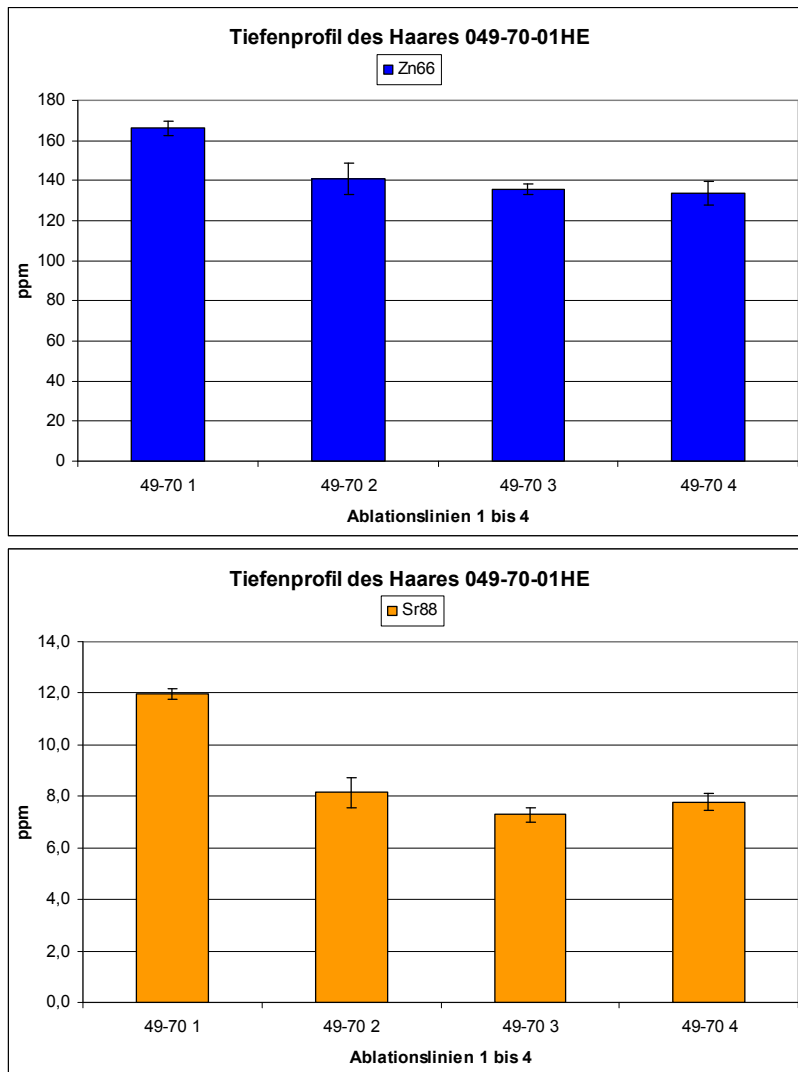


Abbildung 69: Tiefenprofil mit vier Ablationslinien für die Elemente Zink (oben) und Strontium (unten) für die Haarprobe 049-00070-01-HE.

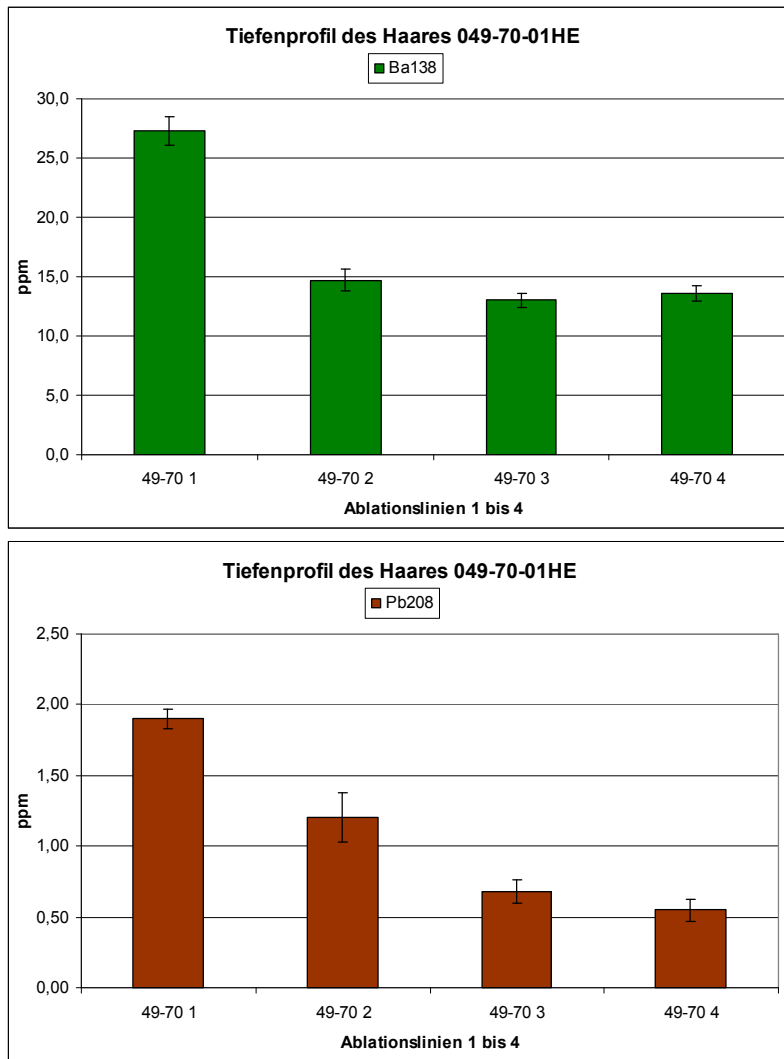


Abbildung 70: Tiefenprofil mit vier Ablationslinien für die Elemente Barium (oben) und Blei (unten) für die Haarprobe 049-00070-01-HE.

Während bei Pb für Probe Nc (siehe Abbildung 66) kein Trend in der Verteilung des Elements zu erkennen ist, scheint ein abnehmender Verlauf bei Probe 49-70 vorzuliegen.

Die aufgeführten Abbildungen führen erneut zu der Feststellung, dass die Elementkonzentrationen unterschiedlich in einem einzelnen Haar verteilt vorliegen und auch zwischen verschiedenen Probanden variieren können. Manche Elemente scheinen bei Betrachtung des Querschnitts eines Haares im mittleren Bereich konzentriert zu sein, während hingegen Natrium und Calcium im Außenbereich angereichert sind. Ob die Elemente durch den Blutkreislauf oder durch sonstige Umwelteinflüsse in das bzw. an das Haar gelangen bleibt weiter ungewiss.

Um ein weiteres Bild davon zu bekommen, wie die Elemente in einem Haar verteilt vorliegen können, wurde ein Pferdehaar mit sechs Ablationslinien an derselben Stelle analysiert. Bei dieser Probe kann davon ausgegangen werden, dass es weniger mit speziellen Haar-

pflegemitteln wie Shampoo oder Spray in Verbindungen gekommen ist und damit die Belastungen durch diese künstlichen Umwelteinflüsse geringer sind als beim Menschenhaar. Die Ergebnisse der ermittelten Konzentrationen für einige Elemente sind in Abbildung 71 und Abbildung 72 dargestellt. Für Natrium, Magnesium, Kupfer, Strontium, Barium und Blei sind die Gehalte, die aus der ersten Ablationslinie ermittelt werden, deutlich höher als die darauffolgenden. Dies ist in Einklang mit den Ergebnissen der menschlichen Haarproben: bestimmte Elemente scheinen sich in der äußeren Schicht der Haare zu konzentrieren. Bedenkt man dazu die Informationen aus Kapitel 3.2, dass die Cuticula die Schutzschicht des Haares darstellt, dann lässt sich der erhöhte Gehalt in diesem Außenbereich durchaus nachvollziehen.

Der Konzentrationsverlauf der Elemente im Tiefenprofil des Pferdehaars scheint etwas homogener zu sein als beim Menschenhaar. Zwar ist der Unterschied zwischen der ersten und der zweiten Ablationslinie für Magnesium, Kupfer, Strontium, Barium und Blei recht deutlich, jedoch stimmen die Werte für die Ablationslinien 2 bis 6 im Rahmen ihrer Fehler miteinander überein. Bei Natrium ist ein kontinuierlicher Abfall der Gehalte zu erkennen.

Beim Vergleich der Elementgehalte der beiden menschlichen Haarproben mit denen des Pferdehaares fällt auf, dass die Konzentrationen beim Menschen meist deutlich höher sind als beim Pferd. Nur der Natriumwert liegt beim Pferd über dem der Menschen. Es kann vermutet werden, dass die höheren Elementgehalte im Menschenhaar zum Einen durch die höheren künstlichen Belastungen (z.B. die Haarpflegemittel) und zum Anderen durch die „anspruchsvollere“ Ernährung der Menschen zustande kommen könnten.

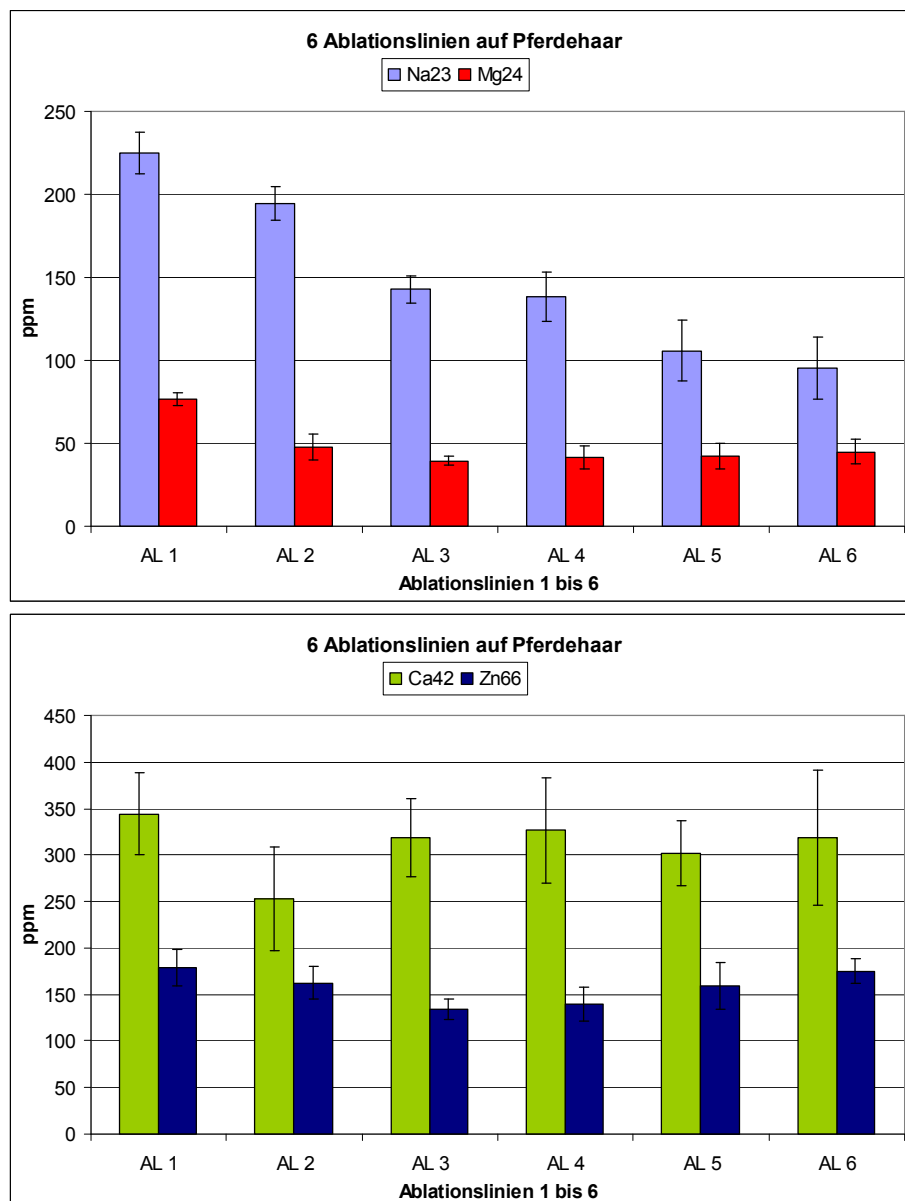


Abbildung 71: Tiefenprofil mit sechs Ablationslinien auf einem Pferdehaar für die Elemente Natrium, Magnesium (oben) und Calcium, Zink (unten).

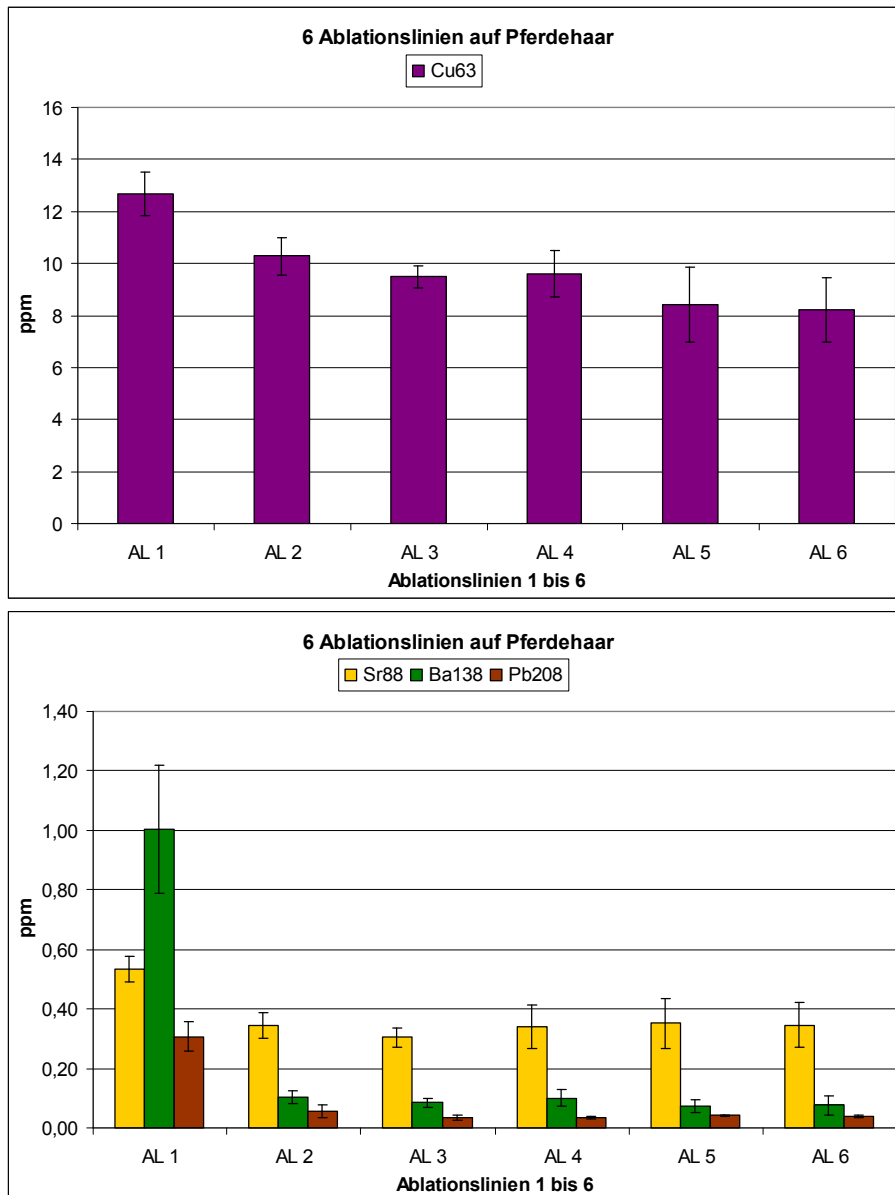


Abbildung 72: Tiefenprofil mit sechs Ablationslinien auf einem Pferdehaar für die Elemente Kupfer (oben) und Strontium, Barium, Blei (unten).

In der Literaturstelle Cookson, 1975¹⁴⁵ wurde die Elementverteilung im Querschnitt von Haarproben, die von drei verschiedenen Personen stammen, mittels Röntgenstrahlung analysiert. Es zeigte sich ebenfalls, dass manche Elemente an der Oberfläche des Haares höher konzentriert sind als in der Mitte. Die Verteilung und die Konzentration der Elemente unterscheiden sich zwischen den drei Haarspendern. Eine Erklärung für dieses Verhalten konnte der Autor nicht finden: „...further work is needed to improve the present disappointingly poor understanding of trace elements in hair“.

7.2.3 LA-ICP-MS an gefärbten Haaren: Übergang zwischen gefärbtem und natürlichem Bereich

Bei einigen der gesammelten Haarproben handelt es sich um Proben, die teilweise (Strähnen) oder komplett eingefärbt sind. Der Übergang zwischen dem gefärbten und dem natürlichen Bereich konnte gelegentlich mit bloßem Auge bereits erkannt werden. Deshalb wurde versucht, diesen Übergangsbereich mittels LA-ICP-MS zu analysieren, um zu erfahren, ob das Haarfärbemittel einen Einfluss auf die Elementkonzentrationen im Haar besitzt.

Bei der Probe EI handelt es sich um eine Haarprobe, die komplett dunkelbraun gefärbt ist. Die natürliche Haarfarbe rot tritt jedoch in der Nähe der Kopfhaut bereits wieder hervor. Mit neun Ablationslinien im roten und neun Linien im braun gefärbten Bereich soll der Übergang der beiden Farben betrachtet werden. Da pro Linie ca. 300 µm ablatiert werden, ist die x-Achse in den Auftragungen der Ergebnisse in 300 µm-Schritten gegliedert. Für die Elemente Natrium, Magnesium, Kalium, Kupfer, Zink (siehe Abbildung 73), Eisen, Strontium, Barium (siehe Abbildung 74), Aluminium, Blei (siehe Abbildung 75) und Calcium (Abbildung 76) sind die Ergebnisse nachfolgend aufgeführt. Der Übergang wird in den Diagrammen mit einem schwarzen Balken zwischen 2700 µm und 3000 µm angezeigt. Links davon liegt der rote, natürliche Bereich, rechts davon der gefärbte braune Bereich.

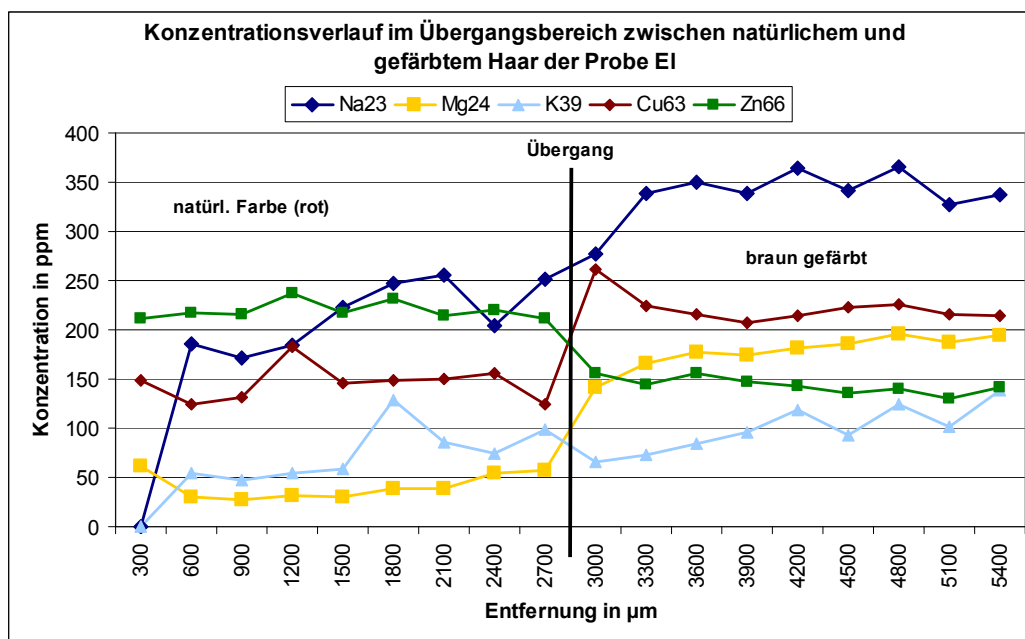


Abbildung 73: Konzentrationsverlauf der Elemente Na, Mg, K, Cu und Zn im Übergangsbereich (siehe Balken zwischen 2700 und 3000 µm) zwischen natürlichem (links) und braun gefärbten (rechts) Bereich der Probe EI.

In Abbildung 73 ist bei den Elementen Natrium, Magnesium und Kupfer ein Anstieg der Konzentrationen vom natürlichen in den gefärbten Bereich zu erkennen. Der Wert des Kali-

ums steigt ebenfalls etwas an, wenn auch nicht so deutlich wie bei den anderen drei Elementen. Der Gehalt an Zink nimmt hingegen ab.

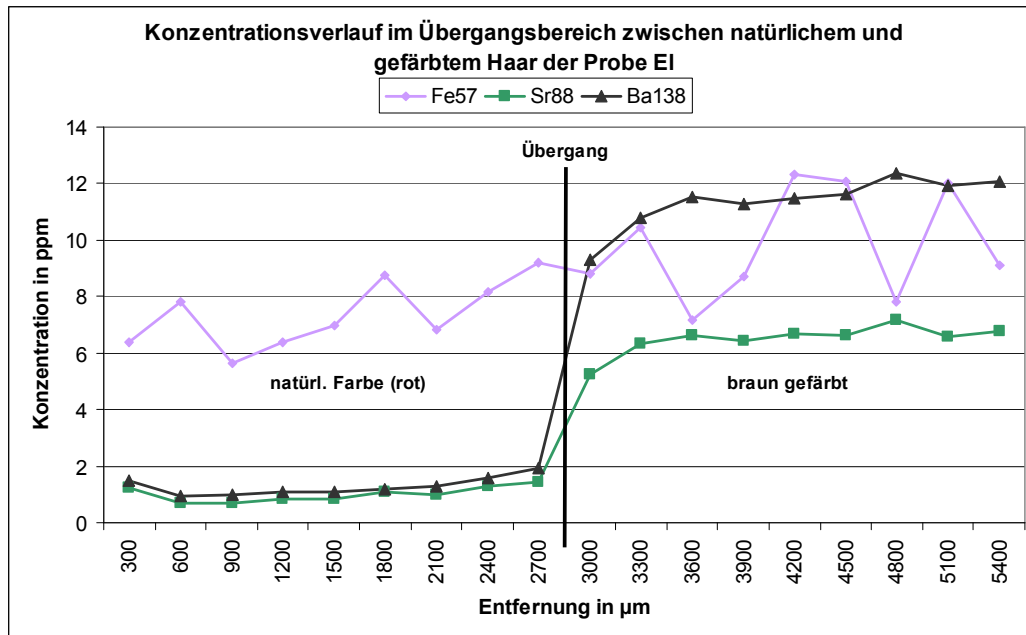


Abbildung 74: Konzentrationsverlauf der Elemente Fe, Sr und Ba im Übergangsbereich (siehe Balken zwischen 2700 und 3000 µm) zwischen natürlichem (links) und braun gefärbten (rechts) Bereich der Probe EI.

Auch bei Strontium und Barium ist ein deutlicher Anstieg der Konzentrationen zu erkennen (siehe Abbildung 74). Das Eisen zeigt hingegen einen auf- und absteigenden Verlauf. Gleiches gilt für Aluminium und Blei in Abbildung 75.

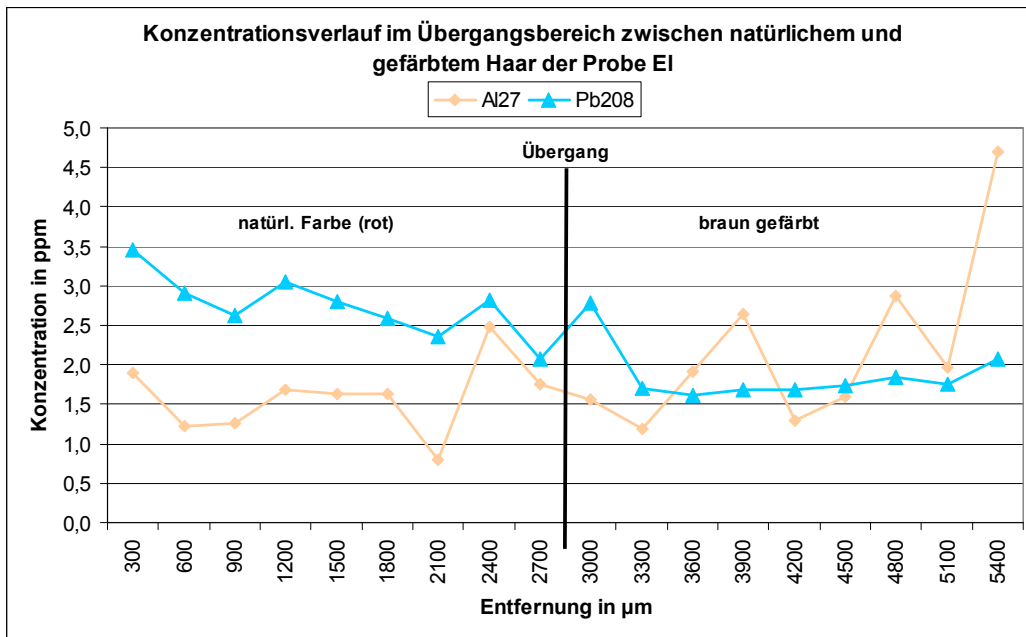


Abbildung 75: Konzentrationsverlauf der Elemente Al und Pb im Übergangsbereich (siehe Balken zwischen 2700 und 3000 μm) zwischen natürlichem (links) und braun gefärbten (rechts) Bereich der Probe EI.

In Abbildung 76 ist der sehr deutliche Anstieg des Calciums zwischen dem Übergangsbereich zu beobachten.

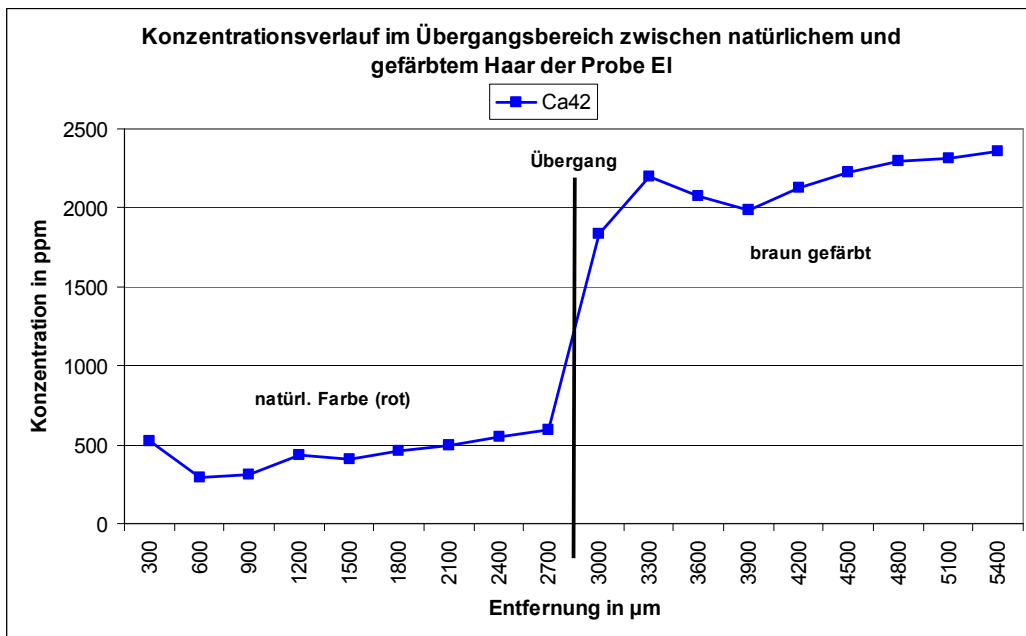


Abbildung 76: Konzentrationsverlauf des Elements Ca im Übergangsbereich (siehe Balken zwischen 2700 und 3000 μm) zwischen natürlichem (links) und braun gefärbten (rechts) Bereich der Probe EI.

Beim Übergang zwischen natürlichem rot und gefärbtem braun ist bei den Elementen Natrium, Magnesium, Kupfer, Strontium, Barium und Calcium eine deutliche Konzentrationszu-

nahme, sowie eine geringe Abnahme der Zinkkonzentration zu beobachten. Somit scheint das Haarfärbemittel Auswirkungen auf die Elementgehalte in der äußeren Schuppenschicht der Haare zu haben. Dieses Ergebnis wird bei Betrachtung einer weiteren Haarprobe bestätigt.

Bei der Probe 057-000126-01-HE verhält es sich im Vergleich zu Probe EI genau umgekehrt was die Färbung betrifft: die natürliche schwarze Haarfarbe wurde rot gefärbt. Somit ist ein Übergang (bei 3600 μm) von schwarz (an der Kopfhaut) zu rot zu beobachten.

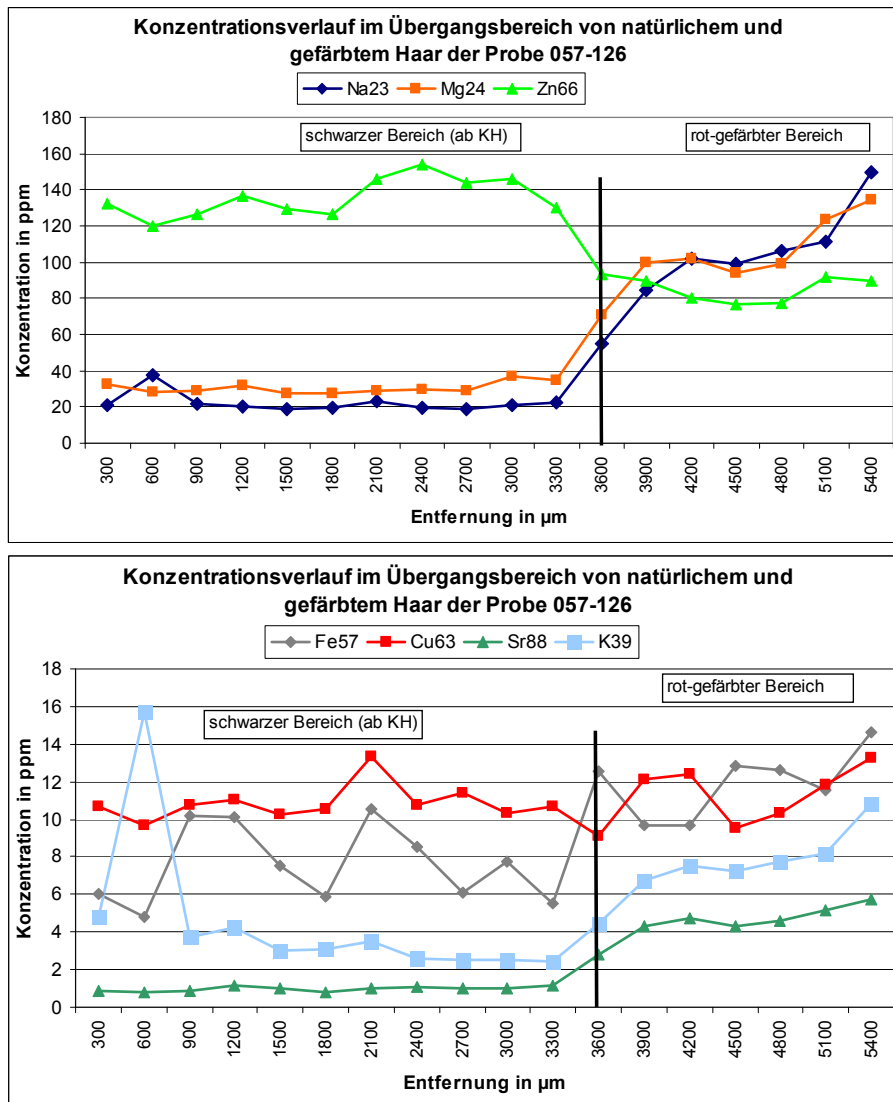


Abbildung 77: Konzentrationsverlauf der Elemente Na, Mg, Zn (oben) und Fe, Cu, Sr, K (unten) für den Übergangsbereich von natürlichem (schwarz) und gefärbtem (rot) Haar der Probe 057-000126-01-HE.

Bei den Ergebnissen der Elementkonzentrationen im Übergangsbereich verhalten sich beide Haarproben gleich: Für Natrium, Magnesium, Strontium (siehe Abbildung 77), Barium und Calcium (siehe Abbildung 78) wird wie bei Probe EI ein Konzentrationsanstieg im gefärbten Bereich beobachtet. Der Zinkgehalt hingegen nimmt erneut ab (Abbildung 77 oben).

Die Konzentration des Kupfers schwankt zwischen 9 ppm und 14 ppm (Abbildung 77 unten). Für Kalium ist ein leichter Anstieg zu beobachten.

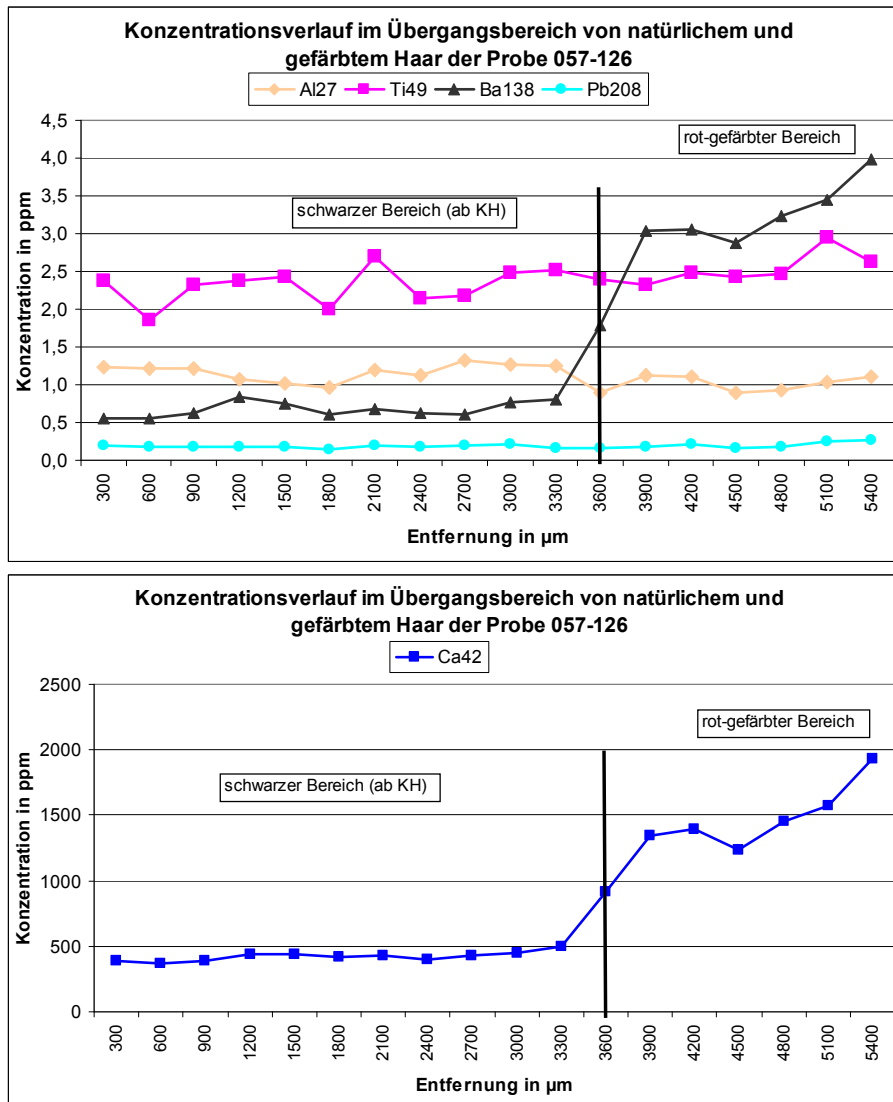


Abbildung 78: Konzentrationsverlauf der Elemente Al, Ti, Ba, Pb (oben) und Ca (unten) für den Übergangsbereich von natürlichem (schwarz) und gefärbtem (rot) Haar der Probe 057-000126-01-HE.

An dieser Haarprobe konnte erneut gezeigt werden, dass sich die Konzentrationen einiger Elemente (Na, Mg, Zn, Sr, Ba und Ca) durch die Verwendung von Haarfärbemitteln in der äußeren Schicht des Haares beeinflussen lassen.

Durch diesen Befund wird eine mögliche Ortswechselbestimmung anhand von Elementkonzentrationen weiter erschwert.

Es bleibt jedoch festzuhalten, dass die LA-ICP-MS Methode für die grobe Konzentrationsbestimmung an einzelnen Haaren geeignet ist. So wurde sie als Vormethode für die Ther-

mionen-Massenspektrometrie eingesetzt, um die Konzentrationen von Strontium und Blei vor der chromatographischen Trennung zu bestimmen.

Des Weiteren wurden interessante Aspekte zur Verteilung der Elemente in einem einzelnen Haar entdeckt, auch wenn diese unter den jetzigen Bedingungen und dem bisherigen Kenntnisstand nicht hilfreich sind.

7.2.4 Vergleich der Konzentrationen von gewaschenen und ungewaschenen Haarproben

Wie bereits in Kapitel 6.2.2.4 diskutiert, könnte evtl. ein vorheriges Waschen der einzelnen Haare sinnvoll sein, wenn dadurch Anhaftungen von z.B. Haarstylingprodukten wie Spray, Gel usw., entfernt werden könnten. Dazu werden zwei Waschlösungen verwendet: zum Einen eine Mischung aus Chloroform und Methanol, wie sie bei der IRMS zur Vorreinigung der Haarproben verwendet wird (siehe Kapitel 6.3.1) und zum Anderen die vorgeschlagene Standardwaschprozedur der IAEA aus Aceton und MilliQ Wasser^{24,38,39,45}.

Bevor die Haarsträhne bei der IRMS in das Chloroform/Methanol-Gemisch eingelegt wird, werden drei bis vier einzelne Haare entfernt und für die Messungen mittels LA-ICP-MS aufbewahrt. Die gewaschenen Haare werden nach der Trocknung entnommen.

Bei der Waschprozedur mittels Aceton (Merck, Darmstadt) und Wasser werden ein bis zwei ungewaschene Haare mit Tesafilm auf einen Objektglaträger aufgeklebt. Danach werden sie mit Aceton ab gespült und in eine Glasschale, die mit Aceton gefüllt ist, eingelegt. Nach zehn Minuten werden sie aus dem Bad entnommen und mit Wasser ab gespült, bevor sie dreimal für ca. zehn Minuten in eine Glasschale gelegt werden, die mit MilliQ Wasser gefüllt ist. Danach wird die Probe mit Aceton ab gespült und über Nacht bei Raumtemperatur getrocknet.

Die Ergebnisse aus den beiden Waschprogrammen sind für verschiedene Proben in den nachfolgenden Tabellen dargestellt. Zwei Haare, die mit Chloroform/Methanol gewaschen wurden, sind in Tabelle 22 (049-00045-01-HK) und Tabelle 23 (351-00005-02-HV) aufgeführt, zwei Haare der Probe Nc wurden mit Aceton und Wasser gewaschen (Tabelle 24 und Tabelle 25).

Tabelle 22: Konzentrationsergebnisse zweier einzelner Haare von Probe 049-00045-01-HK: eine ungewaschen (049-00045-01-HK) und eine gewaschen (049-00045-01-HK gew.) mit einem Chloroform/Methanol-Gemisch. Letzte Spalte zeigt den Vergleich zwischen ungewaschenen (unge) und gewaschenen (gew) Haaren in Prozent an.

Element	049-00045-01-HK		049-00045-01-HK gew.		unge/gew
	MW [ppm]	SD	MW [ppm]	SD	
Na	185,4	18,2	57,9	3,6	320%
Mg	127,8	3,9	134,8	3,6	95%
Al	0,98	0,13	1,27	0,08	77%
K	115,6	17,9	44,1	21,5	262%
Ca	2063	81	2000	54	103%
Ti	7,98	1,04	13,68	3,61	58%
Mn	0,11	0,05	0,12	0,04	92%
Fe	8,53	2,58	12,51	0,91	68%
Cu	32,6	1,4	49,3	1,5	66%
Zn	148,9	13,6	135,8	5,2	110%
Sr	5,07	0,19	5,46	0,24	93%
Ba	4,01	0,20	3,89	0,14	103%
Pb	1,16	0,23	1,00	0,09	116%

Der Konzentrationsunterschied zwischen gewaschenen und ungewaschenen Haaren von Probe 049-00045-01-HK wird ersichtlich bei Betrachtung der rechten Spalte von Tabelle 22. Für die Elemente Magnesium, Calcium, Mangan, Zink, Strontium, Barium und Blei werden in beiden Haaren sehr ähnliche Gehalte (Unterschiede kleiner als 20 %) gefunden. Für Aluminium, Titan, Eisen und Kupfer werden größere Abweichungen ermittelt. Sehr große Diskrepanzen werden bei den Konzentrationen von Natrium und Kalium beobachtet: die Gehalte der beiden Elemente sind in der gewaschenen Probe deutlich erniedrigt.

Tabelle 23: Konzentrationsergebnisse zweier einzelner Haare von Probe 351-00005-02-HV: eine ungewaschen (351-00005-02-HV) und eine gewaschen (351-00005-02-HV gew.) mit einem Chloroform/Methanol-Gemisch. Letzte Spalte zeigt den Vergleich zwischen ungewaschenen (unge) und gewaschenen (gew) Haaren in Prozent an.

Element	351-00005-02-HV		351-00005-02-HV gew.		unge/gew
	MW [ppm]	SD	MW [ppm]	SD	
Na	238,4	38,6	74,8	13,3	319%
Mg	23,3	1,4	23,3	1,0	100%
Al	0,55	0,10	0,54	0,09	103%
K	343,0	90,7	86,4	13,7	397%
Ca	1210	117	1057	88	115%
Ti	2,42	0,24	2,09	0,20	116%
Mn	0,15	0,05	0,35	0,13	42%
Fe	12,24	2,75	13,97	4,16	88%
Cu	43,9	1,8	36,0	2,2	122%
Zn	143,6	5,7	131,0	3,2	110%
Sr	1,20	0,10	1,27	0,07	95%
Ba	0,35	0,05	0,61	0,12	57%
Pb	0,31	0,03	0,31	0,04	99%

Diese Erniedrigung der Natrium- und Kaliumkonzentrationen wird auch bei der Probe 351-00005-02-HV gew. gefunden (Tabelle 23). Sehr ähnliche Gehalte werden für Magnesium, Aluminium, Calcium, Titan, Eisen, Zink, Strontium und Blei für beide Proben ermittelt. Für Barium und Mangan wird in Probe 351-00005-02-HV gew. eine höhere Konzentration bestimmt als in Probe 351-00005-02-HV ungewaschen.

Beim Betrachten dieser Ergebnisse muss bedacht werden, dass, wie bereits in Kapitel 6.2.2 und 7.2.1 erläutert, einzelne Haare an verschiedenen Stellen unterschiedliche Konzentrationen aufzeigen können. So sind in Abbildung 59 die Elementgehalte von fünf einzelnen Haaren derselben Person dargestellt. Bereits zwischen diesen einzelnen Haaren treten zum Teil erhebliche Elementkonzentrationsunterschiede auf. Auch bei diesem Waschprozess werden zwei unterschiedliche Haare derselben Person verwendet: eine wurde gewaschen und eine nicht. Deshalb kann nur vermutet werden, dass die Waschprozedur mit Chloroform und Methanol hauptsächlich Auswirkungen auf die Konzentrationen der leicht löslichen und im Schweiß enthaltenen Elemente Natrium und Kalium hat.

Das gleiche gilt auch für die Ergebnisse, die beim Waschvorgang mit Aceton und Wasser erhalten werden (siehe Tabelle 24 und Tabelle 25): es kann nicht genau belegt werden, dass die Konzentrationsunterschiede zwischen den gewaschenen und ungewaschenen Proben wirklich nur durch den Waschvorgang selbst zustande kommen. Allgemein betrachtet kann jedoch geäußert werden, dass die Waschprozedur mit Aceton evtl. mehr Einfluss auf die Elementgehalte hat als die Chloroform/Methanol-Lösung.

Tabelle 24: Konzentrationsergebnisse zweier einzelner Haare von Probe Nc: eine ungewaschen (Nc 3) und eine gewaschene (Nc 1 gew.) mit einem Aceton/Wasser-Gemisch. Letzte Spalte zeigt den Vergleich zwischen ungewaschenen (unge) und gewaschenen (gew) Haaren in Prozent an.

Element	Nc 3		Nc 1 gew.		unge/gew
	MW [ppm]	SD	MW [ppm]	SD	
Na	515,5	283,6	1,79	0,21	28864%
Mg	43,7	5,1	14,2	0,9	307%
Al	7,32	0,72	2,12	0,32	345%
Ca	335,7	45,1	175,5	14,7	191%
Ti	4,69	5,61	1,96	0,10	239%
Mn	0,13	0,02	0,11	0,01	119%
Cu	6,92	0,50	2,99	0,26	232%
Zn	180,9	5,3	665,1	20,9	27%
Sr	1,10	0,16	0,45	0,04	247%
Ba	1,91	0,19	1,37	0,12	140%
Pb	2,62	0,23	2,96	0,14	88%

In Tabelle 24 sind die Konzentrationen von Natrium, Magnesium, Aluminium, Calcium, Titan, Kupfer, Strontium und Barium in der gewaschenen Probe (Nc 1 gew.) deutlich niedriger als in der ungewaschenen (Nc 3). Hingegen ist der Zinkgehalt in der Probe Nc 1 gew. um

ca. das dreifach erhöht. Gleiches gilt für Probe Nc 2 gew. in Tabelle 25. Hierbei stellt sich die Frage, ob das Zink durch Verunreinigungen der beiden Lösungsmitteln erhöht wurde oder ob die beiden Proben Nc 1 und Nc 2 beide zufällig eine Konzentration von ca. 600 ppm und Probe Nc 3 und Nc 4 einen Gehalt von ca. 200 ppm Zink aufweisen (siehe Abbildung 59).

Da durch diese beiden Waschprozesse keine wesentlich neuen Erkenntnisse gewonnen werden konnten, wurde auf das Waschen der einzelnen Haare verzichtet. Ohnehin werden von den Analysen mit mehreren Ablationslinien auf einer Stelle aussagekräftigere Aspekte erhofft. Dadurch werden wahrscheinlich am Besten jegliche äußeren Anhaftungen am Haar beseitigt und zusätzlich noch gemessen (erste Ablationslinie). Vielleicht können diese äußeren Elementgehalte, die evtl. durch besondere Umwelteinflüsse wie z.B. Haarspray, Haarfestiger oder Gel beeinträchtigt werden, auch charakteristisch für eine bestimmte Person sein. Unter diesem Aspekt sollte deshalb von einem vorherigen Waschen bei der LA-ICP-MS Methode abgesehen werden.

Tabelle 25: Konzentrationsergebnisse zweier einzelner Haare von Probe Nc: eine ungewaschen (Nc 4) und eine gewaschene (Nc 2 gew.) mit einem Aceton/Wasser-Gemisch. Letzte Spalte zeigt den Vergleich zwischen ungewaschenen (unge) und gewaschenen (gew) Haaren in Prozent an.

Element	Nc 4		Nc 2 gew.		unge/gew
	MW [ppm]	SD	MW [ppm]	SD	
Na	793,0	199,8	3,19	1,37	24860%
Mg	59,4	12,5	40,82	2,50	146%
Al	8,98	0,95	5,39	1,93	167%
Ca	544,0	106,4	1716	166	32%
Ti	6,81	3,69	3,30	1,27	206%
Mn	0,53	0,51	0,22	0,08	235%
Cu	8,47	0,66	5,44	0,46	156%
Zn	177,3	12,4	640,6	25,8	28%
Sr	1,36	0,25	1,33	0,08	102%
Ba	2,45	0,36	2,96	0,25	83%
Pb	2,14	0,18	3,86	0,32	55%

7.3 ICP-MS: Flüssig-Modus

Für die Haaranalysen mittels Flüssig-ICP-MS werden Proben ausgewählt, die zum Zeitpunkt der Analysen bereits mit der IRMS auf deren Isotopenverhältnisse untersucht worden sind und damit, entsprechend der Reisedaten des jeweiligen Haarprobenspenders, bereits in bestimmte chronologische Abschnitte eingeteilt sind. Es wurden sowohl Proben von Personen ausgewählt, die einen Ortswechsel vollzogen, als auch Personen, die keinen Aufenthaltsortswchsel erlebt hatten.

Als interner Standard wird allen aufgeschlossenen Proben, wie bereits geschildert, Indium zugeführt. Zusätzlich wird eine 5 ppb-Lösung, bestehend aus den Elementen Niob, Rhodium und Thallium, durch das Kopplungsstück am Massenspektrometer als weiterer interner Standard eingeleitet. Als Fehler wird die Standardabweichung aus vier Messwerten angegeben.

7.3.1 Flüssig-ICP-MS an Haarproben ohne Ortswechsel

Die Haarprobe 049-00069-01-HE stammt von einer Person aus Monzingen an der Nahe (Rheinland-Pfalz). Sie hat keine längeren Auslandsreisen in den letzten Jahren unternommen. Ihre Haarsträhne wurde in die in Tabelle 26 aufgelisteten drei Abschnitte unterteilt. Vom zeitlichen Verlauf betrachtet bildet dabei die Probe T69_1 die jüngste und T69_3 die älteste Probe.

Tabelle 26: Reisedaten von Probe 049-00069-01-HE

<i>Probenname</i>	<i>Ort</i>	<i>Datum</i>
T69_1	Monzingen	09.04.09 – 09.01.10
T69_2	Monzingen	08.06.08 – 08.04.09
T69_3	Monzingen	07.08.07 – 07.06.08

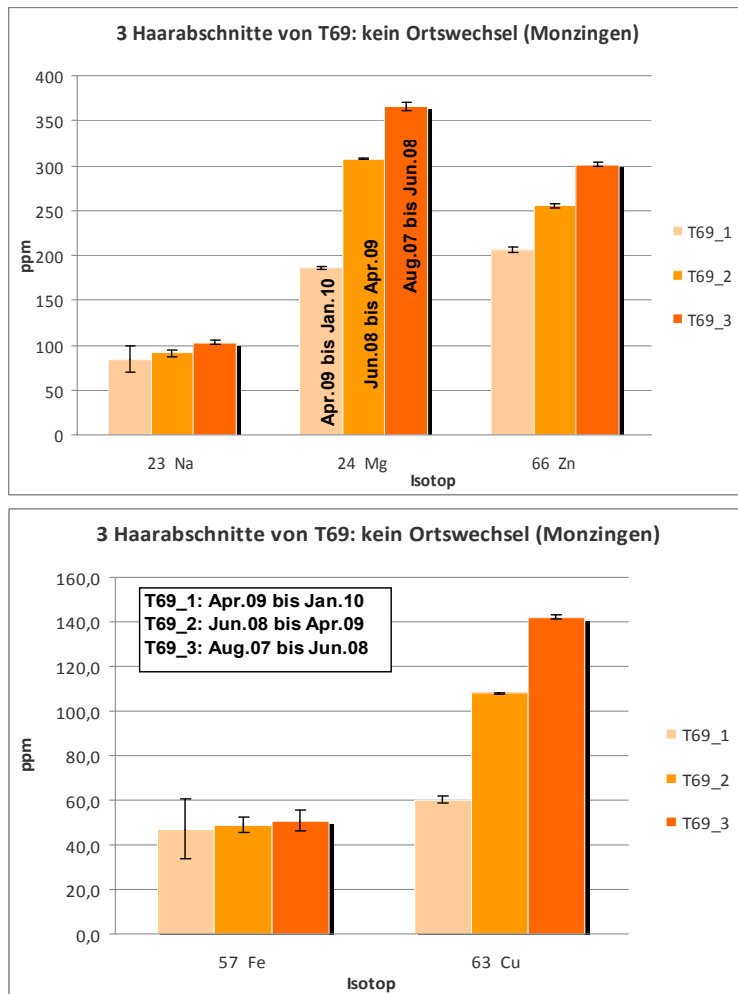


Abbildung 79: Elementkonzentrationsergebnisse der drei Haarabschnitte von Probe 049-00069-01-HE für die Elemente Na, Mg, Zn (oben) und Fe, Cu (unten).

Bei Betrachtung der Diagramme in Abbildung 79 und Abbildung 80 wird ersichtlich, dass die Werte von Mg, Ca, Zn, Cu, Sr, Ba, Pb und Ag vom jüngsten Haarabschnitt zum ältesten Haarabschnitt stetig ansteigen. Bei Natrium, Eisen und Mangan stimmen die Gehalte im Rahmen der Fehler überein. Für das Element Titan ist kein Trend zu erkennen. Dessen Werte sind jedoch auch mit einer höheren Standardabweichung belastet.

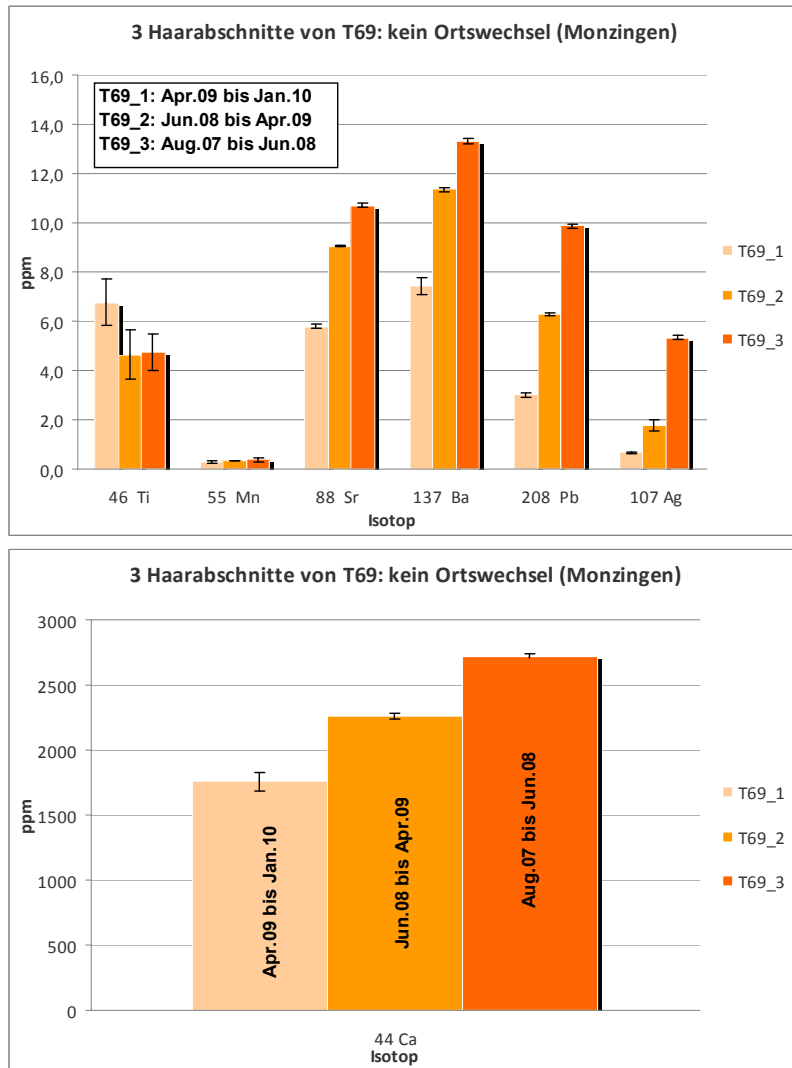


Abbildung 80: Elementkonzentrationsergebnisse der drei Haarabschnitte von Probe 049-00069-01-HE für die Elemente Ti, Mn, Sr, Ba, Pb, Ag (oben) und Ca (unten).

Ein ähnliches Bild wird bei den Elementkonzentrationsergebnissen der Haarprobe 049-00075-01-HE beobachtet: Die Person, die aus Merxheim an der Nahe stammt, hat ebenfalls keine bedeutenden Ortswechsel vollzogen. Ihre Haarsträhne wurde in drei Abschnitte unterteilt (siehe Tabelle 27).

Tabelle 27: Reisedaten von Probe 049-00075-01-HE

<i>Probenname</i>	<i>Ort</i>	<i>Datum</i>
T75_1	Merxheim	09.04.09 – 09.01.10
T75_2	Merxheim	08.06.08 – 08.04.09
T75_3	Merxheim	07.10.07 – 07.06.08

Die Elementkonzentrationen von Mg, Fe, Cu, Ti, Mn, Sr, Ba, Pb, Ag und Ca zeigen wieder den treppenähnlichen ansteigenden Verlauf (siehe Abbildung 81 und Abbildung 82). Die jüngsten Haare, die vom Ansatz des Kopfes stammen (T75_1), haben geringere Werte als die älteren Haarspitzen (T75_3). Zink hat hingegen in allen drei Abschnitten recht ähnliche Konzentrationen.

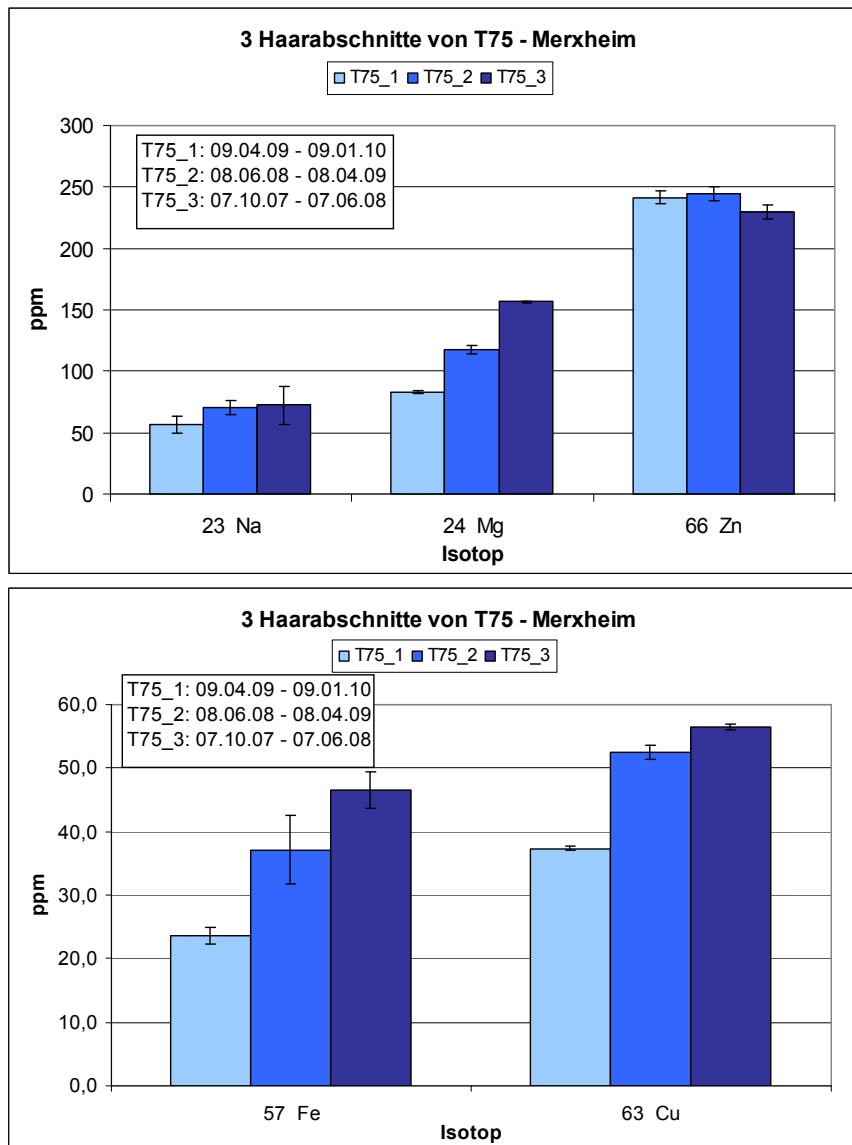


Abbildung 81: Elementkonzentrationsergebnisse der drei Haarabschnitte von Probe 049-00075-01-HE für die Elemente Na, Mg, Zn (oben) und Fe, Cu (unten).

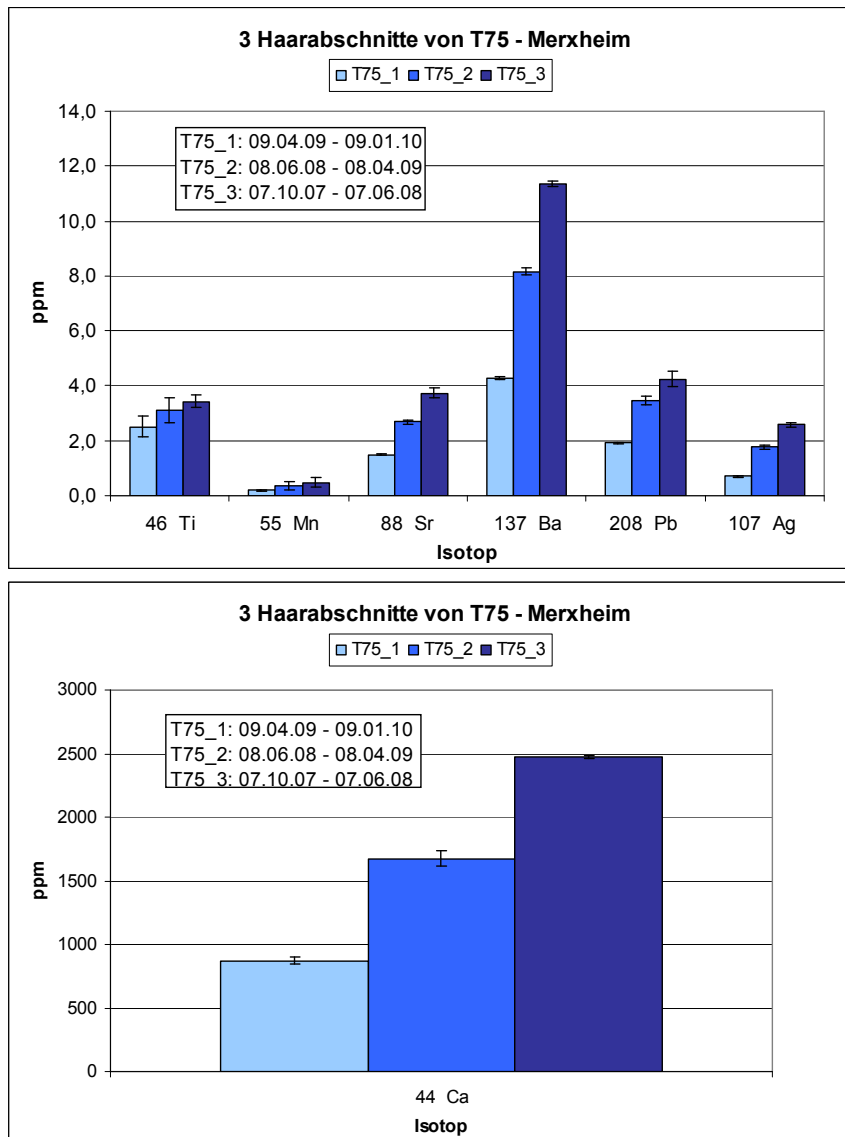


Abbildung 82: Elementkonzentrationsergebnisse der drei Haarabschnitte von Probe 049-00075-01-HE für die Elemente Ti, Mn, Sr, Ba, Pb, Ag (oben) und Ca (unten).

Dieser Verlauf der Elemente lässt vermuten, dass je älter die Haare sind, desto mehr Elemente konnten sich in bzw. an die Haare anlagern. Die natürlichen (Blutkreislauf) und künstlichen (z.B. Haarspray, usw.) Umwelteinflüsse könnten für diese Konzentrationserhöhungen verantwortlich sein.

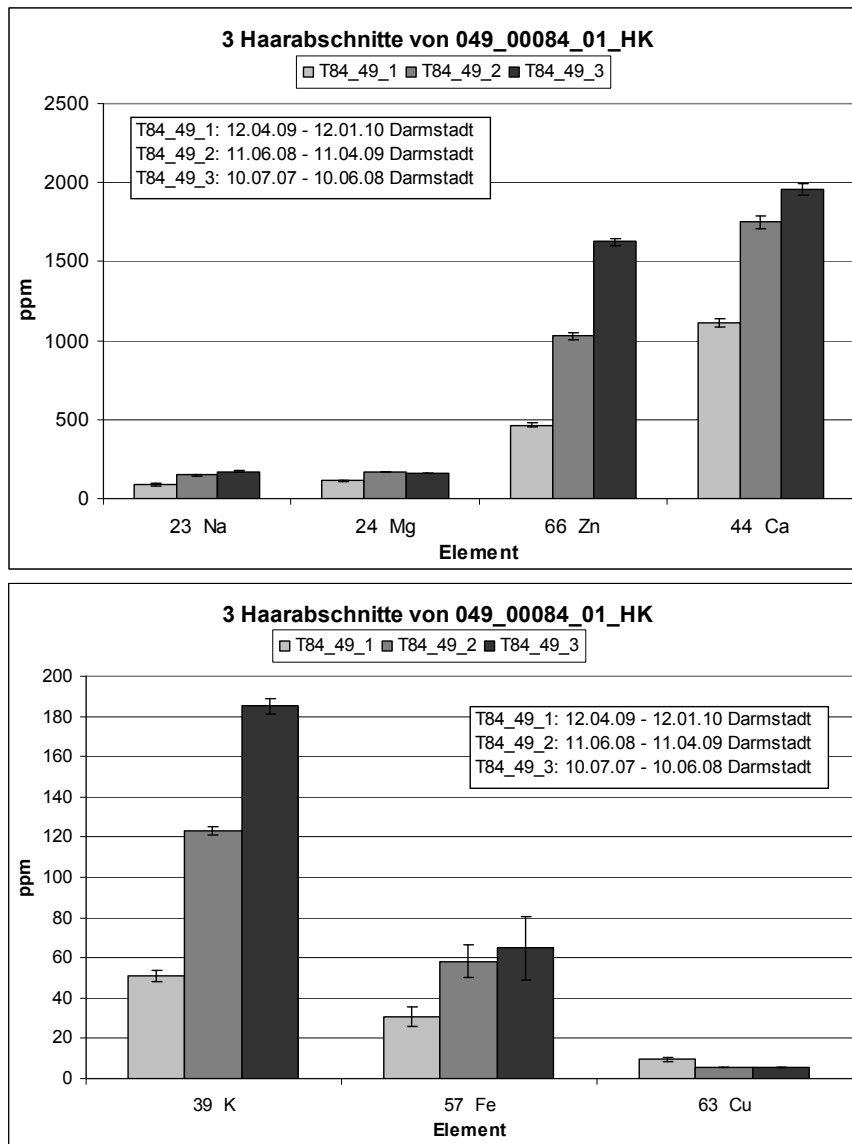


Abbildung 83: Elementkonzentrationsergebnisse der drei Haarabschnitte von Probe 049-00084-01-HK für die Elemente Na, Mg, Zn, Ca (oben) und K, Fe, Cu (unten).

In Abbildung 83 und Abbildung 84 sind einige Elementkonzentrationsergebnisse der Haare einer Person aus Darmstadt aufgetragen. Ihre Haarsträhne wurde in drei Abschnitte eingeteilt. Sie hat keine Auslandsreisen im zurückliegenden Zeitraum unternommen (siehe Tabelle 28).

Tabelle 28: Reisedaten von Probe 049-00084-01-HK

<i>Probenname</i>	<i>Ort</i>	<i>Datum</i>
T84_49_1	Darmstadt	12.04.09 – 12.01.10
T84_49_2	Darmstadt	16.06.08 – 11.04.09
T84_49_3	Darmstadt	10.07.07 – 10.06.08

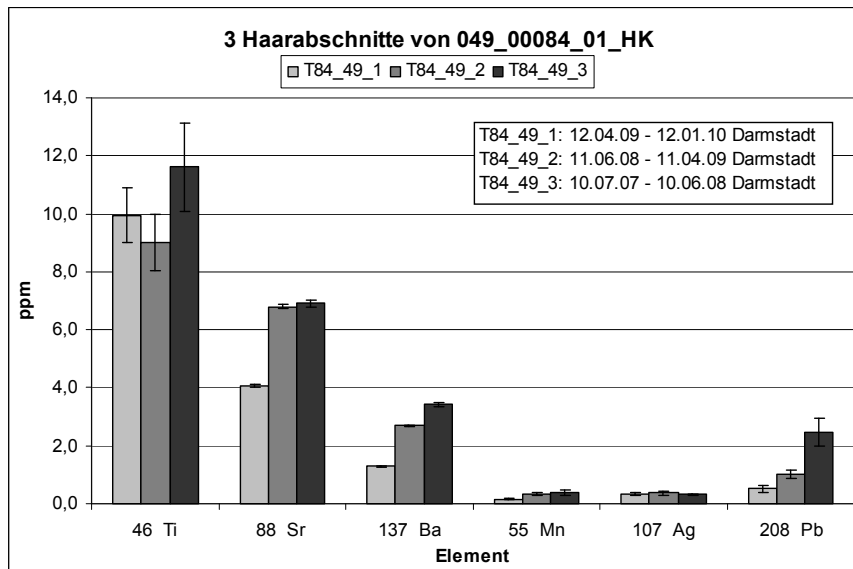


Abbildung 84: Elementkonzentrationsergebnisse der drei Haarabschnitte von Probe 049-00084-01-HK für die Elemente Ti, Sr, Ba, Mn, Ag und Pb.

Wie bei den beiden Beispielen zuvor ist auch hier ein Anstieg einiger Konzentrationen vom Ansatz zur Spitze zu beobachten. Lediglich die Elemente Magnesium, Kupfer, Titan, Strontium und Silber zeigen ein leicht abweichendes Verhalten.

Tabelle 29: Reisedaten der Probe 049-00085-01-HE

<i>Probenname</i>	<i>Ort</i>	<i>Datum</i>
T85_49_1	Hünstetten	13.05.09 – 13.01.10
T85_49_2	Hünstetten	12.09.08 – 12.05.09
T85_49_3	Hünstetten	11.01.08 – 11.09.08
T85_49_4	Hünstetten	10.05.07 – 10.01.08

In Tabelle 29 sind die Reisedaten einer Person aus Hünstetten, deren Kennzeichnung 049-00085-01-HE lautet, aufgeführt. Auch diese Person hat keine bedeutenden Ortswechsel im aufgelisteten Zeitraum erlebt. Die ermittelten Elementkonzentrationen der vier Haarabschnitte sind in Abbildung 85 und Abbildung 86 aufgeführt.

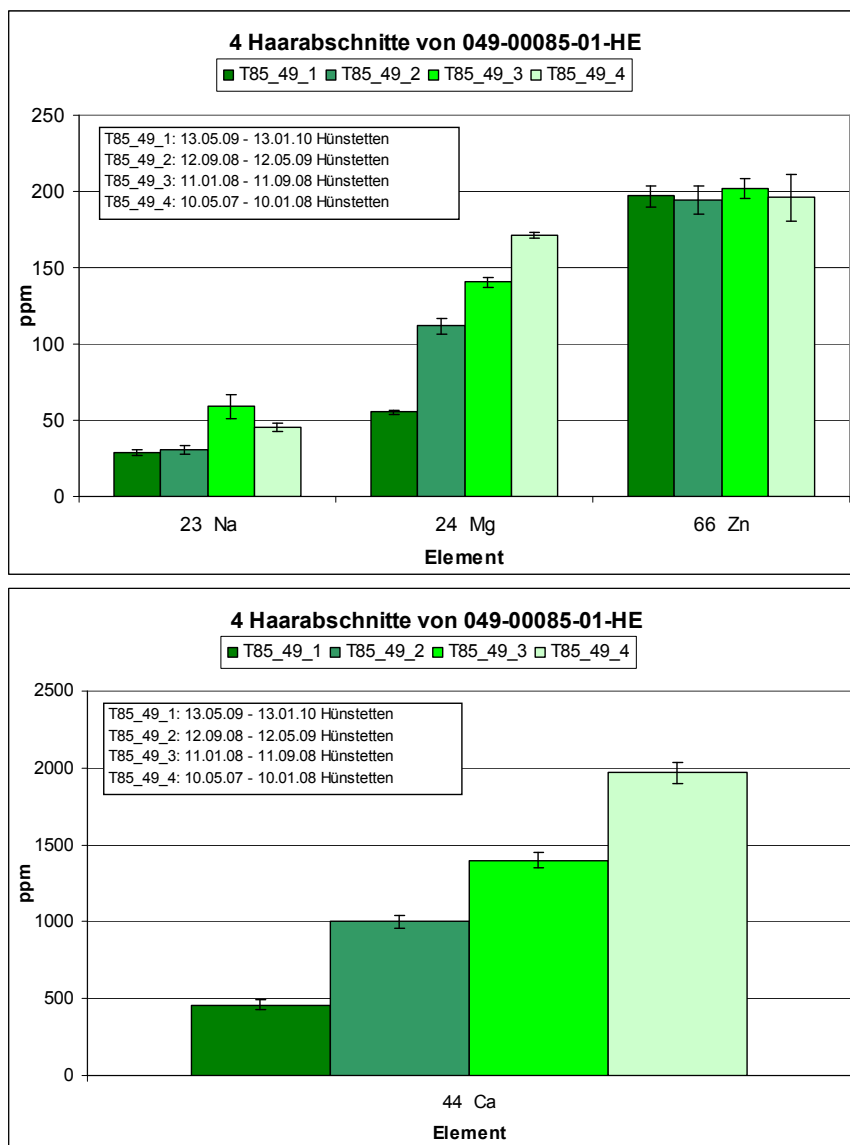


Abbildung 85: Elementkonzentrationsergebnisse der vier Haarabschnitte der Probe 049-00085-01-HE für die Elemente Na, Mg, Zn (oben) und Ca(unten).

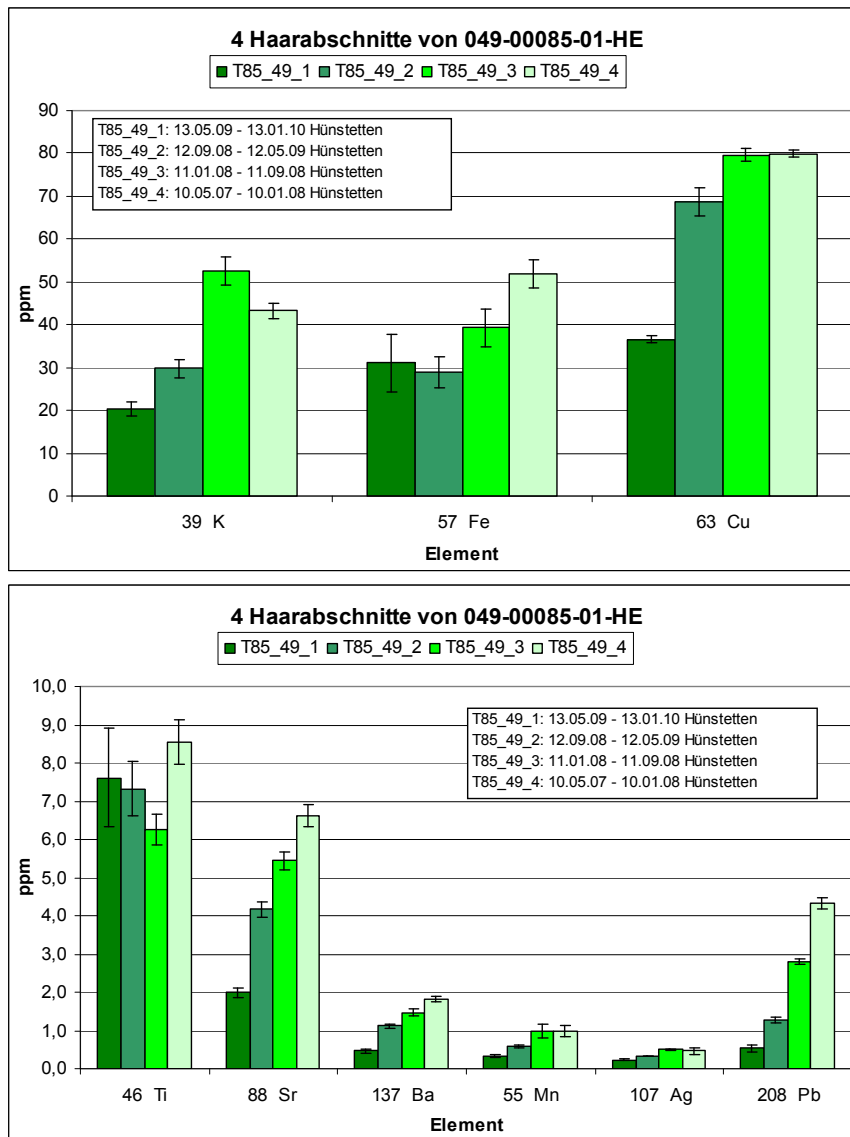


Abbildung 86: Elementkonzentrationsergebnisse der vier Haarabschnitte der Probe 049-00085-01-HE für die Elemente K, Fe, Cu (oben) und Ti, Sr, Ba, Mn, Ag, Pb (unten).

Die Elemente Mg, Ca, Fe, Cu, Sr, Ba, Mn, Ag und Pb zeigen erneut einen Konzentrationsanstieg vom jüngsten zum ältesten Abschnitt an. Bei Na und K hingegen liegt der Wert der Probe T85_49_3 über dem des Abschnitts T85_49_4. Beim Titan ist die Konzentration von Probe T85_49_3 die niedrigste von allen, sie stimmt aber im Rahmen der Fehler mit den Abschnitten T85_49_1 und T85_49_2 überein.

Obwohl in den gezeigten Beispielen die Haarprobenspenders keinen Aufenthaltsortswechsel vollzogen hatten, steigen die meisten Elementkonzentrationen vom Ansatz (jüngster Haarabschnitt) zur Spitze (ältester Haarabschnitt) hin an (siehe auch Kapitel 6.2.2.1). Dies kann jedoch von Person zu Person bei einigen Elemente (wie zum Beispiel beim Zink) geringfügig variieren. Prinzipiell lässt sich festhalten, dass der eintretende Konzentrationsanstieg der gezeigten Proben nichts mit einem Ortswechsel zu tun hat. Vielmehr scheint sich hier

erneut der Einfluss äußerer Bedingungen wiederzuspiegeln: je älter die Haare sind, desto länger sind sie den Umwelteinflüssen ausgesetzt und desto länger können sich bestimmte Elemente in ihnen an- bzw. einlagern.

In der Literatur wird ebenfalls ein Konzentrationsanstieg bei bestimmten Elementen gefunden. Bei [Yukawa et al, 1984]¹⁵³ steigen die Werte für Iod, Magnesium, Calcium und Kupfer vom Ansatz zur Spitze einer Haarsträhne, die in 2,5 cm lange Abschnitte unterteilt wurde, an. Ein Anstieg der Elementgehalte Kupfer und Mangan wird auch von [Dybczynik und Boboli, 1976]¹⁵⁴ gefunden. In Übereinstimmung mit einigen Proben aus der vorliegenden Arbeit, ermittelten sie für Zink einen konstanten Verlauf der Konzentration vom Ansatz zur Haarspitze.

7.3.2 Flüssig-ICP-MS an Haarproben mit Ortswechsel

Als nächstes werden einige Beispiele präsentiert, in denen die Haarspender für einige Zeit im Ausland weilten. Bei der Probe 971-00097-01-HV handelt es sich um eine Person, die sich bei der Probennahme bereits über einen Monat in Riad (Saudi-Arabien) aufgehalten hat.

Tabelle 30: Reisedaten der Probe 971-00097-01-HV

<i>Probename</i>	<i>Ort</i>	<i>Datum</i>
T97_971_1	Riad (Saudi-Arabien)	19.05.10 – 19.06.10
T97_971_2	Riad-Berlin-Mix	18.04.10 – 18.05.10
T97_971_3	Berlin	17.02.10 – 17.04.10

Probe T97_971_1 sollte den Aufenthalt des Haarspenders in Riad widerspiegeln; Probe T97_971_3 den Aufenthalt in Berlin. Probe T97_971_2 enthält hingegen Abschnitte aus beiden Orten (siehe Tabelle 30). Bei Betrachtung der Elementkonzentrationen in Abbildung 87 und Abbildung 88 wird ersichtlich, dass die Werte für Natrium, Magnesium, Calcium, Kalium, Strontium und Blei vom Ansatz zur Spitze der Haare ansteigen. Die Konzentrationen von Zink, Aluminium, Titan, Kupfer, Mangan und Barium hingegen bleiben bei allen drei Haarabschnitten nahezu unverändert. Lediglich beim Eisen ist bei Probe T97_971_2 eine merkliche Erhöhung zu erkennen. Dies könnte im Zusammenhang mit dem Ortswechsel von Deutschland nach Saudi-Arabien stehen, denn diese Erhöhung ist im Vergleich zu den sonstigen Konzentrationsanstiegen von Ansatz zu Spitze prägnanter.

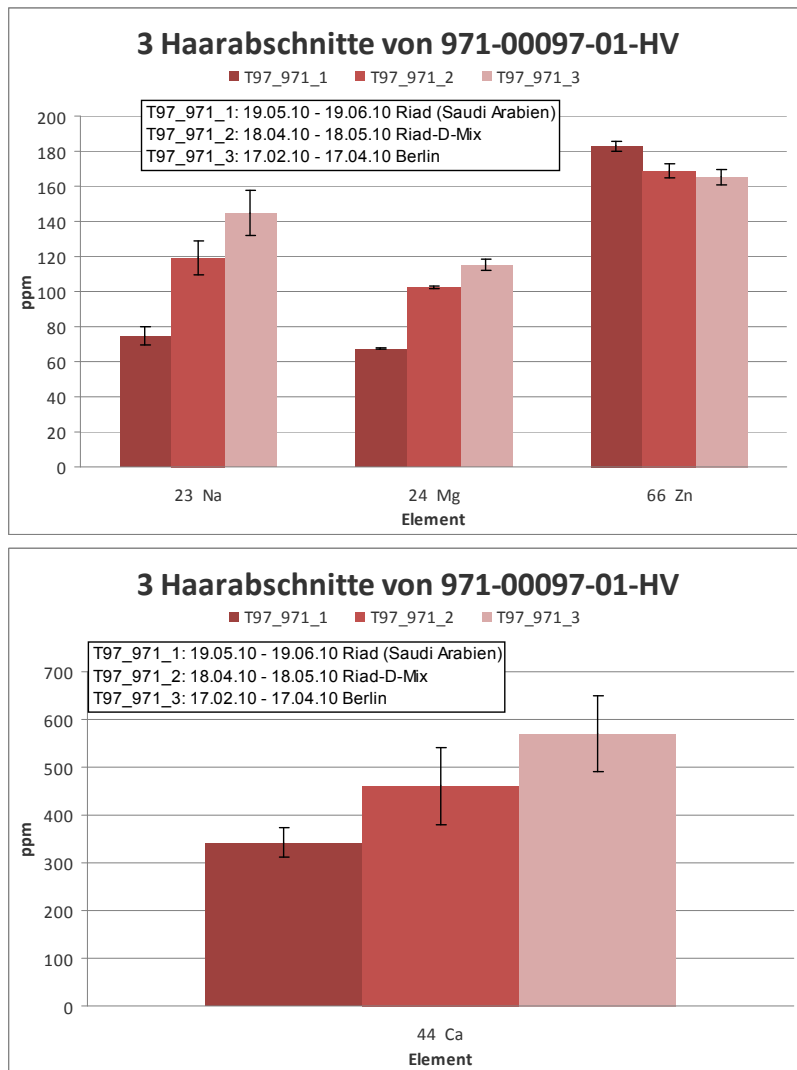


Abbildung 87: Elementkonzentrationsergebnisse der drei Haarabschnitte der Probe 971-00097-01-HV für die Elemente Na, Mg, Zn (oben) und Ca (unten).

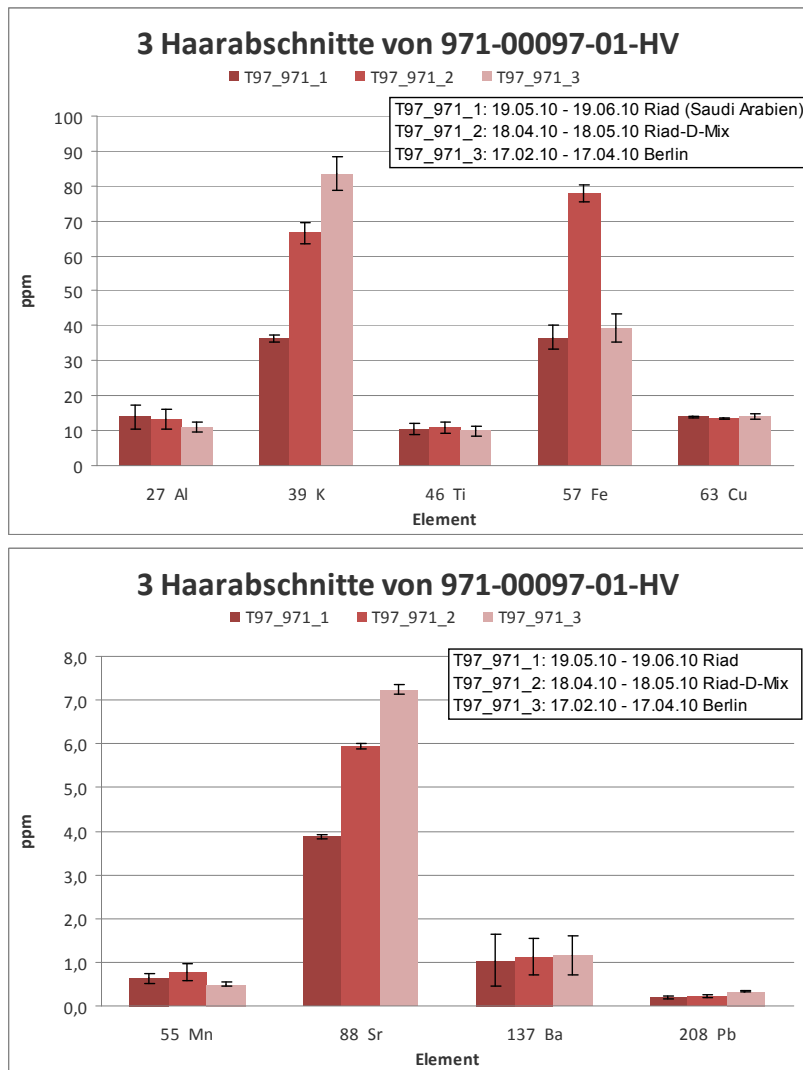


Abbildung 88: Elementkonzentrationsergebnisse der drei Haarabschnitte der Probe 971-00097-01-HV für die Elemente Al, K, Ti, Fe, Cu (oben) und Mn, Sr, Ba, Pb (unten).

Die Haarsträhne von Probe 049-00071-01-HE wurde in insgesamt neun Abschnitte unterteilt. Aufgrund von zu geringer Probenmenge konnten jedoch lediglich die Probenabschnitte 1, 4 und 9 mittels Flüssig-ICP-MS analysiert werden. Die dazugehörigen Reisedaten sind in Tabelle 31 aufgeführt.

Tabelle 31: Reisedaten der Probe 049-00071-01-HE

<i>Probenname</i>	<i>Ort</i>	<i>Datum</i>
T71_1	Boos (an der Nahe)	09.07.10 – 09.01.10
T71_4	Idaho (USA)	06.08.08 – 06.05.09
T71_9	Boos (an der Nahe)	01.08.07 – 01.04.08

In Abbildung 89 und Abbildung 90 sind die Elementkonzentrationen für die drei Haarabschnitte dargestellt. Für Magnesium, Calcium, Mangan, Strontium, Barium und Blei kann erneut der Anstieg der Werte vom jüngsten Abschnitt zum ältesten beobachtet werden. Im Abschnitt aus Idaho (USA) ist hingegen die Konzentration von Natrium, Eisen und Titan deutlich höher als bei den beiden anderen Abschnitten aus dem Ort Boos an der Nahe. Hierbei stellt sich die Frage, ob diese Elemente wirklich Hinweise auf den Aufenthaltsort geben oder nur zufällig erhöht sind.

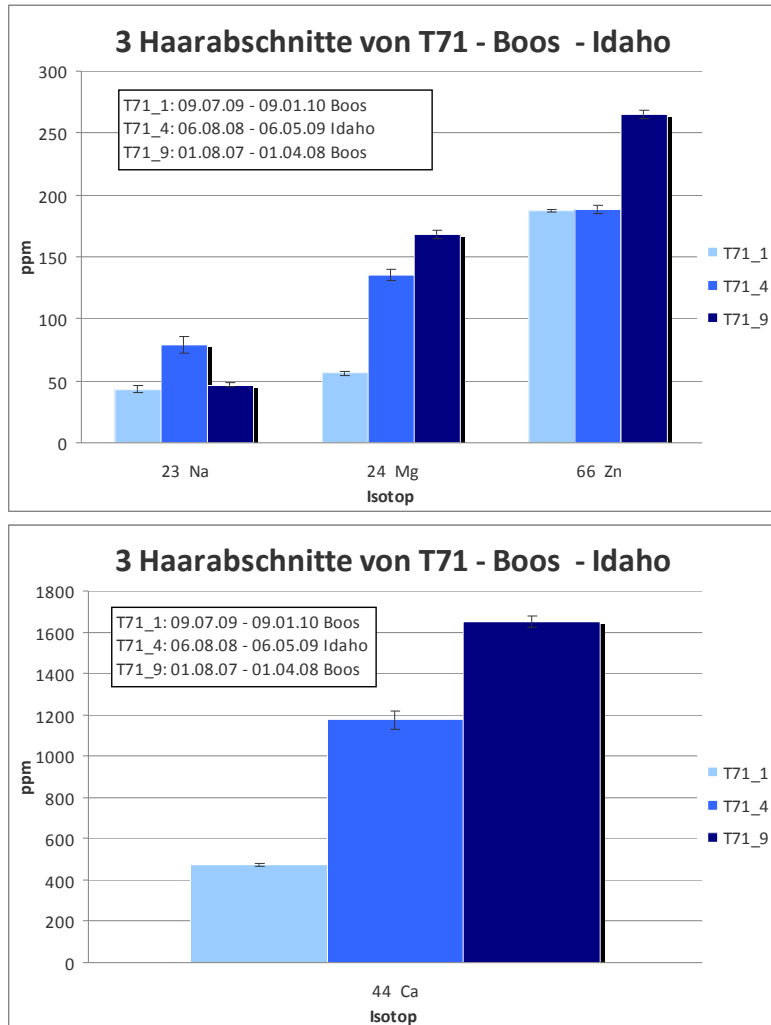


Abbildung 89: Elementkonzentrationsergebnisse von drei Haarabschnitten der Probe 049-00071-01-HE für die Elemente Na, Mg, Zn (oben) und Ca (unten).

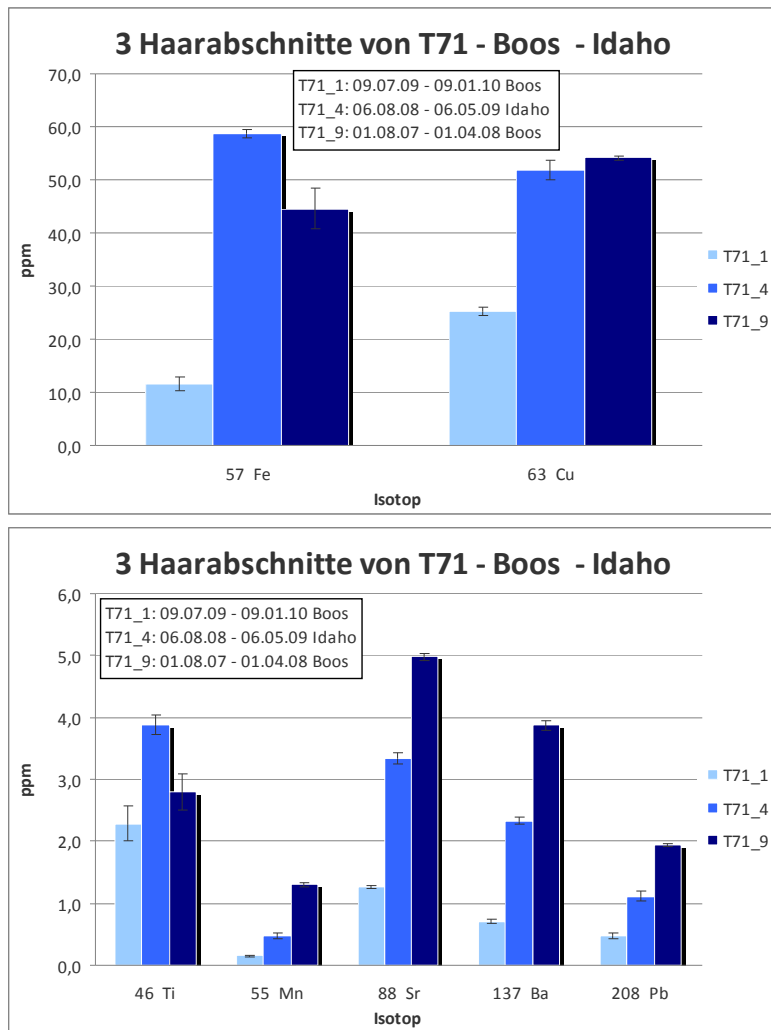


Abbildung 90: Elementkonzentrationsergebnisse von drei Haarabschnitten der Probe 049-00071-01-HE für die Elemente Fe, Cu (oben) und Ti, Mn, Sr, Ba, Pb (unten).

Im Folgenden werden zwei Proben des Haarspenders 00032-HV betrachtet. Diese Person hat mehrere Ortswechsel erlebt. Die erste Haarsträhne mit der Bezeichnung 049-00032-01-HV stammt aus Deutschland und wurde in sechs Abschnitte unterteilt, von denen der zweite (vom 29.09.08 bis 29.10.08) den dreiwöchigen Aufenthalt der Person in Namibia (Kenia) widerspiegeln soll (siehe Tabelle 32). Bei Betrachtung von Abbildung 91 und Abbildung 92 fallen zunächst die ansteigenden Konzentrationen der Elemente Natrium, Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Kalium und Kupfer auf. Beim Zink werden meist gleichbleibende Werte ermittelt. Dieses Phänomen wurde bereits bei mehreren zuvor aufgeführten Beispielen gefunden. Es scheint so, als nähme das Zink in Bezug auf die Konzentrationserhöhung mit zunehmendem Alter des Haarabschnitts eine Sonderstellung ein, denn sein Gehalt bleibt meistens unverändert.

Tabelle 32: Reisedaten der Probe 049-00032-01-HV

<i>Probenname</i>	<i>Ort</i>	<i>Datum</i>
T32_49_1	Brandenburg	30.10.08 – 30.12.08
T32_49_2	D-Namibia-Mix	29.09.08 – 29.10.08
T32_49_3	Brandenburg	28.03.08 – 28.09.08
T32_49_4	Brandenburg	27.10.07 – 27.03.08
T32_49_5	Brandenburg	26.04.07 – 26.10.07
T32_49_6	Brandenburg	25.11.06 – 25.04.07

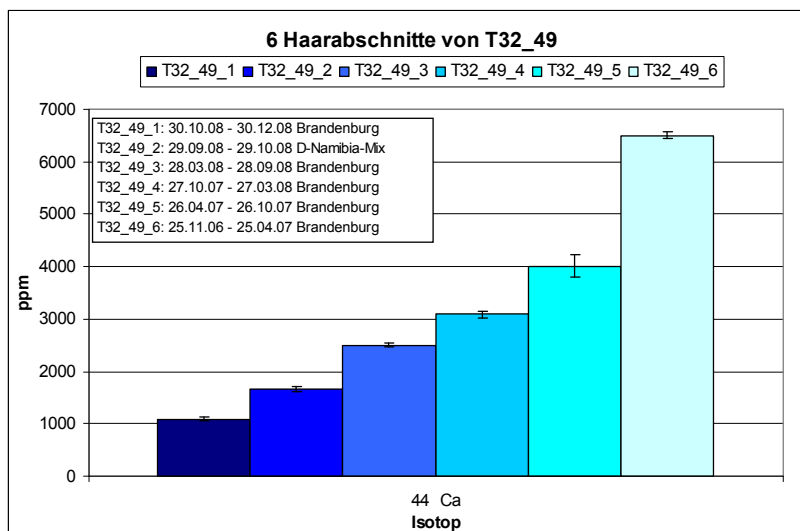
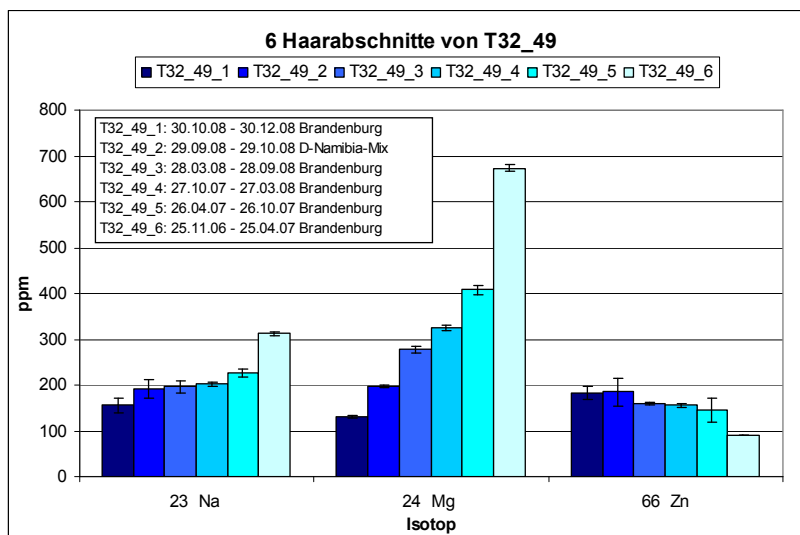


Abbildung 91: Elementkonzentrationsergebnisse der sechs Haarabschnitte der Probe 049-00032-01-HV für die Elemente Na, Mg, Zn (oben) und Ca (unten).

Bei Betrachtung der Elemente Titan und Eisen (Abbildung 92), sowie Mangan und Blei (Abbildung 93) werden deren deutliche Konzentrationserhöhungen im Namibia-Abschnitt sichtbar. Hier könnten die Elemente einen Hinweis auf den Ortswechsel geben. Vor allem das Eisen, welches bereits bei den Probe 971-00097-01-HV (Abbildung 88) und 049-00071-01-HE (Abbildung 90) in den Auslandshaarprobenabschnitten deutlich erhöht vorlag, scheint für die Anzeige eines Aufenthaltsortswechsels ein gewisses Potential zu besitzen.

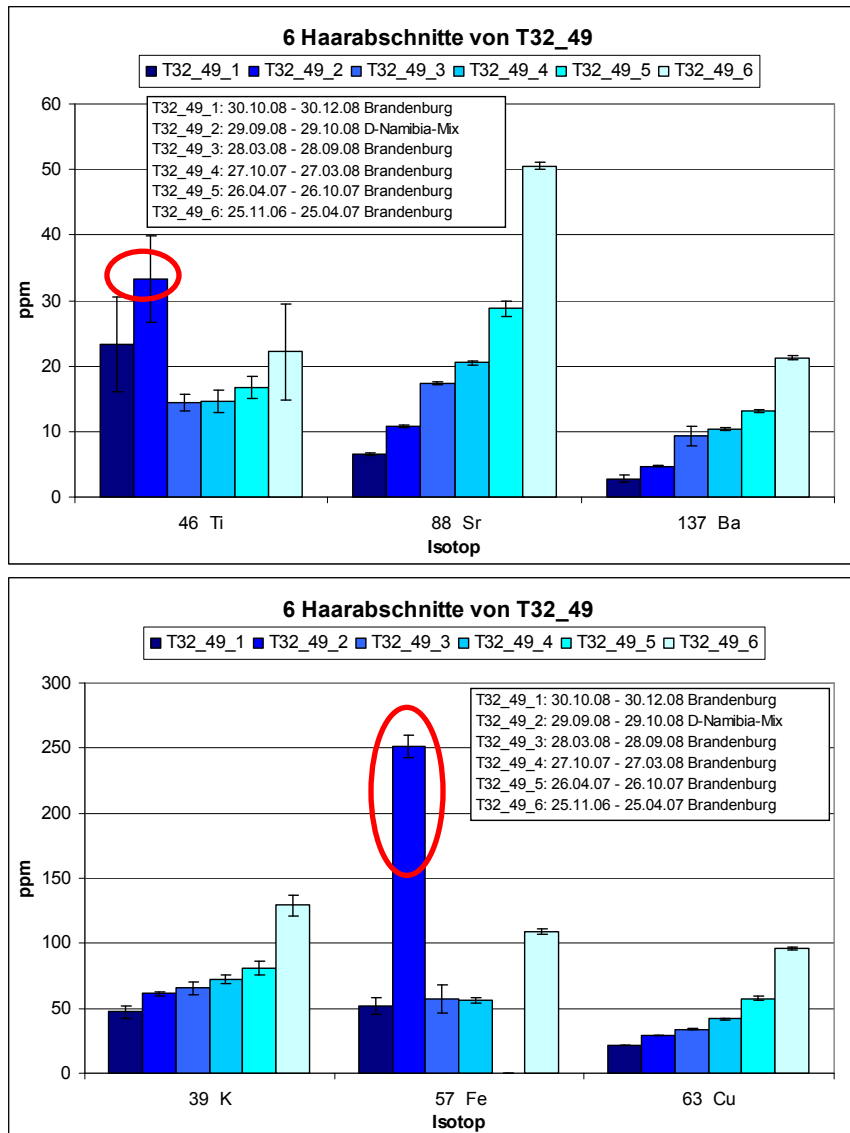


Abbildung 92: Elementkonzentrationsergebnisse der sechs Haarabschnitte der Probe 049-00032-01-HV für die Elemente Ti, Sr, Ba (oben) und K, Fe, Cu (unten). Die mit einem roten Rahmen markierten Abschnitte entsprechen dem Zeitraum Namibia. Der Eisenwert für Probe T32_49_5 konnte nicht ermittelt werden.

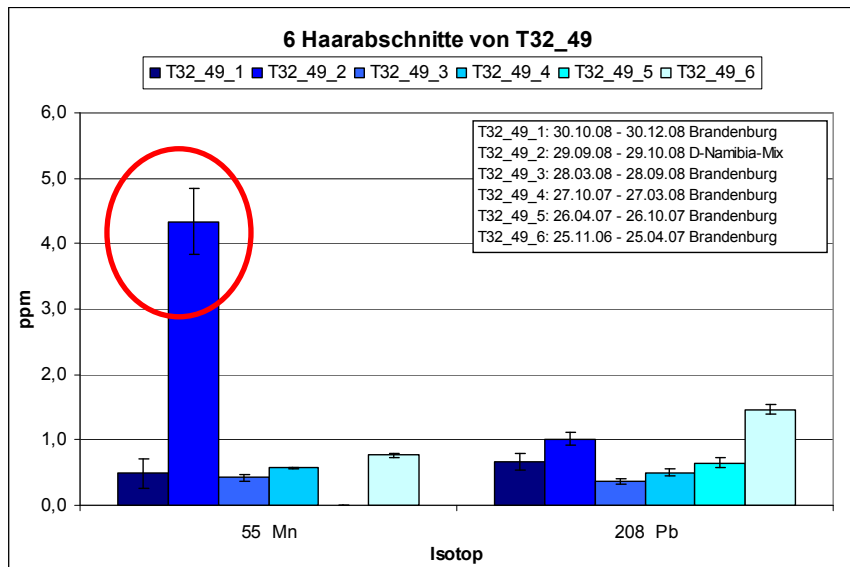


Abbildung 93: Elementkonzentrationsergebnisse der sechs Haarabschnitte der Probe 049-00032-01-HV für die Elemente Mn und Pb. Die mit einem roten Rahmen markierten Abschnitte entsprechen dem Zeitraum Namibia. Der Manganwert für Probe T32_49_5 konnte nicht ermittelt werden.

Eine weitere Haarsträhne dieser Person konnte zu einem späteren Zeitpunkt beschafft werden. Diese Probe stammt aus Polen und trägt die Bezeichnung 048-00032-01-HV. Sie wurde in insgesamt zehn Abschnitte unterteilt, von denen jedoch nur neun für die Flüssig-ICP-MS Analysen verwendet wurden (Abschnitt 32_48_2 fehlt aufgrund von zu geringer Probenmenge). Die Reisedaten sind in Tabelle 33 aufgeführt. Die Strähne war so lang, dass der Namibia-Aufenthalt noch enthalten ist. Diesmal befindet sich dieser jedoch näher an der Haarspitze und nicht, wie bei der ersten Haarsträhne (049-00032-01-HV), am Ansatz.

Tabelle 33: Reisedaten der Probe 048-00032-01-HV

<i>Probenname</i>	<i>Ort</i>	<i>Datum</i>
T32_48_1	Sopot (Polen)	06.05.09 – 06.12.09
T32_48_3	Sopot (Polen)	04.03.09 – 04.04.09
T32_48_4	Moskau	03.02.09 – 03.03.09
T32_48_5	Brandenburg	02.01.09 – 02.02.09
T32_48_6	Brandenburg	01.12.08 – 01.01.09
T32_48_7	Brandenburg	30.10.08 – 30.11.08
T32_48_8	D-Namibia-Mix	29.09.08 – 29.10.08
T32_48_9	Brandenburg	28.08.08 – 28.09.08
T32_48_10	Brandenburg	27.03.08 – 27.08.08

Bei den ermittelten Elementkonzentrationen in Abbildung 94 ist der Anstieg der Gehalte erneut zu beobachten (man beachte die logarithmische Auftragung der Konzentrationen). Der etwas größere Abstand zwischen der ersten und der zweiten Säule im Diagramm kommt aufgrund der fehlenden Probe T32_48_2 zustande.

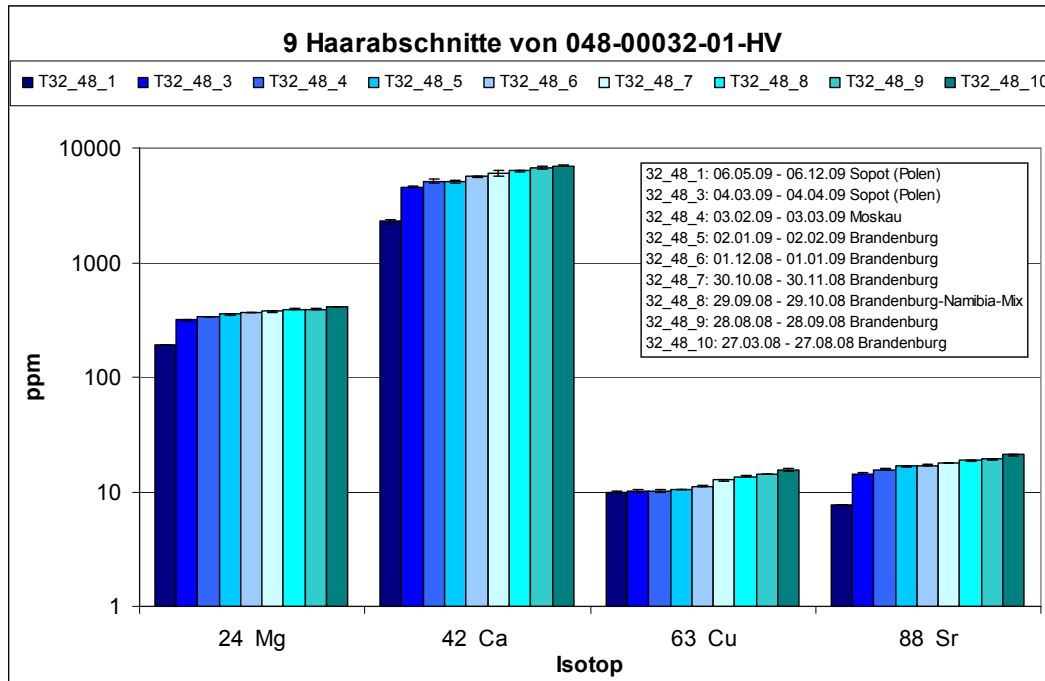


Abbildung 94: Elementkonzentrationsergebnisse der neun Haarabschnitte der Probe 048-00032-01-HV für die Elemente Mg, Ca, Cu und Sr.

In dem Namibia-Abschnitt von Probe 049-00032-01-HV waren die Elementgehalte von Eisen, Mangan, Blei und Titan erhöht. Dies trifft ebenfalls auf den Namibia-Abschnitt von Probe 048-00032-01-HV zu (siehe Abbildung 95 bis Abbildung 97): die Konzentrationen sind im Vergleich zu den anderen Abschnitten erhöht, wenn auch nicht so deutlich wie bei Probe 049-00032-01-HV. Diese Tatsache könnte mit zwei Aspekten erklärt werden: Zum Einen wurde bereits mehrfach gezeigt, dass die Konzentrationen einiger Elemente vom Ansatz zur Spitze hin zunehmen. Von daher können sich die erhöhten Elementgehalte aus dem Namibia-Abschnitt nicht mehr so deutlich von den übrigen Abschnitten abgrenzen, (wie bei der Probe 049-00032), weil diese evtl. durch äußere Umwelteinflüsse ebenfalls angereichert wurden. Des Weiteren befand sich bei der ersten Haarsträhne aus Deutschland der Namibia-Abschnitt am Ansatz, bei Probe 048-00032 liegt er an der Haarspitze. Die einzelnen Haare am Ansatz der Probe liegen parallel und geordneter beieinander als die Haare an der Spitze. Vor allem ein stufiger Haarschnitt kann die Einteilung der Abschnitte erschweren und zu Überlagerungen von Abschnitten führen, die eigentlich voneinander getrennt werden sollten.

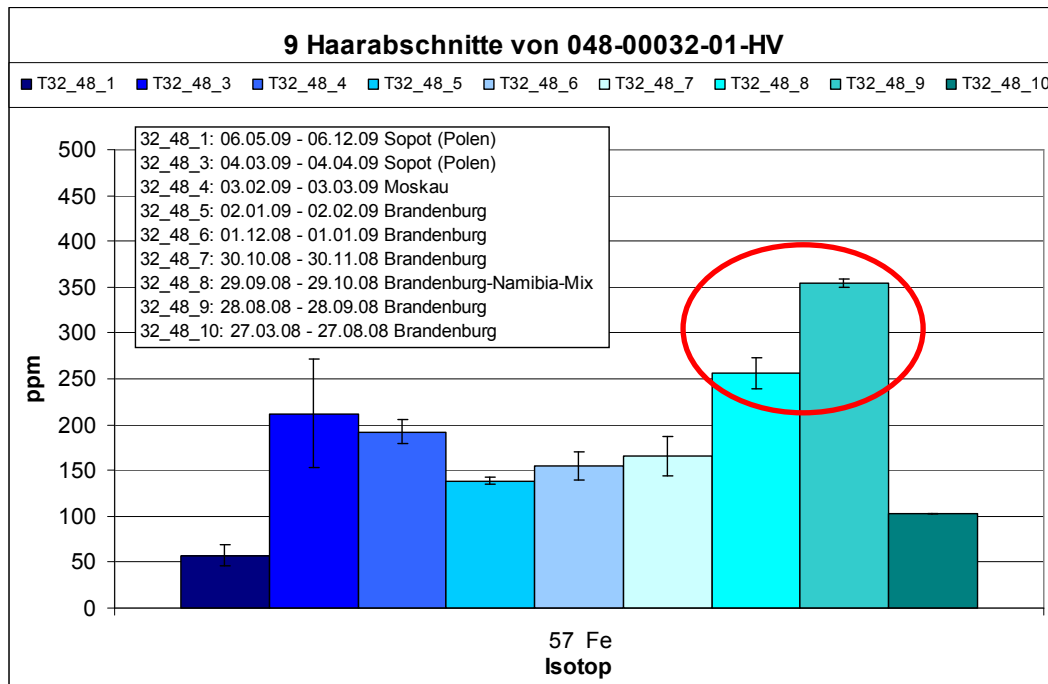


Abbildung 95: Elementkonzentrationsergebnisse der neun Haarabschnitte der Probe 048-00032-01-HV für das Element Eisen. Die mit einem roten Rahmen markierten Abschnitte entsprechen dem Zeitraum Namibia.

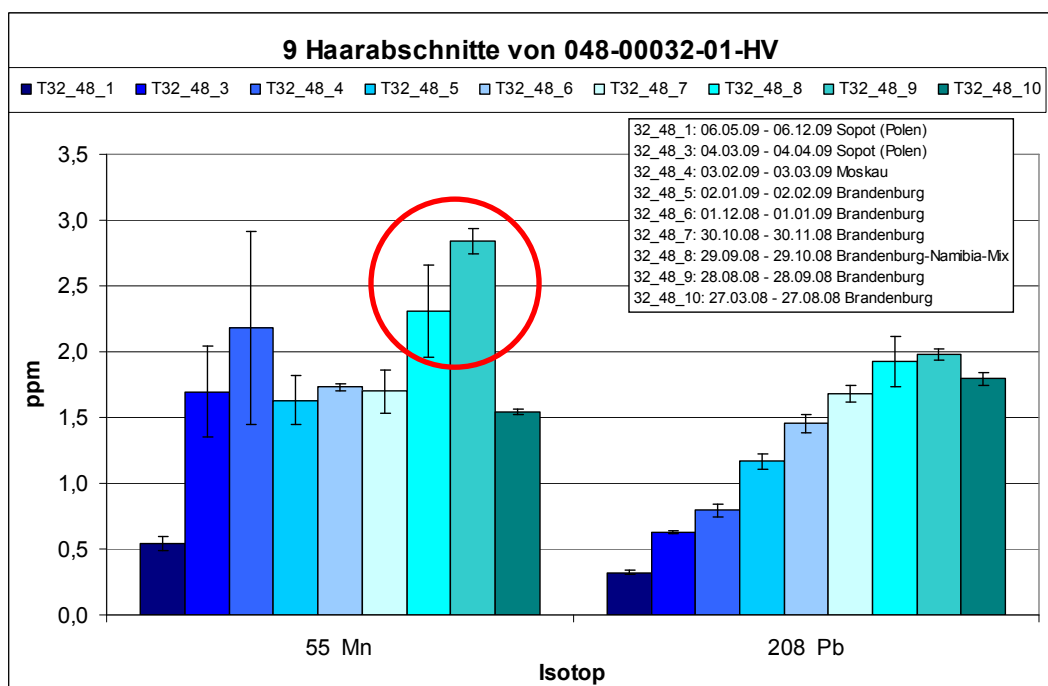


Abbildung 96: Elementkonzentrationsergebnisse der neun Haarabschnitte der Probe 048-00032-01-HV für die Elemente Mn und Pb. Die mit einem roten Rahmen markierten Abschnitte entsprechen dem Zeitraum Namibia.

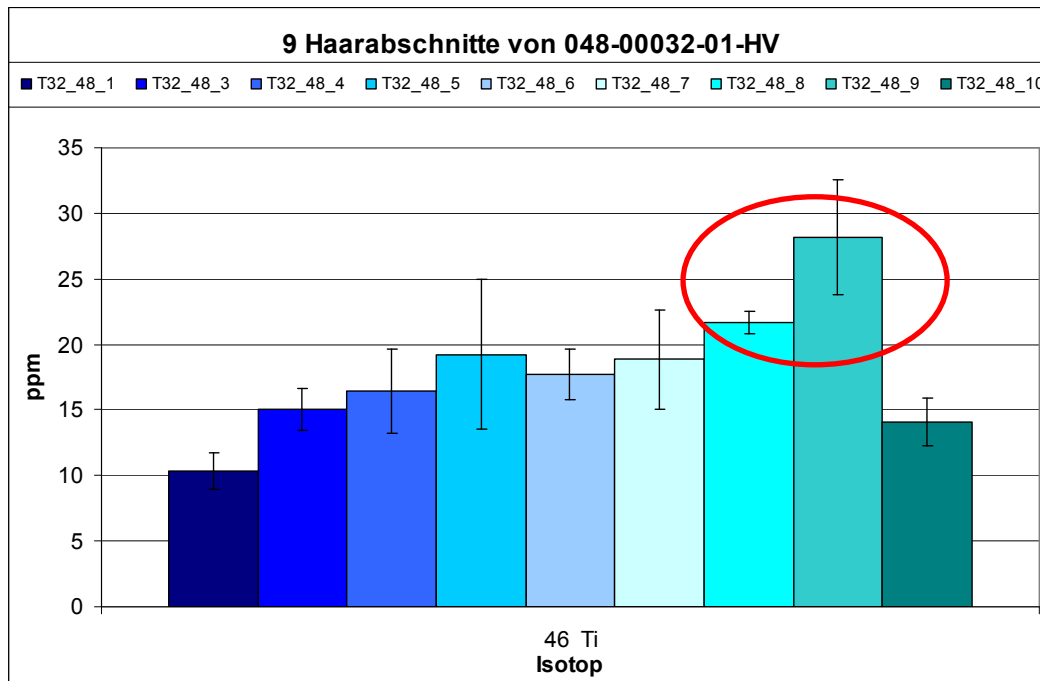


Abbildung 97: Elementkonzentrationsergebnisse der neun Haarabschnitte der Probe 048-00032-01-HV für das Element Titan. Die mit einem roten Rahmen markierten Abschnitte entsprechen dem Zeitraum Namibia.

Es bleibt festzuhalten, dass die Flüssig-ICP-MS Methode sehr geeignet für die Bestimmung der Elementkonzentrationen in den chronologisch eingeteilten Haarabschnitten ist. Die Gehalte bestimmter Elemente nehmen vom Ansatz zur Spitze hin zu. Es wird vermutet, dass dieser Umstand durch das Alter der Haarproben bestimmt wird, denn je älter die Abschnitte sind, desto länger waren sie jeglichen Umwelteinflüssen ausgesetzt und desto länger konnten die Elemente sich im bzw. am Haar ein- bzw. anlagern.

Trotz diesem allgemeinen Anstieg der Konzentrationen wiesen Eisen, Mangan, Titan und Blei bei den Auslandsproben eine signifikante Änderung auf. Diese Elemente haben somit das Potential Aufenthaltsortsänderungen anzuzeigen. Die Ursache dafür noch weiter untersucht werden muss.

7.4 Isotopenverhältnis-Massenspektrometrie

7.4.1 Messergebnisse für $\delta^{13}\text{C}$ und $\delta^{15}\text{N}$

Bis zur Fertigstellung dieser Arbeit konnten von insgesamt 114 Personen Haarsträhnen mittels IRMS auf deren Kohlenstoff- und Stickstoffisotopenverhältnisse analysiert werden. Darunter befinden sich 52 Proben von Personen, die sich häufig im Ausland aufhalten, sowie 62 Proben von Personen aus dem näheren Umfeld von Mainz/Wiesbaden, die nur gelegentliche Ortswechsel in Form von Urlaubsreisen erlebt haben. Diese letztgenannten Proben bilden die Gruppe der Referenzpopulation.

In den nachfolgenden Abbildungen sind einige Ergebnisse der analysierten Proben aufgeführt. Dabei wird jeweils das Datum auf der x-Achse dem Isotopenverhältnis des Kohlenstoffs bzw. des Stickstoffs (auf der y-Achse) in der Einheit Promille (‰) gegenübergestellt. Die Fehler sind mit einem festen Wert von 0,3 ‰ angegeben.

7.4.1.1 Ergebnisse der Referenzpopulation

Zunächst werden die Ergebnisse der 62 Proben betrachtet, die zur Gruppe der Referenzpopulation gehören. Bei diesen Proben handelt es sich um Haare, die größtenteils aus Rheinland-Pfalz und Hessen (Nähe Mainz/Wiesbaden) stammen und damit die Variation der Isotopenverhältnisse auf diesem räumlich begrenzten Gebiet aufzeigen sollen.

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse zur Gruppe der Referenzpopulation ist in der nachfolgenden Abbildung 98 dargestellt. Darin wurden die Kohlenstoffisotopenverhältnisse den Stickstoffisotopenverhältnissen der analysierten 62 Proben gegenübergestellt. Für die Proben einer Person wurde der Mittelwert aus den Ergebnissen für die einzelnen Haarabschnitte gebildet. Dabei wurde darauf geachtet, dass nur die Werte der Haarabschnitte in den Mittelwert einfließen, die komplett aus dem Heimatort stammten. Abschnitte, die Anteile von kurzen Urlaubsreisen enthielten, wurden nicht berücksichtigt.

Die gemittelten Isotopenverhältniswerte der Proben liegen in einem relativ dichten Bereich beieinander. Selbst die nach einem bestimmten Essverhalten markierten Proben (blau für Personen, die viel Fisch essen; grün für Vegetarier; orange für Personen, die viele Maisprodukte essen) unterscheiden sich nicht merklich von den übrigen. Der Bereich für die Stickstoffisotopenverhältnisse liegt zwischen 7,7 ‰ und 9,6 ‰, für die Kohlenstoffisotopenverhältnisse zwischen -19,3 ‰ und -21,5 ‰.

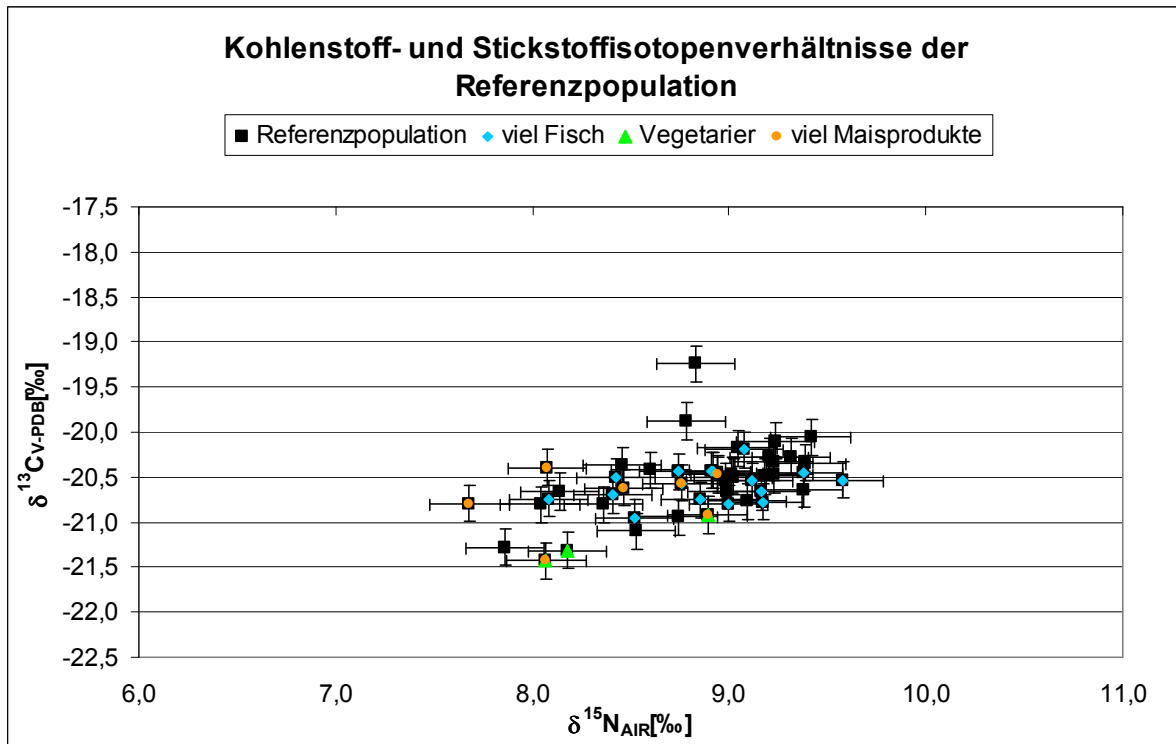


Abbildung 98: Zusammenstellung der $\delta^{15}\text{N}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Isotopenverhältnisse für die Haarproben der Referenzpopulation. Personen aus der Referenzpopulation, die regelmäßig Fisch essen (blau), Vegetarier sind (grün) oder viele Maisprodukte essen (orange) wurden farblich gesondert markiert.

Wie in Abbildung 98 zu sehen ist, unterscheiden sich die 62 Personen der Referenzpopulation nicht wesentlich voneinander. Um die Isotopenverhältnisergebnisse von Kohlenstoff und Stickstoff in den einzelnen Haarabschnitten einer Person zu begutachten, sind in den nachfolgenden Abbildungen (Abbildung 99 bis Abbildung 106) einige Beispiele aus der Gruppe gesondert aufgeführt. Diese Personen haben keine bzw. kurze (unter drei Wochen) Aufenthaltsortswechsel erlebt.

Die Isotopenverhältnisergebnisse für Stickstoff und Kohlenstoff der Probe 049-00043-01-HE sind in Abbildung 99 zu sehen. Der Haarprobenspender lebt in Wiesbaden-Biebrich und hat zwei Haarsträhnen abgegeben, von denen Strähne 2 (in der Abbildung blau markiert, in fünf Abschnitte eingeteilt) etwas länger als Strähne 1 war (in der Abbildung gelb markiert, in drei Abschnitte eingeteilt). Die beiden kurzen Urlaubsreisen (ca. zwei Wochen) nach Slowenien (zweiter Abschnitte) und nach Griechenland (vierter Abschnitt) zeigen keine Isotopenverhältnisänderungen auf. Eine weitere wichtige Beobachtung ist, dass die erste und zweite Haarsträhne in Abbildung 99 jeweils die gleichen Werte für $\delta^{13}\text{C}$ und $\delta^{15}\text{N}$ anzeigen. Dies wird auch in Abbildung 100 beobachtet, in der die Ergebnisse von drei Haarsträhnen der Probe 049-00045-01-HK aufgeführt sind. Diese Strähnen waren ungefähr gleich lang und konnten jeweils in fünf Abschnitte unterteilt werden. Die Person lebt ebenfalls in Wiesbaden-Biebrich und ist der Ehepartner der vorherigen Probe (049-00043-01-HE). Die Urlaubs-

aufenthalte in Slowenien und Griechenland bewirken auch hier keine Änderungen in den Isotopenverhältnissen. Die drei Haarsträhnen zeigen jeweils gleiche Ergebnisse an.

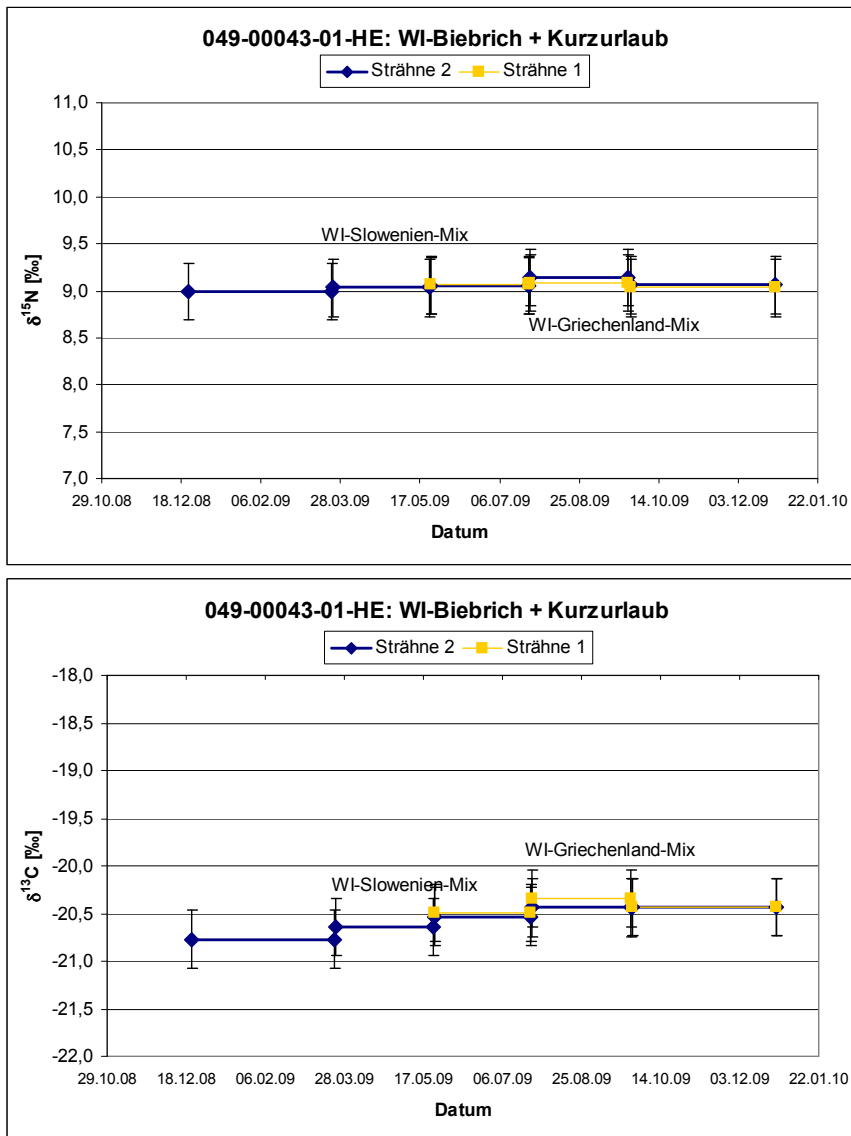


Abbildung 99: $\delta^{15}\text{N}$ - (oben) und $\delta^{13}\text{C}$ -Isotopenverhältnisse (unten) für zwei Haarsträhnen der Probe 049-00043-01-HE, die in fünf bzw. drei Abschnitte unterteilt wurden (Strähne 2 – dunkelblau war länger als Strähne 1 – gelb). Die Person lebt in Wiesbaden-Biebrich und machte für jeweils ca. zwei Wochen Urlaub in Slowenien (Abschnitt 2) und Griechenland (Abschnitt 4). Diese Reisen bewirkten keine Isotopenverhältnisänderungen in den entsprechenden Haarabschnitten.

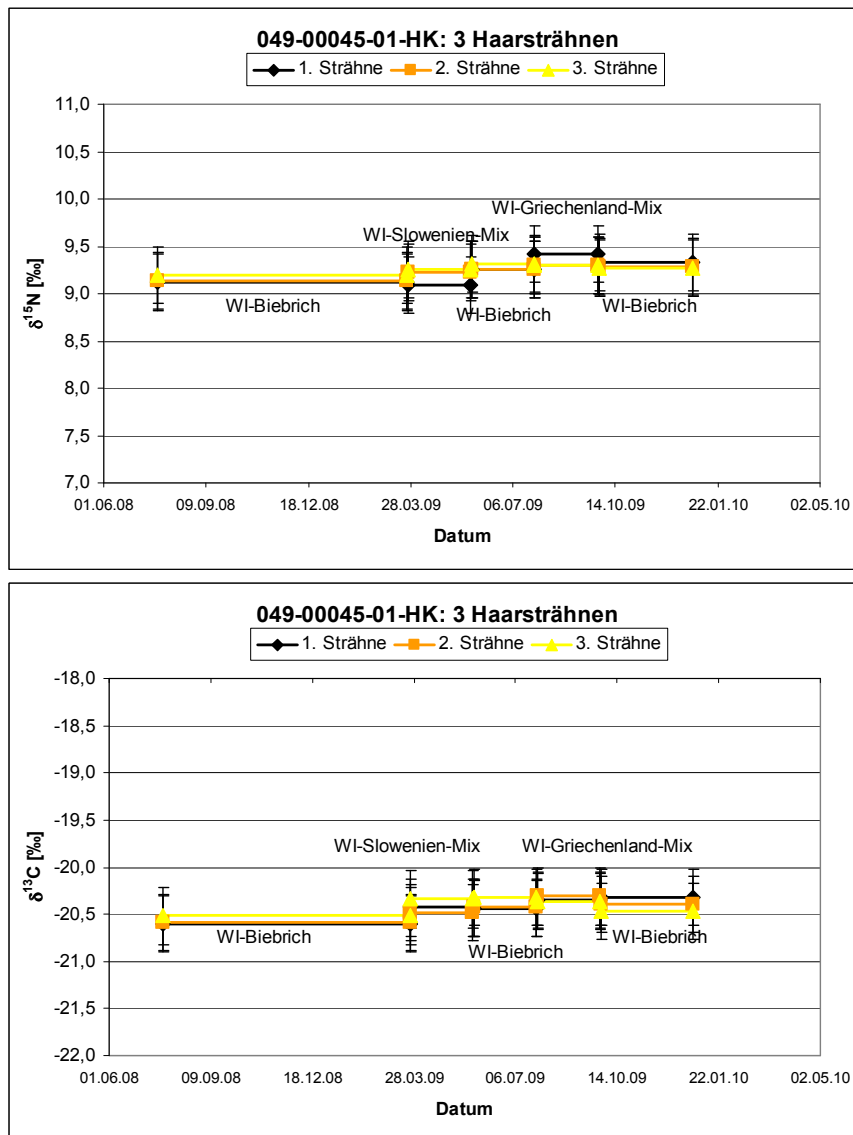


Abbildung 100: $\delta^{15}\text{N}$ - (oben) und $\delta^{13}\text{C}$ -Isotopenverhältnisse (unten) für drei Haarsträhnen der Probe 049-00045-01-HK, die in jeweils fünf Abschnitte unterteilt wurden. Die Person lebt in Wiesbaden-Biebrich und machte für jeweils ca. zwei Wochen Urlaub in Slowenien (Abschnitt 2) und Griechenland (Abschnitt 4). Diese Reisen bewirkten keine Isotopenverhältnisänderungen in den entsprechenden Haarabschnitten.

Die Haarsträhne einer weiteren in Wiesbaden lebenden Person wurde in vier Abschnitte unterteilt (049-00059-01-HK). Die Ergebnisse sind in Abbildung 101 dargestellt. Abgesehen von einem zweiwöchigen Urlaub an die Nordsee wurden keine längeren Ortswechsel erlebt. Alle Isotopenverhältnisse stimmen im Rahmen ihrer Fehler miteinander überein. Gleiches gilt für die Haarsträhnenabschnitte einer Person aus Darmstadt in Abbildung 102. Die in vier Abschnitte unterteilte Haarprobe mit der Kennzeichnung 049-00062-01-HK zeigt für die $\delta^{15}\text{N}$ -Isotopenverhältnisse gleiche Ergebnisse an. Für die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte (Abbildung 102 unten) stimmen die Ergebnisse für den ersten Haarabschnitt nur knapp innerhalb der Fehlergrenzen mit den übrigen Abschnitten überein. Eventuell könnte sich hier der 18-tägige Urlaub in

Südfrankreich (06. bis 24.08.2009) bemerkbar machen, der kurz vor Beginn dieses ersten Abschnitts stattfand.

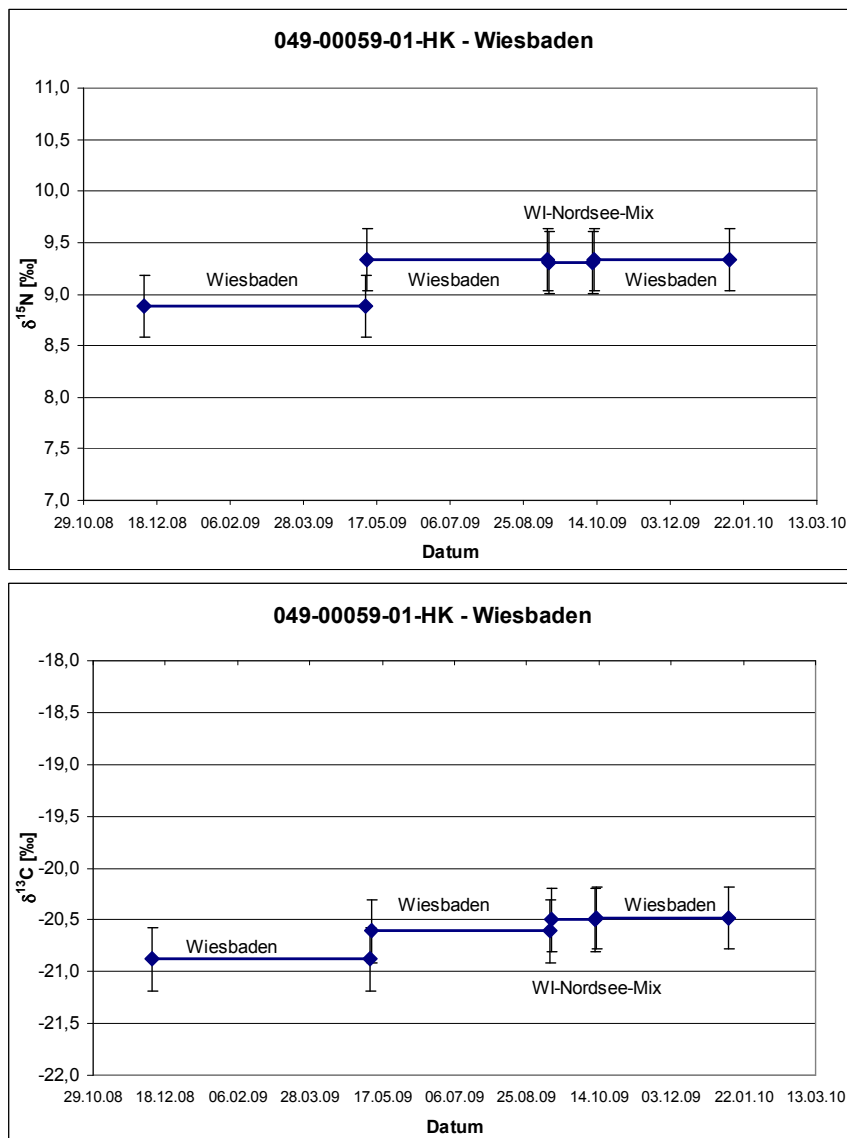


Abbildung 101: $\delta^{15}\text{N}$ - (oben) und $\delta^{13}\text{C}$ -Isotopenverhältnisse (unten) für eine Haarsträhne der Probe 049-00059-01-HK, die in vier Abschnitte unterteilt wurde. Die Person lebt in Wiesbaden und machte einen zweiwöchigen Urlaub an die Nordsee (Abschnitt 3).

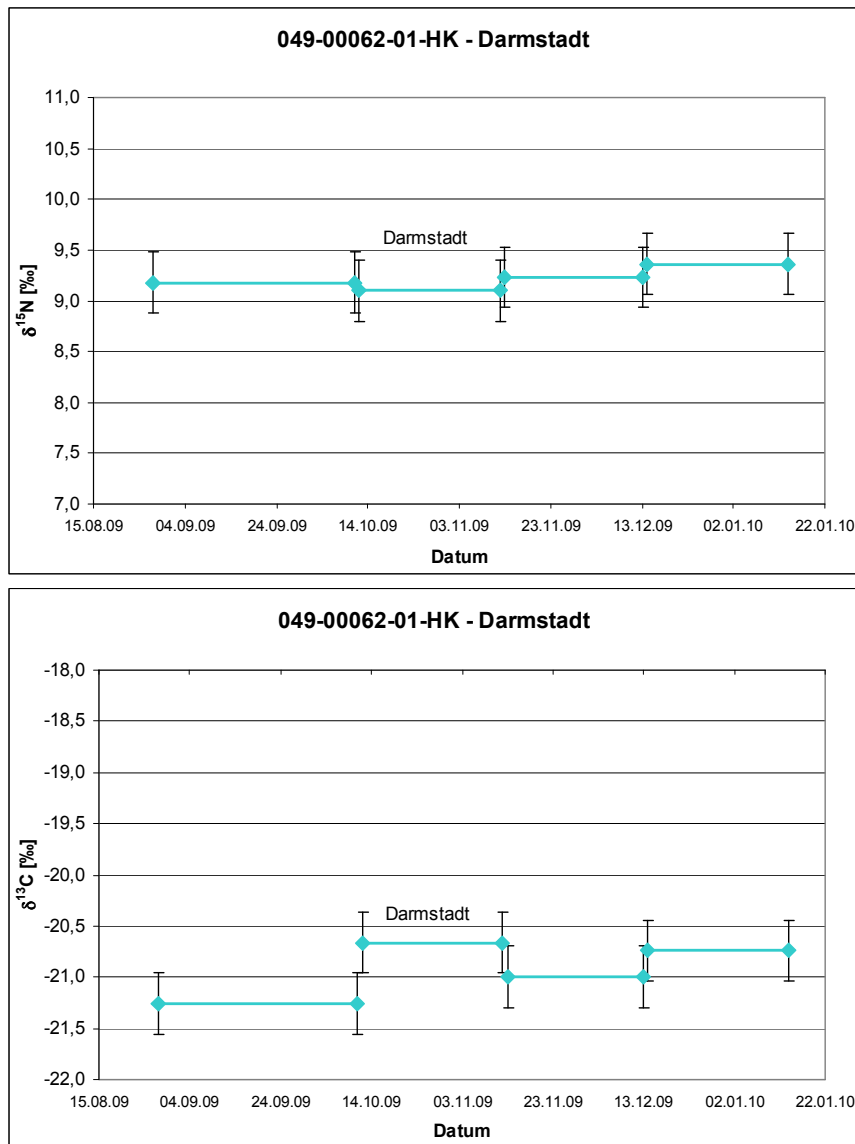


Abbildung 102: $\delta^{15}\text{N}$ - (oben) und $\delta^{13}\text{C}$ -Isotopenverhältnisse (unten) für eine Haarsträhne der Probe 049-00062-01-HK, die in vier Abschnitte unterteilt wurde. Die Person lebt in Darmstadt. Der 18-tägige Urlaub in Südfrankreich (06.-24.08.2009) könnte evtl. noch Auswirkungen auf die $\delta^{13}\text{C}$ -Isotopenverhältnisse des ersten Abschnitts haben.

In den nachfolgenden vier Abbildungen (Abbildung 103 bis Abbildung 106) werden die Isotopenverhältnisergebnisse für Haarproben aus unterschiedlichen Orten gezeigt. Die Personen hatten zuletzt keine Ortswechsel oder Urlaubsreisen unternommen. Wie daher zu erwarten war, stimmen alle Isotopenverhältnisse für Stickstoff und Kohlenstoff für die einzelnen Haarabschnitte im Rahmen ihrer Fehler miteinander überein.

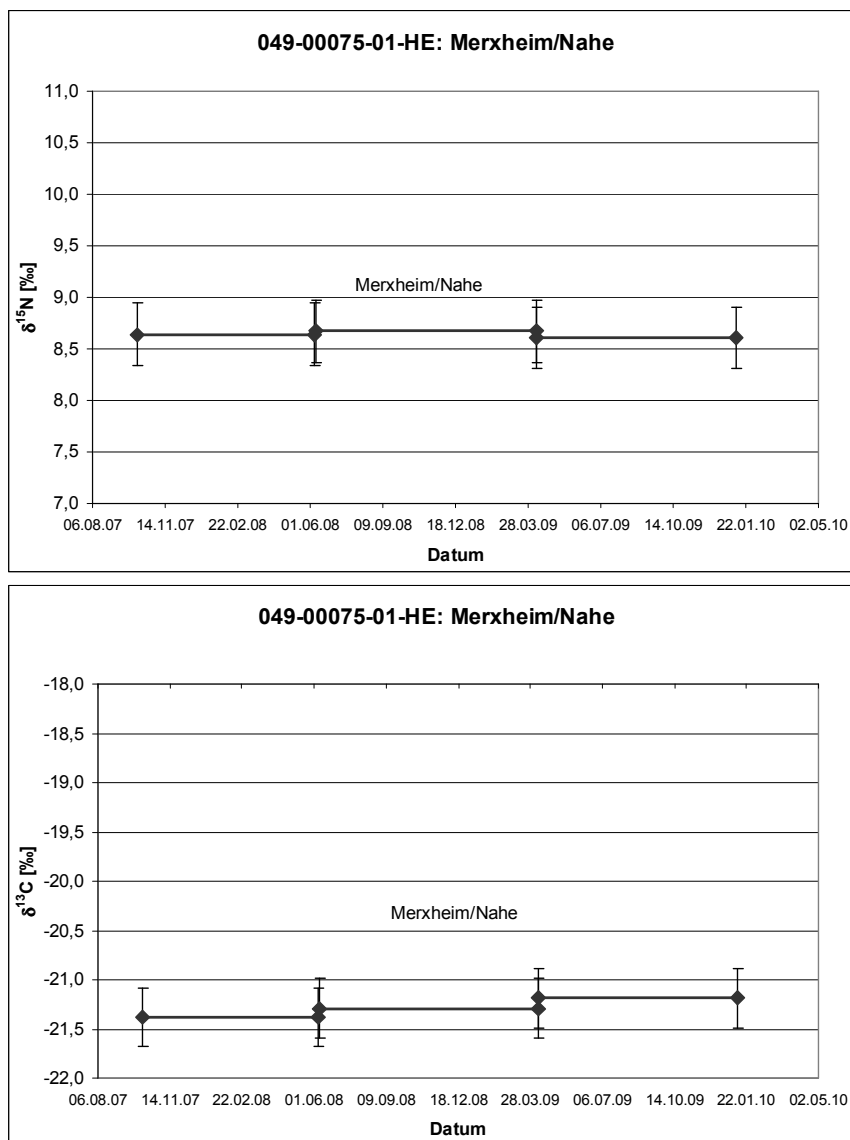


Abbildung 103: $\delta^{15}\text{N}$ - (oben) und $\delta^{13}\text{C}$ -Isotopenverhältnisse (unten) für eine Haarsträhne der Probe 049-00075-01-HE, die in drei Abschnitte unterteilt wurde. Die Person lebt in Merxheim an der Nahe und hat keine Ortswechsel vollzogen.

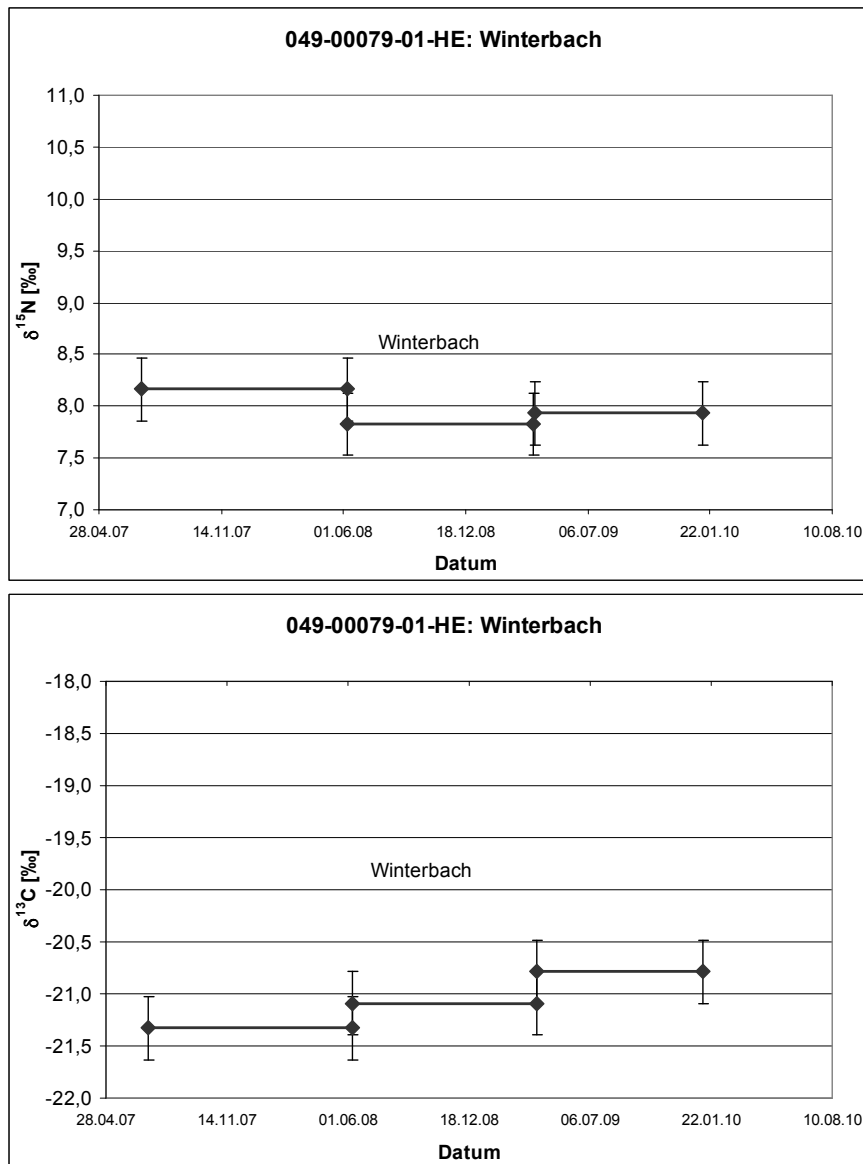


Abbildung 104: $\delta^{15}\text{N}$ - (oben) und $\delta^{13}\text{C}$ -Isotopenverhältnisse (unten) für eine Haarsträhne der Probe 049-00079-01-HE, die in drei Abschnitte unterteilt wurde. Die Person lebt in Winterbach (Umkreis von Bad Kreuznach) und hat keine Ortswechsel vollzogen.

Die Proben der Personen mit den Kennzeichnungen 049-00075-01-HE und 049-00085-01-HE wurden bereits mittels Flüssig-ICP-MS analysiert. Ein Vergleich der Ergebnisse der beiden Analysenmethoden folgt in Kapitel 7.4.2.

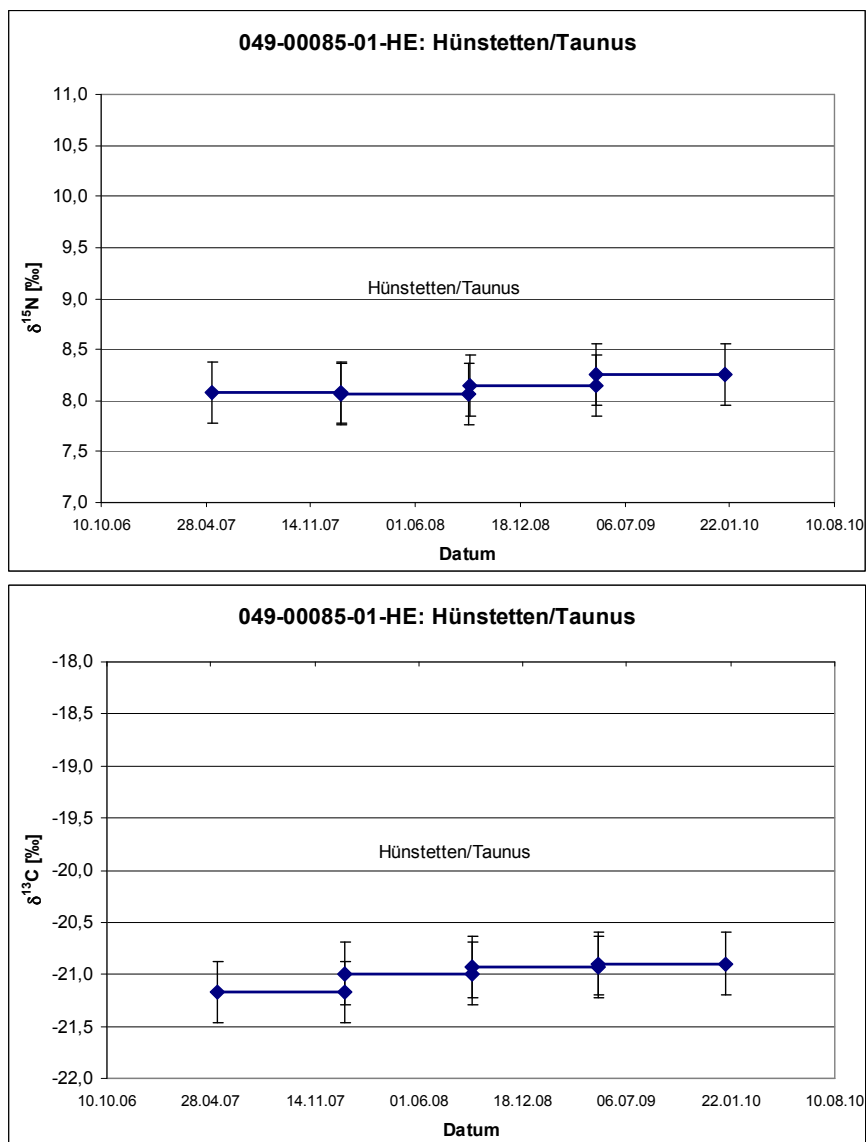


Abbildung 105: $\delta^{15}\text{N}$ - (oben) und $\delta^{13}\text{C}$ -Isotopenverhältnisse (unten) für eine Haarsträhne der Probe 049-00085-01-HE, die in vier Abschnitte unterteilt wurde. Die Person lebt in Hünstetten (Taunus) und hat keine Ortswechsel vollzogen.

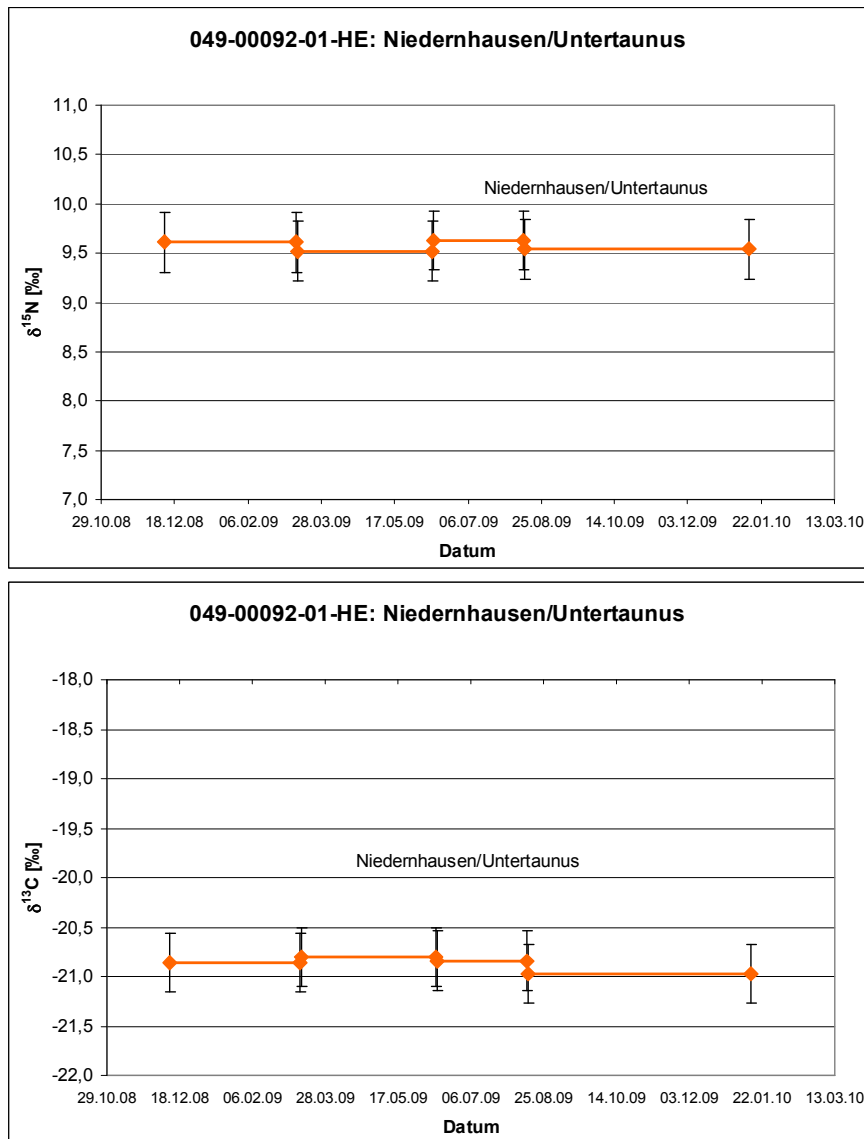


Abbildung 106: $\delta^{15}\text{N}$ - (oben) und $\delta^{13}\text{C}$ -Isotopenverhältnisse (unten) für eine Haarsträhne der Probe 049-00092-01-HE, die in vier Abschnitte unterteilt wurde. Die Person lebt in Niedernhausen (Untertaunus) und hat keine Ortswechsel vollzogen.

7.4.1.2 Ergebnisse einiger Auslandsproben

Im Folgenden werden einige der Haarsträhnen der 52 Personen behandelt, die sich vermehrt im Ausland aufgehalten haben. In Abbildung 107 sind die elf Haarabschnitte der Probe 061-00034-01-HE aufgeführt. Die Person lebt in Köln, hielt sich jedoch für einen Zeitraum von ca. vier Monaten in Sydney/Australien auf. In den beiden Diagrammen ist der Köln-Aufenthalt blau markiert und der Sydney-Aufenthalt orange. Die $\delta^{15}\text{N}$ -Werte in Abbildung 107 oben stimmen für alle eingeteilten Haarabschnitte im Rahmen ihrer Fehler miteinander überein. Ein Unterschied zwischen den Proben aus Köln und Sydney ist nicht zu erkennen. Bei den Kohlenstoffisotopenverhältnissen jedoch ist eine deutliche Erhöhung bei

den Proben, die aus Sydney stammen, zu beobachten (Abbildung 107 unten). Selbst die Übergänge zwischen Köln/Sydney und Sydney/Köln sind gut zu erkennen.

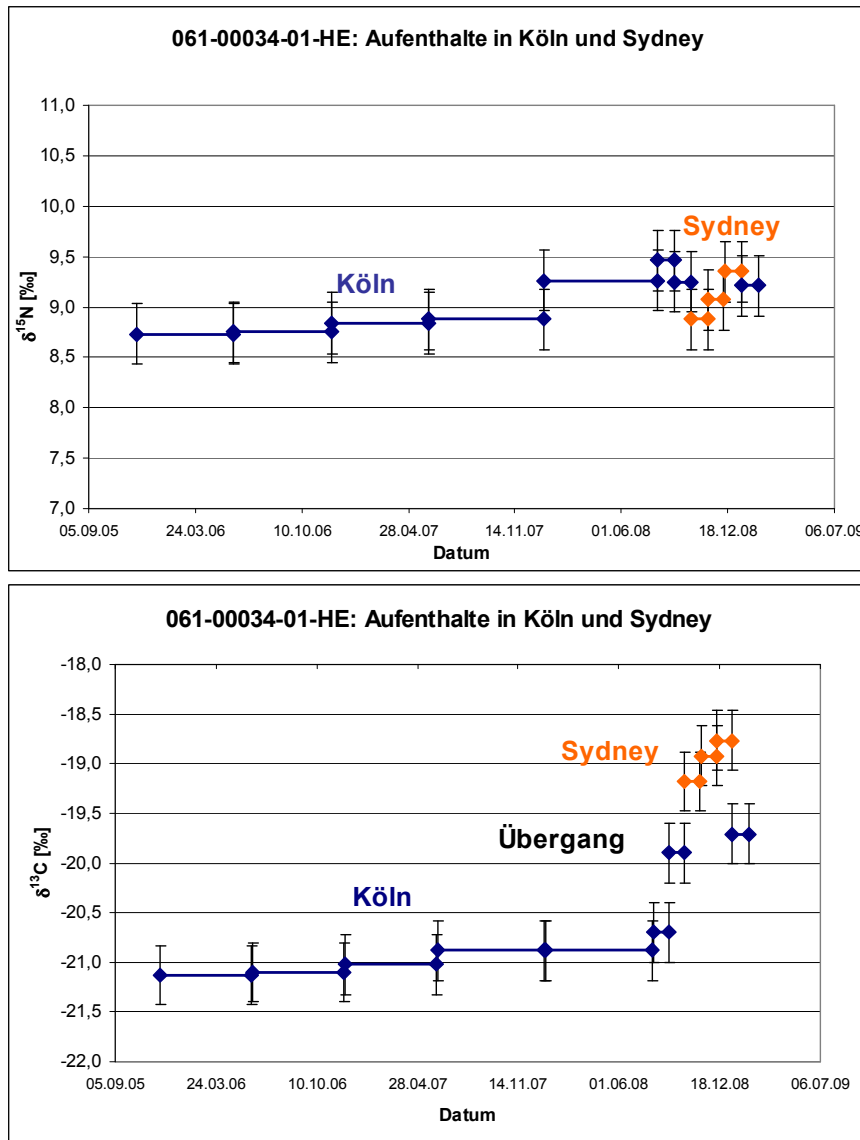


Abbildung 107: $\delta^{15}\text{N}$ - (oben) und $\delta^{13}\text{C}$ -Isotopenverhältnisse (unten) für eine Haarsträhne der Probe 061-00034-01-HE, die in elf Abschnitte unterteilt wurde. Die Person lebt ursprünglich in Köln, hatte aber einen viermonatigen Auslandsaufenthalt in Sydney/Australien.

In Abbildung 108 sind die Isotopenverhältnisse der beiden Haarsträhnen einer Person mit der Kennzeichnung 00046 aufgetragen. Die Person lebt in Wiesbaden und hat sich zweimal für ca. einen Monat in Südafrika aufgehalten. Bei Betrachtung der Stickstoffisotopenverhältnisse in Abbildung 108 oben sind keine wesentlichen Änderungen zwischen den Aufenthalten in Deutschland und Südafrika zu erkennen. Die beiden Haarsträhnen, die zu unterschiedlichen Zeiten erhalten wurden und damit unterschiedliche zeitliche Abschnitte im Leben der Person wieder geben, zeigen im Rahmen ihrer Fehler gleiche $\delta^{15}\text{N}$ -Werte an.

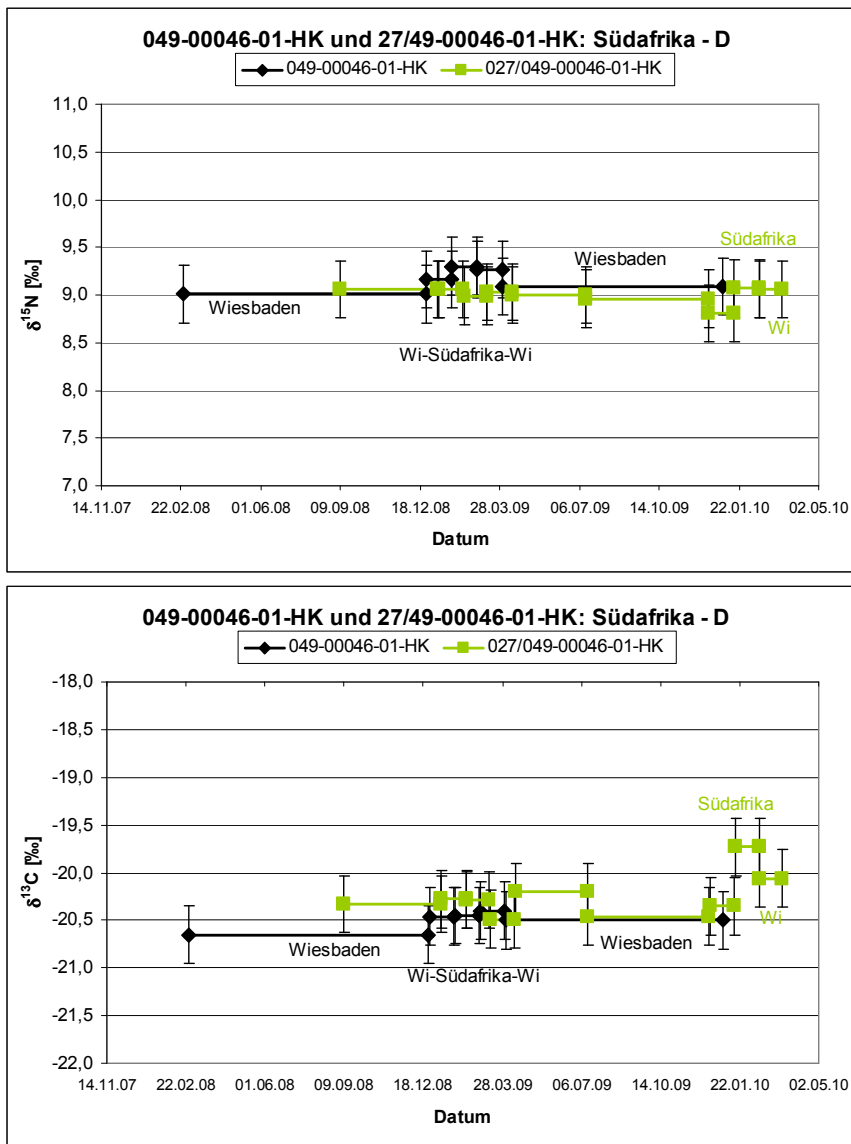


Abbildung 108: $\delta^{15}\text{N}$ - (oben) und $\delta^{13}\text{C}$ -Isotopenverhältnisse (unten) für zwei Haarsträhnen der Probe 049/027-00046-01-HK, die in fünf (049-00046-01-HK) und neun (027-00046-01-HK) Abschnitte unterteilt wurden. Die Person lebt in Wiesbaden, hatte aber zweimal einen einmonatigen Auslandsaufenthalt in Südafrika.

Bei den $\delta^{13}\text{C}$ -Werten in Abbildung 108 unten sind ebenfalls keine großen Änderungen zwischen den einzelnen Haarabschnitten zu erkennen. Nur ein wenig grenzt sich der Abschnitt mit dem zweiten Südafrikaaufenthalt vom Januar 2010 von den übrigen ab.

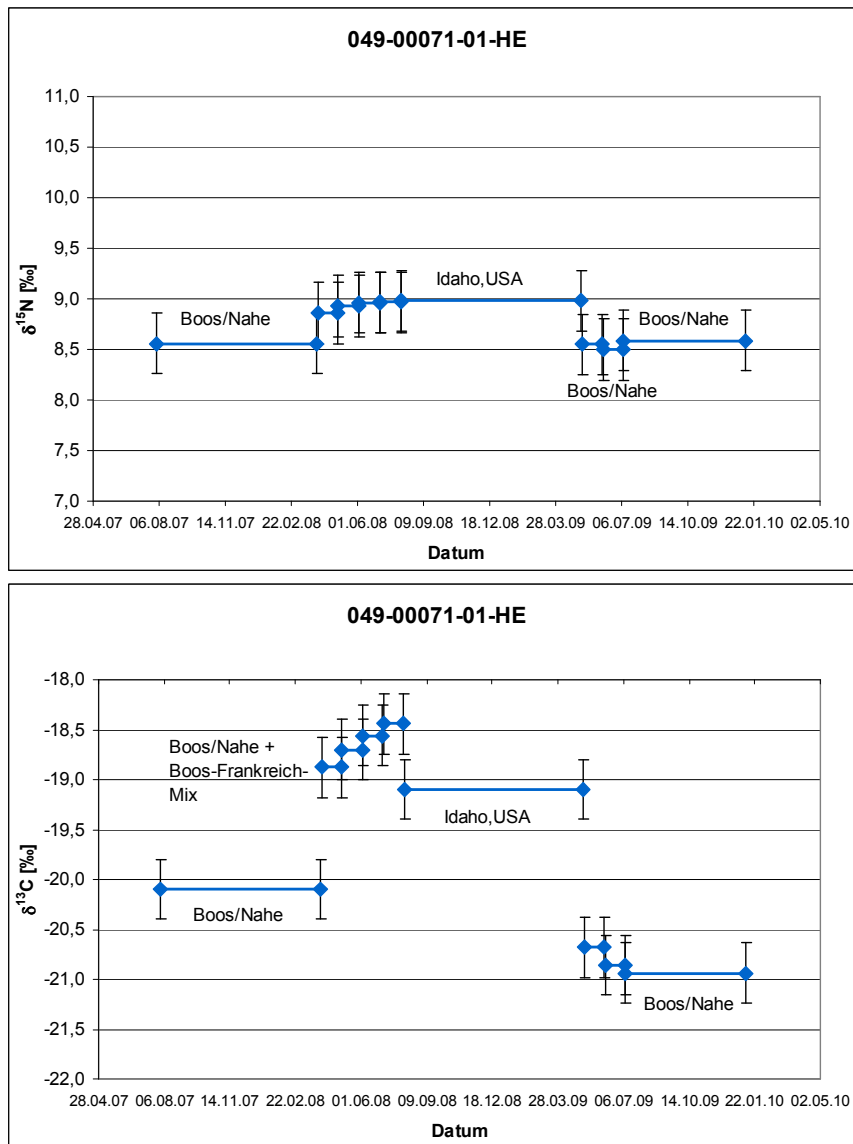


Abbildung 109: $\delta^{15}\text{N}$ - (oben) und $\delta^{13}\text{C}$ -Isotopenverhältnisse (unten) für eine Haarsträhne der Probe 049-00071-01-HE, die in neun Abschnitte unterteilt wurde. Die Person lebt in Boos an der Nahe. Für ca. neun Monate lebte sie in den USA (Idaho).

Die Person, deren Haarprobe die Identifikationsnummer 049-00071-01-HE trägt, lebt in Boos an der Nahe (Umkreis Bad Kreuznach). Sie hielt sich im Mai 2008 für zwei Wochen in Frankreich auf und war anschließend von August 2008 bis Mai 2009 für ca. neun Monate in Idaho (USA). Diese Ortswechsel sind in den Stickstoffisotopenverhältnissen in Abbildung 109 oben nicht zu erkennen. Die $\delta^{15}\text{N}$ -Werte liegen bei allen Abschnitten im Rahmen ihrer Fehler im gleichen Bereich. Unterschiede werden hingegen bei den Kohlenstoffisotopenverhältnissen erkannt: der Abschnitt aus Idaho grenzt sich deutlich von den ersten und den letzten Haarabschnitten ab, in denen sich die Person in Boos aufgehalten hat. Warum jedoch die Abschnitte 2 bis 5 ein ähnlich hohes $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnis aufzeigen, wie das aus Idaho, war zunächst nicht klar. Zwar befand sich die Person im Zeitraum dieser Haarabschnitte für

zwei Wochen in Frankreich, jedoch dürfte dieser kurze Aufenthaltswechsel keinen großen Isotopenverhältnisunterschied bewirken. Auf Nachfrage bei der Person erinnerte sie sich daran, dass sie ihre Ernährung zu diesem Zeitpunkt auf mehr Bioprodukte umgestellt hatte. Dies könnte ein Grund für die Erhöhung der Kohlenstoffisotopenverhältnisse sein.

Des Weiteren gilt anzumerken, dass bei der Einteilung der Haarsträhnen eine Wachstumsrate von ca. 1 cm pro Monat angenommen wird. Diese kann jedoch von Person zu Person zum Teil recht stark variieren, wodurch die genaue Zuteilung der verschiedenen Aufenthaltsorte in entsprechende Abschnitte erschwert wird.

In den folgenden sieben Abbildungen werden die Ergebnisse der Proben von einigen Personen gezeigt, von denen vor und während ihres Auslandsaufenthalts Haarproben entnommen wurden. Sie werden im Folgenden auch als „Teilnehmer“ mit der zugehörigen Identifikationsnummer bezeichnet.

In Abbildung 110 werden zwei Haarproben der Person 00001 gezeigt. Sie lebte in Berlin, bevor sie ab April 2008 nach Tirana/Albanien reiste. Zwischen den beiden Ländern sind keine Isotopenverhältnisunterschiede zu detektieren. Auch der dreiwöchige Urlaub in Kairo verursacht keine bedeutenden Änderungen in den Werten.

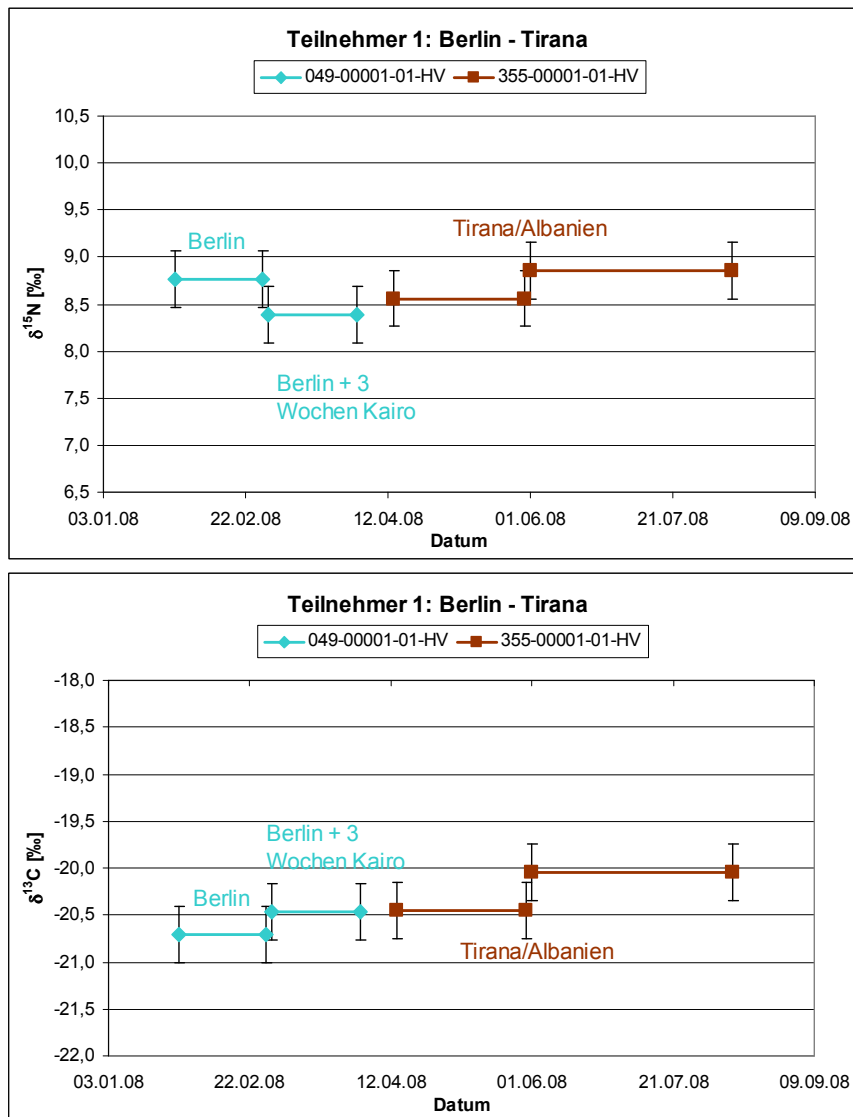


Abbildung 110: $\delta^{15}\text{N}$ - (oben) und $\delta^{13}\text{C}$ -Isotopenverhältnisse (unten) für die Haarsträhnen von Teilnehmer 1 (00001-HV). Die Person hielt sich sowohl in Berlin als auch in Tirana/Albanien auf. Aus beiden Ländern liegt jeweils eine Haarsträhne vor.

Teilnehmer 2 in Abbildung 111 vollzog einen Ortswechsel von Oranienburg/Brandenburg nach London/England. Von dieser Person konnten drei Haarsträhnen erhalten werden: eine stammte aus Deutschland und zwei aus England. Die Isotopenverhältnisse von Stickstoff und Kohlenstoff unterscheiden sich zwischen den einzelnen Haarabschnitten nur geringfügig. Bei den $\delta^{13}\text{C}$ -Werten ist eine kleine Tendenz zu niedrigeren Verhältnissen zu beobachten.

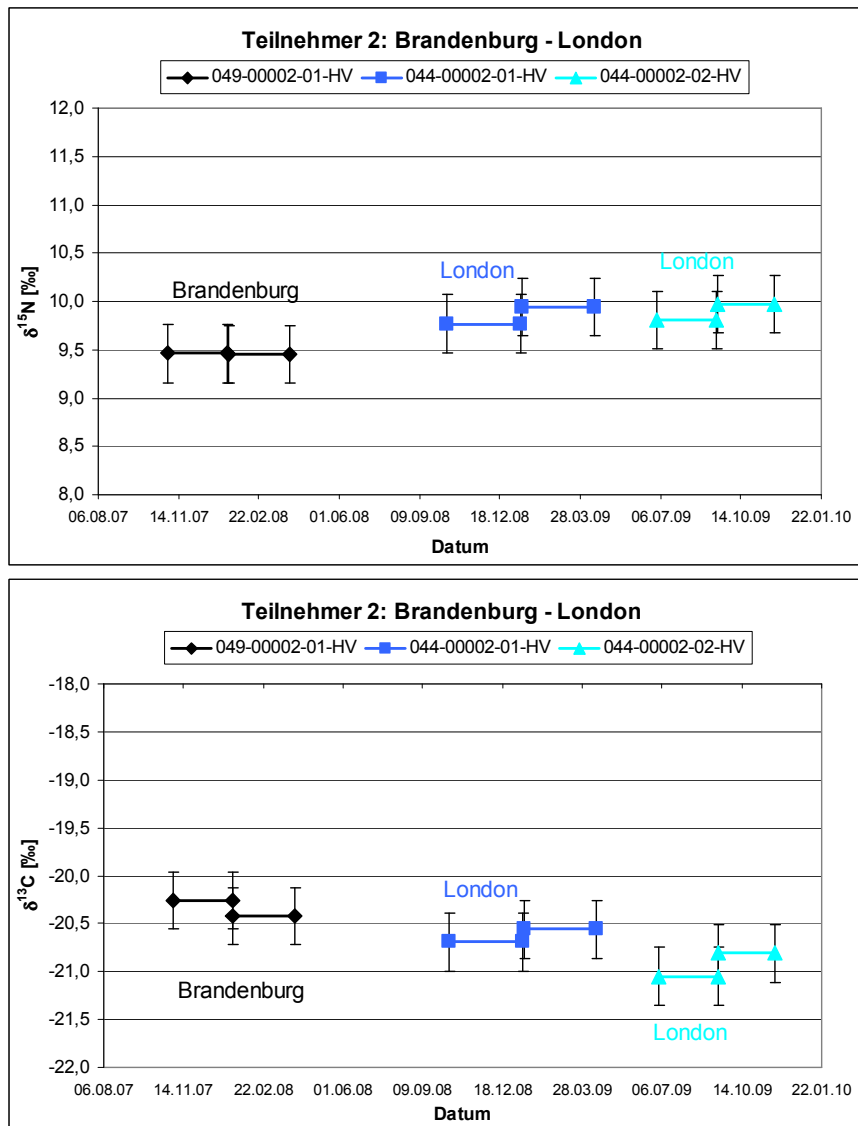


Abbildung 111: $\delta^{15}\text{N}$ - (oben) und $\delta^{13}\text{C}$ -Isotopenverhältnisse (unten) für die Haarsträhnen von Teilnehmer 2 (00002-HV). Die Person hielt sich in Brandenburg und London/England auf. Aus Deutschland liegt eine, aus England liegen zwei Haarsträhnen vor.

Bei Teilnehmer 6 (Abbildung 112) ist ebenfalls kein Unterschied zwischen den Isotopenverhältnissen der einzelnen Haarabschnitte und damit zwischen den beiden Ländern Deutschland und Italien zu erkennen. Diese Person wechselte ihren Wohnsitz von Mainz nach Rom. Die beiden je einwöchigen Urlaubsreisen nach Marrakesch und Zypern haben keinen Einfluss auf die Verhältnisse von Kohlenstoff und Stickstoff.

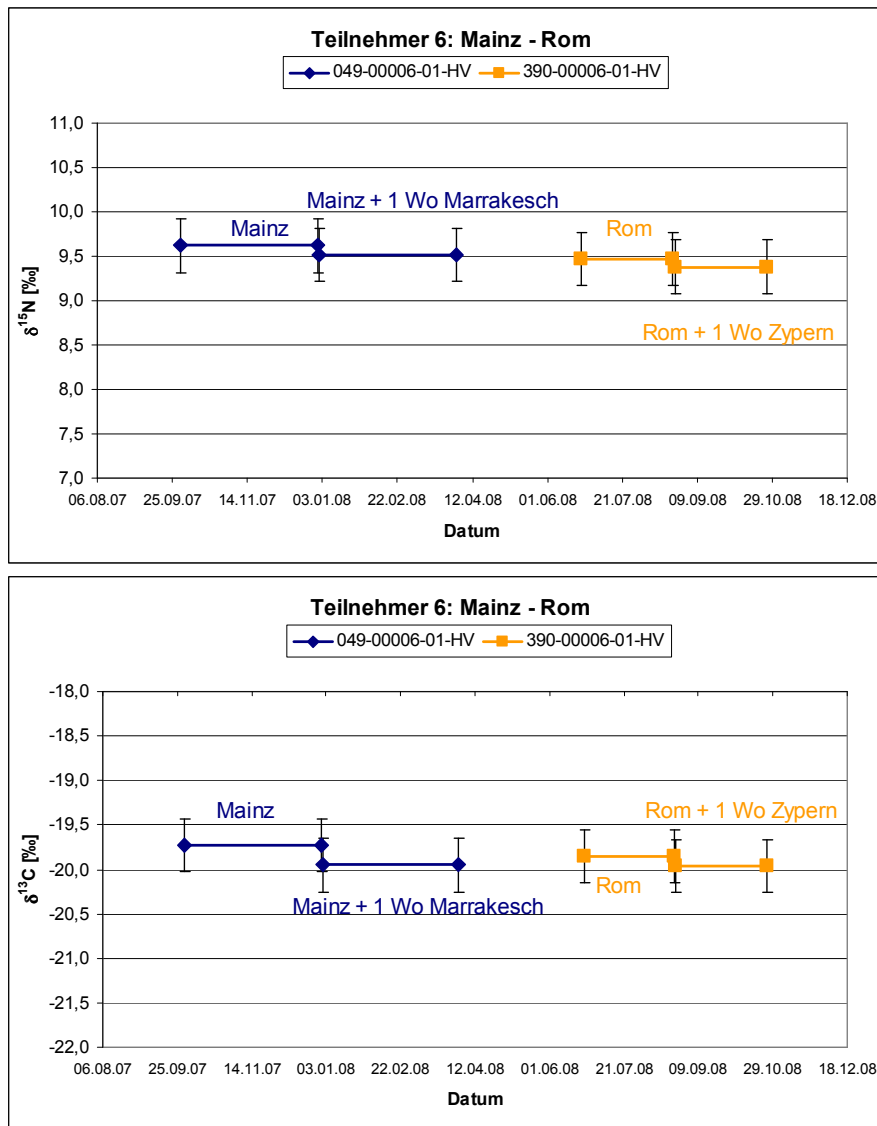


Abbildung 112: $\delta^{15}\text{N}$ - (oben) und $\delta^{13}\text{C}$ -Isotopenverhältnisse (unten) für die Haarsträhnen von Teilnehmer 6 (00006-HV). Die Person hielt sich in Mainz und Rom/Italien auf. Aus beiden Ländern liegt jeweils eine Haarsträhne vor.

Bei Teilnehmer 7 hingegen ist ein Unterschied zwischen den beiden Standorten zu erkennen: die Person pendelte des Öfteren zwischen Ober-Ramstadt und Nairobi hin und her. Die ersten beiden Haarsträhnen in Abbildung 113 (blau und orange markiert) weisen daher jeweils einen Deutschland-Kenia-Mix auf. Die dritte Haarsträhne hingegen (grün) zeigt nur die Isotopenverhältnisse aus Nairobi/Kenia an. Diese unterscheiden sich bei den $\delta^{13}\text{C}$ -Werten etwas deutlicher von den Proben 049-00007-01-HV und 254-00007-01-HV. Auch beim Stickstoff ist ein Unterschied von ca. 0,7 ‰ zwischen dem Deutschland-Kenia-Mix und Nairobi/Kenia zu erkennen.

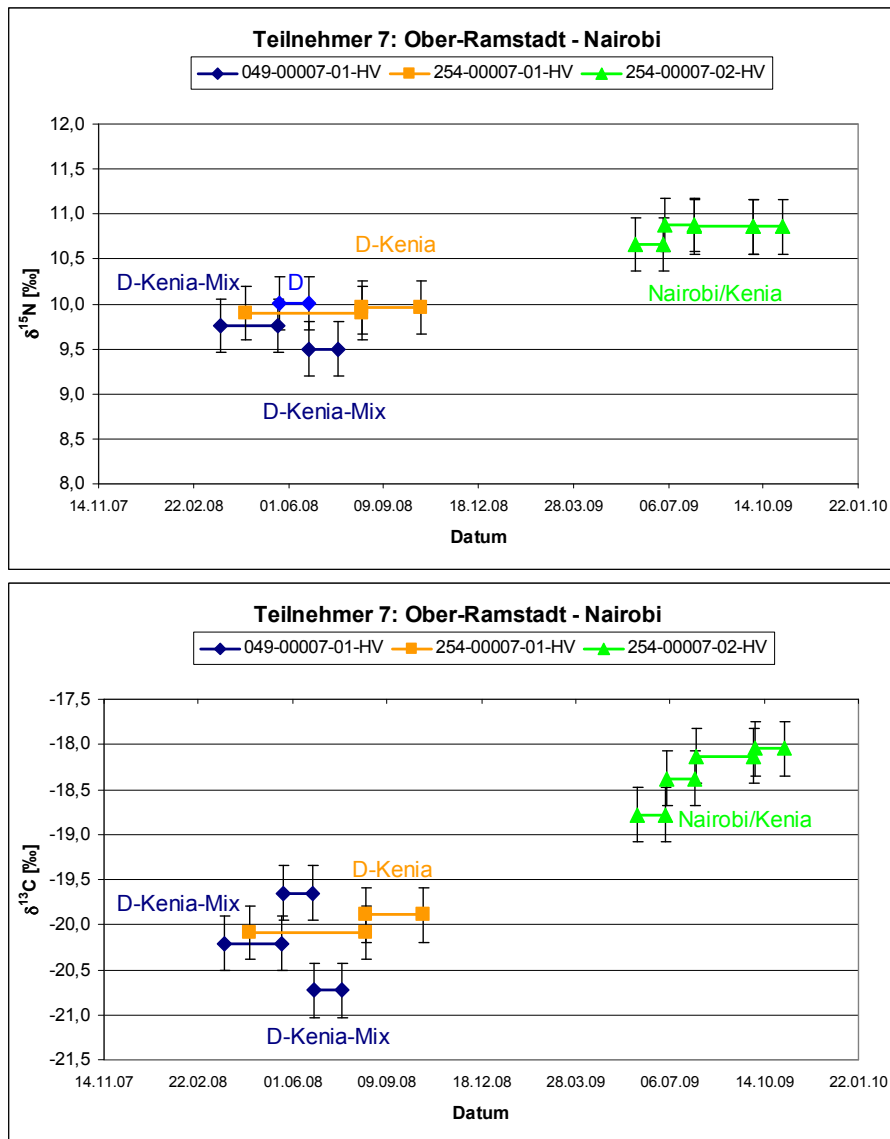


Abbildung 113: $\delta^{15}\text{N}$ - (oben) und $\delta^{13}\text{C}$ -Isotopenverhältnisse (unten) für die Haarsträhnen von Teilnehmer 7 (00007-HV). Die Person pendelte des Öfteren zwischen Ober-Ramstadt und Nairobi/Kenia. Die ersten beiden Strähnen bilden daher einen Mix aus Deutschland und Kenia, die dritte gibt ausschließlich den Aufenthalt in Kenia wieder.

Bei den Ergebnissen von Teilnehmer 98 ist ebenfalls eine Änderung der Verhältnisse zu sehen: Die in Berlin lebende Person hielt sich für 1,5 Monate in Bogota/Kolumbien auf. Bei den Kohlenstoffisotopenverhältnissen in Abbildung 114 unten ist ein Anstieg im Berlin-Bogota Haarabschnitt zu beobachten. Auch der darauffolgende Berlin-Abschnitt ist noch leicht erhöht, scheint aber wieder eine Tendenz zu niedrigeren Isotopenverhältnissen aufzuzeigen. Bei Stickstoff liegen die Werte im Bereich der Fehlergrenzen beisammen.

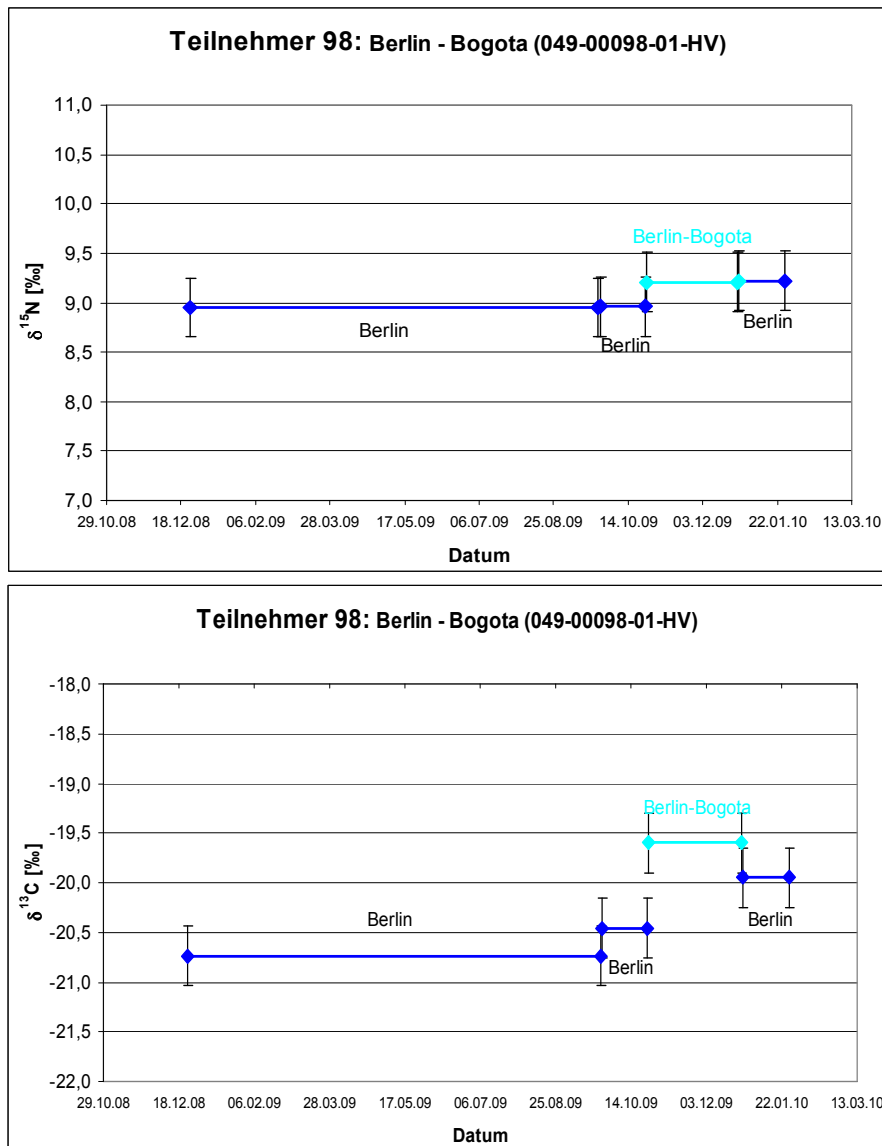


Abbildung 114: $\delta^{15}\text{N}$ - (oben) und $\delta^{13}\text{C}$ -Isotopenverhältnisse (unten) für eine Haarsträhnen von Teilnehmer 98 (00098-HV). Die Person hielt sich für ca. 1,5 Monate in Bogota/Kolumbien auf. Ansonsten lebt sie in Berlin.

Um ein besseres Übersichtsbild zu erhalten, werden die Ergebnisse der zwei Haarsträhnen von Teilnehmer 32 in den beiden nachfolgenden Abbildungen (Abbildung 115 und Abbildung 116) einzeln dargestellt und erläutert.

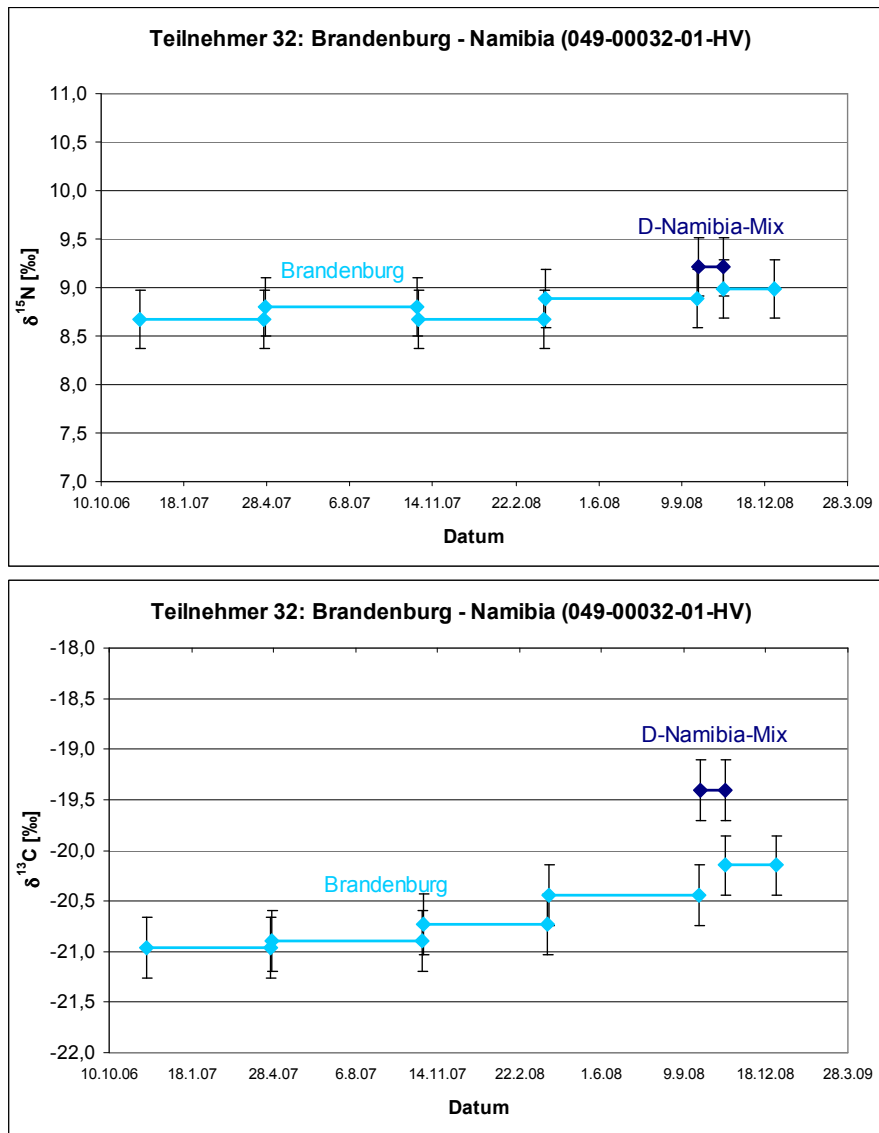


Abbildung 115: $\delta^{15}\text{N}$ - (oben) und $\delta^{13}\text{C}$ -Isotopenverhältnisse (unten) für die erste Haarsträhnen von Teilnehmer 32 (00032-HV). Die Person wohnte in Oranienburg/Brandenburg und hielt sich für ca. drei Wochen in Namibia/Botswana auf.

Die erste Haarsträhne in Abbildung 115 gibt die Isotopenverhältnisse von Oranienburg/Brandenburg und einem dreiwöchigen Aufenthalt in Namibia/Botswana wieder. Während bei den Stickstoffisotopenverhältnissen kein Unterschied zu erkennen ist, wird eine Änderung bei den Kohlenstoffisotopenverhältnissen deutlich: der Abschnitt aus Namibia ist im Vergleich zu den Proben aus Brandenburg um über 1 ‰ erhöht.

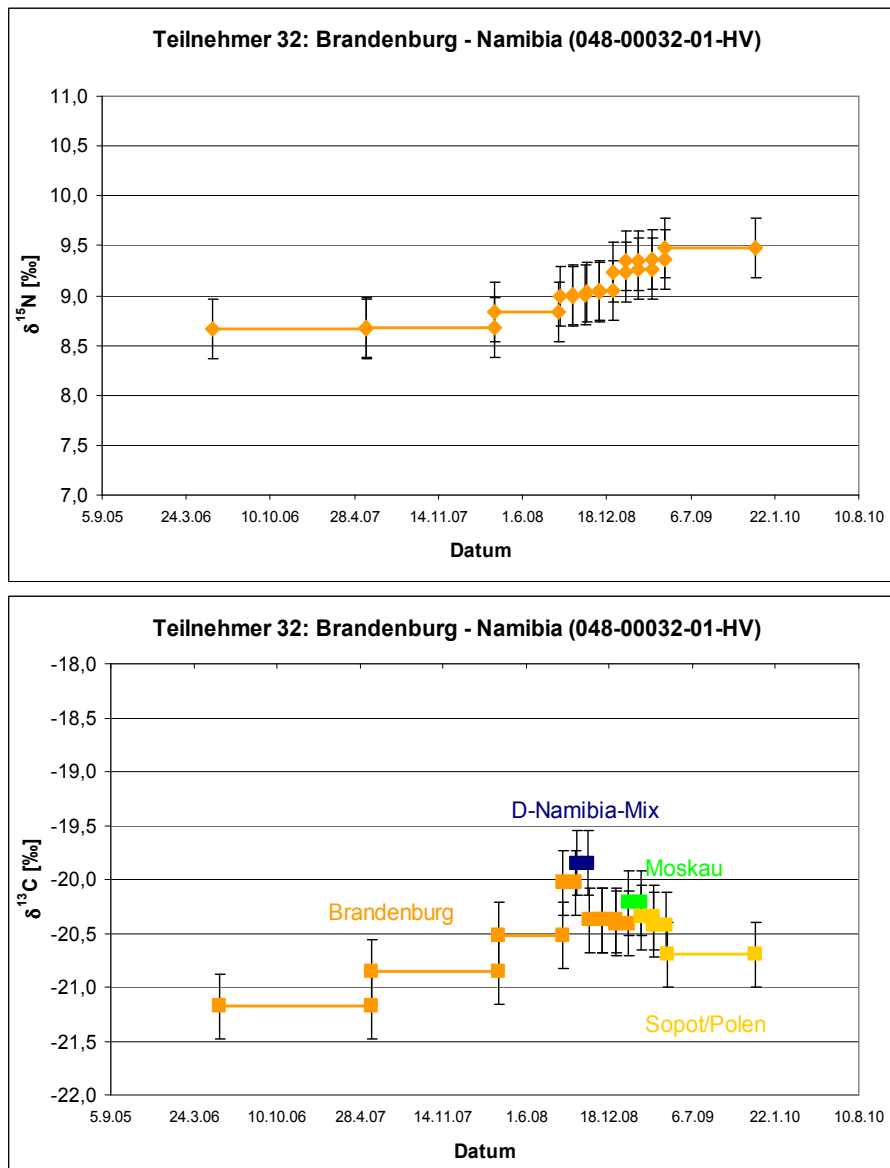


Abbildung 116: $\delta^{15}\text{N}$ - (oben) und $\delta^{13}\text{C}$ -Isotopenverhältnisse (unten) für die zweite Haarsträhnen von Teilnehmer 32 (00032-HV). Die Person lebt seit März 2009 in Sopot/Polen. Die Haarsträhne ist so lang, dass die Abschnitte aus Oranienburg/Brandenburg und Namibia/Botswana noch enthalten sind.

Die später entnommene zweite Haarsträhne in Abbildung 116 ist so lang, dass die Abschnitte aus Brandenburg und Namibia noch enthalten sind. Diese befinden sich nun jedoch näher an der Haarspitze, was die Einteilung in die gewünschten Abschnitte, vor allem bei stufig geschnittenem Haar, etwas erschwert. Die Person lebt nun seit März 2009 in Sopot/Polen. Davor war sie für fünf Wochen in Moskau/Russland. Die Isotopenverhältnisse in dieser Haarsträhne liegen relativ dicht beisammen. Der Abschnitt aus Namibia unterscheidet sich zwar bei den $\delta^{13}\text{C}$ -Werten geringfügig von den anderen, jedoch ist der Unterschied nicht mehr so deutlich wie in Abbildung 115 unten. Dies kann auf die Schwierigkeit bei der Einteilung der Strähne an den Haarspitzen zurückgeführt werden. Evtl. konnte der Namibia-Abschnitt nicht genau genug beprobt werden und es liegt eine Vermischung mit Haaren aus

den Brandenburg-Abschnitten vor. Bei den Stickstoffisotopenverhältnissen ist ein leichter Anstieg zu höheren Werten zu beobachten. Die $\delta^{15}\text{N}$ -Verhältnisse stimmen aber im Rahmen ihrer Fehler miteinander überein.

Wie in den vorherigen Beispielen zu erkennen ist, werden manche Aufenthaltsortswechsel, vor allem durch die veränderten Kohlenstoffisotopenverhältnisse, angezeigt. Häufig kam es jedoch vor, dass obwohl ein Ortswechsel stattgefunden hat, keine Veränderungen in den Verhältnissen detektiert werden konnte. Dies lässt sich evtl. damit begründen, dass aufgrund der Globalisierung fast in jedem Land die gleichen Lebensmittel, die aus den verschiedensten Ländern importiert werden, gegessen werden können. So werden auch in Deutschland sehr häufig z.B. Tomaten, Kartoffeln oder Gurken aus Italien bezogen. Von diesem Gesichtspunkt aus betrachtet, ist es nicht unbedingt verwunderlich, dass sich die Isotopenverhältnisse in den Haaren bei einem Ortswechsel von Mainz nach Rom nicht bedeutend ändern (siehe Abbildung 112). Ernährt man sich in einem anderen Land bzw. einer anderen Stadt nicht mit den dort regional angebauten Lebensmitteln, sondern mit den Nahrungsmitteln aus z.B. einem Supermarkt, so müssen sich die Isotopenverhältnisse von Kohlenstoff und Stickstoff nicht ändern. Bei den nichteuropäischen Ländern Namibia, Kolumbien und Kenia konnten hingegen Änderungen der Isotopenverhältnisse detektiert werden. In diesen Beispielen nahmen die Personen evtl. mehr lokal verfügbare Nahrungsmittel zu sich. In den dazugehörigen Fragebögen wurde angegeben, dass Teilnehmer 7 (Kenia) zu 100 %, Teilnehmer 32 (Namibia) zu 80 % und Teilnehmer 98 (Kolumbien) zu 50 % lokale Nahrungsmittel zu sich genommen hat. Teilnehmer 1 (Albanien) hingegen gab an im Supermarkt eingekauft zu haben. Bei ihm wurden keine Isotopenverhältnisänderungen zwischen Tirana und Berlin festgestellt (siehe Abbildung 110).

7.4.1.3 Vergleich zwischen Referenzpopulation und Auslandsproben

In Abbildung 117 sind die Ergebnisse aus der Referenzpopulation aus Kapitel 7.4.1.1 einigen Auslandsproben gegenübergestellt. Die Proben sind mit dem jeweiligen Ortsname und der Identifikationsnummer des Spenders gekennzeichnet. Zu den Auslandsproben gehören zum Einen Teilnehmer 34 (Sydney/Australien, siehe Abbildung 107), Teilnehmer 2 (London/England, siehe Abbildung 111), Teilnehmer 7 (Nairobi/Kenia, siehe Abbildung 113) und Teilnehmer 98 (Bogota/Kolumbien, siehe Abbildung 114). Des Weiteren sind die Kohlenstoff- und Stickstoffisotopenverhältnisse von vier Einheimischen aus folgenden Ländern aufgeführt: Probe 057-00126-01-HE aus Bogota/Kolumbien, Probe 092-00128-01-HE aus Karachi/Pakistan, Probe 092-000129-01-HE aus Lahore/Pakistan und Probe 084-00133-01-HE aus Hanoi/Vietnam. Diese vier Proben werden zusätzlich mittels Thermionen-Massenspektrometrie analysiert (siehe Kapitel 7.5).

Bei Betrachtung von Abbildung 117 fällt auf, dass sich die Proben Lahore 129, Karachi 128, London 2, Hanoi 133, Bogota 98 und Sydney 34 dicht an den schwarz markierten Punkten der Referenzpopulation einfügen. Eine Unterscheidung zwischen diesen Ländern und dem Gebiet Rheinland-Pfalz/Hessen wäre damit anhand der C- und N-Isotopenverhältnisergebnisse der verschiedenen Haarproben nicht möglich. Lediglich die Proben aus Bogota 126 und Nairobi 7 grenzen sich etwas deutlicher ab. Auffällig ist auch, dass die Isotopenverhältnisse der Proben einer Person mit deutschem Ursprung (Bogota 98) im Vergleich zu den Verhältnissen der Proben eines Einheimischen aus Bogota (057-126) sehr unterschiedlich sind.

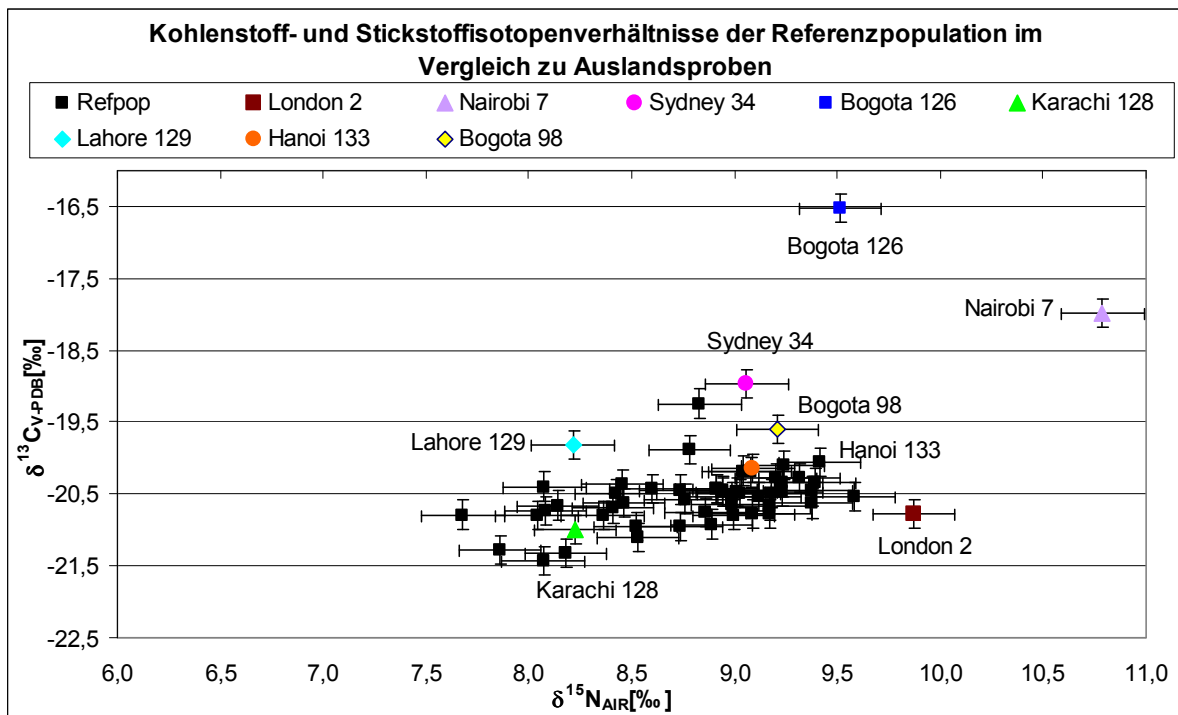


Abbildung 117: Kohlenstoff- und Stickstoffisotopenverhältnisse der Referenzpopulation im Vergleich mit einigen Auslandsproben. Der Ortsname und die Teilnehmernummer der Auslandsproben sind in der Abbildung notiert

Anhand dieser wenigen Beispiele wird bereits deutlich, wie schwierig die Interpretation der Isotopenverhältnisergebnisse von Kohlenstoff und Stickstoff sein kann. Es kommt nicht unbedingt darauf an, in welchem Land man sich aufhält, sondern darauf, welche Lebensmittel zu sich genommen werden und woher diese Lebensmittel stammen. Durch die zunehmende Globalisierung wird es daher weiter erschwert werden, eine aussagekräftige Angabe über einen Ortswechsel einer Person ausschließlich anhand der $\delta^{13}\text{C}$ - und/oder $\delta^{15}\text{N}$ -Werte in dessen Haarproben zu machen.

Wie jedoch auch zu sehen war, können in manchen Beispielen die Isotopenverhältnisergebnisse Hinweise auf eine Veränderung der Lebensumstände geben. Dies kann zum Ei-

nen auf einen Ortswechsel hindeuten, aber zum Anderen auch auf eine Umstellung der Ernährung.

7.4.2 Vergleich zwischen Flüssig-ICP-MS und IRMS Ergebnissen

In diesem Kapitel sollen einige Haarproben, deren Abschnitte sowohl mittels Flüssig-ICP-MS als auch mittels IRMS analysiert werden konnten, betrachtet werden.

Für die Proben 049-00069-01-HE und 049-00084-01-HK zeigten die Elementkonzentrationsergebnisse einen vom Ansatz zur Haarspitze hin ansteigenden Verlauf (siehe Abbildung 79 und Abbildung 80, sowie Abbildung 83 und Abbildung 84). Die beiden Personen hatten keinen bedeutenden Ortswechsel vollzogen. Dies wird auch in den Ergebnissen aus den IRMS Analysen deutlich (Probe 049-00069-01-HE in Abbildung 118 und Probe 049-00084-01-HK in Abbildung 119): die in jeweils drei Haarabschnitte unterteilten Proben weisen untereinander die gleichen $\delta^{15}\text{N}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Isotopenverhältnisse auf und deuten damit darauf hin, dass die Person ihre Lebensumstände im untersuchten Zeitraum nicht geändert hat.

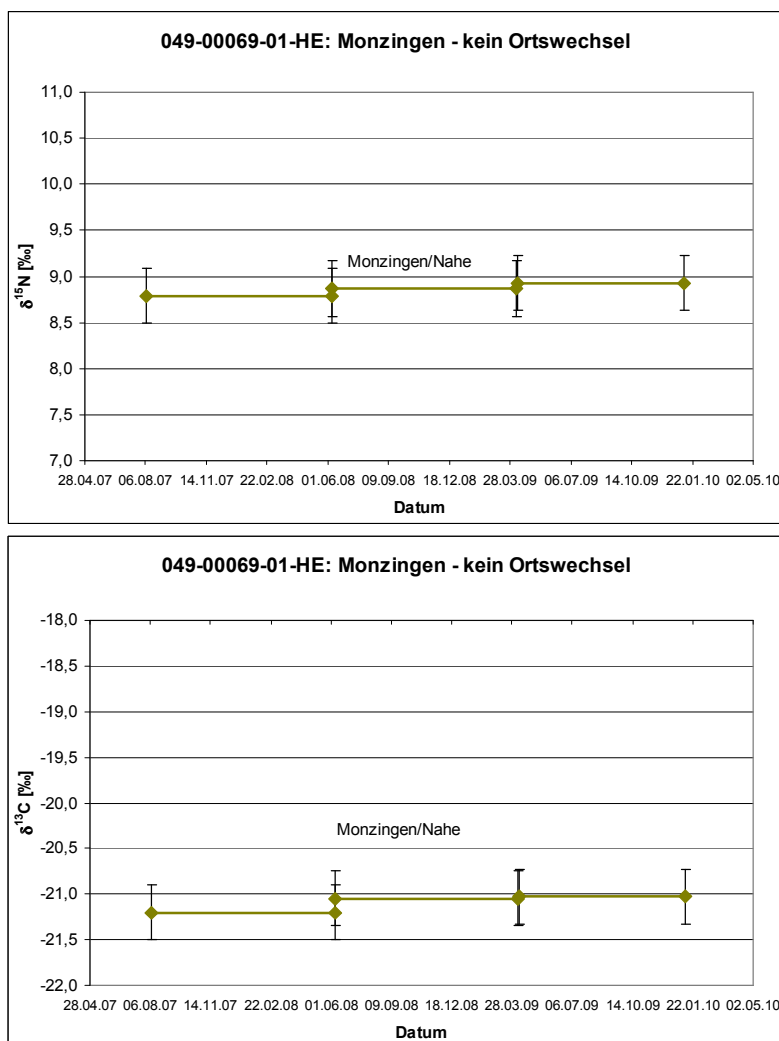


Abbildung 118: Mittels IRMS ermittelte Isotopenverhältnisse für Stickstoff (oben) und Kohlenstoff (unten) für die Probe 049-00069-01-HE.

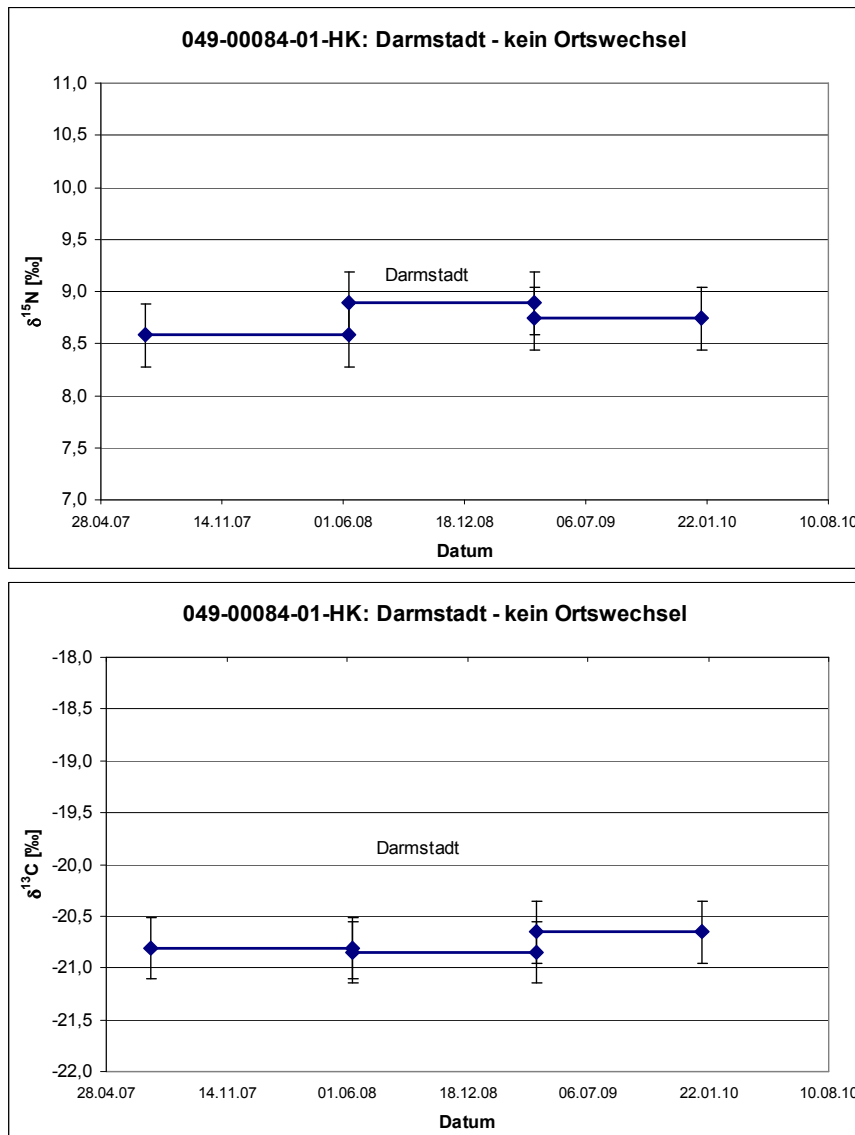


Abbildung 119: Mittels IRMS ermittelte Isotopenverhältnisse für Stickstoff (oben) und Kohlenstoff (unten) für die Probe 049-00084-01-HK.

Für die Proben 049-00075-01-HE und 049-00085-01-HE gilt das gleiche: Die Elementkonzentrationen einiger Elemente zeigten den „gewohnten“ Anstieg (siehe Abbildung 81 und Abbildung 82, sowie Abbildung 85 und Abbildung 86) und die ermittelten Isotopenverhältnisse zeigten keine signifikanten Änderungen (siehe Abbildung 103 und Abbildung 105).

Die Probe 971-00097-01-HV wurde in drei Haarabschnitte unterteilt und die Person hat einen Ortswechsel von Berlin nach Riad vollzogen (siehe Tabelle 30). Bei den ermittelten Elementkonzentrationen ist erneut ein Anstieg für die Elemente Natrium, Magnesium, Calcium, Kalium, Strontium und Blei vom Ansatz zur Spitze der Haare zu beobachten (siehe Abbildung 87 und Abbildung 88). Diesmal wird jedoch eine prägnante Erhöhung des Eisengehalts bei Probe T97_971_2 erkannt. Die Stickstoffisotopenverhältnisse der drei Haarabschnitte liegen in Abbildung 120 oben innerhalb ihrer Fehler im gleichen Bereich. Unter-

schiede werden jedoch bei den $\delta^{13}\text{C}$ -Werten beobachtet: der Haarabschnitt, der den Aufenthalt in Riad widerspiegeln soll, hat ein um etwa 1 ‰ höheres Verhältnis als die beiden Abschnitte zuvor. Die mittels Flüssig-ICP-MS und IRMS ermittelten Ergebnisse könnten damit einen Hinweis auf eine Änderung der Lebensumstände des Haarspenders angeben.

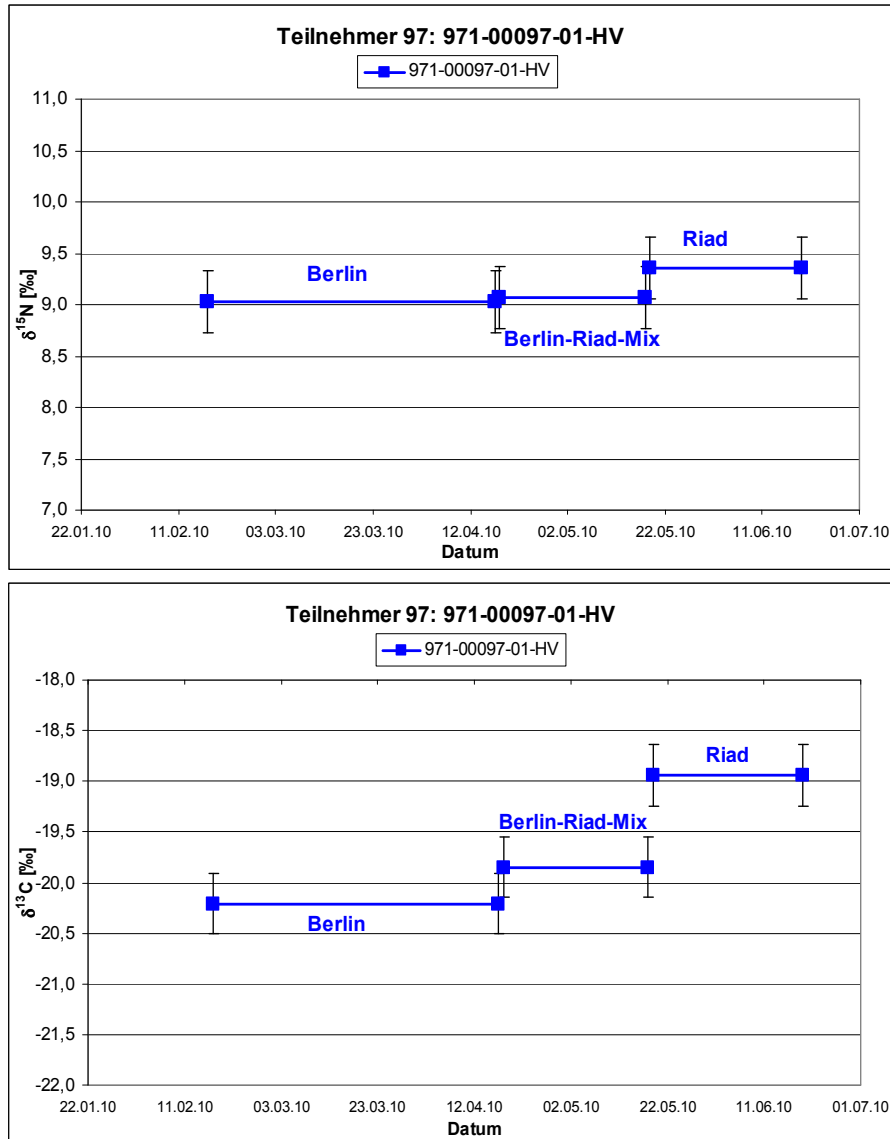


Abbildung 120: Mittels IRMS ermittelte Isotopenverhältnisse für Stickstoff (oben) und Kohlenstoff (unten) für die Probe 971-00097-01-HV.

Ähnliches kann bei Probe 049-00071-01-HE beobachtet werden. Die Elementkonzentrationsergebnisse sind in Abbildung 89 und Abbildung 90 dargestellt. Es wird ein signifikanter Anstieg der Elemente Natrium, Eisen und Titan im Haarabschnitt aus Idaho (USA) ermittelt. Bei den Kohlenstoffisotopenverhältnissen in Abbildung 121 weist dieser Abschnitt im Vergleich zu denen aus dem Heimatort Boos höhere Ergebnisse auf. Die Diagramme mit allen eingeteilten Haarabschnitten wurde bereits in Kapitel 7.4.1.2 ausführlicher besprochen (siehe

he Abbildung 109). Die Ergebnisse aus den beiden Analysenmethoden deuten damit erneut gleichzeitig auf eine mögliche Veränderung der Lebensumstände hin.

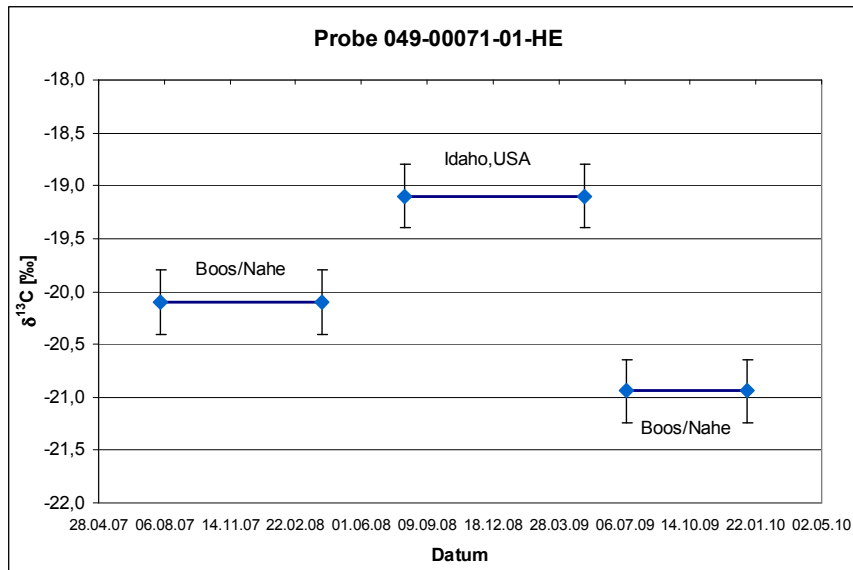


Abbildung 121: Kohlenstoffisotopenverhältnisse der Probe 049-00071-01-HE für die Abschnitte 1, 4 und 9 (siehe Tabelle 31).

Ein weiteres interessantes Beispiel stellen die beiden Haarsträhnen der Person mit der Kennzeichnung 00032 dar. Diese Person hielt sich für ca. drei Wochen in Namibia auf (siehe die Reisedaten in Tabelle 32 und Tabelle 33). Die Elemente Titan, Eisen und Mangan zeigen im Abschnitt aus Namibia in der ersten Strähne einen charakteristischen Konzentrationsanstieg an (siehe Abbildung 92 und Abbildung 93). Eine Veränderung in diesem Abschnitt ist ebenfalls in den Kohlenstoffisotopenverhältnissen in Abbildung 115 unten zu erkennen. Gleiches gilt für die zweite Haarsträhne dieser Person: Die Elementkonzentrationen von Eisen (Abbildung 95), Mangan (Abbildung 96) und Titan (Abbildung 97) sind im Namibia-Abschnitt deutlich erhöht, wenn auch nicht mehr so markant wie bei der ersten Strähne. Dies könnte darin liegen, dass sich der Namibia-Abschnitt nun näher an den Haarspitzen befindet. Bei den Isotopenverhältnissen des Kohlenstoffs (Abbildung 116 unten) unterscheidet sich die Namibia-Probe geringfügig von den übrigen Abschnitten. Wie jedoch auch bei den Elementkonzentrationen gesehen, ist dieser Unterschied nicht mehr so deutlich wie bei der ersten Haarsträhne. Für beide Haarsträhnen und mit beiden Methoden konnten damit Unterschiede zwischen dem Namibia-Abschnitt und den anderen Proben detektiert werden.

Mit beiden Analysenmethoden konnten in Übereinstimmung Unterschiede zwischen den Auslandsproben und den Proben aus dem Heimatort gefunden werden. Ob diese Unterschiede durch den Ortswechsel oder allein durch eine Nahrungsumstellung zustande ge-

kommen sind, bleibt unklar. Jedoch wird vermutet, dass beide Aspekte einen Einfluss auf die Elementkonzentrationen bzw. die Isotopenverhältnisse haben können.

7.4.3 Ergebnisse der Wasserstoff- und Sauerstoffisotopenverhältnisse

Bisher wurden nur einige wenige Proben auf deren Wasserstoff- und Sauerstoffisotopenverhältnisse analysiert. Dies liegt daran, dass sich der Wasserstoff in den Haaren mit dem Wasserstoff in der Laborluft austauscht. Im Fachbereich KT 12 des Bundeskriminalamtes wurden daher zunächst einige Versuche mit dem Haarstandard Schn durchgeführt. Nach einer Laborvorschrift von Wolfram Meier-Augenstein¹⁵⁵ kann durch Equilibrieren der Probe über zwei isotopisch unterschiedliche Wasserproben der Anteil an austauschbarem Wasserstoff festgestellt werden. Dieser Anteil soll dann aus dem Messergebnis herauskorrigiert werden, um die „richtigen“ $\delta^2\text{H}$ -Werte der Proben zu erhalten. Da die Probenvorbereitungen für die Wasserstoffanalysen recht langwierig (ca. 18 Tage pro Probe) sind, können in der vorliegenden Arbeit keine Ergebnisse präsentiert werden. Dennoch soll anhand zweier Beispiele gezeigt werden, dass man sich von der Ermittlung der Isotopenverhältnisse von Wasserstoff und Sauerstoff in den Haarproben einige Erkenntnisse erhofft. In Abbildung 122 sind die Wasserstoff- und Sauerstoffisotopenverhältnisse von Proben des Teilnehmers 7 aufgetragen. Er hielt sich in Ober-Ramstadt/Deutschland und Nairobi/Kenia auf. Bei den $\delta^2\text{H}$ -Werten sind zwischen den beiden Haarsträhnen, die jeweils einen Mix aus Deutschland und Kenia angeben und der Strähne, die nur aus Nairobi stammt, Unterschiede von einigen Promillen zu erkennen. Bei Sauerstoff liegen die Isotopenverhältnisse für die beiden Strähnen mit dem Ober-Ramstadt/Nairobi-Mix in einem ähnlichen Bereich beisammen.

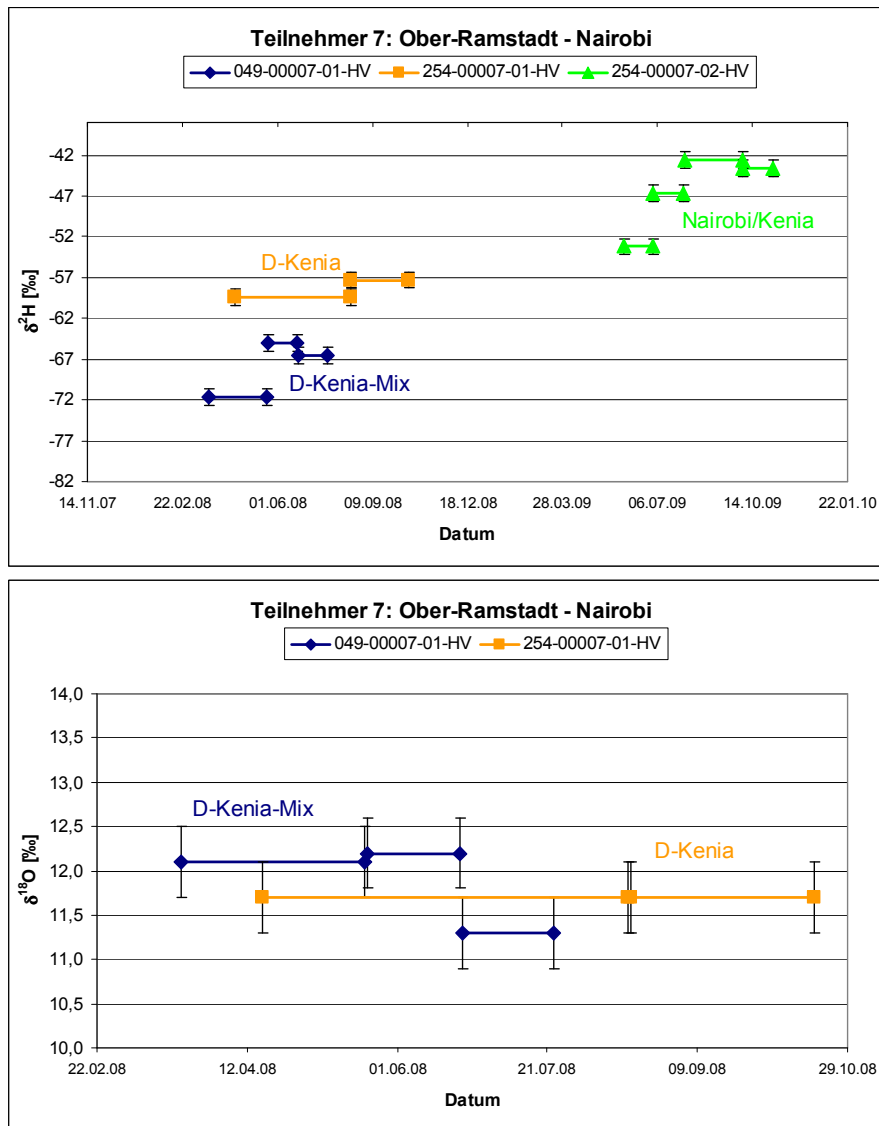


Abbildung 122: Wasserstoff- (oben) und Sauerstoffisotopenverhältnisse (unten) von Proben des Teilnehmers 7, der sich in Ober-Ramstadt (Deutschland) und Nairobi (Kenia) aufgehalten hat.

Das mittels H- und O-Isotopenverhältnisbestimmung an Haaren einige interessante Erkenntnisse gewonnen werden können, haben vor allem die Wissenschaftler James Ehleringer, Gabriel Bowen, Wolfram Meier-Augenstein und Diane O'Brien gezeigt^{64,65,67,155,156}. Von daher sollen sie bei den zukünftigen Messungen weiterer Haarproben ebenfalls mitbestimmt werden.

7.5 Thermionen-Massenspektrometrie

Die Messungen der Haarproben mittels TIMS wurden unter Anleitung der Mitarbeiter der Arbeitsgruppe von Stefan Hölzl, Susanne Rummel und Christian Dekant, durchgeführt. Die ermittelten Isotopenverhältnisse werden diesmal nicht, wie bei der IRMS, auf einen Standard bezogen, sondern es wird der Quotient aus den jeweiligen gemessenen Isotopenkonzentrationen gebildet. Dadurch haben die Isotopenverhältnisse der Geoelemente keine Einheit.

7.5.1 Strontium

Die jeweiligen Verhältnisse zwischen den einzelnen Strontiumisotopen (z.B. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $^{85}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) werden aus drei Messblöcken mit je 11 Einzelmessungen gemittelt. Für die Haar-, Fingernagel- und Wasserproben wird nur das $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Isotopenverhältnis betrachtet. In den folgenden Diagrammen geben die Fehlerbalken die 2 sigma Fehler (Fehler des

Mittelwerts = $\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2}{n(n-1)}}$) der gemittelten Einzelmesspunkte an. Die Proben, die von der

gleichen Person oder dem gleichen Standard stammen, werden in den Abbildungen farblich gleich markiert.

Als Kontrollstandard für die TIMS Messungen dient der Strontium-Isotopenstandard NBS 987 vom National Institute of Standards and Technology. Der zertifizierte Wert für das Isotopenverhältnis $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ liegt bei $0,71034 \pm 0,00026$. Die gemessenen Verhältnisse für den NBS 987 sind in Abbildung 123 dargestellt. Dabei geben die hinteren beiden Zahlen im Probenamen auf der x-Achse das Jahr der Messung an. Es wird ersichtlich, dass sie im Rahmen ihrer Fehler mit dem Zertifikatwert gut übereinstimmen.

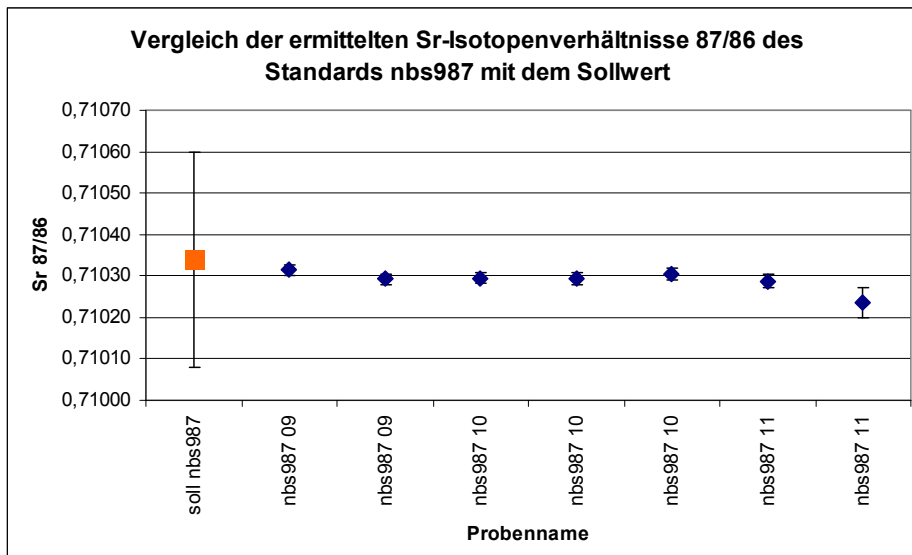


Abbildung 123: Vergleich der ermittelten Sr-Isotopenverhältnisse 87/86 des Standards NBS 987 mit dem Sollwert des Zertifikats (oranges Quadrat)

Die Ergebnisse für die Haar- und Fingernagelproben werden zunächst nach der regionalen Herkunft in zwei Gruppen eingeteilt: Proben aus Rheinland-Pfalz/Hessen (Abbildung 124) und Proben aus dem Ausland (Abbildung 126).

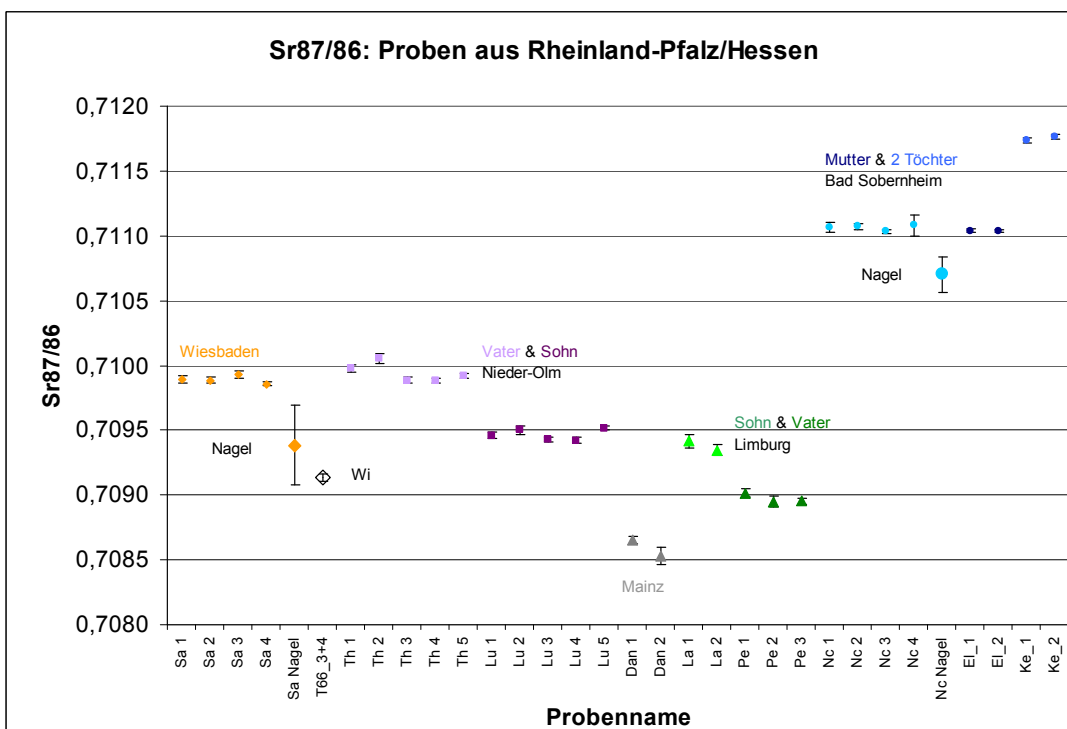


Abbildung 124: Strontiumisotopenverhältnisse für Haar- und Fingernagelproben aus dem Gebiet Rheinland-Pfalz/Hessen.

Wie in Abbildung 125 zu sehen ist, liegen die Wohnorte (Wiesbaden, Mainz, Nieder-Olm, Limburg und Bad Sobernheim) der Haarprobenspender aus Rheinland-Pfalz/Hessen nicht weit von einander entfernt (Bad Sobernheim und Limburg liegen jeweils ca. 60 km von Mainz/Wiesbaden entfernt; Entfernung von Bad Sobernheim nach Limburg: Luftlinie ca. 100 km). Die ermittelten Strontiumisotopenverhältnisse sind in Abbildung 124 dargestellt. Die Proben der Person Sa sind orange gekennzeichnet. Sie lebt in Wiesbaden und es wurden sowohl Haar- als auch Fingernagelproben untersucht. Die Fingernägel (Sa Nagel) zeigen eine etwas niedrigere Isotopensignatur als die Haarproben an (ca. 0,0005).

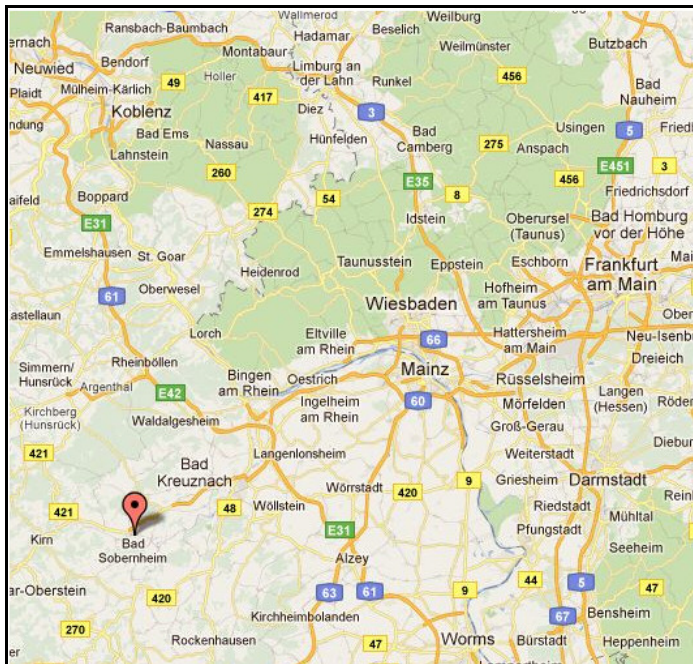


Abbildung 125: Landkarte mit den Wohnorten (Mainz, Wiesbaden, Bad Sobernheim und Limburg) der Haarprobenspender aus Rheinland-Pfalz/Hessen¹⁵⁷

Die Probe T66_3+4 stammt von einer Person, die ebenfalls in Wiesbaden wohnt. Die dazugehörige zweite Probe mit der Kennzeichnung T66_1+2 konnte nicht analysiert werden, da ein Riss am Wolfram-Filament vorlag, der erst nach der Messung bemerkt wurde. Die Isotopensignatur der gemessenen Probe ist ca. 0,0007 niedriger als die der Haarproben der Person Sa. Als nächstes werden die Proben eines Vaters (Th) und dessen Sohn (Lu) aus Nieder-Olm (bei Mainz) betrachtet: während die fünf Proben zur jeweiligen Person relativ ähnliche Isotopenverhältnisse zeigen, unterscheiden sich die Werte zwischen Vater und Sohn etwas deutlicher voneinander (ca. 0,0004), obwohl beide im selben Haushalt leben.

Die zwei Proben der Person Dan aus Mainz unterscheiden sich mit ca. 0,0010 sehr deutlich von den Proben aus Wiesbaden und Nieder-Olm. Grün markiert sind die Proben von Vater Pe und Sohn La. Beide wohnen in Limburg in einem Haushalt. Wie bei dem vorherigen Beispiel unterscheiden sich die Isotopenverhältnisse zwischen Vater und Sohn merklich (ca. 0,0003). Dieses Ergebnis könnte zum Einen damit erklärt werden, dass die noch ju-

gendlichen Söhne das Strontium im Körper anders einlagern als ihre erwachsenen Väter. Zum Anderen kann vermutet werden, dass Vater und Sohn verschiedene Nahrungsmittel zu sich nehmen (Vater isst auf der Arbeit, Sohn in der Schule oder zu Hause) und daher die unterschiedlichen Isotopensignaturen zustande kommen.

Bei den blau markierten Punkten handelt es sich um Proben einer Mutter und ihren zwei erwachsenen Töchtern. Die Isotopenverhältnisse der Mutter (Ei) und der jüngsten Tochter (Nc) stimmen sehr gut miteinander überein. Die beiden wohnen im Ort Steinhardt (Stadtteil von Bad Sobernheim an der Nahe) in benachbarten Häusern. Die zweite Tochter Ke unterscheidet sich um ca. 0,0007 von den anderen beiden. Sie wohnt in einem ca. 2 km von Steinhardt entfernten Ort namens Oberstreit. Von der Person Nc wurden neben Haaren auch Fingernägel analysiert. Das Ergebnis für die Nagelprobe (Nc Nagel) liegt im Vergleich zu den Haarproben um etwa 0,0003 niedriger. Erneut wurden damit für die Nägel andere Isotopenverhältnisse ermittelt als für die Haare.

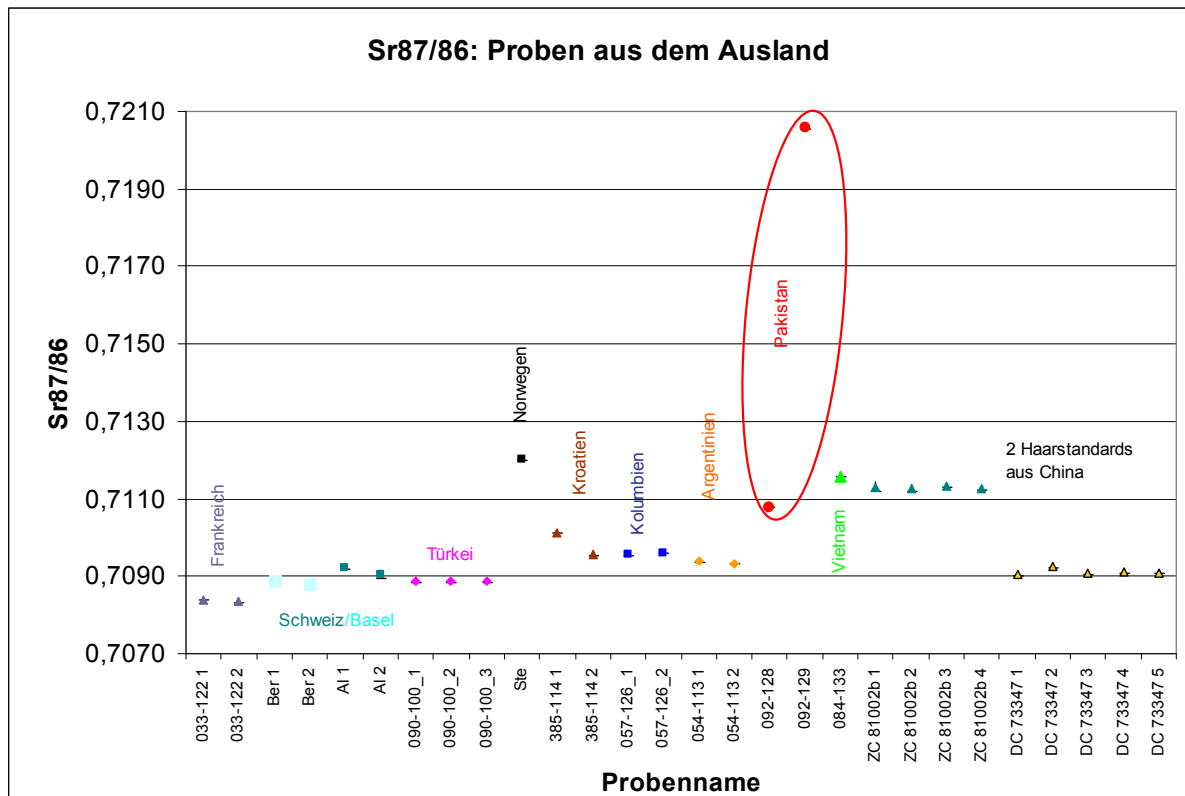


Abbildung 126: Strontiumisotopenverhältnisse für Haarproben aus dem Ausland.

In Abbildung 126 sind die Strontium-Isotopenverhältnisse einiger Proben, die aus dem Ausland stammen, aufgeführt. Die blaugrau gekennzeichneten Proben stammen von einer Person aus Frankreich, die im Ort Rosny sous Bois in der Nähe von Paris wohnt. Die ermittelte Strontiumisotopensignatur ist mit 0,7084 die bisher niedrigste. Die türkis markierten Proben von Ber und Al stammen aus der Schweiz/Basel. Beide Personen leben in einem Haushalt zusammen. Ihre Isotopenverhältnisse unterscheiden sich um ca. 0,0002. Die zu drei Ab-

schnitten zusammengefassten Proben aus der Türkei/Istanbul (090-100_1-3) haben gleiche Sr-Isotopenverhältnisse. Sie liegen im gleichen Bereich wie die Proben aus Basel. Die Probe aus Norwegen (Ste) weist mit 0,7120 den bisher höchsten $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$ -Wert auf (siehe Probe 092-129 (Lahore, 0,7206)) und unterscheidet sich damit deutlich von den vorher betrachteten Proben. Die Person mit der Kennzeichnung 385-114 (braun markiert) ist seit dem 01.07.08 in Kroatien wohnhaft und lebte zuvor in Deutschland. Die Probe 385-114_2 reicht bis zu diesem Umzug zurück und weist eine niedrigere Isotopensignatur als 385-114_1 auf. Es ist nicht bekannt, was die Person im ungefähr angenommenen Zeitraum des 24.06.08 bis 24.08.09 (entspricht Probe 385-114_2) unternommen hat, jedoch weist der Unterschied im Verhältnis $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ zwischen den beiden Haarabschnitte womöglich auf eine Änderung der Lebensbedingungen hin. Eventuell könnte sich in dieser zweiten Probe noch ein gewisser Deutschlandanteil widerspiegeln. Probe 057-126 kommt von einer Person, die in Kolumbien/Bogota lebt. Der ermittelte $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$ -Wert liegt bei ca. 0,7096. Die Haarprobe 054-113 stammt aus Argentinien. Die ermittelten Isotopenverhältnisse liegen im gleichen Bereich wie die Proben aus Kroatien und Kolumbien.

Obwohl die rot markierten Proben 092-128 und 092-129 beide aus Pakistan stammen, unterscheiden sie sich sehr deutlich voneinander. Der Haarspender der Probe 092-128 kommt aus der Stadt Karachi, die am Arabischen Meer liegt (siehe Abbildung 129). Lahore (Probe 092-129) liegt hingegen im Landesinneren an der Grenze zu Indien. Eventuell sind diese regionalen Unterschiede für die deutlich voneinander abweichenden Isotopensignaturen verantwortlich. Die Probe aus Vietnam (hellgrün gekennzeichnet, 084-133) weist einen Sr-Wert auf, der vergleichbar mit den Proben des zertifizierten Elementhaarstandards ZC 81002b aus China ist. Der zweite Haarstandard aus China, der DC 73347, unterscheidet sich hingegen deutlich von diesen und liegt ca. 0,0020 niedriger.

Die Ergebnisse aller analysierten Proben sind in Abbildung 127 aufgetragen. Proben, die zusammengehören, sind auf der x-Achse durch farbliche Umrahmungen der Probenamen gekennzeichnet. Die meisten Proben (13 von 23) liegen in einem Bereich von 0,7088 bis 0,7100: Sa, T66_3+4, Th, Lu, La, Pe, Ber, Al, 090-100, 385-114, 057-126, 054-113 und DC 73347. Lediglich die Probe Dan, die Proben von der Nahe (Nc, El und Ke), Probe 033-122 aus Frankreich, Probe Ste aus Norwegen, die beiden Proben aus Pakistan (092-128 und 092-129), 084-133 aus Vietnam und der Elementhaarstandard ZC 81002b aus China grenzen sich etwas deutlicher von den übrigen ab. Ob diese Gegebenheiten evtl. aufgrund des geologischen Untergrunds oder der jeweiligen Ernährung auftreten, ist bisher nicht genau geklärt.

Bemerkenswert bei Betrachtung der Ergebnisse ist, dass die Proben aus Bad Sobernheim mehr Ähnlichkeit zu den Proben aus Vietnam und dem Elementhaarstandard ZC 81002b haben, als etwa zu den Proben aus Mainz oder Wiesbaden.

Interessant ist auch, dass die Person Dan, die seit mehreren Jahren in Mainz lebt, gebürtig jedoch aus der Nähe von Saarlouis (Saarland) stammt, ähnlich niedrige Isotopenverhältnisse aufzeigt (0,7086), wie die Proben aus Frankreich.

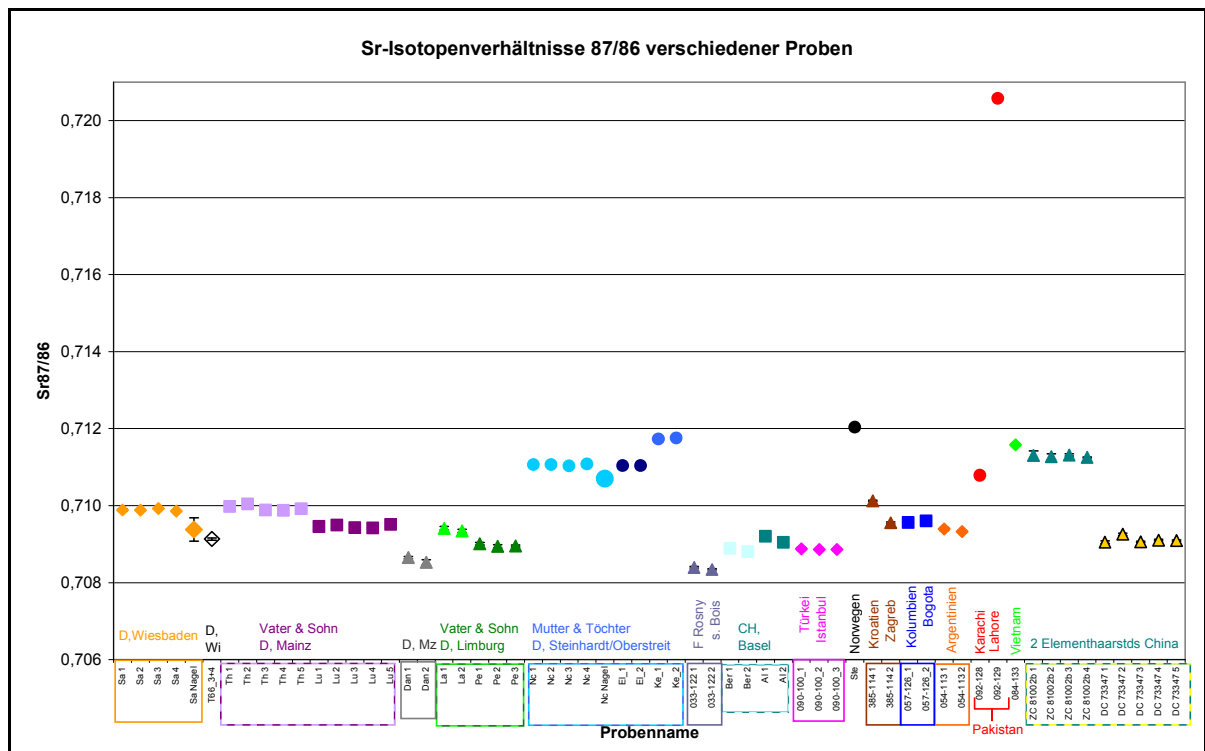


Abbildung 127: Zusammenfassung der ermittelten Sr-Isotopenverhältnisse aller analysierter Haar- und Fingernagelproben.

Für die Haarproben Nc, ZC 81002b, DC 73347, Sa, Th und Lu wurden in den vergangenen Jahren jeweils mehrere Proben analysiert, die alle im Diagramm aufgetragen sind. Damit sollten die ermittelten Werte für eine Probe auf ihre Reproduzierbarkeit geprüft werden. Bei Betrachtung der drei bis fünf Messergebnisse für eine Person in Abbildung 127 wird deutlich, dass die Isotopenverhältnisse aller Aliquote einer Probe sehr gut miteinander übereinstimmen, unabhängig davon, in welchem Jahr die Probe gemessen wurde. Damit scheint die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse bestätigt zu werden.

In Abbildung 128 sind die Sr-Isotopenverhältnisse der neun Wasserproben, die aus neun verschiedenen Ländern stammen, dargestellt. Es wird ersichtlich, dass sie sich gut voneinander unterscheiden lassen. Nur die Proben aus England/Birmingham und die Probe aus Pakistan/Islamabad, sowie Wasser aus Rosny sous Bois (Frankreich) und Riad (Saudi Arabien) weisen gleiche Sr-Isotopenverhältnisse auf. Die Probe aus Helsinki/Finnland hat mit 0,7274 den höchsten, die Probe aus Fiji (0,7039) den niedrigsten Sr^{87}/Sr^{86} -Wert. Die Wasserprobe aus Islamabad hat ein Verhältnis von 0,7096. Dieser Wert stimmt eher mit dem gemessenen Isotopenverhältnis der Haarproben aus Karachi (Probe 092-128 mit 0,7108,

siehe Abbildung 127) überein, obwohl die Stadt Lahore (Probe 092-129 mit 0,7206) geographisch betrachtet näher an Islamabad liegt (siehe Abbildung 129).

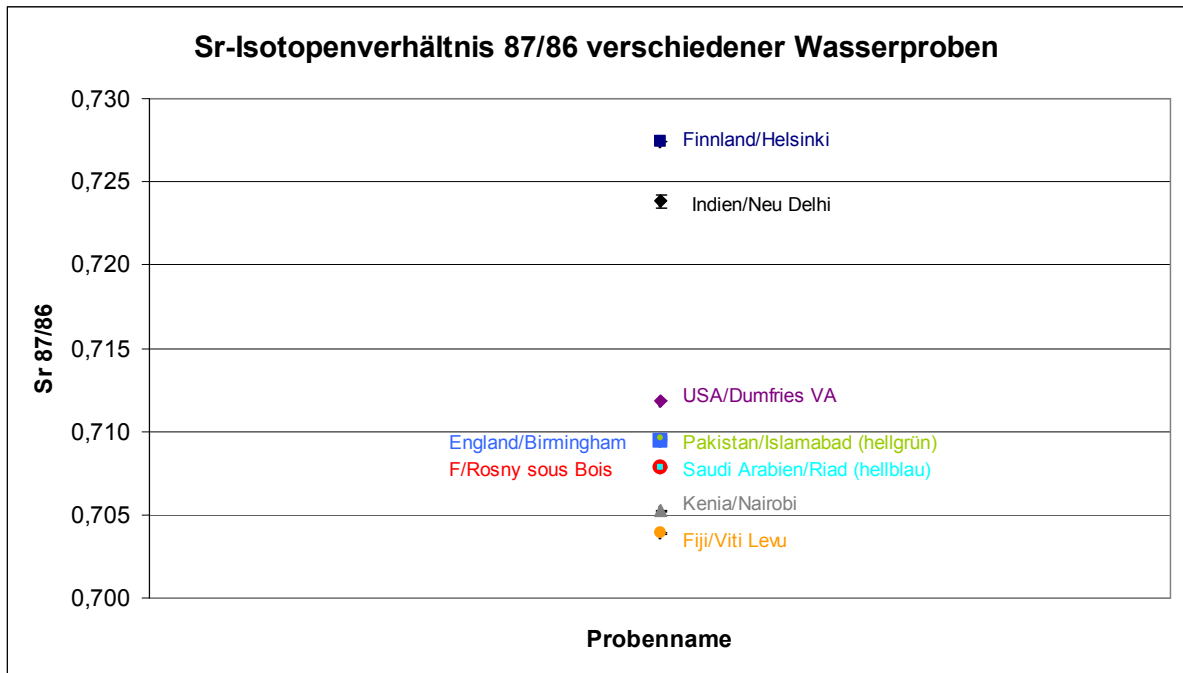


Abbildung 128: Sr-Isotopenverhältnisse verschiedener Wasserproben aus neun Ländern



Abbildung 129: Geographische Karte von Pakistan mit den Städten Karachi (am Arabischen Meer), Lahore (Grenze zu Indien) und Islamabad¹⁵⁸

7.5.2 Blei

Bei den Bleisotopenverhältnismessungen werden sowohl die Verhältnisse der Bleisotope $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ als auch die Verhältnisse von $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ gemessen, die dann anschließend gegeneinander aufgetragen werden.

Im Zertifikat des Pb-Isotopenstandards NBS 982 ist die Bleisotopensignatur für das Verhältnis $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ mit $0,46707 \pm 0,00020$ angegeben. Der gebildete Kehrwert beträgt $2,141007 \pm 0,000916$ und wird in Abbildung 130 mit den gemessenen Werten verglichen.

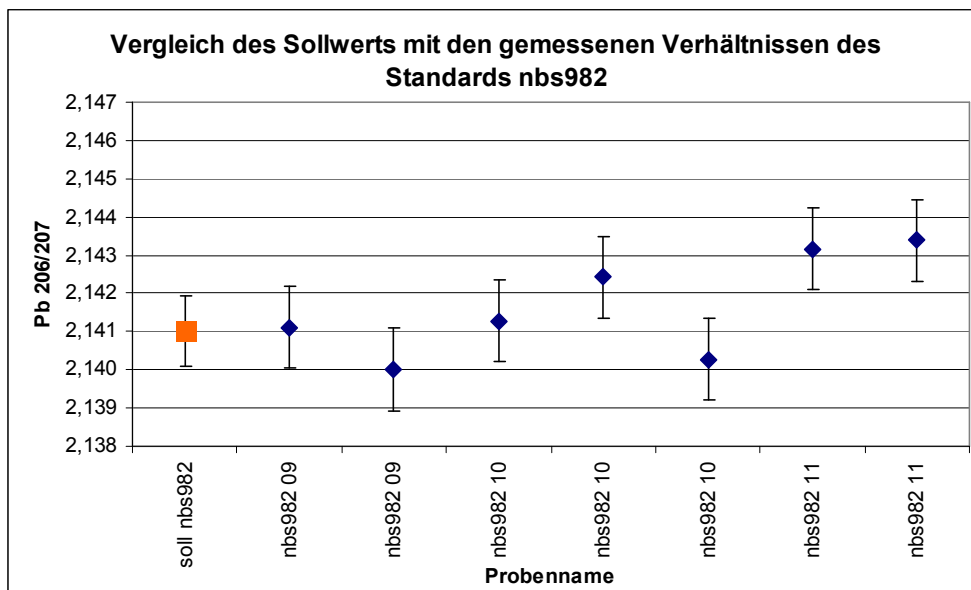


Abbildung 130: Vergleich des Sollwerts des Standards NBS982 mit den gemessenen Isotopenverhältnissen $\text{Pb}^{206}/\text{Pb}^{207}$

Der Zertifikatwert stimmt im Rahmen der Fehler mit den ermittelten Isotopenverhältnissen überein. Nur die beiden im Jahr 2011 gemessenen Werte (nbs982 11) liegen geringfügig außerhalb der Fehlergrenzen.

Um auftretende Fraktionierungseffekte bei der Messung der Proben zu berücksichtigen, werden die Messwerte und die 2 sigma Fehler (Fehler des Mittelwerts, siehe Kapitel 7.5.1) mit der nachfolgend aufgeführten Gleichung korrigiert. Da es für Blei keine festen Bleisotopenverhältnisse gibt, wurden die Korrekturwerte durch mehrmaliges messen des Isotopenstandards ermittelt. Die Gleichung für die Korrektur der $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ -Verhältnisse und dessen Fehler lautet:

$$(\text{Messwert} \cdot [1 + 0,001033]) = \text{korr. Wert}$$

$$\text{Fehler} = \sqrt{(\text{Messwert}^2 + 0,05^2)}$$

Die Gleichung für die Korrektur der $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ -Verhältnisse und dessen Fehler lautet:

$$\left(\text{Messwert} \cdot \left[\frac{1}{1 + 0,001033} \right] \right) = \text{korr. Wert}$$

$$\text{Fehler} = \sqrt{(\text{Messwert}^2 + 0,05^2)}$$

Mit diesen Gleichungen wurden alle Messwerte und deren Fehler korrigiert.

In den nachfolgenden Abbildungen sind die beiden Bleiisotopenverhältnisse $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (Abbildung 131) und $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (Abbildung 132) den verschiedenen Haarproben gegenübergestellt. Gleiche Proben bzw. Probengruppen wurden mit derselben Farbe markiert.

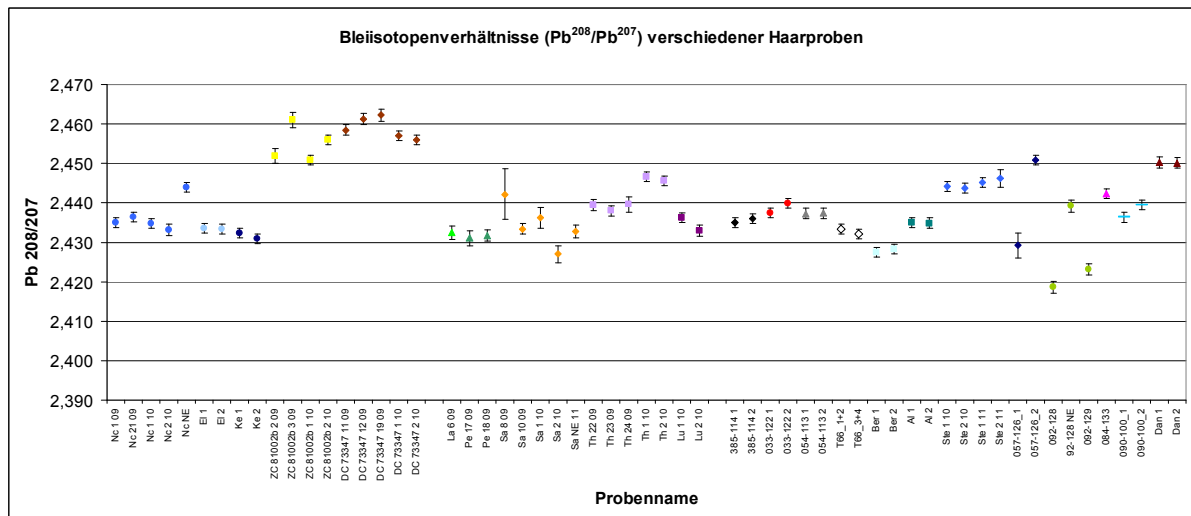


Abbildung 131: Bleiisotopenverhältnisse $\text{Pb}^{208}/\text{Pb}^{207}$ der verschiedenen Haarproben

Bei den meisten Haarproben stimmen die Messpunkte für die analysierten Aliquote innerhalb ihrer Fehlergrenzen miteinander überein. Allerdings weichen die Einzelmessungen der Proben ZC 81002b, DC 73347, Sa, Th, Lu, 054-113 und 090-100 etwas stärker voneinander ab als gemäß der 2 sigma Fehlergrenzen zu erwarten wäre.

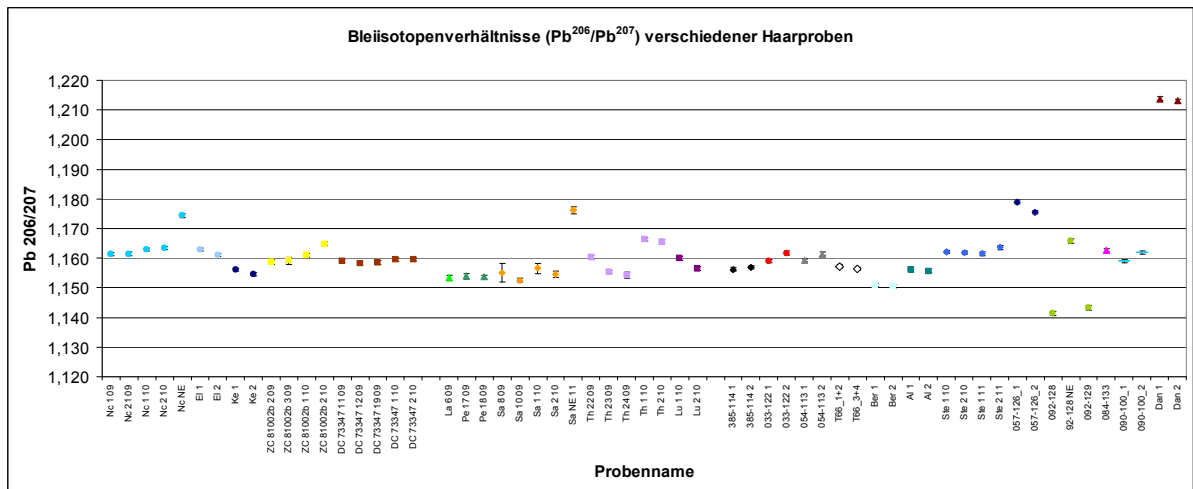


Abbildung 132: Bleiisotopenverhältnisse Pb^{206}/Pb^{207} der verschiedenen Haarproben

Im Allgemeinen werden zur Auswertung der Ergebnisse die beiden ermittelten Bleiisotopenverhältnisse einander gegenübergestellt. Diese Auftragung ist in nachfolgenden Abbildungen für verschiedene Probengruppen zu sehen. In Abbildung 133 oben sind die Haarproben aus dem Gebiet an der Nahe und den beiden Elementhaarstandards aus China aufgetragen. Die Proben der Mutter El und der Tochter Nc, die im gleichen Ort Steinhardt wohnen, haben sehr ähnliche Bleiisotopensignaturen. Die Probe aus Oberstreit (Tochter Ke) unterscheidet sich hingegen in den $^{206}Pb/^{207}Pb$ -Verhältnissen um ca. 0,0060 von den beiden anderen Personen. Die Nagelprobe von Nc (Nc NE) weist eine deutlich andere Isotopensignatur auf als die Haare.

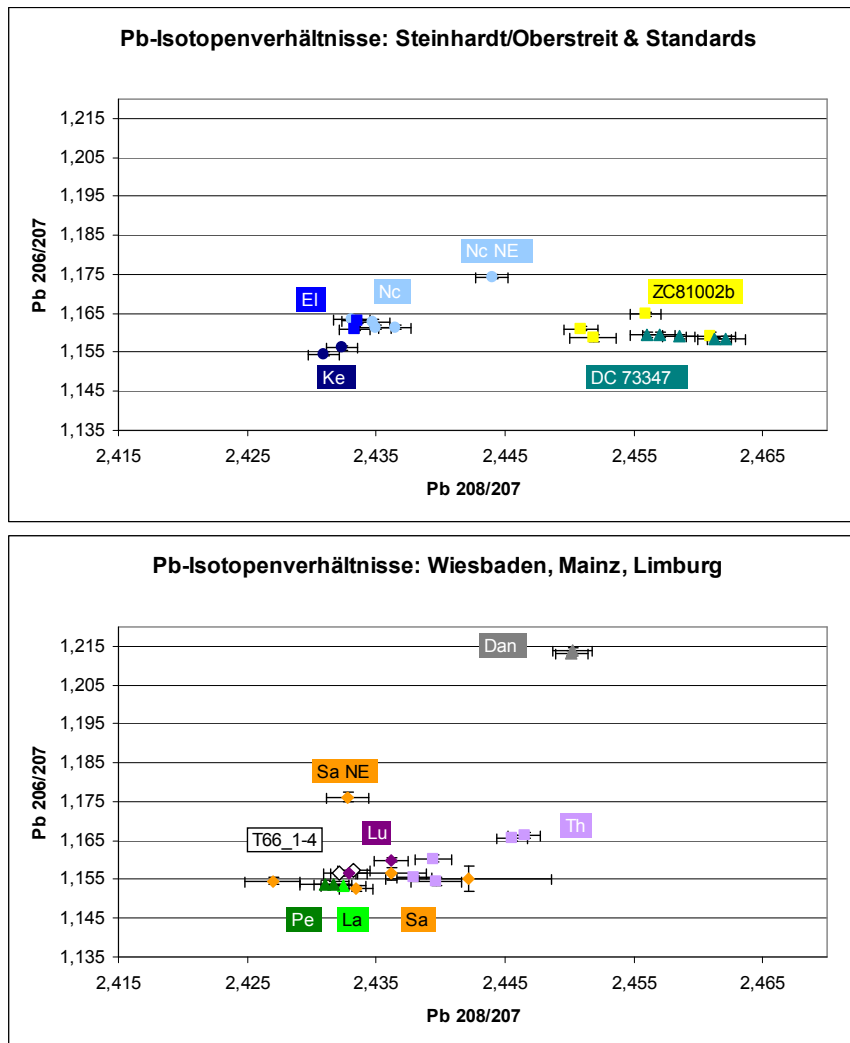


Abbildung 133: Auftragung der Bleiisotopenverhältnisse $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ gegen $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, oben für die Proben aus Steinhardt/Oberstreit und den Elementhaarstandards aus China und unten für die Proben aus Wiesbaden, Mainz und Limburg

Ebenfalls andere Isotopenverhältnisse im Vergleich zu den Proben aus Steinhardt zeigen die zwei Elementstandards aus China auf. Unterschieden sich die beiden noch sehr deutlich voneinander bei den Sr-Isotopenverhältnissen (siehe Abbildung 126), so zeigen sie nun etwas ähnelnere Bleiverhältnisse an.

Die Proben aus Wiesbaden, Mainz und Limburg sind in Abbildung 133 unten zu begutachten. Alle Proben liegen in einem sehr dichten Bereich beieinander, mit Ausnahme der beiden Proben Dan, die sich etwas deutlicher von den übrigen abgrenzen. Die Streuung der Sa-Proben ist recht groß. Zu erkennen ist jedoch erneut, dass sich die Nagelprobe (Sa NE) im Vergleich zu den Haaren anders verhält.

Die Auftragung der Bleiisotopenverhältnisse der Proben, die aus dem Ausland stammen, sind in Abbildung 134 zu sehen. Darin liegen die Messpunkte für Norwegen (Ste), die Türkei (090-100), Frankreich (033-122), Vietnam (084-133), Argentinien (054-113) und die

Schweiz (Al) sehr dicht beieinander. Die beiden verschiedenen Proben aus Pakistan, die Proben Ber aus der Schweiz und 057-126 aus Kolumbien grenzen sich etwas deutlicher von der Ansammlung der anderen Proben ab. Jedoch zeigen die beiden Proben aus Bogota (Kolumbien) auch untereinander eine große Streuung. Erneut weist die Nagelprobe aus Pakistan (092-128 NE) eine andere Isotopensignatur als die Haarprobe (092-128) auf.

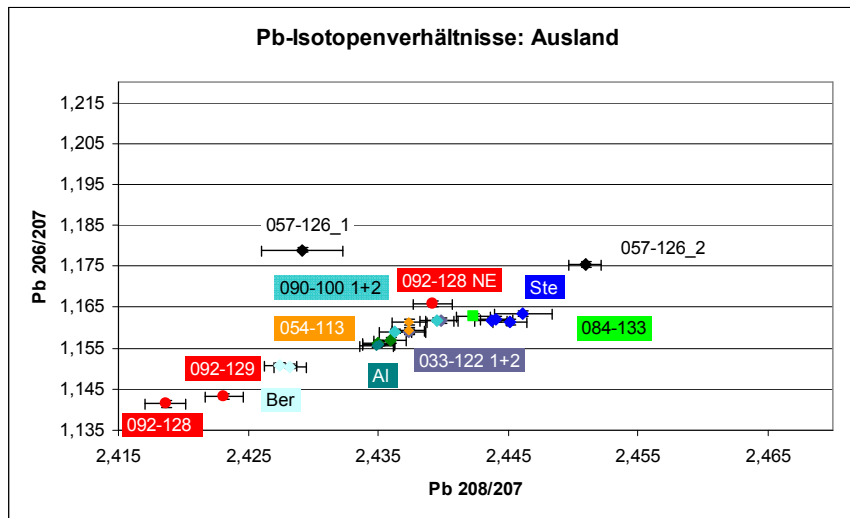


Abbildung 134: Auftragung der Bleiisotopenverhältnisse $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ gegen $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ für die Haarproben aus dem Ausland (Pakistan, Schweiz, Kolumbien, Frankreich, Vietnam, Türkei, Norwegen, Argentinien)

Wie bei den Strontiumisotopenverhältnissen gibt es auch bei den Bleiisotopenverhältnissen manche Proben, die sich von den übrigen deutlich abgrenzen. Jedoch ist keine eindeutige Einteilung in bestimmte Länder oder geologische Gebiete zu erkennen. Eine Auftragung aller Proben, bei denen die Pb-Isotopensignatur bestimmt wurde, ist in Abbildung 135 zu sehen. Die Messpunkte ordnen sich entlang einer eingefügten Ausgleichsgeraden an. Dies lässt nach Horn et al (1993)¹⁵⁹ den Schluss zu, dass es zwei Blei-Komponenten gibt, die in verschiedenen Proportionen gemischt sind: anthropogenes, das heißt vom Mensch in die Umwelt eingebrachtes, und natürliches Blei. Anthropogenes Blei kann aus Industrie, Verkehr oder Müllverbrennungsanlagen in die Umwelt gelangt sein. Am Deutlichsten grenzen sich in Abbildung 135 die Elementhaarstandards aus China [DC 73347 (blaugrünes Dreieck) und ZC 81002b (gelbes Quadrat)], Haarprobe Dan aus Mainz (graues Dreieck), Probe 057-126_1 (dunkelblaue Raute) und die Nagelprobe von Sa (oranges Quadrat) von der Ausgleichsgeraden ab. In der Literatur Horn et al (1993)¹⁵⁹ wird beschrieben, dass das Benzinblei in Deutschland im Jahr 1987 mit einem Verhältnis von $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,065$ und $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 2,359$ angegeben wurde. An diese sehr niedrige Signatur reichen am ehesten die beiden Proben aus Pakistan (rote Punkte, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,145$ und $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 2,420$) heran.

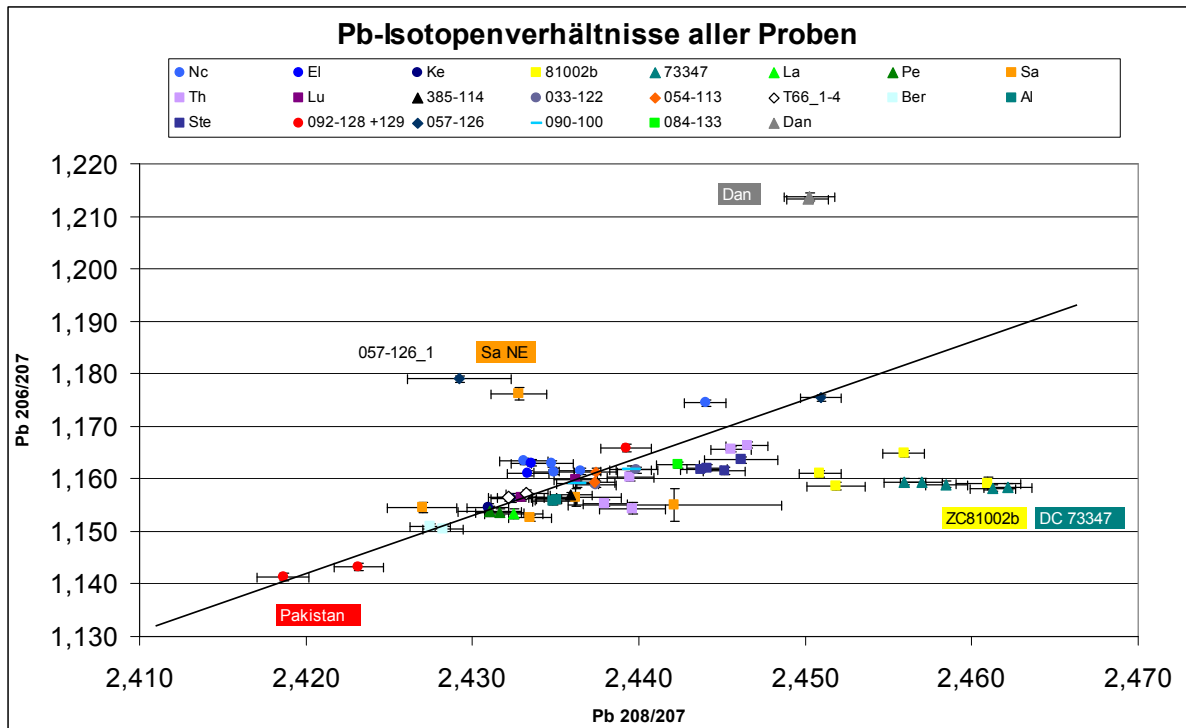


Abbildung 135: Bleiisotopenverhältnisse aller analysierten Proben

In Abbildung 136 sind die Bleiisotopenverhältnisse für die neun Wasserproben dargestellt. Im Gegensatz zu den Sr-Isotopenverhältnissen unterscheiden sich alle Proben recht deutlich voneinander. Die Wasserprobe aus Pakistan weist wie die Haarproben die niedrigste Bleiisotopensignatur auf.

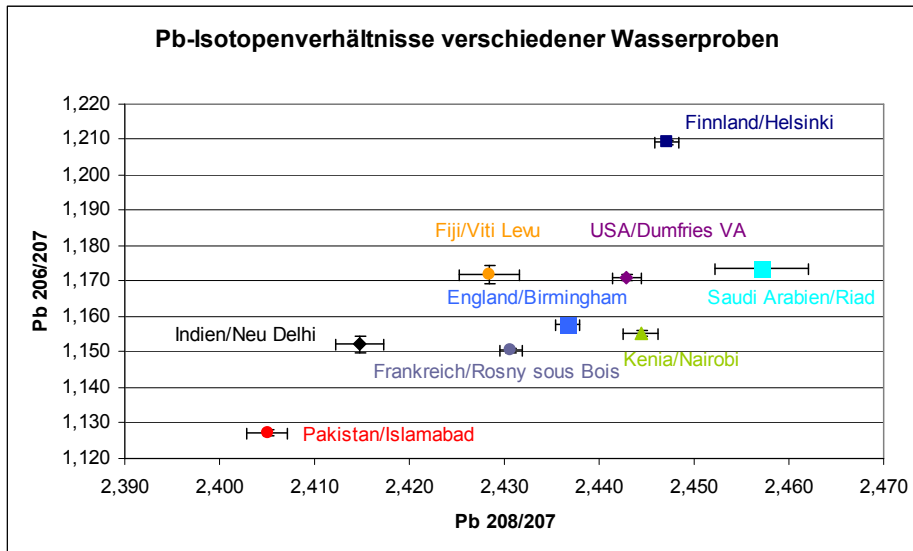


Abbildung 136: Auftragung der Bleiisotopenverhältnisse $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ gegen $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ der neun verschiedenen Wasserproben

7.5.3 Strontium und Blei

In Abbildung 137 wurden die Sr-Isotopenverhältnisse $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ gegen die Bleiverhältnisse $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ aufgetragen.

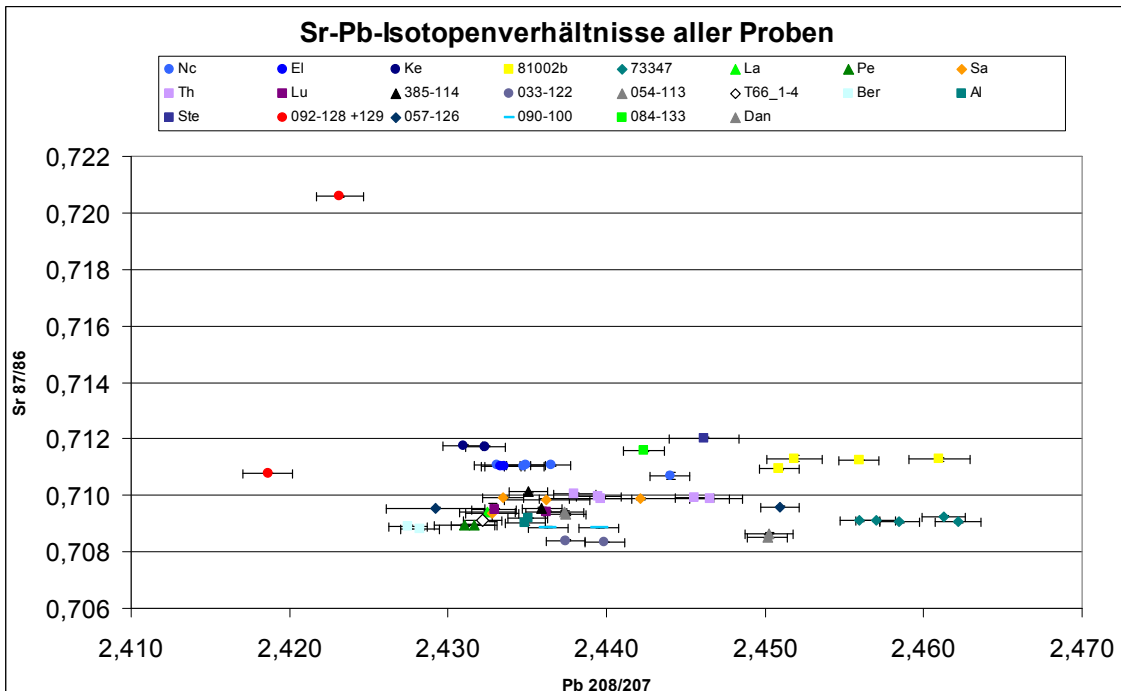


Abbildung 137: Auftragung der Sr-Isotopenverhältnisse gegen die $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ -Verhältnisse der Haarproben

Es ergibt sich erneut eine Ansammlung der meisten Proben in einem bestimmten Verhältnisbereich ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ von 0,708 bis 0,712 und $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ von 2,428 bis 2,447). Etwas Ab-

grenzen können sich die Proben aus Pakistan, die Elementhaarstandards aus China, Probe 057-126_2 sowie die Dan-Haarproben. Eindeutige Zuteilungen in bestimmte Länder sind jedoch, wie bei den vorherigen Diagrammen, nicht ersichtlich.

8 Zusammenfassung und Diskussion

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, zu prüfen, ob anhand von Konzentrations- und/oder Isotopenverhältnisbestimmungen einiger ausgewählter Elemente, Informationen über Herkunft und Wohnort oder zurückliegende Ortswechsel einer Person erhalten werden könnten. Zur Konzentrationsbestimmung wurden die instrumentelle Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) an gemahlten Haarproben, die induktiv gekoppeltes Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) an flüssigen Aufschlüssen der Proben, sowie die Untersuchung einzelner Haare mittels Laser Ablation (LA-ICP-MS) eingesetzt. Mittels Isotopenverhältnis-Massenspektrometrie (IRMS) konnten die leichten Elemente Kohlenstoff und Stickstoff, sowie in einigen wenigen Fällen auch Wasserstoff und Sauerstoff, bestimmt werden, mittels Thermionen-Massenspektrometrie (TIMS) die schweren Elemente Strontium und Blei.

Im Rahmen des laufenden Projekts Isohaar wurde zunächst eine Haarprobensammlung angelegt. Für jede Analysenmethode musste dann eine geeignete Probenvorbereitung und geeignete Messparameter gefunden werden.

Mittels Neutronenaktivierungsanalyse wurden vier zertifizierte Referenzhaarstandards und Haarproben von sieben Personen auf die Elemente Aluminium, Arsen, Brom, Chlor, Cobalt, Kupfer, Kalium, Mangan, Natrium und Zink analysiert. Die ermittelten Werte für die Referenzhaarstandards stimmten im Rahmen ihrer Fehler gut mit dem Zertifikat überein. Für die menschlichen Haare ergaben sich unterschiedliche Elementkonzentrationen. Jede Person wies dabei eine eigene Verteilung auf. Diese Gehalte schienen jedoch nicht charakteristisch für einen bestimmten Wohnort zu sein (vergleiche die Proben Ber und Al). Aufgrund der zum Teil nur gering vorhandenen Probenmenge mancher Personen wurden mittels NAA nur wenige Analysen durchgeführt. Die prinzipielle Anwendbarkeit der Methode an Haarproben konnte jedoch anhand der Ergebnisse für die Referenzmaterialien gezeigt werden.

Die Methode der ICP-MS wird sowohl an flüssigen Aufschlüssen der Proben, als auch an einzelnen Haaren mittels Laser Ablation durchgeführt. Mittels LA-ICP-MS konnten einige interessante Informationen erhalten werden. Zum Einen zeigte sich, dass einzelne Haare derselben Person bereits unterschiedliche Elementkonzentrationen aufzeigen können. Dadurch erscheint die Identifikation und Zuordnung einer Haarprobe zu einer bestimmten Person anhand der Elementgehalte sehr schwierig. Des Weiteren wurden Unterschiede zwischen der ersten und der zweiten Ablationslinie gefunden. Es zeigte sich, dass die Konzentrationen auf der äußersten Schicht der Haare für die meisten Elemente höher sind als im inneren Bereich. Diese äußerste Schicht wird auch als Schutzschicht bezeichnet. Von

daher wird vermutet, dass die Elemente, die durch Haarpflegemittel und sonstige Umweltbelastungen auf die Haare einwirken, vor allem durch diese erste Schicht absorbiert werden. Bisher ist jedoch nicht geklärt, wie genau und wodurch die Elemente in das bzw. an das Haar gelangen. Es wird angenommen, dass die Konzentrationen durch den Blutkreislauf der Personen, aber auch durch die äußeren Umweltbelastungen (Haarpflegemittel, Industrie, Verkehr, usw.) beeinflusst werden. Dass diese Einflussfaktoren bei jedem Lebewesen unterschiedlich sein können, wurde durch die Tiefenprofile einiger Elemente in zwei Menschenhaaren und einem Pferdehaar deutlich. Neben diesen Elementverteilungsanalysen diente die LA-ICP-MS Methode auch als Voranalyse für die TIMS. Es konnten damit die ungefähren Konzentrationen von Strontium und Blei vor der chromatographischen Trennung bestimmt werden. Hinweise auf den Lebensraum oder auf einen Ortswechsel konnten durch die LA-ICP-MS Methode bisher nicht gewonnen werden.

Die flüssigen Aufschlüsse einiger Haarproben wurden mittels ICP-MS analysiert. Dabei wurden die Haarsträhnen, bei denen die Haare am Ansatz die jüngsten und die Haare an den Spitzen die ältesten sind, in chronologische Abschnitte unterteilt. Bei den meisten Proben ist ein Anstieg der Elementkonzentrationen vom Ansatz zur Spitze zu beobachten. Diese Tatsache könnte damit erklärt werden, dass, je älter die Haare sind, desto länger sind sie jeglichen Umwelteinflüssen ausgesetzt und desto mehr Elemente konnten sich dadurch in das bzw. an das Haar an- bzw. einlagern. Diese Konzentrationserhöhung schien vom Aufenthaltsort unabhängig zu sein. Bei einigen Beispielen konnten Haarabschnitte beprobt werden, in deren Zeitraum sich die Person im Ausland aufhielt. Hier zeigten die Elemente Eisen, Mangan, Titan und Blei eine markante Erhöhung ihrer Konzentration im Vergleich zu den Abschnitten aus dem Heimatort an. Diese Elemente könnten evtl. Hinweise auf einen Ortswechsel geben. Bemerkenswert war bei diesen Flüssig-ICP-MS Ergebnissen einiger Auslandsproben, dass sie mit den Ergebnissen aus der IRMS Methode in Einklang waren. Mittels Isotopenverhältnis-Massenspektrometrie konnten die Isotopenverhältnisse von Kohlenstoff und Stickstoff bestimmt werden. Dabei zeigte sehr häufig der $\delta^{13}\text{C}$ -Wert eine Veränderung der Lebensumstände des Haarspenders an. Problematisch bei diesen Isotopenverhältnisse ist jedoch, dass sie weniger vom Aufenthaltsort einer Person abhängen, sondern viel mehr davon, wie sich die Person ernährt und woher diese Nahrungsmittel stammen. So kann ein Mensch einen Ortswechsel vornehmen und sich weiterhin, aufgrund der zunehmenden Globalisierung, mit Lebensmitteln aus z.B. seiner Heimat ernähren. Dadurch würden sich keine Isotopenverhältnisunterschiede ausbilden. Andererseits kann eine Person ihre Essgewohnheiten umstellen (Diäten, mehr Bioprodukte, kein Fleisch, usw.), ohne einen Aufenthaltsortswchsel vorzunehmen. In diesem Fall könnten evtl. veränderte Isotopenverhältnisse detektiert werden, obwohl die Person keinen Ortswechsel vollzogen hat. Die Interpretation der Isotopenverhältnissen $\delta^{13}\text{C}$ und $\delta^{15}\text{N}$ von unbekanntenen Proben ist vor

diesem Hintergrund sicherlich sehr schwierig. Durch die Analysen des Sauerstoffs und des Wasserstoffs erhofft man sich neue und aussagekräftige Erkenntnisse (Trinkwasser). Ein Ziel der Zukunft sollte dennoch sein, die Ergebnisse aus der IRMS mit denen der anderen Methoden zu kombinieren. Bei einigen Haarproben-Beispielen ist dies mit der Flüssig-ICP-MS Methode bereits geschehen. Sehr interessant könnte jedoch auch die Kombination der Ergebnisse der leichten mit denen der schweren Elemente (Strontium und Blei) sein.

Mittels Thermionen-Massenspektrometrie wurden Haarproben von 21 Personen, 2 zertifizierte Referenzmaterialien aus China (DC 73347, ZC 81002b), 3 Fingernagelproben und 9 Wasserproben auf ihre Sr- und Pb-Isotopenverhältnisse analysiert. Dabei ergaben sich zwar zum Teil auch etwas größere Unterschiede zwischen den einzelnen Proben, jedoch konnten diese nicht einer bestimmten regionalen Herkunft zugeordnet werden. Insbesondere wiesen nicht alle Haare aus Mainz/Wiesbaden immer die gleiche Isotopensignatur auf (siehe Haarprobe Dan bei Blei, die sich wesentlich von den anderen aus diesem Gebiet stammenden unterscheidet [Sa, Th, Lu, T66]). Dies scheint ein weiterer Hinweis darauf zu sein, dass nicht nur entscheidend ist, wo eine Person lebt, sondern auch, welche Nahrungsmittel sie zu sich nimmt und woher diese stammen. Bei den Bleiisotopenverhältnissen unterscheiden sich nur einige wenige Proben etwas deutlicher von den anderen. Wie aber bereits erwähnt, ist eine Zuordnung in bestimmte Länder nicht erkennbar. Die Erkenntnisse, die mittels TIMS erhalten wurden, haben, wie alle anderen Methoden zuvor, alleinbetrachtet nur wenig Aussagekraft. Von daher sollte das Ziel sein, die Methoden miteinander zu kombinieren. Aufgrund der großen benötigten Probenmenge konnten bisher mittels TIMS keine chronologischen Haarabschnitte wie bei der IRMS analysiert werden. An einer Verringerung der Probenmenge wird jedoch zurzeit schon in der Arbeitsgruppe von Prof. Hölzl in München gearbeitet. Die Kombination von IRMS und TIMS könnte vielversprechende Ergebnisse liefern. Je mehr Informationen über eine Haarprobe existieren, desto eher sind evtl. Einteilungen in bestimmte Länder oder Aussagen über einen Ortswechsel möglich. Unter Umständen könnten auch weitere Analysen von Nagelproben neue und wichtige Erkenntnisse bringen, denn wie bei der TIMS gesehen, verhalten sich die Ergebnisse der Fingernägel im Vergleich zu denen der Haare anders.

Sind Herkunft oder Ortswechsel einer Person anhand von Elementkonzentrationen und/oder Isotopenverhältnissen detektierbar? Bisher kann diese Frage nur mit einem „Vielleicht“ beantwortet werden. Aber der Fall des Khaled el-Masri hat gezeigt, dass es unter bestimmten, wenn auch sehr speziellen, Umständen möglich ist, solche Einschnitte im Leben eines Menschen anhand dessen Haarproben zurückzuverfolgen.

Anhang A: Tabellen und Abbildungen

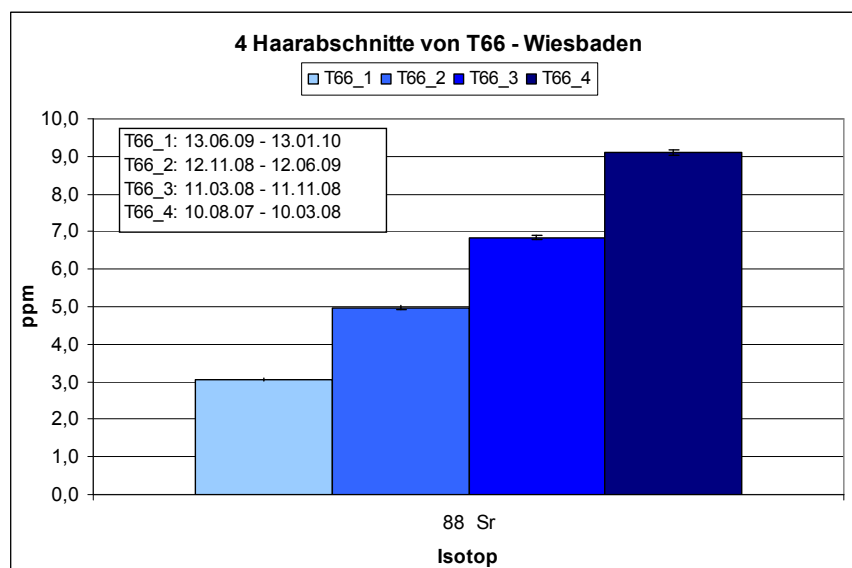


Abbildung 138: Konzentrationsergebnisse aus den Flüssig-ICP-MS Analysen von vier Haarabschnitten der Probe 049-00066-01-HE für das Element Strontium (siehe Kapitel 6.4.3).

Tabelle 34: Vergleich der mittels UP193 und 7700x ermittelten Werte der 1/5 Wachs-Tablette mit den aus dem Zertifikat errechneten Sollkonzentrationen (siehe Kapitel 6.2.2.4)

Element	1/5 Wachs-Tablette			
	Ist [ppm]	SD	Soll [ppm]	Wiederfindung [%]
Na	97,5	23,7	121	124
Mg	288	12	286	99
Al	484	89	500	103
Si	682	129	690	101
K	7,28	4,55	15,9	218
Ca	2309	160	2302	100
Ti	2,15	0,61	2,14	100
Mn	5,37	0,53	5,00	93
Fe	40,5	3,2	42,9	106
Cu	8,18	0,54	8,41	103
Zn	150	15	151	101
Sr	19,1	0,7	19,0	99
Ba	13,8	0,4	13,5	98
Pb	6,25	1,21	6,98	112
S	34127			

Tabelle 35: Vergleich der mittels UP193 und 7700x ermittelten Werte der 1/4 Wachs-Tablette mit den aus dem Zertifikat errechneten Sollkonzentrationen (siehe Kapitel 6.2.2.4)

Element	<i>1/4 Wachs-Tablette</i>			
	Ist [ppm]	SD	Soll [ppm]	Wiederfindung [%]
Na	86,1	11,6	114	132
Mg	264	19	271	103
Al	493	80	474	96
Si	576	119	654	114
K	5,96	2,34	15,0	252
Ca	2165	123	2180	101
Ti	2,02	0,50	2,03	100
Mn	4,47	0,23	4,74	106
Fe	40,3	3,5	40,6	101
Cu	7,52	0,40	7,97	106
Zn	131	8	143	109
Sr	17,6	0,9	18,0	102
Ba	12,2	0,7	12,8	105
Pb	7,30	1,30	6,62	91
S	32331			

Tabelle 36: Vergleich der mittels UP193 und 7700x ermittelten Werte der 1/3 Wachs-Tablette mit den aus dem Zertifikat errechneten Sollkonzentrationen (siehe Kapitel 6.2.2.4)

Element	<i>1/3 Wachs-Tablette</i>			
	Ist [ppm]	SD	Soll [ppm]	Wiederfindung [%]
Na	69,7	7,1	101,0	145
Mg	219	15	238	109
Al	371	75	417	113
Si	454	128	576	127
K	3,83	1,16	13,20	345
Ca	1785	126	1921	108
Ti	1,65	0,35	1,79	108
Mn	3,79	0,33	4,17	110
Fe	31,8	5,0	35,8	112
Cu	6,13	0,56	7,02	115
Zn	102	8	126	124
Sr	14,8	1,0	15,9	108
Ba	10,3	0,9	11,3	109
Pb	5,38	1,07	5,83	108
S	28477			

Anhang B: numerische und alphabetische Sortierung der Telefonvorwahlen

numerische Sortierung

<i>1</i>	<i>Kanada</i>
1	USA
7	Russland
20	Ägypten
27	Südafrika
30	Griechenland
31	Niederlande
32	Belgien
33	Frankreich
34	Spanien
36	Ungarn
40	Rumänien
41	Schweiz
43	Österreich
44	Großbritannien
45	Dänemark
46	Schweden
47	Norwegen
48	Polen
51	Peru
52	Mexico
53	Kuba
54	Argentinien
55	Brasilien
56	Chile
57	Kolumbien
58	Venezuela
60	Malaysia
61	Australien
62	Indonesien
63	Philippinen
64	Neuseeland
65	Singapur
66	Thailand
81	Japan
82	Korea, Republik (Südkorea)
84	Vietnam

86	China
90	Türkei
91	Indien
92	Pakistan
93	Afghanistan
94	Sri Lanka
95	Myanmar (Burma)
98	Iran
212	Marokko
213	Algerien
216	Tunesien
218	Libyen
220	Gambia
221	Senegal
222	Mauretanien
223	Mali
224	Guinea
225	Elfenbeinküste
226	Burkina Faso (Obervolta)
227	Niger
228	Togo
229	Benin
230	Mauritius
231	Liberia
232	Sierra Leone
233	Ghana
234	Nigeria
235	Tschad
236	Zentralafrikanische Republik
237	Kamerun
238	Kap Verde
239	Sao Tomé und Príncipe
240	Äquatorialguinea
241	Gabun
242	Kongo, Republik
243	Kongo, Demokratische Republik (Zaire)
244	Angola
245	Guinea-Bissau
246	Diego Garcia
247	Ascension
248	Seychellen
249	Sudan
250	Ruanda
251	Äthiopien
252	Somalia

253	Dschibuti
254	Kenia
255	Tansania
256	Uganda
257	Burundi
260	Sambia
261	Madagaskar
262	Reunion
263	Simbabwe
264	Namibia
265	Malawi
266	Lesotho
267	Botsuana
268	Swasiland
269	Komoren und Mayotte
290	Saint Helena
291	Eritrea
297	Aruba
298	Färöer Inseln
299	Grönland
350	Gibraltar
351	Portugal
352	Luxemburg
353	Irland
354	Island
355	Albanien
356	Malta
357	Zypern (griechischer Teil)
358	Finnland
359	Bulgarien
370	Litauen
371	Lettland
372	Estland
373	Moldawien (Republik Moldau)
374	Armenien
375	Weißrußland (Belarus)
376	Andorra
378	San Marino
379	Vatikanstadt
380	Ukraine
381	Serbien
382	Montenegro
385	Kroatien
386	Slowenien
387	Bosnien-Herzegowina

389	Mazedonien
390	Italien
420	Tschechische Republik
421	Slowakische Republik
423	Liechtenstein
500	Falklandinseln
501	Belize
502	Guatemala
503	El Salvador
504	Honduras
505	Nicaragua
506	Costa Rica
507	Panama
508	Saint Pierre und Miquelon
509	Haiti
539	Guantanamo
590	Guadeloupe (Französische Antillen)
591	Bolivien
592	Guyana
593	Ecuador
594	Französisch-Guyana
595	Paraguay
596	Martinique
597	Suriname
598	Uruguay
599	Niederländische Antillen
670	Ost Timor
673	Brunei
674	Nauru
675	Papua-Neuguinea
676	Tonga
677	Salomonen
678	Vanuatu
679	Fidschi
680	Palau
681	Wallis und Futuna
682	Cookinseln
683	Niue
684	Amerikanisch Samoa
685	Samoa (Westsamoa)
686	Kiribati
687	Neukaledonien
688	Tuvalu
689	Französisch-Polynesien
690	Tokelau

691	Mikronesien
692	Marshallinseln
731	Kasachstan
850	Korea, Demokratische Volkrepublik (Nordkorea)
852	Hongkong
853	Macau
855	Kambodscha
856	Laos
880	Bangladesch
886	Taiwan
960	Malediven
961	Libanon
962	Jordanien
963	Syrien
964	Irak
965	Kuwait
966	Saudi-Arabien
967	Jemen
968	Oman
970	Palästina
971	Vereinigte Arabische Emirate
972	Israel
973	Bahrain
974	Katar
975	Bhutan
976	Mongolei
977	Nepal
992	Tadschikistan
993	Turkmenistan
994	Aserbaidshan
995	Georgien
996	Kirgisistan
998	Usbekistan
1242	Bahamas
1246	Barbados
1264	Anguilla
1268	Antigua und Barbuda
1284	Britische Jungferninseln
1340	Amerikanische Jungferninseln
1345	Kaimaninseln
1441	Bermuda
1473	Grenada (Windwardinsel)
1664	Montserrat
1670	Nördliche Marianen (Rota, Saipan)
1671	Guam

1758	Saint Lucia (Windwardinseln)
1767	Dominica
1784	Saint Vincent und die Grenadinen (Windwardinseln)
787	Puerto Rico
1809	Dominikanische Republik
1868	Trinidad und Tobago
1869	Saint Kitts und Nevis
1876	Jamaika
3770	Monaco
25821	Mosambik
90392	Zypern (Nordzypern)

alphabetische Sortierung

93	<i>Afghanistan</i>
355	Albanien
213	Algerien
684	Amerikanisch Samoa
1340	Amerikanische Jungferninseln
376	Andorra
244	Angola
1264	Anguilla
1268	Antigua und Barbuda
54	Argentinien
374	Armenien
297	Aruba
247	Ascension
994	Aserbaidshjan
61	Australien
1242	Bahamas
973	Bahrain
880	Bangladesch
1246	Barbados
32	Belgien
501	Belize
229	Benin
1441	Bermuda
975	Bhutan
591	Bolivien
387	Bosnien-Herzegowina
267	Botsuana
55	Brasilien
1284	Britische Jungferninseln

673	Brunei
359	Bulgarien
226	Burkina Faso (Obervolta)
257	Burundi
56	Chile
86	China
682	Cookinseln
506	Costa Rica
246	Diego Garcia
1767	Dominica
1809	Dominikanische Republik
253	Dschibuti
45	Dänemark
593	Ecuador
503	El Salvador
225	Elfenbeinküste
291	Eritrea
372	Estland
500	Falklandinseln
679	Fidschi
358	Finnland
33	Frankreich
594	Französisch-Guyana
689	Französisch-Polynesien
298	Färöer Inseln
241	Gabun
220	Gambia
995	Georgien
233	Ghana
350	Gibraltar
1473	Grenada (Windwardinsel)
30	Griechenland
44	Großbritannien
299	Grönland
590	Guadeloupe (Französische Antillen)
1671	Guam
539	Guantanamo
502	Guatemala
224	Guinea
245	Guinea-Bissau
592	Guyana
509	Haiti
504	Honduras
852	Hongkong
91	Indien

62	Indonesien
964	Irak
98	Iran
353	Irland
354	Island
972	Israel
390	Italien
1876	Jamaika
81	Japan
967	Jemen
962	Jordanien
1345	Kaimaninseln
855	Kambodscha
237	Kamerun
1	Kanada
238	Kap Verde
731	Kasachstan
974	Katar
254	Kenia
996	Kirgisistan
686	Kiribati
57	Kolumbien
269	Komoren und Mayotte
243	Kongo, Demokratische Republik (Zaire)
242	Kongo, Republik
850	Korea, Demokratische Volkrepublik (Nordkorea)
82	Korea, Republik (Südkorea)
385	Kroatien
53	Kuba
965	Kuwait
856	Laos
266	Lesotho
371	Lettland
961	Libanon
231	Liberia
218	Libyen
423	Liechtenstein
370	Litauen
352	Luxemburg
853	Macau
261	Madagaskar
265	Malawi
60	Malaysia
960	Malediven
223	Mali

356	Malta
212	Marokko
692	Marshallinseln
596	Martinique
222	Mauretanien
230	Mauritius
389	Mazedonien
52	Mexico
691	Mikronesien
373	Moldawien (Republik Moldau)
3770	Monaco
976	Mongolei
382	Montenegro
1664	Montserrat
25821	Mosambik
95	Myanmar (Burma)
264	Namibia
674	Nauru
977	Nepal
687	Neukaledonien
64	Neuseeland
505	Nicaragua
31	Niederlande
599	Niederländische Antillen
227	Niger
234	Nigeria
683	Niue
47	Norwegen
1670	Nördliche Marianen (Rota, Saipan)
968	Oman
670	Ost Timor
92	Pakistan
680	Palau
970	Palästina
507	Panama
675	Papua-Neuguinea
595	Paraguay
51	Peru
63	Philippinen
48	Polen
351	Portugal
1787	Puerto Rico
262	Reunion
250	Ruanda
40	Rumänien

7	Russland
290	Saint Helena
1869	Saint Kitts und Nevis
1758	Saint Lucia (Windwardinseln)
508	Saint Pierre und Miquelon
1784	Saint Vincent und die Grenadinen (Windwardinseln)
677	Salomonen
260	Sambia
685	Samoa (Westsamoa)
378	San Marino
239	Sao Tomé und Príncipe
966	Saudi-Arabien
46	Schweden
41	Schweiz
221	Senegal
381	Serbien
248	Seychellen
232	Sierra Leone
263	Simbabwe
65	Singapur
421	Slowakische Republik
386	Slowenien
252	Somalia
34	Spanien
94	Sri Lanka
249	Sudan
597	Suriname
268	Swasiland
27	Südafrika
963	Syrien
992	Tadschikistan
886	Taiwan
255	Tansania
66	Thailand
228	Togo
690	Tokelau
676	Tonga
1868	Trinidad und Tobago
235	Tschad
420	Tschechische Republik
216	Tunesien
993	Turkmenistan
688	Tuvalu
90	Türkei
256	Uganda

380	Ukraine
36	Ungarn
598	Uruguay
1	USA
998	Usbekistan
678	Vanuatu
379	Vatikanstadt
58	Venezuela
971	Vereinigte Arabische Emirate
84	Vietnam
681	Wallis und Futuna
375	Weißrußland (Belarus)
236	Zentralafrikanische Republik
357	Zypern (griechischer Teil)
90392	Zypern (Nordzypern)
20	Ägypten
240	Äquatorialguinea
251	Äthiopien
43	Österreich

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Promotionsarbeit selbständig angefertigt habe. Es wurden nur die in der Arbeit ausdrücklich benannten Quellen und Hilfsmittel benutzt. Wörtlich oder sinngemäß übernommenes Gedankengut habe ich als solches kenntlich gemacht.

Ort, Datum

Unterschrift

Lebenslauf

Literaturverzeichnis

¹ <http://www.sueddeutsche.de/politik/entfuhrung-ein-opfer-der-verhaeltnisse-1.883612>

² http://www.spiegel.de/thema/khaled_el_masri/ (10.10.11)

³ Poisonous material in hair-dyes; *The Lancet*, Vol. 109, Issue 2785, 13. Jan 1877

⁴ Bate, L.C., 1966: Adsorption and elution of trace elements on human hair. In: *International Journal of Applied Radiation and Isotopes*, 17, 417-423, 1966.

⁵ Harrison, W. W.; Yurachek, J. P.; Benson, C. A., 1969: The determination of trace elements in human hair by atomic absorption spectrometry. In: *Clinical Chimica Acta*, 23, 83-91, 1969.

⁶ Rice, E.W., Goldstein, N.P., Copper content of hair and nails in Wilson's disease, *Metabolism*, 10, 1085-1087, 1961.

⁷ Martin, G.M., Copper content of hair and nails of normal individuals and of patients with hepatolenticular degeneration, *Nature*, 202, 903, 1964.

⁸ Dutcher, T.F.; Rothman, S.; Iron, copper and ash content of human hair of different colors. *Journal Investigative Dermatol.*, 17, 65, 1951.

⁹ Perkons, A. K., Jervis, R. E., 1966: Trace elements in human head hair. In: *Journal of the Forensic Science*, 11, 50-63, 1966

¹⁰ Bate, L.C.; Dyer, F.F., Trace elements in human hair; *Nucleonics*, 23, 72-74, 1965.

¹¹ Schneider, H.J.; Anke, M., Content of minerals in human hair of the head in various diseases. *Zeitschrift für die gesamte Innere Medizin und ihre Grenzgebiete*, 21, 794, 1966.

¹² Suzuki, 1988; Suzuki, T.; Clarkson, T. W., Friberg, L.; Nordberg, G. F.; Sager, P. R.; *Biological Monitoring of Toxic Metals*, Plenum Press, New York, USA, 1988, 623

¹³ Laker M. On determining trace element levels in man: the uses of blood and hair. *Lancet*. 1982 Jul 31;2(8292):260–262.

¹⁴ Byrne, A. R. (1991): Uranium content of blood, urine and hair of exposed and non-exposed persons determined by radiochemical neutron activation analysis; *The Science of the Total Environment*, 107, 143-157, 1991

-
- ¹⁵ LeBlanc, Alain; Dumas, Pierre; Lefebvre, Lyse, 1999: Trace element content of commercial shampoos: impact on trace element levels in hair. In: *The Science of the Total Environment* 229, 1999, 121-124.
- ¹⁶ Salin, Eric D.; Bembien, Kevin; Chan, Hing Man; Laser implemented depth profiling and surfacing cleaning of human hair using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry; *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2009, 24, 515-517
- ¹⁷ SANASCAN Medical Analysis: <http://www.sanascan.com/german/home.html>
- ¹⁸ <http://www.1ahaaranalyse.de/>
- ¹⁹ <http://www.teste-dein-haar.de/>
- ²⁰ <http://www.lfm-diagnostika.de/Home/tabid/36/Default.aspx>
- ²¹ Grund, W.; Schneider, W. D.; Wiesener, W. (1980): Der Mangengehalt des Haares, ein Kriterium für die Bewertung des Expositions Risikos der Elektroschweißer. In: *Journal of Radioanalytical Chemistry*, Jg. 58, H. 1-2, S. 319–326
- ²² Sahota, H. S. (1992): A study of trace elements in scalp hair and fingernails of industrial workers of Ontario, Canada. In: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Jg. 162, H. 2, S. 283–288
- ²³ Sukumar, A.; Subramanian, R. (1992): Trace elements in scalp hair of manufacturers of fireworks from Sivakasi, Tamil Nadu. In: *The science of the total environment*, Jg. 114, S. 161–168
- ²⁴ Ashraf, W.; Jaffar, M.; Mohammad, D., (1994): Trace metal contamination study on scalp hair of occupationally exposed workers. In: *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 53, 516-523, 1994.
- ²⁵ Afridi, H.I. (2009): Evaluation of arsenic, cobalt, copper and manganese in biological samples of Steel mill workers by electrothermal atomic absorption spectrometry. In: *Toxicology and Industrial Health*, 25, 59-69.
- ²⁶ Garg, A.N.; Singh, Vivek; Ramakrishna, V.V.S. (1996): Occupational exposure amongst locomotive shed workers and welders using neutron activation analysis of scalp hair. In: *The Science of the Total Environment*, 192, 259-267, 1996.
- ²⁷ Vishwanathan, H.; Hema, A.; Edwin, Deepa; Usha Rani, M.V., 2002: Trace metal concentration in scalp hair of occupationally exposed autodriver. In: *Environmental Monitoring and Assessment*, 77, 149-154, 2002.

-
- ²⁸ Afridi, H. I. (2006): Analysis of Heavy Metals in Scalp Hair Samples of Hypertensive Patients by Conventional and Microwave Digestion Methods. In: Spectroscopy letters, Jg. 39, H. 2, S. 203–214.
- ²⁹ Dorea, Jose; Holzbecher, Jiri (1989): Retention of antimony in hair during leishmaniasis treatment. NAA. In: Clinical Chimica Acta, Jg. 179, S. 341–346.
- ³⁰ Man, C. K. (1996): Hair analysis of spastic children in Hong Kong. NAA. In: Science of the total Environment, Jg. 191, H. 3, S. 291–295.
- ³¹ Moo, S. P.; Pillay, K. K. S. (1983): TRACE ELEMENT PROFILES IN THE HAIR OF CANCER PATIENTS. In: Journal of Radioanalytical Chemistry, Jg. 77, H. 1, S. 141–147
- ³² Ryan, Douglas; Holzbecher, Jiri (1978): Trace Elements in Scalp-Hair of Persons with Multiple Sclerosis and of Normal Individuals. NAA. In: Clinical Chemistry, Jg. 24, S. 1996–2000.
- ³³ Sukumar, A. (2007): Relative element levels in the paired samples of scalp hair and fingernails of patients from New Delhi. AAS. In: Science of the total Environment, Jg. 372, H. 2-3, S. 474–479.
- ³⁴ Bowen, H. J. M. (1972): Determination of trace elements in hair samples from normal and protein-deficient children by activation analysis. In: The Science of the Total Environment, 1, 75-79
- ³⁵ Perelygin, V.P.; Alekseeva, O.A. (2001): Neutron, gamma and roentgen fluorescent activation analysis of hair of children suffering from bronchial asthma. In: Radiation Measurements, 34, 521-525, 2001.
- ³⁶ Bate, L.C., 1966: The use of activation analysis in procedures for the removal and characterization of the surface contaminations of hair. In: Journal of Forensic Science, 10, 60-72, 1965.
- ³⁷ Coleman, R.F., 1966: The application of neutron activation analysis to forensic sciences. In: Journal of the Forensic Science Society, 6, 19-27, 1966
- ³⁸ Doi, Rikuo; Raghupathy, Lakshmi; Harada, Masazumi; Ohno, Hideki;Naganuma, Akira; Imura, Nobumasa, 1988: Methods of removing external metal contamination from hair samples for environmental monitoring. In: The Science of the Total Environment, 77, 141-151, 1988.

-
- ³⁹ Borella, Paola; Rovesti, Sergio; Caselgrandi, Eva; Bargellini, Annalisa, 1996: Quality control in hair analysis: a systematic study on washing procedures for trace element determinations. In: *Mikrochimica Acta*, 123, 271-280, 1996.
- ⁴⁰ Oberleas, Donald; Assarian, Gary, 1977: Effect of washing procedures on trace element content of hair. In: *Clinical Chemistry*, 23, 1771-1772, 1977.
- ⁴¹ Salmela, Seppo; Vuori, Erkki; Kilpio, Jukka, 1981: The effect of washing procedures on trace element content of human hair. In: *Analytica Chimica Acta*, 125, 131-137, 1981.
- ⁴² Ward, N.I.; Spyrou, N.M.; Damyanova, A.A., 1987: Study of hair element content from an urban Bulgarian population using NAA Assessment of environmental status. In: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 114, 125-135, 1987.
- ⁴³ sigma-aldrich.com, CAS #: 9002-93-1, Octylphenol- Ethylenoxid- Kondensat
- ⁴⁴ Cornelis, Rita; Speecke, A., 1971: Neutron activation analysis of human hair collected at regular intervals for 25 years. In: *Journal of the Forensic Science Society*, 11, 29-46, 1971.
- ⁴⁵ Kinova, L.; Penev, I.; Grigorov, T., 1988: Neutron activation analysis of human hair for environmental purposes. In: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 122, 307-310, 1988.
- ⁴⁶ Wolfsperger, Marcus; Hauser, Gertrud; Gößler, Walter; Schlagenhaufen, Claudia, 1994: Heavy metals in human hair samples from Austria and Italy: influence of sex and smoking habits. In: *The Science of the Total Environment*, 156, 235-242, 1994.
- ⁴⁷ Verghese, G.C.; Kishore, R.; Guinn, V.P., 1973: Differences in trace-element concentrations in hair between males and females. In: *Journal of Radioanalytical Chemistry*, 15, 329-335, 1973.
- ⁴⁸ Hosseini, A.A.; Amirabadi, A., 1996: Determination of toxic and non-toxic hair trace elements in tobacco smokers using PIXE and NAA techniques. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 109/110, 239-242, 1996.
- ⁴⁹ Paschal, Daniel; DiPietro, Emily; Phillips, Donald; Gunter, Elaine, 1989: Age dependence of metals in hair in a selected U.S. population. In: *Environmental Research*, 48, 17-28, 1989.
- ⁵⁰ Ashraf, Waqar; Jaffar, M.; Mohammad, D., 1994: Age and sex dependence of selected trace metals in scalp hair of urban population of Pakistan. In: *The Science of the Total Environment*, 151, 227-233, 1994.

-
- ⁵¹ Jaffar, M.; Khalique, A.; Ahmad, S.; Anjum, T.; Shah, Munir; Shaheen, N.; Tariq, Saadia; Manzoor, S., 2005: A comparative study based on gender and age dependence of selected metals in scalp hair. In: *Environmental Monitoring and Assessment*, 104, 45-57, 2005.
- ⁵² Nowak, B., 1998: Contents and relationship of elements in human hair for a non-industrialised population in Poland. In: *The Science of the Total Environment*, 209, 59-68, 1998.
- ⁵³ Chojnacka, K.; Gorecka, H.; Gorecki, H., 2006: The effect of age, sex, smoking habit and hair color on the composition of hair. In: *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 22 (2006) 52-57
- ⁵⁴ Chojnacka, K.; Gorecka, H.; Gorecki, H., 2006: The influence of living habits and family relationship on element concentrations in human hair. In: *The Science of the Total Environment*, 366, 612-520, 2006.
- ⁵⁵ Kinova, L.; Penev, I.; Grigorov, T., 1988: Neutron activation analysis of human hair for environmental purposes. In: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 122, 307-310, 1988.
- ⁵⁶ Lal, G.; Sidhu, N.; Singh, Inderjit; Mittal, V.K.; Sahota, H.S., 1987: Neutron activation analysis of trace elements in human hair: effect of dietary and environmental factors. In: *Nucl. Med. Biol.*, 14, 499-501, 1987.
- ⁵⁷ Wibowo, A.A.E.; Herber, R.F.M.; Das, H.A.; Roeleveld, N.; Zielhuis, R.L., 1986: Levels of metals in hair of young children as an indicator of environmental pollution. In: *Environmental Research*, 40, 346-356, 1986.
- ⁵⁸ Jones, Graham Lloyd; Willy, David; Lumsden, Barry; Taufu, Tukutau; Lourie, John, 1987: Trace metals in the hair of inhabitants of the OK Tedi Region, Papua New Guinea. In: *Environmental Pollution*, 48, 101-115, 1987.
- ⁵⁹ Rummel, Susanne; Hoelzl, Stefan; Horn, Peter; Rossmann, Andreas; Schlicht, Claus, The combination of stable isotope abundance ratios of H, C, N and S with $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ for geographical origin assignment of orange juices. *Food chemistry* 118, 890-900, 2010.
- ⁶⁰ Crittenden, R.G.; Andrew, A.S.; LeFournour, M.; Young, M.D.; Middleton, H.; Stockmann, R., Determining the geographic origin of milk in Australasia using multi-element stable isotope ratio analysis. *International Dairy Journal* 17, 421-428, 2007.
- ⁶¹ Schmidt, O.; Quilter, J.M.; Bahar, B.; Moloney, A.P.; Scrimgeour, C.M.; Begley, I.S.; Monahan, F.J., Inferring the origin and dietary history of beef from C, N, and S stable isotope ratio analysis. *Food Chemistry* 91, 545-549, 2005.

-
- ⁶² Huelsemann, Frank; Flenker, Ulrich; Koehler, Karsten; Schaenzer, Wilhelm, 2009: Effect of a controlled dietary change on carbon and nitrogen stable isotope ratios of human hair. In: *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 23, 2448-2454, 2009.
- ⁶³ Roy, Diana; Hall, Roberta; Mix, Alan; Bonnicksen, Robson, 2005: Using stable isotope analysis to obtain dietary profiles from old hair: A case study from plains Indians. In: *American Journal of Physical Anthropology*, 128, 444-452, 2005.
- ⁶⁴ Bowen, Gabriel; Chesson, Lesley; Nielson, Kristine; Cerling, Thure; Ehleringer, James, 2005: Treatment methods for the determination of $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ of hair keratin by continuous-flow isotope-ratio mass spectrometry. In: *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 19, 2371-2378, 2005.
- ⁶⁵ Ehleringer, James; Bowen, Gabriel; Chesson, Lesley; West, Adam; Podlesak, David; Cerling, Thure, 2008: Hydrogen and oxygen isotope ratios in human hair are related to geography. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences (pnas)*, 105, 2788-2793, 2008.
- ⁶⁶ Benson, Sarah; Lennard, Chris; Maynard, Philip; Roux, Cloude, 2006: Forensic applications of isotope ratio mass spectrometry—A review. In: *Forensic Science International*, 157, 1-22, 2006.
- ⁶⁷ Meier-Augenstein, Wolfram; Fraser, Isla, 2007: Stable ^2H isotope analysis of modern-day human hair and nails can aid forensic human identification. In: *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 21, 3279-3285, 2007.
- ⁶⁸ Rauch, Elisabeth; Rummel, Susanne; Lehn, Christine; Büttner, Andreas, Origin assignment of unidentified corpses by use of stable isotope ratios of light (bio-) and heavy (geo-) elements – A case report. *Forensic Science International* 168, 215-218, 2007.
- ⁶⁹ Mützel, Elisabeth; Lehn, Cristine; Peschel, Oliver; Hölzl, Stefan; Roßmann, Andreas, 2009: Assignment of unknown persons to their geographical origin by determination of stable isotopes in hair samples. In: *Int. J. Legal Med.*, 123, 35-40, 2009.
- ⁷⁰ Hopps, Howard C., The biologic bases for using hair and nail for analyses of trace elements. *The Science of the Total Environment* 7, 71-89, 1977.
- ⁷¹ <http://www.bernd-leitenberger.de/aminosaeuren.shtml> (10.10.11)
- ⁷² Hoch, Dieter; Schmock, Manfred; *Das Haar – Seine Struktur, seine Pflege; Aus der Praxis für die Praxis*, Wella; Darmstadt (1987)
- ⁷³ Schwan-Jonczyk, A.; *Das Haar und seine Struktur*; Wella; Darmstadt (1999)

-
- ⁷⁴ Chatt, Amares; Katz, Sidney A.; Hair analysis, Applications in the Biomedical and Environmental Sciences, VCH 1988
- ⁷⁵ http://www.pantogar.com/de/hair_history.php
- ⁷⁶ Morphologische Haaruntersuchung – Der Haaratlas (Juli 1996)
- ⁷⁷ Saferstein, Criminalistics, 5th Ed., Prentice Hall, 1995.
- ⁷⁸ http://www.pantogar.com/de/all_about_hair.php
- ⁷⁹ Bergelt, Steffen; Dissertation: Morphologische und DNA-analytische Untersuchungen am Spurenmaterial Haar; Medizinische Fakultät der Bayerischen Julius Maximilian Universität Würzburg, 2006
- ⁸⁰ Merck Produktinformation: 104095 Glycerin für Fluoreszenzmikroskopie (<http://www.merck.de>)
- ⁸¹ Scheid, Nicole; Kriminaltechnische Untersuchung von Ziegelsteinen: Methodenvergleich zwischen Laser Ablation-induktiv gekoppeltes Plasma-Massenspektrometrie, Neutronenaktivierungsanalyse und Röntgenfluoreszenzanalyse, Diplomarbeit im Fachbereich Chemie der Johannes-Gutenberg Universität Mainz, Mainz 2008.
- ⁸² Lieser, K.H.; Einführung in die Kernchemie, 3.Auflage, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1991
- ⁸³ Skriptum zum Kernchemischen Praktikum I, Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 11. Auflage, Mainz, 2005
- ⁸⁴ Skriptum zum Reaktorpraktikum vom 11. bis 15. September 2006, Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2006
- ⁸⁵ <http://www.ga-esi.com/triga/about/index.php> (10.10.11)
- ⁸⁶ <http://www.kernchemie-uni-mainz.de>
- ⁸⁷ <http://www.kernchemie.de> und
<http://www.faszination-wissenschaft.de/Forschungsreaktoren/Ubersicht/ubersicht.html>
- ⁸⁸ Bettmer, Jörg, Skriptum zum Modul der Analytischen Chemie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2006
- ⁸⁹ Thomas, R.; A beginner's guide to ICP-MS – Part III: The plasma source, Spectroscopy 16, 26-30, 2001
- ⁹⁰ <http://www.icp-ms.de/index.html>

-
- ⁹¹ Thomas, R.; A beginner's guide to ICP-MS – Part IV: The interface region, *Spectroscopy* 16, 26-34, 2001
- ⁹² Huber, G.; Passler, G.; Wendt, K.; Kratz, J.V.; Trautmann, N., Radioisotope Mass Spectrometry, in: *Handbook of Radioactivity Analysis*, 2nd ed., M.F.L. Annunziata, Elsevier, San Diego, 799-845, 2003.
- ⁹³ Thomas, R.; A beginner's guide to ICP-MS – Part VI: The mass analyzer, *Spectroscopy* 16, 44-48, 2001
- ⁹⁴ Thomas, R.; A beginner's guide to ICP-MS – Part VIII: *Spectroscopy* 17, 36-41, 2002
- ⁹⁵ Thomas, R.; A beginner's guide to ICP-MS – Part VII: *Spectroscopy* 16, 22-27, 2001
- ⁹⁶ Thomas, R.; A beginner's guide to ICP-MS – Part X: Detectors, *Spectroscopy* 17, 34-39, 2002
- ⁹⁷ Montaser, Akbar; *Inductively coupled plasma mass spectrometry*, Wiley-VCH, Washington DC, USA, 1998
- ⁹⁸ Merten, D., Foliensammlung zum Thema LAICPMS in Geowissenschaften (http://www.igw.uni-jena.de/angeol/labor/LA_ICPMS.htm)
- ⁹⁹ Pfeifer, Thorben; Dissertation, Eine neue Niedrigfluss-Ionenquelle für die induktiv gekoppelte Plasmamassenspektrometrie (ICP-MS), Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, 2010
- ¹⁰⁰ Thomas, R.; A beginner's guide to ICP-MS – Part II: The sample introduction system, *Spectroscopy* 16, 56-60, 2001
- ¹⁰¹ Agilent 7500 ICP-MS Hardware Manual; Agilent Technologies; Tokyo; 2005
- ¹⁰² De Laeter, J.R.; Böhlke, J.K.; De Bièvre, P.; Hidaka, H.; Peiser, H.S.; Rosman, K.J.R.; Taylor, P.D.P., Atomic weights of the elements: Review 2000; *Pure Appl. Chem.*, Vol. 75, No. 6, 683-800, 2003.
- ¹⁰³ Bilke, Stefanie; Dissertation; Natürliche Enantioselektivität und Isotopendiskriminierung – Schlüssel zur Echtheit ätherischer Öle; Chemische und Pharmazeutische Wissenschaften der Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt am Main, 2002
- ¹⁰⁴ Dawson, T. E.; Brooks, P. D.: *Fundamentals of stable isotope chemistry and measurement*, in: Unkovich, M.; Pate, J.; McNeill, A.; Gibbs, D. J.: *Stable isotope techniques in the study of biological processes and functioning of ecosystems*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2001

-
- ¹⁰⁵ Bigeleisen, J.; Chemistry of isotopes. Science 1965, 147, 463-471
- ¹⁰⁶ Hoefs, J.: Stable isotope geochemistry, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1997
- ¹⁰⁷ Knipper, Corina; Die Strontiumisotopenanalyse: Eine Naturwissenschaftliche Methode zur Erfassung von Mobilität in der Ur- und Frühgeschichte, 2004.
- ¹⁰⁸ Hölzl, Stefan; Aberg, Göran; Hedges, Robert; Horn, Peter; Hull, Bradley; Rummel Susanne; Tereygeol, Florian Auf Spurensuche in der Vergangenheit – Isotope schreiben Geschichte, Kapitel 14
- ¹⁰⁹ Latkoczy, Christopher; Prohaska, Thomas; Stingeder, Gerhard; Teschler-Nicola, Maria, Inductively coupled plasma sectorfield mass spectrometry (ICP-SFMS) for accurate and precise strontium isotope ratio measurements in prehistoric human bone samples; in: Plasma Source Mass Spectrometry, New Developments and Applications; Royal Society of Chemistry, pp. 208-221, 1999.
- ¹¹⁰ Hölzl, Stefan; Horn, Peter; Rossmann, Andreas; Rummel, Susanne, 2004: Isotope abundance ratios of light (bio) and heavy (geo) elements in biogenic tissues: methods and applications. In: Anal. Bioanal Chem Trends 378, 270-272, 2004.
- ¹¹¹ Horn, Peter, 2005: Isotopensignaturen schwerer Elemente in der ökologischen Forschung und Praxis. Rundgespräche der Kommission für Ökologie, Vol. 30 Auf Spurensuche in der Natur, 131-152, 2005.
- ¹¹² Lavelle, M.; Armstrong, R.A.; Strontium isotope ratios in modern biogenic and chemical marine precipitates from southern Africa. Suid-Afrikaanse Tydskrif vir Wetenskap 89, 533-536, 1993.
- ¹¹³ Haacke, Udo; Gutsche, Frank-Hans, 2002: Das Blei in den Wolken – Isotopengeochemie für die Umweltforschung. In: Spiegel der Forschung 19, 42-49, 2002. URL: <http://geb.uni-giessen.de/geb/volltexte/2004/1493>
- ¹¹⁴ <http://www.uniterra.d/rutherford/ele.082.htm> (04.02.10)
- ¹¹⁵ <http://www.seilnacht.com/Lexikon/Isotope.htm> (04.02.10)
- ¹¹⁶ Rummel, Susanne; Hölzl, Stefan; Horn, Peter; Isotopensignaturen von Bio- und Geo-Elementen in der Forensik, in: Biologische Spurenkunde, Band 1 Kriminalbiologie, Bernd Herrmann, Klaus-Steffen Saturnus (Hrsg.), Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007
- ¹¹⁷ http://wateriso.eas.purdue.edu/waterisotopes/media/IsoMaps/jpegs/h_Global/hma_global.jpg (26.02.10)

-
- ¹¹⁸ Heier, Anke; Nachweis der geographischen Herkunft von Pistazien anhand der Stabilisotopenverhältnisse; Dissertation, Technische Universität Berlin, 2006
- ¹¹⁹ Keeling, C. D.; The concentration and isotopic abundances of carbon dioxide in rural and marine air. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1961, 24, S. 277-298
- ¹²⁰ Calvin, M.; Bassham, J. A.: "The Photosynthesis of Carbon Compounds". Benjamin, 1962
- ¹²¹ Nultsch, W.: Allgemeine Botanik, 10. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1996
- ¹²² Richter, G.: Stoffwechselfysiologie der Pflanzen, 5. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1988
- ¹²³ <http://www.biologie.uni-hamburg.de/b-online/d24/24b.htm> (26.02.10)
- ¹²⁴ Winkler, F.J.; Schmidt, H.L.; Einsatzmöglichkeiten der ¹³C-Isotopen-Massenspektrometrie in der Lebensmitteluntersuchung, *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* **171**, 85-94, 1980
- ¹²⁵ Krueger, H.W.; Reesman, R.H.; Carbon isotope analyses in food technology, *Mass Spectrom. Rev.* **1**, 205-236 1982
- ¹²⁶ Mariotti, A., Atmospheric nitrogen is a reliable standard for natural ¹⁵N abundance measurements. *Nature*, **1983**, 303, 685-687
- ¹²⁷ http://www.lfu.bayern.de/wasser/daten/grundwasser_stoffeintrag_messdaten/pic/stickstoffkreislauf_gr.jpg (26.02.10)
- ¹²⁸ Wagner and B.: "Untersuchungen zur Nutzung des d15N-Werte verschiedenerer Stickstoffquellen zur Aufklärung von Stickstoffflüssen in Winterweizenbeständen (Dissertation)". Technische Universität München, 1997
- ¹²⁹ Létolle, R.: "Nitrogen-15 in the Natural Environment". In: *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry, Volume 1 – The Terrestrial Environment, A* (Hrsg. Fritz, P.; Fontes, J. Ch.), Elsevier, 1980, S. 407-433
- ¹³⁰ Petzke, K. J.; Boeing, H.; Metges, C.C.; Choice of dietary protein of vegetarians and omnivores is reflected in their hair protein ¹³C and ¹⁵N abundance. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 2005, 19, 1392-1400
- ¹³¹ Schroeder, H.A.; Tipton, I.H.; Nason, A.P., *Journal of Chronic Diseases*, 25, 491, 1972
- ¹³² Dasch, E.J., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 33, 1521, 1969.

- ¹³³ Hurst, R.W., Davis, T.E., Environ. Geol. 3, 363, 1981.
- ¹³⁴ <http://www-outreach.phy.cam.ac.uk/resources/nobel/aston.pdf> (12.02.2010)
- ¹³⁵ Platzner, I.; Second generation isotope ratio mass spectrometers; Chemical Analysis 145, 7-10, 1997
- ¹³⁶ Hülsemann, Frank; Dissertation, Bestimmung der natürlichen Isotopenverhältnisse der organischen Hauptbestandteile von Urin für die Anwendung in der Sportwissenschaft und Dopinganalytik: Harnstoff ($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$), Kreatinin/Kreatin ($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$) und Bicarbonat ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$), Universität Köln, 2007
- ¹³⁷ Brenna, J. T.; Corso, T. N.; Tobias, H. J.; Caimi, R. J.: High-precision continuous-flow isotope ratio mass spectrometry, in: H. Griffiths (Hrsg.): Stable isotopes integration of biological, ecological and geochemical processes, BIOS Scientific Publishers Ltd, Oxford, 1998
- ¹³⁸ <http://pubs.usgs.gov/of/2001/ofr01-257/images/figure1.gif>
<http://pubs.usgs.gov/of/2001/ofr01-257/index.html> (06.10.2011)
- ¹³⁹ Jackson, Glen P.; Muccio, Zeland, Isotope ratio mass spectrometry. Analyst, 134, 213-222, 2009.
- ¹⁴⁰ Oeßelmann, J.; Hilkert, A.; Douthitt, C. B.: "Deltaplus, MAT 252 - Trends in Stable Isotope Analyses and Applications". *ThermoFinnigan Application Presentation*, 2001
- ¹⁴¹ Finnigan MAT: „TC/EA-High Temperature Conversion/Elemental Analyzer“. Finnigan MAT Broschüre, 1999.
- ¹⁴² Mueller, Paul, University of Florida; Vervoort, Jeff; Washington State University; http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/TIMS.html
- ¹⁴³ Abugassa, 1999: Applied Radiation and Isotopes 50 (1999) 989-994
- ¹⁴⁴ <http://www.agilent.com/chem/ICPMS> bzw.
<http://www.chem.agilent.com/Library/brochures/5990-4025EN.pdf>
- ¹⁴⁵ Cookson, J.A.; Pilling, F.D., Trace element distributions across the diameter of human hair, Phys. Med. Biol., Vol. 20, No. 6, 1015-1020, 1975
- ¹⁴⁶ Jarvis, Kym; Williams, John, 1993: Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: a rapid technique for the direct, quantitative determination of major, trace and rare-earth elements in geological samples. Chemical Geology 106, 251-262, 1993.

-
- ¹⁴⁷ Durrant, Steven; Ward, Neil, 1994: Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry for the multielemental analysis of biological materials: a feasibility study. *Food Chemistry* 49, 317-323, 1994.
- ¹⁴⁸ Heuzen, A.A.; Morsink, J.B.W., 1991: Analysis of solids by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS) – II. Matching with pressed pellet. *Spectrochimica Acta* 46B, 14, 1819-1828, 1991.
- ¹⁴⁹ Peridan, D.C.; Bajic, Stanley; Baldwin, David; Houk, R.S., 2008: Time-resolved studies of particle effects in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. Part 2. Investigation of MO⁺ ions, effect of sample morphology, transport gas, and binding agents. *J. Anal. At. Spectrom.*, 23, 336-341, 2008.
- ¹⁵⁰ Ito, Kazumi; Hasebe, Noriko; Sumita, Ryosuke, LA-ICP-MS analysis of pressed powder pellets to luminescence geochronology. *Chemical Geology*, 262, 131-137, 2009.
- ¹⁵¹ Pin, C; Bassin, C., Evaluation of a strontium-specific extraction chromatographic method for isotopic analysis in geological materials. *Analytica Chimica Acta*, 269, 249-255, 1992.
- ¹⁵² http://www.eichrom.com/products/info/sr_resin.cfm (27.06.2011)
- ¹⁵³ Yukawa, Masae; Suzuki-Asumoto, Masashi; Tanaka, Shigeru, The variation of trace element concentration in human hair: The trace element profile in human long hair by sectional analysis using neutron activation analysis, *The Science of the Total Environment*, 38, 41-54, 1984.
- ¹⁵⁴ Dybczynik, R.; Boboli, K., Forensic and environmental aspects of neutron activation analysis of single hairs, *J. Radioanal. Chem.*, 31, 267-289, 1976.
- ¹⁵⁵ Meier-Augenstein, Wolfram; *Stable Isotope Forensics – An introduction to the forensic application of stable isotope analysis*; Wiley-Blackwell, 2010. Kapitel: III.B.3 Standard protocol for preparing hair samples for ²H isotope analysis, p. 240
- ¹⁵⁶ O'Brien, Diane; Wooller, Matthew, Tracking human travel using stable oxygen and hydrogen isotope analyses of hair and urine. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 21, 2422–2430, 2007.
- ¹⁵⁷ www.google.de (Google Maps)
- ¹⁵⁸ <http://www.commonwealth.org/YearbookHomeInternal/138945> (10.06.2011)
- ¹⁵⁹ Horn, P.; Hölzl, S.; Schaaf, P., Pb- und Sr-Isotopensignaturen als Herkunftsindikatoren für anthropogene und geogene Kontaminationen, *Isotopenpraxis*, Vol. 28, 263-272, 1993.