

Nickel

Chemische Formel:

Ni

Beschaffenheit:

Nickel ist ein silberweißes, hämmerbares Metall, das gegen nicht oxidierende Säuren und Alkalien sehr beständig ist. Das zweiwertige Nickel-Ion ist grün gefärbt. Neben einfachen Salzen kommen zahlreiche Koordinationsverbindungen vor; gewerbetoxikologische Bedeutung hat Nickelcarbonyl (Ni(CO)): farblose, leicht flüchtige Flüssigkeit; brennt mit gelber Flamme (Seeger).

Atomgewicht. 58,71; Schmelzpunkt: 1453°C; Siedepunkt: 2732°C; Dichte: 8,9g/cm³; Wertigkeit: 0 bis +3

Tab. 1: Beschaffenheit von Nickel und -verbindungen.

Stoff	Aussehen, Erscheinungsbild	Schmelzpunkt (°C)*	Siedepunkt (°C)*
Nickel	silberweißes Metall (α -Form: hexagonal; β -Form: kubisch-dicht)	1453	2732
Nickelcarbonat	hellgrünes kristallines Pulver	Zers.	
Nickeloxid	grünlich-graues Pulver, wird durch starkes Glühen grauschwarz, metallisch glänzend	1984	
Nickelsulfid	schwarzes Pulver	797	
Nickeltetracarbonyl	farblose Flüssigkeit mit muffigem Geruch (Geruchwahrnehmungsschwelle: 2,1mg/m ³)	-17,2	42,4

*Abkürzungen: subl. =sublimiert; Zers. =Zersetzung; l. =löslich; unl. =unlöslich; ll. =leicht löslich, wl. =wenig löslich; Al. =Ethanol; Ac. =Aceton; E. =Ether; SS. =Säuren; Alk. =Alkalien; verd. =verdünnt

Vorkommen/Verwendung:

Die Erdkruste enthält etwa 0,008% Nickel, das somit an Häufigkeit an 24.Stelle steht. Nickel wird zu 90% aus Pentlandit (FeNi)₉S₈, das oft zusammen mit anderen Sulfidmineralen vorkommt, gewonnen.

Die Gewinnung von Nickel erfolgt aus sulfidischen und silikatischen Nickelvererzungen in Hüttenanlagen außerhalb der BRD.

1985 wurden 76300t Nickel als Metall und Legierung importiert. Nickelsulfiderze werden meist untertage abgebaut.

Reines Nickel (99,4%) wird als Anode zur Galvanisierung eingesetzt, um Korrosionsbeständigkeit u./o. thermische Leitfähigkeit zu erhöhen. In erster Linie aber wird es als Legierungszusatz verwendet. (bes.

Sonderstähle).

Es gibt über 3000 Nickellegierungen, z.B.:

Nickel-Chrom-Eisen für Edelstahlkochtöpfe, chemische Apparate und Geräte zur Erdölförderung;

Nickel-Kupfer (Monel) für Küchen-, Chemie-, und Erdölgeräte und Münzen;

Nickel-Aluminium für Flugzeugteile;

Nickel-Chrom für Teile von Gasturbinen und Düsentriebwerken.

Außerdem wird Nickel für Heizdrähte, Modeschmuck, als Farbstoff für Farbglas und Keramik und in Nickel-Cadmium-Batterien verwendet.

Nickelkatalysatoren werden bei der Herstellung organischer Chemikalien, der Erdölraffination und der Härtung von Speiseölen eingesetzt.

Nickeltetracarbonyl tritt hauptsächlich als Zwischenprodukt bei der Nickelreinigung auf, wird aber auch zur Herstellung von Nickellegierungen und Nickelkatalysatoren sowie zum Abdampfen von Nickel benützt. In den USA werden im Jahr ca. 10% der Nickelproduktion wiederverwendet. Hauptsächlich nickelhaltige Abfälle aus der Stahlindustrie werden geschmolzen, gereinigt und wieder zur Legierung verarbeitet.

Gewinnung: Zu 90% erfolgt die Gewinnung von Nickel durch Röstreduktion des sulfidischen Erzes Pentlandit $(\text{FeNi})_9\text{S}_8$. Geringere Bedeutung haben Rotnickel- (NiAs) und Weißnickel-Erze (NiAs_2). In zunehmendem Maße versucht man auch nickelhaltige Manganknollen (Nickelgehalt: 1%) zu nutzen, die auf dem Meeresboden (3500 – 4000m Tiefe) liegen und die insgesamt die größten Nickel-Vorräte darstellen. Der geringe Nickelanteil der Erze (0,4 – 2%) zwingt zu einer Aufkonzentrierung (z.B. Flotation und Magnetabscheidung). Nach dem Rösten, Schmelzen und Konvertieren erhält man ein Rohprodukt von 73% Nickel. Eine weitere Reinigung erfolgt entweder elektrolytisch (→ Kathodennickel oder auch »Kani« genannt) oder mit Hilfe des Mond- bzw. BASF-Verfahrens, bei dem Nickel mit Kohlenmonoxid bei 60°C zu Nickeltetracarbonyl umgesetzt wird, das anschließend bei 180°C thermisch zersetzt wird. Man erhält ein hochreines Metall (99,9%ig) mit Spuren von Eisen (0,06%), Kohlenstoff (0,01%) sowie Schwefel und Silicium.

Raney-Nickel: Nach dem Legieren von Nickel mit Aluminium, Silicium, Magnesium oder Zink zersetzt man diese mit Ätzkali, wobei das katalytisch unwirksame Metall herausgelöst wird und ein schwarzer Metallschwamm zurückbleibt. Raney-Nickel sollte stets frisch hergestellt werden, da es beim Aufbewahren im Lösungsmittel einen starken Aktivitätsverlust erleidet. Zugaben von Triethylaminchloroplatinat erhöhen die Aktivität, Zugabe verdünnter Essigsäure (0,1%ig) erniedrigen sie (zugunsten einer gesteigerten Selektivität).

Die Weltjahresproduktion von Nickel lag im Jahre 1989 bei etwa 842000 t, wobei der weitaus größte Teil aus Lager- und Produktionsstätten der Gemeinschaft unabhängiger Staaten (26%), Kanadas (16%), Japans (13%), Norwegens (7%) und Neukaledoniens (5%) stammt.

Verwendung: Die Einsatzbereiche für Nickel sind schier unerschöpflich: Halbzeug, Schmiedestücke, Einbauteile in Düsentriebwerken und Raketen, Ofenbauteile, Gasturbinen, Kondensatorrohre, Turbinenschlaufen, Blitzableiterspitzen, galvanische Überzüge, korrosionsbeständige Legierungen (Neusilber, Alpaka, V2A-Stahl, Monel-Metall, Nickelbronzen), in nickelhaltigen Pigmenten als Farbstoff für Keramiken, grünes Glas und Kunststoffe (PVC) oder als lichtschützendes Additiv (z.B. Nickeldibutyldithiocarbamat) in Kunststofffolien, als Katalysator (Raney-Nickel, Urushibara-Katalysator) für Hydrierungen wie z.B. der Fetthärtung, als Elektrodenmaterial (Nickel-Cadmium-Batterien) und zur Herstellung von Keramikwerkstoffen.

In einer Vielzahl alltäglicher Gegenstände, wie z.B. Uhren, Modeschmuck, Münzen (Ein- und Zwei-Euro-Stücke), Druckknöpfen, Reißverschlüssen, Haushaltsgeräten, Stricknadeln, Schüsseln, Scheren, Brillengestellen, Zahnspangen, Zahnkronen, Edelstahltöpfen, Konservendosen, Wasserleitungen, Glühlampen und Zündkerzen

wird Nickel verarbeitet.

Raney-Nickel: Zur Entschwefelung und Dehalogenierung, zur Hydrierung von Doppel- und Dreifachbindungen in Olefinen (z.B. bei der Fetthärtung, Margarineherstellung), Alkinen und Aromaten, zur Reduktion/Oxidation von Aldehyden, Ketonen und Alkoholen, von Nitrilen, Nitro-Verbindungen oder Oximen zu Aminen, zur Zersetzung von Hydrazin in Laborabfällen, als Katalysator in Brennstoffzellen und als Elektrodenmaterial.

In prinzipiell gleicher Weise lässt sich übrigens auch Raney-Cobalt (aus Aluminium und Cobalt) herstellen und verwenden.

Nickelcarbonat:

Nickelcarbonat gilt als krebserzeugender Arbeitsstoff. Technische Bedeutung hat vor allem das basische Nickel(II)-carbonat-hydrat $[2\text{NiCO}_3 \cdot 3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, das durch Fällung einer Nickelsalz-Lösung mit Natriumcarbonat entsteht.

Verwendung: Zur Herstellung keramischer Farben und Glasuren, zum Galvanisieren und als Katalysator bei der Fetthärtung. Basisches Nickelcarbonat dient außerdem als Reagens für Naturseide.

Nickeloxid:

In der Natur findet man diese Verbindung in Form des Minerals Bunsenit. Sie entsteht beim Glühen von Nickelsalzen flüchtiger Säuren (Nickelhydroxid, -carbonat oder -nitrat), wobei starkes Glühen eine grauschwarze, metallisch glänzende oktaedrische Form ergibt, die sich in Säuren nur schwer löst. Nickeloxid besitzt ein allergenes Potential und gilt als krebserzeugender Arbeitsstoff.

Verwendung: Technisch dient es zum Graufärben von Glas, als Färbemittel bei Porzellan glasuren und Email, für elektronische Speichersysteme, als Halbleiter sowie als Katalysator.

Nickelsulfid:

Schwarzes Nickel(II)-sulfid oder auch $\beta\text{-NiS}$ (natürliches Mineral: Millerit) entsteht beim Verschmelzen von Nickel mit elementarem Schwefel oder durch Fällen von Nickel(II)-Salz-Lösungen mit Ammoniumsulfid. Nickelsulfid und sulfidische Nickel-Erze gelten als krebserzeugende Arbeitsstoffe.

Verwendung: Nickelsulfide verwendet man beim Reforming von Kohlenwasserstoffen, bei der Hydrierung von Schwefelverbindungen (speziell in der Erdölchemie) und bei der Katalysatorherstellung.

Der Eintrag in die Umwelt erfolgt über die Pfade Abluft (ca. 670 t/a, errechnet aus der durchschnittlichen Niederschlagsdeposition industrieferner Gebiete), Abwasser (ca. 500 t/a), Klärschlämme (ca. 120 t/a) und Hafenschlämme (n. b.) und beträgt insgesamt ca. 1300 t/a.

Der Eintrag auf die Fläche liegt nach bisherigen Messungen im Bereich von ca. 3-255 g/ha und Jahr, im Mittel bei 55 g/ha und Jahr. Mit dem Sickerwasser können 17-66 g/ha und Jahr ausgetragen, durch Kulturpflanzen 1-50 g/ha und Jahr dem Boden entzogen werden. Die Pflanzenverfügbarkeit wird als gering bis mittel eingestuft.

Vom Nickelgehalt der Luft, besonders über Städten, stammt ein beachtlicher Anteil nicht aus Verhüttungsverfahren, sondern ist wahrscheinlich auf Autoauspuffgase, Heizölverbrennung sowie Kohle- und Erdölverbrennung der Kraftwerke zurückzuführen. Die täglich eingeatmete Menge der Stadtbewohner wird auf 2 bis 14 μg Nickel geschätzt.

In städtischen Abwässern in der Schweiz findet man etwa 0,06 mg/l Nickel, wovon etwa 40% in Kläranlagen zurückgehalten werden.

In den Wasservorräten der USA wurde eine Nickel-Konzentration von 3 bis 130 $\mu\text{g/l}$ gemessen;

Die größte Konzentration fand man in einer hochindustrialisierten Gegend. Im Meerwasser variiert die Nickel-Konzentration zwischen 0,1 und 0,6 $\mu\text{g/l}$.

Grundwasserkonzentrationen 4 μg und höhere Mengen (→ Förstner, 1983).

Durch Gesteinsverwitterung freigesetztes Nickel ist unlöslich und somit nur in Spuren im Wasser enthalten.

Nickel wird nicht abgebaut (chemisches Element) und reichert sich aufgrund der geringen Mobilität im Boden an.

Pflanzen nehmen Nickel aus dem Boden auf. Der durchschnittliche Nickelgehalt der Pflanzenspitzen beträgt 0,05 mg/kg.

Insgesamt gibt es etwa 70 Nickel-anreichernde Pflanzen.

Sog. Hyperakkumulatoren, die hauptsächlich im östlichen Mittelmeerraum wachsen, enthalten 10 mg/g. Hauptaufnahmekategorie für Nickel aus der Nahrung sind Früchte und Gemüse, z. B. Sauerkraut enthält die relativ größte Menge.

In tierischen Lebensmitteln betragen die Nickel-Konzentrationen in der Regel unter 0,2 mg/kg.

Besonders hohe Nickelgehalte findet man in Kakaopulver und Kakaoprodukten (Schokolade etc.), in Nüssen, manchen Gemüsen und bestimmten Gewürzen.

Auch die Muttermilch kann Nickel-Konzentrationen zwischen 0,2 und 0,5 mg/l aufweisen. Häufig sind Zahnlegierungen und Implantate nickelhaltig!!

Die Zubereitung der Speisen mit Küchengeräten aus nickelhaltigen Metallegierungen oder rostfreiem Stahl kann den Nickelgehalt der Nahrung erheblich erhöhen.

Im Ozean wird Nickel durch die Nahrungskette angereichert. In japanischem Schalentierfleisch wurde eine 300- bis 800fache Anreicherung und eine Nickel-Konzentration von 0,5 bis 2,2 mg/kg gemessen; in Austern und Lachs wurden ebenfalls hohe Konzentrationen gefunden.

Eine Zigarette enthält durchschnittlich 2,2 µg.

Tierische Nahrungsmittel enthalten sehr geringe Konzentrationen.

Von Bedeutung sind metallisches Nickel, Nickelsalze und das sehr giftige Nickelkarbonyl. Nickel wird vor allem als Nickerleisensulfid, auch als Silikat, Arsenid und Antimonid gefunden. Nickel ist ubiquitär. Luft enthält durchschnittlich 6 µg/m³ (auf dem Lande) bis 150 µg/m³ (Großstadt) (→ Friberg, 1979), Boden 2-800 µg/kg, meist 10-100 µg/kg. Die mit der Nahrung aufgenommene Menge ist 0,3-0,9 mg Ni/die und toxikologisch unbedenklich.

Tab. 2: Untersuchungen bestimmter Lebensmittelgruppen auf ihren Nickelgehalt

Lebensmittelgruppe	Anteil an der Aufnahme (%)	Aufnahme (µg/Person/Tag)	Durchschnittlicher Gehalt (µg/g)
Milch und Käse	11	20	0,05
	9,5	44	0,09
	24,5	12,7	-
Fleisch, Fisch, Geflügel	21,1	98	0,36
Fette	6	11	0,14
	3,5	16	0,61
	4,4	19,7	-
Getreide und Getreideprodukte	22	39	0,17
	16,7	77	0,41
	9,0	36	-
Wurzelgemüse	15	27	0,15
	1,7	8	0,18
Wurzel- und Blattgemüse	14,3	43,2	-
Blattgemüse	12	22	0,20
	5,2	24	0,74
Obst	15	27	0,16
	6,5	30	0,16
	6,7	7,5	-
Kartoffeln	10,8	50	0,26

Kartoffelmehl	0,5	6,3	-
Getränke	23,7	6,1	-

Besonders Kakaopulver und Schokolade, Hülsenfrüchte (vor allem Sojabohnen), Hafer, Wirsing Kohl, Nüsse und Mandeln können als relativ nickelreiche Lebensmittel eingestuft werden (→ Knezevic 1985, → Ziegler 1986).

Zahlreiche Listen mit für Nickel-Allergiker »verbotenen« nickelreichen und »erlaubten« Lebensmitteln bzw. Speisen gelten nach heutigem Kenntnisstand als überholt (→ Häberle 1987). So ist Kost aus Weißblechkonserven unbedenklich, da diese innen mit einer Lackschicht überzogen sind (→ Scheller et al. 1988). Wajda und Walczyk fanden in Teeblättern einen mittleren Nickelgehalt von 7,94 mg/kg. Obwohl Nickel bis zu 83% der Gesamtmenge bei der Bereitung des Teegetränks aus den Teeblättern ausgelaugt werden kann, dürfte die haushaltsübliche Teebereitung kaum den gänzlichen Entzug der wasserlöslichen Anteile der Teeblätter bewirken. Tatsächlich wurde im fertigen Teegetränk nur eine mittlere Konzentration von 0,131 mg/l Nickel ermittelt (→ Wajda, → Walczyk 1978). Diättempfehlungen sollten nicht auf der Basis von Angaben über den Nickelgehalt in Lebensmitteln erstellt werden; zu berücksichtigen sind neben individuellen Ernährungsgewohnheiten regionale Schwankungen der Nickelgehalte pflanzlicher Lebensmittel (→ Christensen 1979).

Tab. 3: Nickelgehalte weiterer wichtiger Lebensmittel (→ Ziegler)

Lebensmittel	Nickelgehalt in mg/kg
Kakaopulver	12,3
Sojabohnen	7,0
Linsen	3,1
weiße Bohnen	2,85
Roggen (ganzes Korn)	2,7
Erbsen	2,25
Hafer (ganzes Korn)	2,1
Erdnüsse	1,6
Wirsing	1,6
Milchschokolade	1,5
Weizenvollkornbrot	1,33
Walnuß	1,3
grüne Bohnen	1,23
Haselnuß	1,2
Gerste (ganzes Korn)	0,9
Edamer (45%)	0,89
Weizen (ganzes Korn)	0,34
Bananen	0,34
Hering	0,3
Möhren	0,25
Hühnerei	0,24
Schweinefleisch	0,24
Spinat	0,23

Zwiebel	0,21
Emmentaler	0,2
Orangen	0,17
Birne	0,16
Apfel	0,11
Rindfleisch	0,07
Erdbeeren	0,06
Weißwein	0,055-0,9
Vollbier (hell)	0,01-2,0
Margarine	0,01-0,03

Tab. 4: Herausgelöstes Nickel in mg/kg nach 1 Stunde Kochzeit

organische Säure	Molarität M	aus dem Emaillekochof herausgelöstes Ni [mg/kg]	aus dem Edelstahlkochof herausgelöstes Ni [mg/kg]
Zitronensäure	0,1 M	0,08	0,33
	0,01	<0,1	0,1
Äpfelsäure	0,1 M	0,05	0,25
	0,01	<0,1	<0,1
Oxalsäure	0,1 M	0,45	9,5
	0,01	0,15	3,2
	0,001	<0,1	<0,1

Tab. 5: Tägliche Nickelaufnahme mit der Nahrung in einzelnen Ländern

Aufnahme (µg/Person/Tag)	Land/Bemerkung
<i>Erwachsene</i>	
700-900	hochgerechnet
180	England; aus Lebensmittelgruppen hochgerechnet
165±11	USA; (9 institutionelle Diäten)
462	Kanada (aus Lebensmittelgruppen hochgerechnet)
100-700	Italien
146,6	Dänemark
<i>Kinder</i>	
288-690	USA; Mittelwert. 451 µg/Tag 9-12jährige Kinder in 28 verschiedenen Städten

Zu den Werkstoffen, die bei der Verarbeitung von Lebensmitteln eine wichtige Rolle spielen, gehören die *nichtrostenden Stähle* (→ Crolet et al. 1975, → Mastromatteo 1986, → Raitzel 1987, → Schikorr, → Miethke 1970). Verarbeitet zu Bedarfsgegenständen, wie z.B. Kochtöpfen oder Besteck, finden sie in der Küche breite Anwendung. In der Gastronomie und in der Lebensmittelindustrie werden Geräte und Gegenstände aus Edelstahl für die Behandlung, Verarbeitung, Lagerung und den Transport von Lebensmitteln eingesetzt. Küchengeräte aus Edelstahl (Kaffeemaschinen, Entsafter, Mixer u.a.) können Nickel freisetzen. So wurden bei Mixern Werte bis 0,4 mg/l Nickel ermittelt (→ Rasmussen 1984). Nichtrostende Stähle enthalten mindestens

12% Chrom sowie weitere Legierungsbestandteile wie Nickel (Ni), Molybdän (Mo), Titan (Ti) oder Niob (Nb), die die Korrosionsbeständigkeit verbessern (→ [Mastromatteo 1986](#)). So enthält der V2A-Stahl einen Nickelanteil zwischen 8,5 und 12% (→ [Ergang 1985](#), → [Raithel 1987a + b](#), → [Richter 1988](#)). Für Rostfrei-Bestecke und Schneidwaren werden zunehmend die molybdänhaltigen Stähle verwendet, da sie gegen die in Spülmaschinen eingesetzten chlorhaltigen Mittel beständig sind.

Die Freisetzung von Nickelionen aus nichtrostenden Stählen wird kontrovers diskutiert (→ [Brun 1979](#), → [Fehse 1986](#), → [Fisher 1977, 1979, 1986](#), → [Rasmussen 1983, 1984](#)). Neben der Zusammensetzung der Legierung spielen das Verhältnis Volumen zu Oberfläche, Zusammensetzung und Einwirkzeit der verarbeiteten Lebensmittel sowie pH-Wert und Temperatur eine wichtige Rolle (→ [Flyholm et al. 1984](#), → [Scheller et al. 1988](#)). So kann in Vorratsgefäßen für Wein eine Nickelkonzentration bis zu 1 mg/l erreicht werden (→ [Eschnauer 1963, 1966, 1974](#)). In den ersten Tropfen aus Wasserleitungen wurden Nickelkonzentrationen bis zu 1,3 mg/l gemessen. Einige Sekunden später wurden nur noch Nickelmengen unter 0,01 mg/l festgestellt (→ [Andersen et al. 1983](#), → [Ellen et al. 1978](#), → [Fregert 1980](#), → [Strain et al. 1980](#)).

Die *Nickelfreisetzung aus Kochtöpfen* wurde nur von wenigen Autoren untersucht. Einige Lebensmittel wiesen nach dem Kochen in Edeltstahlöpfen höhere Nickelgehalte auf als nach dem Kochen in Töpfen aus Email. Deshalb sollten Nickelallergikern Kochtöpfe aus Email empfohlen werden.

(Quelle: → [Körner, U.](#), → [Häberle, M.](#): Allergologie 14: 144 (1991)).

Wirkungscharakter:

Die Gesamtaufnahme von Nickel und seinen Verbindungen wird mit 300-600 µg/Person und Tag (in der BRD eher um oder unter 300 µg/Person und Tag) angegeben (WHO), wobei der überwiegende Teil, nämlich etwa 85%, mit den Nahrungsmitteln (insbesondere den pflanzlichen), 15% mit dem Trinkwasser und im Durchschnitt weniger als 1% mit der Atemluft zugeführt werden. Zusatzbelastungen können am Arbeitsplatz (Lichtbogen-Schweißarbeiten, Akkumulatorenindustrie) oder durch Zigarettenrauchen gegeben sein.

Die intestinale Resorptionsquoten von Nickel bzw. Nickelverbindungen werden in der Regel mit 1 bis 19% angegeben. Pulmonal sollen ca. 30-50% des inhalierten partikelgebundenen Nickels resorbiert werden. Bei gasförmigen Nickel-Verbindungen ist dieser resorbierte Anteil größer.

Der Körper eines erwachsenen Menschen enthält etwa 10 mg Nickel.

Nickel wird im Körper einigermaßen gleichmäßig verteilt. Hohe Konzentrationen findet man allerdings in den Knochen und Haaren. Die mittlere Nickel-Konzentration im Blut liegt normalerweise unter 0,5 µg/l, im Urin unter 0,3 µg/l. Über den Nickel-Metabolismus liegen keine hinreichenden Befunde vor. Nickel wird hauptsächlich über den Urin, den Schweiß sowie über Haare und Haut ausgeschieden. Die biologische Halbwertszeit von inhalativ aufgenommenem Nickeloxid beträgt beim Menschen ca. 30-40 Tage. Unlösliche Verbindungen werden länger zurückgehalten als lösliche.

Die Aktivität zahlreicher Enzyme wird durch Nickel teils gehemmt, teils aber auch gesteigert.

Niedrige Konzentrationen von Nickel aktivieren, höhere hemmen diverse Enzyme; der Hemmung der RNS-Polymerase und der ATPase dürfte eine Schlüsselrolle zukommen. Zweiwertiges Nickel führt zu DNS-Strangbrüchen und bildet mit DNS und Protein stabile ternäre Komplexe. Bei der Nickel-tetracarbonyl-Vergiftung ist vor allem die Lunge betroffen; hier kommt es zu einer chemischen Pneumonitis durch primäre Schädigung der Kapillaren (→ [Norseth](#), → [Stockinger](#), → [Henschler](#), → [Sundermann](#))

Metallisches Nickel und anorganische Nickelverbindungen:

- Sie wirken hochgradig sensibilisierend, am häufigsten durch Hautkontakt mit Uhren, Modeschmuck, Druckknöpfen, Reißverschlüssen, Zahnersatz usw. Die Nickelsensibilisierung kann auch als chronisches, allergisches Ekzem und sehr schwer verlaufen. Eine Nickeldermatitis wird auch nach oraler Aufnahme und durch Industriedämpfe hervorgerufen beobachtet.
- Nach oraler, seltener parenteraler Nickelaufnahme kommt es zu schweren Brechdurchfällen durch lokale, adstringierende Wirkung, weiter zur Beteiligung des ZNS und bei schwerstem Verlauf zum Tod durch Herzversagen.
- Nickeldampf kann die Atemwege chronisch schädigen, z. B. Schleimhautatrophie, Septumperforation, Anosmie.
- Metallisches und anorganisches Nickel (Nickelsulfid, -oxid, schwerlösliches Salz) als atembare Staub sind kanzerogen (Lungen-, Nasen- und Nasennebenhöhlenkrebs).

Nickelcarbonyl gehört zu den stärksten Inhalationsgiften. Es ruft bei inhalatorischer, parenteraler und oraler Vergiftung die gleichen Symptome hervor. Es kommt zur chemischen Pneumonitis durch Schädigung der Kapillaren und zum Lungenödem, in schweren Fällen zur Leberinsuffizienz und am ZNS zu perivaskulärer Leukozytose und neuraler Degeneration, auch Herzinfarkt. Im Tierversuch ist Nickelcarbonyl kanzerogen, beim Menschen ist dies fraglich (Friberg, 1979; Stockinger; Underwood, 1977).

Interaktionen:

Die durch Benzo[a]pyren induzierte Mutations- und Transformationsrate in Säugerzellen wird durch Nickelsulfat gefördert (Rivedal und Sanner, 1980).

Allergien:

Nickelionen sind das häufigste Kontaktallergen in Mitteleuropa. Jede 8. Frau und jeder 20. Mann sind gegen Nickel sensibilisiert. Die Tendenz ist steigend (Bäurle 1985, Häberle 1987). Ein Teil der epikutan sensibilisierten Nickelallergiker reagiert auch auf die perorale Aufnahme von Nickel (Veien et al. 1987), die Häufigkeitsangaben gehen bis 52% (Roduner et al. 1987). Die Reaktion erfolgt in Form eines hämatogen ausgelösten allergischen Kontaktekzems (Klaschka 1987). Die Symptomatik ist durch die symmetrische Lokalisation der Ekzemerde gekennzeichnet. Besonders stark betroffen sind Regionen, die früher einem intensiveren Nickelkontakt ausgesetzt waren, z.B. die Hände oder die frühere Kontaktstelle des Nickelsulfats im Epikutantest am Rücken (Nebenführer 1985).

Die Objektivierung einer peroralen Auslösbarkeit der Nickelallergie erfolgt in der Praxis durch den plazebokontrollierten *oralen Provokationstest* (Veien 1989). Dabei wird eine definierte Nickelmenge in Form einer Kapsel verabreicht; 2,5mg Nickel ist die von Veien empfohlene Dosis (Veien et al. 1987). Der positive Ausfall des Tests ist dann gegeben, wenn während der nächsten 8 Stunden ein Aufflammen des Ekzems, z.B. in Form von dyshidrotischen Bläschen an den Fingern, auftritt (Christensen, Møller 1975, 1978, Gawkrödger 1986, Roduner et al. 1987, Veien 1987). Da die Bioverfügbarkeit von Nickel aus Lebensmitteln variabel ist (Solomons et al. 1982), wird neuerdings auch zur Provokation mit Sojamilch (4mg ionisiertes Nickel/l) geraten, die zur Erhaltung von Testreihen mit Kuhmilch gemischt werden kann (Scheller et al. 1988). Neben der oralen Provokation sind die probatorische Einhaltung einer nickelarmer Diät und das Führen eines Tagebuchs zum Nachweis der peroralen Sensibilisierung sinnvoll (Ellen et al. 1978, Hauck et al. 1985).

(Quelle: Körner, U., Häberle, M.: Allergologie 14, 144 (1991))

Die Hälfte aller Patienten mit einer Nickel-Allergie reagiert mit Hauterscheinungen auf stark nickelhaltige Speisen. Meist ist aber nicht der Gehalt an Nickel in der Nahrung dafür die Ursache, sondern die Kontamination der Speisen mit Nickel aus dem Kochgeschirr, wobei sich das meiste Metall aus Edelstahltopfen löst.

Wie der Dermatologe Dr. Michael Häberle auf einer Fortbildungsveranstaltung in München berichtet hat, komme es zu allergischen Erscheinungen, wenn mehr als 2,5mg Nickel peroral aufgenommen würden. Vor allem beim Kochen säurehaltiger Nahrungsmittel wie Gemüse und Obst löse sich das Metall aus den Töpfen.

Zwar können nach Angaben Häberles auch stark nickelhaltige Speisen wie Kakao, Soja oder Linsen die Allergie auslösen, doch sei das nicht so häufig der Fall, da sie dann in großen Mengen genossen werden müssten. Auch wenn die Allergie peroral ausgelöst werde, äußere sie sich meist als Kontaktekzem.

Insgesamt seien die Nahrungsmittelallergien am schlechtesten untersucht, da sie auch von der Zubereitungsart der Speisen abhingen, sagte Häberle. Häufig ließen sie sich nur durch einen Provokationstest auslösen, aber der wichtigste Hinweis sei immer noch die Anamnese. Vielen Allergien sei ein »Abusus« vorausgegangen: Patienten mit Gewürzallergien hätten meist extrem scharf die Speisen gewürzt, bei Allergien gegen ätherische Öle habe der Betroffene sie meist über längere Zeit und in den verschiedensten Formen zu sich genommen.

Schwierig ist laut Häberle die Diagnose auch deshalb, weil viele Patienten Kreuzallergien entwickelten, wie zum Beispiel gegen Baum- und Gräserpollen, gegen Zitrus- und Hülsenfrüchte oder gegen Milch und Rinderhaare.

Quelle: Lebensmittelallergie aus dem Edelstahlkochtopf, »Nachrichten + Gerichte«, Seite4/Montag 19.6.89.

Da Nickel als Spurenelement in sehr vielen Lebensmitteln zu finden ist, ist es schwierig, sich völlig nickelfrei zu ernähren. Grundsätzlich steckt in pflanzlichen Produkten mehr Nickel als in tierischen Lebensmitteln, weil das Element auch im Boden enthalten ist und über die Wurzeln mit aufgenommen wird. Tiere, die Nickel über ihre Nahrung aufnehmen, scheiden ihn relativ schnell wieder aus. Gleiches gilt auch für den Menschen, doch gerade bei Allergikern reichen bereits kleinste Mengen, um die Symptome der Nickelallergie auftreten zu lassen.

Bei dem Versuch, sich möglichst nickelarm zu ernähren, werden zu wenig Ballaststoffe und Vitamin B aufgenommen. Verdauungsprobleme und Vitamin B-Mangel können die Folge davon sein. Eine nickelarmer Diät sollte daher nur eingehalten werden, wenn chronische Ekzeme vorliegen.

Eine weitere Belastungsquelle können Wasserkocher mit offenen Heizspiralen darstellen. Diese können beim

Kochen Nickel abgeben. Dieses gilt auch für Tauchsieder. Bei manchen Wasserkochern und Tauchsiedern bringen Spiralen aus Edelstahl das Wasser zum Kochen. Edelstahl enthält Nickel, aber chemisch so fest eingebunden, dass es für Verbraucher in der Regel kein Problem darstellt. Bei preisgünstigeren Produkten jedoch bestehen die Spiralen oft auf Kupferrohren, die mit einer Chrom-Nickel-Schicht überzogen sind.

Experten des Chemischen Untersuchungsamtes Duisburg fanden bei solchen Wasserkochern erhöhte Nickelmengen im erhitzten Wasser. Der derzeitige Grenzwert für Nickel im Trinkwasser beträgt 50 Mikrogramm pro Liter. Mit der neuen Trinkwasserverordnung, die am 01.01.2003 in Kraft tritt, wird dieser Grenzwert jedoch auf 20 Mikrogramm pro Liter gesenkt. Dieser Grenzwert wurde bei den Untersuchungen häufig überschritten. Es handelt sich zwar nur um geringste Spuren des Metalls, die jedoch bei Menschen mit Nickelallergie einen schlimmen Allergieschub auslösen können.

In den Untersuchungen konnte auch festgestellt werden, dass durch den häufigen Gebrauch der Geräte die Nickelgehalte im Trinkwasser rückläufig sind. Grund hierfür ist die Kalkablagerung auf den Heizspiralen. Diese verhindert, dass das Metall nicht mehr so gut austreten kann. Erfolgt jedoch eine Beseitigung dieser Kalkablagerung mit handelsüblichen Entkalkungsmitteln, mit Zitronensäure oder Essig, ist erneut ein erheblicher Anstieg der Nickelgehalte aus den Heizspiralen zu beobachten. Die in der Trinkwasserverordnung festgelegten Grenzwerte werden teilweise bis zum Zehn- oder sogar Hundertfachen überschritten. Vorsorglich sollte daher nach dem Entkalkungsvorgang das Gerät gründlich ausgespült werden (fünf aufgekochte Wasserfüllungen), bevor das Wasser zur Zubereitung von Getränken verwendet wird.

(Quelle: WDR, ServiceZeit, Kostprobe, Sendung vom 15.04.2002)

Wissenschaftler der Universität Zürich stellten fest, dass sich aus Ein- und Zwei-Euro-Münzen 240 bis 320 mal mehr Nickel herauslöst, als die EU-Richtlinie für Bedarfsgegenstände erlaubt. Laut dieser Bedarfsgegenständeverordnung liegt der Grenzwert für abgegebenes Nickel pro Quadratzentimeter innerhalb einer Woche bei 0,5 mg. Für Münzen ist dieser Wert allerdings nicht gültig, da sie meist nur kurz mit der Haut in Berührung kommen.

Auch wenn Ein- und Zwei-Euro-Münzen weniger als 25 % Nickel enthielten, würden diese mehr Schwermetall abgeben, als reine Nickelmünzen. Grund für diese größere Nickelauslösung könnte die Bi-Metall-Struktur sein – äußerer Ring und innerer Kern enthalten verschiedene Mengen von Nickel, Kupfer und Zink. Dadurch entstehe ein galvanisches Potenzial von 30 bis 40 Millivolt im salzhaltigen Schweiß der Hand. Die Metalllegierungen korrodierten und Nickel werde aus den Münzen freigesetzt.

Dadurch könnten Hautekzeme als allergische Reaktion provoziert werden. In einem Versuch fixierte die Schweizer Forschung Ein- und Zwei-Euro-Münzen auf der Haut von sieben Personen mit einer Nickelkontaktallergie. Alle Probanden zeigten nach 48 und 72 Stunden eine starke Hautreaktion.

(Quelle: Nature 419 (2002) 132)

In 90% der Fälle ist der Epicutantest bei 5%iger Substanz nach dem 7. Tag positiv (Spätallergie).

Nach jahrelangem Bestehen einer Allergie wird diese meist von einer Autoimmunkrankheit gefolgt, die verschwindet, wenn die Ursache korrekt beseitigt wird (s. Giftherd).

Stoffwechselverhalten:

Metallisches Nickel wird vom Magen-Darm-Trakt nicht resorbiert.

Anorganisches Nickel:

- Aufnahme: 90% des oral aufgenommenen Nickels werden unabsorbiert wieder mit den Faeces ausgeschieden (Sundermann, 1977). Das resorbierte Nickel wird v.a. in Lunge, Niere und Bindegewebe gespeichert (Oskarsson, 1977). Schwerlösliche Nickelverbindungen, die als Staub inhaliert werden, reichern sich in der Schleimhaut des Atemtrakts an und werden monate- bis jahrelang retiniert (nach Expositionsstopp) (Oskarsson, 1979).

- Ausscheidung: überwiegend mit dem Urin, zu einem geringen Teil mit der Galle in den Darm und mit dem Schweiß (Frieberg, 1979).

Nickelcarbonyl:

- Aufnahme: Nickelcarbonyl wird nach Inhalation, aber auch über die Haut und nach oraler Aufnahme gut resorbiert. Innerhalb weniger Minuten wird es intrazellulär zum zweitwertigen Nickel oxidiert (Oskarsson, 1977).
- Ausscheidung: Das gebildete zweiwertige Nickel wird innerhalb von 6 Tagen fast vollständig über den Urin eliminiert (Tedeshi, 1957). Die Nickel-Konzentration im Urin ist ein Maß für die Schwere der Nickelcarbonylvergiftung.

Toxizität:

- Normalwerte: 2,6µg/l Serum; 2,0µg/l Urin, obere Normgrenze: 3µg/l bzw. µg/g Kreatinin im Urin; ca. zweifacher Serumwert im Vollblut (Sundermann, 1977)
8 Freiwillige erreichten nach Einnahme von 25mg Nickelsulfat durchschnittlich höchste Serumkonzentrationen von 34µg/l nach 2,5 Stunden, die mit einer Halbwertszeit von 11 Stunden wieder abnahmen (Christensen, 1975).
- Metallisches und anorganisches Nickel als Staub sind kanzerogen, daher existiert kein MAK-Wert.
- Anorganisches Nickel: Die tödliche Dosis beträgt wenige mg bis mehr als ein g, je nach Verbindung, Spezies und Applikationsart. Metallisches Nickel ist weniger toxisch als die löslichen Salze.
Nickelchlorid LD (Ratte) intraperitoneal 11 mg/kg
Nickelnitrat LD₅₀ (Ratte) oral 1620 mg/kg
Nickelazetat LD₅₀ oral 350 mg
1000 mg/kg Futter 8 Wochen lang wurden von Ratten ohne Wirkung vertragen.
- Nickelcarbonyl ist am giftigsten. 30 ppm eingeatmet sind sofort tödlich. Bis 0,2 ppm sind keine akuten Gesundheitsschäden zu erwarten.
LD₅₀ (Ratte) inhal. 240 mg/m³ (t = 30 min); i.v. 66 mg; i.p. 39 mg.
Im Tierversuch ist Nickelcarbonyl kanzerogen, daher existiert kein MAK-Wert.

Die orale Aufnahme von einigen Gramm Nickelsulfat erzeugt das Bild einer akuten Intoxikation mit möglicherweise letalem Ausgang.

Durch die inhalative (ggf. auch kutane) Exposition gegenüber hohen Konzentrationen von Nickel, Nickelcarbonyl, Nickelsulfid und Nickeloxiden kann es zu akuten/subakuten Vergiftungen kommen (Übelkeit, Schwindel, Kopfschmerzen, Lungen-, Leber-, Nieren- und ZNS-Schädigungen).

Über chronische Vergiftungen liegen – mit Ausnahme der Kanzerogenität und sensibilisierenden Eigenschaften – nur wenig Informationen vor.

Nickel und Nickelverbindungen besitzen ein ausgesprochen hohes Sensibilisierungspotential (rund 10% der Allgemeinbevölkerung reagieren im Epikutantest positiv). Diesbezüglich ist möglicherweise nicht nur der direkte Hautkontakt, sondern auch die Inhalation und die Aufnahme über die Nahrung von Bedeutung.

Die Belastung am Arbeitsplatz durch Stäube, die metallisches Nickel, Nickeloxide und/oder Nickelsulfide enthalten, wie auch durch Nickelcarbonyldämpfe, hat in zahlreichen Fällen zur Entstehung von Krebserkrankungen der Lunge, der Nase und der Nasennebenhöhlen geführt (evtl. auch des Kehlkopfes, des Magens und der Nieren). Die Latenzzeit liegt zwischen 10 und 40 Jahren.

Bei Arbeitern galvanischer Nickelraffinerien erzeugt die Einatmung löslicher nickelsalzartiger Aerosole chronischen Schnupfen und Nasennebenhöhlenentzündung. Obwohl Nickeldermitis normalerweise durch externe Berührung mit Nickellegierungen oder -salzen hervorgerufen wird, wurde schon von allergischen Reaktionen bei nickelempfindlichen Patienten nach oraler Aufnahme löslicher Nickelsalze berichtet.

Nickeltetracarbonyl, Ni (CO)₄, ist extrem giftig. Aufgrund seiner Lipidlöslichkeit dringt es durch die Zellmembran und die Blut-Hirn-Schranke.

In der ersten Phase einer akuten Nickeltetracarbonyl-Vergiftung treten milde und unspezifische Krankheitssymptome, z. B. Übelkeit, Kopfschmerz, Dyspnoe und Brustschmerzen auf. Nach 12 bis 36 Stunden beginnt die zweite Phase mit ernstesten Lungenbeschwerden begleitet von Husten, Dyspnoe, Tachykardie und Zyanose. Bei tödlichen Vergiftungen wurde der Tod durch Pneumonitis, Gehirnblutung und Ödeme verursacht. Außerdem werden Leber, Niere, Nebennieren und Milz angegriffen. Asthma bronchiale.

Nickel ist plazentagängig.

Risikobewertung:

In der BRD tolerierbare Werte

Bodengehalt			50 mg/kg
Klärschlamm-trockenmasse	100	bis	200 mg/kg
Siedlungskompost	25	bis	50 mg/kg

In der BRD werden für Nickel (Staub/Aerosole von Nickelmetall, Nickelsulfid und sulfidischen Erzen, Nickeloxid und Nickelcarbonat) sowie für Nickeltetracarbonyl keine MAK-Werte festgelegt, da sie erwiesenermaßen bei Menschen und/oder Tieren bösartige Geschwulste erzeugen. Die TRK-Werte liegen bei 0,05 oder 0,5 mg/m³. In Schweden werden Ni₃S₂ (Toleranzgrenze bei 0,01 mg/m³) sowie Nickeloxid, Nickelcarbonat und lösliche Nickelsalze (Toleranzgrenze bei 0,01 mg/m³) für krebserregend gehalten. Schon der Herstellungsprozeß von Nickel gilt in Belgien, Holland und den USA als potentiell krebserregend.

Für die inhalative Nickelaufnahme bzw. die Nickel-Konzentration in der Atemluft läßt sich aufgrund der Kanzerogenität von Nickelstäuben und -dämpfen kein gesundheitlich unbedenklicher Wert angeben.

Hinsichtlich der oralen Nickelzufuhr sollte sich im Prinzip eine akzeptable Aufnahmemenge angeben lassen, wobei es nach Ohnesorge (1985) - angesichts der unzureichenden Datengrundlage - zunächst sinnvoll erscheint, die in einer Zeiteinheit duldbare orale Gesamtzufuhr an den oberen Werten der üblichen täglichen Nickelbelastung (0,6 mg/Person und Tag) zu orientieren.

Für die Nickel-Konzentration im Trinkwasser ergäbe sich daraus ein zulässiger Höchstwert von ca. 0,03 mg/l (lediglich als Richtwert aufzufassen). Diese Konzentration liegt unter der für die sensibilisierende Wirkung von Nickel-Ionen (mit Sicherheitsfaktor 10) abgeschätzten Grenzkonzentration von 0,06 mg/l.

Zum Vergleich: Die Richtlinie des Rates der Europäischen Gemeinschaften über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch vom 31.8.1980 enthält für Nickel eine zulässige Höchstkonzentration von 0,050 mg/l.

Besonderheit:

Bezüglich des nickelbedingten Bronchialkarzinoms: Die erste Veröffentlichungen aus England aus den Nickelraffinerien stammen aus der Mitte der 50er Jahre. Die Sektion Arbeitsmedizin hat das erst Anfang der 80er Jahre in eine Quasi-Berufskrankheit umgesetzt!

Symptome:

Nach oraler, seltener parenteraler Nickelaufnahme: Schwere Brechdurchfälle mit grünlichem Erbrechen, grünlichen Durchfällen, grünem Urin. Weiter Tremor, choreaähnliche Bewegungen, Lähmungen, zerebrale Krämpfe, Hyperkalzämie, Bradykardie, Tod durch Herzstillstand.

Nach Inhalation von Nickelcarbonyl kommt es zunächst zu Kopfschmerzen, Schwindel, Erbrechen, Brustschmerzen. Diese Initialsymptome klingen nach wenigen Stunden ab. Innerhalb von 12 Stunden bis 5 Tagen folgen die verzögerten Wirkungen: Atemnot, Brustbeklemmung, schmerzhafter Husten, Zyanose und Lungenödem, Hyperglykämie, vermindertes Leberglykogen, Erhöhung des Muskelglykogens. In schweren Fällen Leberinsuffizienz, final oft Delirium. In ca. 5% der Fälle von Nickel-Vergiftung kommt es nach 3-7 Tagen zum Tod. Dieser ist verursacht durch diffuse, interstitielle Pneumonie und Hirnödem (→ [Sunderman, 1977, 1979](#)). Wird die Vergiftung überlebt, ist innerhalb von 3-6 Monaten mit der vollständigen Wiedererholung der Lungenfunktion und Muskelkraft zu rechnen (→ [Vuopala, 1970](#)). Als Spätschäden wurden jedoch Lungenfibrosen beschrieben (→ [Stockinger](#)).

Nachweis:

Üblicherweise erfolgt die Bestimmung durch Atomabsorptionsspektrophotometrie. Nachweisgrenze bei Flammenabsorption 5 µg/ml, bei flammenlosen Techniken 4-30 ng/ml. Nickelcarbonyl wird gaschromatographisch nachgewiesen. Über die analytischen Methoden zur Bestimmung von Nickel wurde von Sundermann berichtet.

Tab. 6: Nachweis und Grenzwerte für Nickel

Probenmaterial		Methode	Nachweisgrenze	Grenzwerte
Serum	2 ml	AAS	1,0 µg/l	< 2,8 µg/l
EDTA-Blut	2 ml		1,0 µg/l	< 3,3 µg/l
Harn	10 ml		0,4 µg/l	< 1,7 µg/l
Trinkwasser	10 ml		0,4 µg/l	ZHK: 0,05 mg/l
Lebensmittel	0,5 g		50 µg/kg	Pflanzenmaterial-HG 0,4-3,0 mg/kg
Hausstaub	0,5 g		50 µg/kg	< 116,3 mg/kg
Luft				TRK: 0,7 mg/m ³
Boden	1 g		50 µg/kg	HGK: 35 mg/kg
Speichel	10 ml		1,0 µg/l	Speichel I: < 9,9 µg/l Speichel II: < 7,9 µg/l
IgE-Antikörper: Serum	1 ml	RAST		

Nachweismethoden (Nachweisgrenzen):

- 1) Atomabsorptionsspektroskopie (2 µg/l bzw. 0,04 µg/l bei elektrothermischer AAS nach vorheriger Chelatisierung)
- 2) Atomemissionsspektroskopie mit induktiv gekoppelter Plasmaanregung ICP-AES (3 µg/l)
- 3) Atomfluoreszenzspektroskopie (160-300 µg/l)
- 4) Differentielle Pulsvoltametrie (1 ng/l)
- 5) Kolorimetrische Nachweise, z. B. Merchoquant® Ni²⁺-Test (500 mg/l).
Mit alkoholischer Dimethylglyoxim-Lösung reagieren Nickelsalze zu scharlachroten, schwer löslichen Chelatkomplexen, die zur analytischen Bestimmung sowie zur Abtrennung von Cobalt dienen (Tschugajew-Reaktion). Ähnlich reagiert Nickel mit Furildioxim und Nitroso-R-Salz (Natrium-2-hydroxy-1-nitroso-naphthalin-3,6-disulfonat).

Tab. 7: Vorgeschriebene arbeitsmedizinische Nachsorgeuntersuchungen (gemäß Gefahrstoffverordnung, Anhang V)

Gefahrstoff	Fristen und Zeitspannen nach § 28 für die Nachuntersuchungen in Monaten	
	erste Nachuntersuchung	weitere Nachuntersuchungen
Nickel in Form atembarer Stäube von Nickelmetall und sulfidischen Erzen, Nickeloxid und Nickelcarbonat	36–60	36–60
Nickeltetracarbonyl	12–24	12–60
Nickelverbindungen in Form atembarer Tröpfchen	12–24	12–24
Sonstige krebserzeugende Gefahrstoffe	60	60

Nickeltetracarbonyl:

- 1) Prüfröhrchen (0,1-1 ppm)
- 2) Chemilumineszenzdetektor (2 ppb)

Nickelbelastungs-Test

Zwei Stunden keine feste Nahrung und keine sauren Säfte zu sich nehmen. Dann den Speichel sammeln unter intensivem Kauen eines zuckerfreien Kaugummis. Zirka 5 ml Speichel in einem sauberen, verschließbaren Gefäß sammeln und an ein erfahrenes Labor schicken.

Epicutantest:

Epicutantest mit der verdünnten (5%) Substanz über 7 Tage auf dem Pflaster belassen. Bei positivem Ergebnis sollte ein Autoimmunscreening erfolgen.

Therapie:

Bei hartnäckigen Fällen von Nickelallergie wurden Besserungen beobachtet durch nickelarme Diät (→ Brown, 1980).

Auch Chelatbildnertherapie mit Diethyldithiokarbamat-Natrium wurde als hilfreich beschrieben (→ Menne, 1980; → Sunderman, 1981). Als Quelle für DDTC bietet sich Disulfiram (Antabus®) an.

Nach oraler Aufnahme von Nickel: Magenspülung, Instillation von Medizinalkohle, Glaubersalz.

Nach Inhalation von Nickelcarbonyl: Entfernung aus der Giftatmosphäre, Frischluft, sofort Dexamethason-Spray.

Zur Beschleunigung der Nickelausscheidung, sowohl nach oraler oder parenteraler Nickelaufnahme, als auch nach Inhalation von Nickelcarbonyl gilt Disulfiram als Mittel der Wahl. Weniger wirksam ist Dimercaprol (BAL, Sulfactin), besser DMPS (Dimaval). Andere Chelatbildner sind unwirksam, möglicherweise toxisch.

Elektrolyt- und Säurebasenausgleich, Intubation, Beatmung, Rettung aus Gasmilieu, Frischluft, künstliche Beatmung, Schockbehandlung, Hautentgiftungen, Augenentgiftung, Entgiftung verschluckter Gifte durch Kohle, Magenspülung (Arzt), Gegengifte: Disulfiram, Natriumthiosulfat, DMPS.

Expositionsstopp, Entfernung nickelhaltiger Zahnlegierungen und Implantate, Austausch des Chrom-Nickel-Stahlgeschirrs im Haushalt. Antidot Disulfiram (Antabus®): täglich 0,1 g unter strikter Alkoholkarenz fördert die Urinausscheidung (messen!).

Therapie-chronisch:

- Expositionsstopp:

Alle diesbezüglichen Giftquellen meiden (siehe Vorkommen)

- Zusatzgifte meiden:

Nahrungsgifte (Pestizide), Verkehrsgifte (Benzol, Blei, Formaldehyd), Wohngifte (Formaldehyd, Lösemittel, Biozide), Kleidergifte (Formaldehyd, Farben).

- Zahnherde beseitigen:

Tote Zähne und eitrigke Zähne sowie Weisheitszähne ziehen, ehemalige Amalgamzähne ziehen und Zahnfach ausfräsen.

Falls verschiedene Metalle im Mund, alle entfernen und metallfreie Versorgung.

- Vitamin- und eiweißreiche Nahrung:

Frische Nahrung, Gemüse, Fleisch.

Viel Bewegung an frischer Luft.

Täglich zwei Liter Leitungswasser trinken.

Positives Denken, viel Freude, glückliches Sexualleben.

- Erst nach erfolgreicher Durchführung obiger Maßnahmen Versuch einer medikamentösen Besserung der Organschäden:

Schwindel: Gingko biloba 3 x 30 mg täglich

Schwäche bei »MS«: Spasmocyclon 3 x 1 Drg.

Schlafapnoe: Uniphyllin minor 1/2-2 Tbl. abends

Tetanie: Ca-EAP 3£2 Drg.

Immun- und Nervenstörung: Johanniskraut-Tee trinken

Spezielles Metall-Gegengift (oder angegebenes) in großen Abständen (6-12-24 Wochen) solange Giftauusscheidung ansteigt und Besserung der Vergiftungssymptome eintritt.

Meiden aller Metalle im Mund.

Meiden aller fließenden Ströme bei Elektrosensibilität.

Meiden aller Autofahrten wegen Autoabgasen.

Nicht im Umkreis von 5 km um eine Müllverbrennungsanlage o. ä. wohnen.

Zink auffüllen, um die Nierenausscheidung des Metalls und eine Steigerung der Metallothioneine zu erreichen (Unizink 0-1-3 Drg.).

Bei einer Allergie auf Zahnfüll- und Ersatzmaterialien diese unter Dreifachschutz (vorher Antidot DMPS, Kofferdam und Sauerstoff und danach Antidot Natriumthiosulfat 10%ig als Mundspülung) entfernen lassen. Keine Alternativen ohne vorherige Austestung (7 Tage-Spätallergie). Bei einer Autoimmunerkrankung das verursachende Allergen zusammen mit dem versorgten Zahn extrahieren und Zahnfach so oft ausfräsen, bis kein Metall mehr im Röntgenbild des Kiefers zu sehen ist.

Kasuistik:

1. Fall:

Ein 21/2-jähriges Mädchen hatte eine unbekannte Menge Nickelsulfat-Kristalle aus einem Hobbykasten »Kristalle züchten« ihres 12-jährigen Bruders aufgenommen. Die Eltern fanden das Kind mit grünem Schaum vor dem Mund, es erbrach mehrmals grüne Massen. Der sofortige Anruf bei der Vergiftungszentrale für Kinder ergab, daß eine Nickel-Vergiftung unwahrscheinlich sei, Bewußtseinsstörungen und Hautblutungen seien nicht auf eine Nickelsulfat-Vergiftung zurückzuführen. Es wurde daher von einer Magenspülung bzw. Gegengift-Maßnahme abgeraten. Nickel rufe lokale Reizerscheinungen im Magen-Darm-Trakt hervor, der Geschmack sei widerlich, es sei nicht anzunehmen, daß das Kind größere Mengen zu sich genommen habe.

Bei der Klinikaufnahme eine Stunde nach der Giftaufnahme: Temperatur 35 °C rektal, Blutdruck 97/75 mmHg, schlechter Allgemeinzustand, Nackensteifigkeit, somnolent bis stuporös, auf Hautreize kurz erweckbar, sehr schlechte periphere Durchblutung. Livide kalte Akren. An den abhängigen Partien und Extremitäten Livores. Periumbilikal mehrere petechiale Blutungen. Trommelfelle beiderseits leicht gerötet. Pupillen weit, Reaktion auf Licht nur schwach. Lunge: Grobblasige Rasselgeräusche über allen Partien. Genitale, Abdomen und Reflexe unauffällig.

Therapie und Verlauf:

Das Kind erbrach weiterhin grünlich wie Galle und entleerte dünnen grünen Stuhl; beides roch »chemisch«. Liquorpunktion: Normal gefärbter Liquor mit einer Spur Eiweiß, Zellzahl 10/3, Zucker 62 mg%. Wegen Verdachts auf Meningokokken-Sepsis oder beginnendes Waterhouse-Fridrichsen-Syndrom wurde eine Antibiotika-Therapie begonnen. Blutdruck und Temperatur normalisierten sich, dem Kind ging es besser, es trank Tee. Es bestanden weiterhin Dyspnoe mit Rasseln, allgemeine Zyanose, zentralisierter Kreislauf.

3¹/₄ Stunden nach Giftaufnahme: Herzstillstand; nach Reanimation und Beatmung gute Besserung des Befindens und Normalisierung der Blutgaswerte. Danach erneut Bradykardie, die sich 8mal durch Orciprenalin (Alupent) beheben ließ. Erneuter Herzstillstand, der - 8 Stunden nach Giftaufnahme - irreversibel blieb.

Autoptisch wurde Nickel-Vergiftung in allen Organen nachgewiesen, in der Blase war grüner Urin.

14 Tage nach dem Tod des Kindes wurde mir beim Kauf eines Hobbykastens »Kristalle züchten« in einem Spielwarengeschäft gesagt, daß dieser für kleine Kinder ungefährlich sei. Der Kasten enthielt: 100 g Nickelsulfat, 100 g Kupfersulfat, 100 g Kalium-Natrium-Tartrat und 100 g Alaun-Gemisch. Ein Warnhinweis fehlte. In der Gebrauchsanweisung stand auf S. 10, daß alle 4 Salze »toxikologisch unbedenklich seien«. Der Hobbykasten wurde in Spielwarengeschäften ohne Einschränkungen des Lebensalters bis etwa 4 Wochen nach dem Unfall verkauft.

2. Fall:

7 Jahre, m.

Symptome und Befunde:

Globale Entwicklungsverzögerung. Die Geburtsanamnese, die neurologische Untersuchung und das Stoffwechselscreening waren unauffällig. Zwei Geschwister im Alter von 5 und 3 Jahren zeigen eine normale Entwicklung.

Die Familie lebt in unmittelbarer Nähe eines Galvanisierbetriebes. Es wurde daher die Nickelausscheidung im Urin gemessen.

Laborwerte:

24-Std.-Urin

Nickel	3,0 µg/l	
	1,7 µg/die	5,5 µg/g Kreatinin
Kreatinin	0,55 g/l	
	0,30 g/24 Std.	

3. Fall:

H. M., 55 Jahre, m.

Noxen:

Nickel

20 Amalgamfüllungen bis vor 1/2 Jahr

Symptome und Befunde:

Fallschirmspringer, Fluglehrer, Afrikareisender, trank regelmäßig Tee aus einem Chrom-Nickel-Topf.

Plötzlicher Beginn von Asthma, Allergien, Schlafstörungen, Gedächtnisstörungen, Nervosität, Depression, Knochenschmerzen, Schulter und Knie seit 2 Jahren, Soor;

Schlagartige Besserung auf DMPS und Disulfiram.

Laborwerte:

Urin

11.7.89	Nickel	11,0 µg/l	
12.8.89	Nickel	33 µg/l = 18,2 µg/g Krea	Kreatinin: 1,81 unter tgl. 0,5 mg Disulfiram
12.9.89	Nickel	2,0 µg/l	Kreatinin: 1,23

4. Fall:

Patientin mit Nickelallergie mit allergischen Erscheinungen nach Kartoffelgenuß.

Es wurden Kellerkartoffeln eines Ismaninger Bauern (1.) und Kartoffeln, die als biologisch-dynamisch vertrieben wurden (2.), untersucht.

In beiden fanden sich intolerable Schwermetallkonzentrationen.

Laborwerte:

1. Lagerkartoffel 1989

Ni 12,8 µg/kg

Cd 47,9 µg/kg

Hg 1,4 µg/kg

2. Kartoffel Granola 1989

Ni 96,4 µg/kg

Cd 14,5 µg/kg

Hg 4,6 µg/kg

Die Empfehlung, auf Kartoffeln aus kontrolliertem Anbau auszuweichen, hätte für unsere Patientin bedrohliche Folgen haben können.

5. Fall:

R. E., 41 Jahre, w.

Noxen:

5 Amalgamfüllungen bis 2/90,

Chrom/Nickel-Kochgeschirr seit Januar 1990 (vorher Kupfertöpfe).

Symptome:

- Migräne
- Allergie
- Sehstörungen
- Cholezystopathie
- Infektanfälligkeit (wochenlang erkältet)

Laborwerte:

1. Mobilisation 04/89

Urin I

Hg	0,8	µg/l
Ni	2,6	µg/l

Urin II

Kreatinin	1,75	g/l
Hg	142,9	µg/l
Cu	5453,0	µg/l

2. Mobilisation 06/89

Urin I

Cr	0,3	µg/l
Ni	0,8	µg/l

Urin II

Kreatinin	2,07	g/l
Cu	3673,0	µg/l
Hg	80,0	µg/l

Trinkwasser

Ni	0,1	µg/l
----	-----	------

3. Mobilisation 4/90 (3 Amalgamfüllungen waren mittlerweile entfernt worden)

Urin I

Kreatinin	1,82	g/l		
Ni	0,5	µg/l	=	0,3 µg/g Kreatinin
Zn	364,0	µg/l	=	200,0 µg/g Kreatinin

Urin II nach DMPS i. v.

Kreatinin	2,36	g/l		
Cu	1921,0	µg/l	=	814,0 µg/g Kreatinin
Hg	54,1	µg/l	=	22,9 µg/g Kreatinin
Sn	19,5	µg/l	=	8,3 µg/g Kreatinin

Speichel I

Hg			1,9	µg/l
Sn			2,0	µg/l

Speichel II

Hg			2,3	µg/l
Sn			14,4	µg/l

Kartoffel

Ni	16,6	µg/kg
Cd	0,1	µg/kg

weitere Therapie mit DMSA oral

4. Mobilisation 6/90 (400 mg DMSA oral)

Urin I

Kreatinin	0,11	g/l		
Ni	1,0	µg/l	=	9,1 µg/g Kreatinin

Urin II

Kreatinin	0,76	g/l		
Ni	0,8	µg/l	=	1,1 µg/g Kreatinin

Stuhl

Hg	5,9	µg/kg
Ni	<0,4	µg/kg

weitere Therapie mit Zink i. v.

(alle Amalgamfüllungen waren 2/90 entfernt worden)

5. Mobilisation 9/90

Urin I

Kreatinin	0,40	g/l		
Ni	0,7	µg/l	=	1,8 µg/g Kreatinin
Zn	332,0	µg/l	=	830,0 µg/g Kreatinin

Urin II

Kreatinin	1,35	g/l		
Pb	0,7	µg/l		
Cu	558,0	µg/l	=	413,0 µg/g Kreatinin
Hg	16,0	µg/l	=	11,9 µg/g Kreatinin
Ni	1,0	µg/l		

Verlauf:

Kopfschmerzen wesentlich besser.

Literatur:

Adams, D. B.: The routine determination of nickel and creatinine in urine. In: Brown, S. S., Sunderman, F. W. Jr., (eds.), Nickel Toxicology. Academic Press, London, S. 99-102 (1980)

Adeloju, S. B., Bond, A. M., Briggs, M. H.: Multielement determination in biological material by differential pulse voltammetry. Anal. Chem. 57, 1386-1390 (1985)

Ambrose, A. M., Larson, P. S., Borzelleca, J. F., Hennigar, G. R. Jr.: J. Food Sci. Tech. 13, 181-189 (1976)

Andersen, I., Torjussen, W., Zachariasen, H.: Analysis for nickel in plasma and urine by electrothermal atomic absorption spectrometry, with sample preparation by protein precipitation. Clin. Chem. 24, 1198-1202 (1978)

Andersen, K. E., Nielsen, G. D., Flyvholm, M.-A., Fregert, S., Gruvberger, B.: Nickel in tap water. Contact Dermatitis 9, 140-143 (1983)

Anke, M.: Nickel deficiency in goats, Proceedings »Trace Elements, Neuherberg, Vol. 3«, W. de Gruyter, Berlin (1984)

Anke, M., Grün, M., Groppe, B., Kronemann, H.: Nutritional Requirements of Nickel. In: Sarkar, B., Biological Aspects of Metals and Metal-Related Diseases, 89-105, Raven Press, New York (1983)

Anke, M., Schneider, H.-J., Brückner, C.: 3. Spurenelement-Symposium, Proceedings, Friedrich-Schiller-Universität, Jena (1980)

Armit, H. W.: J. Hyg. 7, 525-551 (1907)

Barranco, V. P., Soloman, H.: Eczematous dermatitis from Nickel. J. Am. Med. Assoc. 220, 1244 (1972)

Bäurle, G.: Nickelallergie. Medizinische und soziale Konsequenzen. Der Allgemeinarzt 16, 1143-1146 (1985)

Bond, A. M., Wallace, G. G.: Automated determination of nickel and copper by liquid chromatography with electrochemical and spectrophotometric detection. Anal. Chem. 55, 718-723 (1983)

Bond, A. M., Wallace, G. G.: Liquid chromatography with electrochemical and/or spectrophotometric detection for automated determination of lead, cadmium, mercury, cobalt, nickel and copper. Anal. Chem. 56, 2085-2090 (1984)

Bowen, H. J. M.: Environmental Chemistry of the Elements. Academic Press, New York (1979)

Braun, H., Metzger, M.: Umweltanalytische Nickel-Bestimmung durch Adsorptionsvoltammetrie mit der Quecksilberfilmelektrode. Fresenius Z. Anal. Chem. 318, 321-326 (1984)

Braungart, M., Wilhelm, A.: Geldproblem Nickel: Die Bedeutung nickelhaltiger Gegenstände für die Schwermetallbelastung und Allergiehäufigkeit der Bevölkerung, Hamburger Umwelt-Institut (1991)

Brown, S. S., Nomoto, S., Stoeppler, M., Sunderman, F. W. Jr.: IUPAC reference method for analysis of nickel in serum and urine by electrothermal atomic absorption spectrometry. Pure Appl. Chem. 53, 773-781 (1981)

Brown, S. S., Nomoto, S., Stoeppler, M., Sunderman, F. W. Jr. (eds.): Nickel Toxicology. Academic Press, London/New York/Sydney/San Francisco, 95-98 (1980)

Brown, S. S., Sundermann, F. W. (eds.): Nickel Toxicity Proceedings, Swansea, 1980, London, 1981, 200

Brown, S. S., Sundermann, F. W. (eds.): Nickel Toxicology. Academic Press, London, New York, Sidney, San Francisco (1980)

- Brun, R.: Nickel in food. The role of stainless-steel utensils. *Contact Dermatitis* 5, 43-45 (1979)
- Brune, D.: Metal release from dental biomaterials. *Biomaterials* 7, 163-175 (1986)
- Christensen, O. B., Lagesson, V.: Concentrations of nickel in blood and urine after oral administration. In: Brown, S. S., Sunderman, F. W. Jr. (eds.) - *Nickel Toxicology*. Academic Press, London, S. 95-98 (1980)
- Christensen, B., Møller, H.: *Contact Derm.* 1, 136-141 (1975)
- Christensen, O. B., Møller, H.: External and internal exposure to the antigen in the hand eczema of nickel allergy. *Contact Dermatitis* 1, 136-141 (1975)
- Christensen, O. B., Møller, H.: Release of nickel from cooking utensils. *Contact Dermatitis* 4, 343-346 (1978)
- Christensen, O. B.: Effect on growth and nickel content of cabbage plants watered with nickel solutions. *Contact Dermatitis* 5, 239-243 (1979)
- Cosack, E., Umland, F.: Polarographische Bestimmung von Nickel in Gegenwart von Tensiden. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 316, 774-776 (1983)
- Costa, M., Mollenhauer, H. H.: *Science* 209, 515-517 (1980)
- Covington, J. S., Nunez, L. J., Slagle, W. F.: Nickel allergy to base metal dental prostheses - A clinical perspective. The University of Tennessee, Memphis, College of Dentistry, Memphis TN 38163. *J. Dent. Res.* 67 (4): 689, Abstract 47 (1988)
- Crolet, J. L., Hooper, R. A. E., Lennartz, G., Tytgat, G. G.: EG-Regelung für die mit Nahrungsmitteln in Berührung kommenden Werkstoffe: Nichtrostende Stähle. *Dt. LM-Rundschau* 71, 385-393 (1975)
- Dauderer, M.: *Handbuch der Umweltgifte: Klinische Umwelttoxikologie für die Praxis*, ecomed-Verlagsgesellschaft mbH, Landsberg, 2. Aufl. (1992)
- Dauderer, M.: *Klinische Toxikologie*. 10. Bd., 2. Aufl. (1993)
- Dauderer, M.: Tödliche Vergiftung mit Nickelsulfat aus einem Hobbykasten. *Fortschr. Med.* 100, 1305 (1982)
- Davies, B. E. (Ed.): *Applied Soil Trace Elements*. John Wiley & Sons. Chichester/New York/Brisbane/Toronto (1980)
- Dixon, N. E., Gazzola, C., Blakeley, R. L., Zerner, B.: *J. Am. Chem. Soc.* 97, 4131-4133 (1975)
- Doll, R.: *Brit. J. Ind. Med.* 15, 217-223 (1958)
- Dömling, H. J., Fecher, P.: Elementabgaben aus Bedarfsgegenständen mit silikatischen Oberflächen. Teil 1: Emailliertes Geschirr. *Dt. LM-Rundschau* 80, 48-50 (1984)
- Dornemann, A., Kleist, H.: Determination of nanogram amounts of nickel in liver and kidney samples. In: Brown, S. S., Sunderman, F. W. (eds.): *Nickel Toxicology*. Academic Press, London, 175-178 (1980)
- Ellen, G., van den Bosch-Tibbesma, G., Douma, F. F.: Nickel content of various Dutch foodstuffs. *Z. Lebensm. Unters.-Forsch.* 166, 145-147 (1978)
- Ergang, R.: *Edelstahl Rostfrei. Eigenschaften, Verwendung*. Informationsstelle Edelstahl Rostfrei, Düsseldorf 1985
- Eschnauer, H.: Nichtrostende Chrom-Nickel-Stähle für die Weinkellerwirtschaft. Teil I. *Nickel-Berichte* 21, 231-235 (1963)
- Eschnauer, H.: Nichtrostende Chrom-Nickel-Stähle für die Weinkellerwirtschaft. Teil II. *Nickel-Berichte* 24, 155-

157 (1966)

Eschnauer, H.: Spurenelemente in Wein und anderen Getränken. Verlag Chemie, Weinheim, 138-144 (1974)

Eschnauer, H.: Spurenelemente und Ultra-Spurenelemente in Wein. Naturwissenschaften 73, 281-290 (1986)

Eskew, D. L., Welch, R. M., Cary, E. E.: Nickel: an essential micronutrient for legumes and possibly all higher plants. Science 222, 621-623 (1983)

Eskilsson, H., Haraldson, C., Jagner, D.: Determination of nickel and cobalt in natural waters and biological material by reductive chronopotentiometric stripping analysis in a flow system without sample deoxygenation. Anal. Chim. Acta 175, 79-88 (1985)

European Environmental Contact Dermatitis Research Group: Nickel Contact Dermatitis from Consumer products. Documentation and evaluation of preventive aspects, Bordeaux (1990)

Fehse, H. F.: Kochtöpfe aus Edelstahl gesundheitsschädlich? (Leserbrief) Ärztliche Praxis 38, Nr. 65 (1986)

Fischer, A. B., Skreb, Y.: »The Cytotoxicity of NiCl₂ for Mammalian Cells in Culture«, Lecture Workshop on Carcinogenic and/or Mutagenic Metal Compounds, Geneva. J. Toxicol. Envir. Chem. and Proceedings, Gordon and Breach Science Publishers, London (1984)

Fisher, A. A.: Allergic dermatitis presumably due to metallic foreign bodies containing nickel or cobalt. Cutis 19, 285-295 (1977)

Fisher, A. A.: Somewhat controversial reports of metal reactions. Cutis 24, 28-112 (1979)

Fisher, A. A.: Contact Dermatitis. 3. Aufl. Lea & Febiger, Philadelphia 1986

Flora, C. J., Niebor, E.: Anal. Chem. 52, 1013-1019 (1980)

Flyvholm, M.-A., Nielsen G. D., Andersen, A.: Nickel content of food and estimation of dietary intake. Z. Lebensm. Unters. Forsch. 179, 427-431 (1984)

Förstner, U., Wittmann, G. T. W.: Metal Pollution in the Aquatic Environment. 2nd Revised Edition. Springer Verlag, Berlin/Heidelberg/New York/Tokio (1983)

Foulkes, E. C., Blanck, S.: The selective action of nickel on tubule function in rabbit kidneys, Toxicology 33, 245-249 (1984)

Fregert, S.: Nickel in tap water. Contact Dermatitis, Newsletter 9, 202 (1971). Zitiert in: Cronin, E., 352 (1980)

Friberg, L., Nordberg, G. F., Vouk, V. B. (eds.): Handbook of the Toxicology of Metals. Elsevier North Holland Biomedical Press, Amsterdam/New York/Oxford, S. 541-553 (1979)

Friberg, L.: Proteinuria and kidney injury among workmen exposed to cadmium and nickel dust. J. Ind. Hyg. Toxicol. 30, 32-36 (1948)

Gawkrodger, D. J. Cook, S. W., Fell, G. S., Hunter, J. A. A.: Nickel dermatitis: the reactions to oral nickel challenge. Br. J. Dermatol 115, 33-38 (1986)

Gefahrstoffverordnung vom 26.8.1986 (BGBl. I, S. 1470), zuletzt geändert am 5.6.1991 (BGBl. I, S. 1218)

Gilani, S. H., Marano, M.: Arch. Environm. Contam. Toxicol. 9, 17-22 (1980)

Gigon A.: In: Proceedings Symposium Bern der schweizerischen botanischen Gesellschaft (8. Oktober 1977) (1977)

Gitlitz, P. H., Sunderman, F. W. Jr., Goldblatt, P. J.: Toxicol. Appl. Pharmacol. 34, 430-440 (1975)

- Häberle, M.: Nickelallergie - Indikationen und Durchführung einer nickelarmen Diät. Ernährungs-Umschau 34, 48-52 (1987)
- Häberle, M.: Übersicht - Neue Konzepte. Zur Problematik diätetischer Empfehlung bei Lebensmittelunverträglichkeiten - lebensmittelchemische und klinisch-praktische Aspekte bei peroraler Nickelsensibilisierung. Zbl. Haut- u. Geschl.-Kr. 153, 1-9 (1987)
- Halstead, R. L.: Can. J. Soil Sci. 48, 301-305 (1968)
- Halstead, R. L., Finn, B. J., MacLean, A. J.: Can. J. Soil Sci. 49, 335-342. Handbook of Chemistry and Physics (1979), R. Weast (ed.) 60th ed. CRC Press, Inc. (1969)
- Hamilton, E. I.: The Chemical Elements and Man. Charles C. Thomas, Springfield, Ill. (1979)
- Hanson, A. L., Jones, K. W., Kraner, H. W., Gordon, B. M., Chen, J. R.: The utilization of synchrotron radiation for trace element analyses in toxicology of metals. In: Brown, S. S., Savory, J. (eds.): Chemical Toxicology and Clinical Chemistry of Metals. Proceedings of 2nd International Conference held in Montreal, Canada. 19-22 July 1983. Academic Press, Inc., London/Orlando/San Diego/New York/Toronto/Montreal/Sydney/Tokio, 45-48 (1983)
- Hansen, K., Stern, R. M.: A survey of metal-induced mutagenicity in vitro and in vivo. J. Am. Coll. Toxicol. 3, 381-430 (1984)
- Hapke, H. J.: Toxikologie der Spurenelemente, Deutsche Apotheker Zeitung, 131. Jahrgang Nr. 45 (1991)
- Hauck, H., Hornstein, O. P., Bäurle, G.: Die Bedeutung von Diäten für die Diagnostik und Therapie von Hauterkrankungen allergischer und pseudoallergischer Genese. Zbl. Haut- u. Geschl.-Kr. 150, 809-825 (1985)
- Henschler, D. (Hrsg.): Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe. Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründung von MAK-Werten, Nickelcarbonyl, 1. Lieferung. Verlag Chemie, Weinheim (1972)
- Henschler, D. (Hrsg.): Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe. Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründung von MAK-Werten, Nickelcarbonyl, 2. Lieferung. Verlag Chemie, Weinheim (1973)
- Horak, E., Sunderman, F. W. Jr.: Clin. Chem. 19, 429-430 (1973)
- Horbach, L., Loskant, H.: Berufskrebsstudie der Deutschen Forschungsgemeinschaft; Harald Boldt Verlag (1981)
- IARC: Symposium »Nickel in the Human Environment«, Abstracts and Proceedings, World Health Organisation, International Agency for Research of Cancer, Lyon (1983)
- IARC: IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Man, 11, 75-104, World Health Organisation, International Agency for Research on Cancer, Lyon (1976)
- ILO: »Occupational Exposure Limits for Airborne Toxic Substances«, Occup. Saf. Health Ser. No. 37. Int. Labour Off., Geneva (1977)
- I. R.: Methanogene Bakterien. Nickelproteine und eine neues Prophinoid. Nachr. Chem. Techn. Lab. 30, 923-925 (1982)
- Iskander, F. Y., Bauer, T. L., Klein, D. E.: Determination of 28 elements in American cigarette tobacco by neutron-activation analysis. Analyst 111, 197-109 (1986)
- Jaffré, T., Brooks, R. R., Lee, J., Reeves, R. D.: Science. 183, 579-580 (1976)
- Jaffré, T., Kersten, W., Brooks, R. R., Reeves, R. D.: Proc. R. Soc. London, Ser. B 205, 385-394 (1979)
- Jasim, S., Tjälve, H.: Mobilization of nickel by potassium ethylxynthate in mice: comparison with sodium diethyldithiocarbamate and effect on intravenous versus oral administration. Toxicol. Lett. 31, 255-259 (1986)

- Jones, C. C.: Nickel Carbonyl poisoning. Arch. Environm. Health 26, 245-248 (1973)
- Jung, K. D. (1973): In: Förstner, U., Wittmann, G. T. W.: Metal Pollution in the Aquatic Environment. Springer Verlag, Berlin (1979)
- Kabata-Pendias, A., Pendias, H.: Trace Elements in Soils and Plants. CRC Press, Boca Raton Fla., 246-254 (1984)
- Kasprzak, K. S., Sunderman, F. W. Jr.: Metabolism of Nickel-carbonyl-¹⁴C. Toxicol. Appl. Pharmacol. 15, 295-303 (1969)
- Katalog wassergefährdender Stoffe, Bek. d. BMI vom Januar 1991
- Klaschka, F.: Hämatogenes Kontaktekzem durch Nahrungsmittel. Allergologie 10, 93-96 (1987)
- Knezevic, G.: Schwermetalle in Lebensmitteln. 4. Mitteilung: Über den Gehalt von Nickel in Rohkakao und in Kakao-Halb- und Fertigprodukten. Dt. LM-Rundschau 81, 362-364 (1985)
- Koops, J., Klomp, H., Westerbeek, D.: Spectrophotometric determination of nickel with furildioxine, with special reference to milk and milk products from stainless steel by acidic dairy products and by acid cleaning. Neth. Milk Dairy J. 36, 333-335 (1982)
- Lau, O. W., Stephen, W. I.: The simultaneous determination of copper and nickel by liquid-liquid extraction and gas-liquid chromatography with (acetylpyridylmethane)-(trifluoroacetyl-acetone)ethylenediimine as reagent. Anal. Chim. Acta 180, 417-428 (1986)
- Lu, D.-C., Matsumoto, N., Iijima, S.: Teratol. 129, 137-142 (1979)
- Ludewigs, H.-J., Thiess, A. M.: Arbeitsmedizinische Erkenntnisse bei der Nickelcarbonylvergiftung. Zbl. Arbeitsmed. Arbeitsschutz 220, 329-339 (1970)
- MAK-Liste (TRGS 900); Deutsche Forschungsgemeinschaft; VCH-Verlagsgesellschaft (1992)
- Martinsen, I., Thomassen: The application of atomic spectroscopy in the control of industrial exposure to toxic elements. In: Brown, S. S., Savory, J. (eds.): Chemical Toxicology and Clinical Chemistry of Metals. Proceedings of 2nd International Conference held in Montreal. Canada, 29-22 July 1983. Academic Press, Inc., London/Orlando/San Diego/New York/Toronto/Montreal/Sydney/Tokyo, 87-98 (1983)
- Marzouk, A., Sunderman, F. W. Jr.: Biliary excretion of nickel in rats. Toxicol. Lett 27, 65-71 (1985)
- Mas, A., Holdt, D., Webb, M.: The acute toxicity and teratogenicity of nickel in pregnant rats. Toxicology 35, 45-57 (1985)
- Mastromatteo, E.: Nickel. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 47, 589-601 (1986)
- Menné, T., Kaaber, K., Tjell, J. C.: Treatment of nickel dermatitis. Ann. Clin. Lab. Sci. 10, 160-164 (1980)
- Menné, T., Andersen, K. E., Kaaber, K., Osmundsen, P. E., Andersen, J. R., Yding, F., Valeur, G.: Evaluation of the Dimethylglyoxime Stick Test for the Detection of Nickel. Dermatosen 35, 128-130 (1987)
- Merck-Index: 11. Auflage; Merck & Co., Inc.; Rahway-New York (1989)
- Merian, E.: »Environmental Chemistry and Global Cycles of Nickel and some other Selected Metals and their Derivatives«, Plenary Lecture Workshop on Carcinogenic and/or Mutagenic Metal Compounds, Geneva. J. Toxicol. Envir. Chem. 8, 9-38 and Proceedings, Gordon and Breach Science Publishers, London (1984)
- Merian, E.: Metalle in der Umwelt, Verlag Chemie, Weinheim (1984)
- Meyer, A., Neeb, R.: Bestimmung von Cobalt und Nickel in einigen biologischen Matrices - Vergleich Chelat-Gas-

- Chromatographie und Adsorptions-Voltammetrie. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 321, 235-241 (1985)
- Meyer, A., Neeb, R.: Gaschromatographische Elementanalyse über Di(Mikac-Dević, D., Sunderman, F. W. Jr., Nomoto, S.: Furildioxime method for nickel analysis in serum and urine by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Clin. Chem.* 23, 948-956 (1977)
- Mills, C. F.: Dietary interactions involving the trace elements. *Ann. Rev. Nutr.* 5, 173-193 (1985)
- Moeschlin, S.: Klinik und Therapie der Vergiftungen. 7. Aufl. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 184-187 (1986)
- Morgan, J. G.: *Brit. J. Ind. Med.* 15, 224-234 (1958)
- Nas: Medical and Biologic Effects of Environmental Pollutants-Nickel. National Academy of Sciences, Washington, D. C. (1975)
- National Academy of Sciences/National Research Council USA: Medical and Biologic Effects of Environmental Pollutants: Nickel. Washington, D. C. (1975)
- National Research Council, Canada: Effects of Nickel in the Canadian Environment. Ottawa (1981)
- McNeely, M. D., Nechay, M. W., Sunderman, F. W. Jr.: *Clin. Chem.* 18, 992-995 (1972)
- Nebenführer, L.: Die aktuelle Situation der Nickelallergie. (Kurzfassung) *Zbl. Haut- u. Geschl.-Kr.* 151 (1985)
- Neumüller, O.-A.: Römpps Chemie-Lexion. 7. Aufl. Bd. 4. Franckh'sche Verlagshandlung Stuttgart, 2324-2329 (1974)
- Nicholls, D.: In: Trotman-Dickensen, A. F. (ed.): *Comprehensive Inorganic Chemistry*, 1109. Pergamon Press, Oxford (1973)
- Nickless, G.: Trace metal determination by chromatography. *J. Chromatogr.* 313, 129-159 (1985)
- Niosh National Institute of Occupational Safety and Health: Criteria for a Recommended Standard Occupational Exposure to Inorganic Nickel. U. S. Department of Health, Education and Welfare (1977)
- Nomoto, S., McNeely, M. S., Sunderman, F. W. Jr.: *Biochemistry* 10, 1647-1651 (1971)
- Norseth, T., Piscator, M.: Nickel. In: Friberg, L., Nordberg, G. F., Vouk, V. B. (eds.): *Handbook of the Toxicology of Metals*. Elsevier/North Holland Biomedical Press, Amsterdam/New York/Oxford, 541-553 (1979)
- Nosbers, S.: Dissertation, Rheinische Friedrich-Wilhelm-Universität, Bonn. Bundesrepublik Deutschland (1968)
- Nriagu, J. O. (ed.): *Nickel in the Environment*. John Wiley and Sons, 833 (1980)
- Nürnberg, H. W.: The voltammetric approach in trace metal chemistry of natural waters and atmospheric precipitation. *Anal. Chim. Acta* 164, 1-21 (1984)
- Oakley, A. M. M., Ive, F. A., Carr, M. M.: Skin clips are contraindicated when there is nickel allergy. *J. Roy. Soc. Med.* 80, 290-291 (1987)
- Oskarsson, A.: Tissue localization of some nickel compounds. Abstract of Doctoral Disertation, University of Uppsala, Sweden (1979)
- Oskarsson, A.: Nickel. In: Merian, E. (Hrsg.): *Metalle in der Umwelt*. Verlag Chemie, Weinheim/Deerfield Beach, Fla./Basel, 487-497 (1984)
- Oskarsson, A., Tjälve, H.: Autoradiography of nickel chloride and nickel carbonyl in mice. *Acta Pharma. Tox.* 41, 158-159 (1977)

- Oskarsson, A., Andersson, Y., Tjälve, H.: *Cancer Res.* 39, 4175-4182 (1979)
- Oskarsson, A., Tjälve, H.: *Ann. Clin. Lab. Sci.* 9, 47-59 (1979a)
- Oskarsson, A., Tjälve, H.: *Br. J. Ind. Med.* 36, 326-335 (1979b)
- Ostapezuk, P., Valenta, P., Stoepler, M., Nürnberg, H. W.: Voltammetric determination of nickel and cobalt in body fluids and other biological materials. In: Brown, S. S., Savory, J. (Eds.): *Chemical Toxicology and Clinical Chemistry of Metals. Proceedings of 2nd International Conference held in Montreal, Canada. 19-22 July 1983.* Academic Press, Inc., London/Orlando/San Diego/New York/Toronto/Montreal/Sydney/Tokio, 61-64 (1983)
- Pedersen, E., Hogetveit, A. C., Andersen, A.: *Int. J. Cancer* 12, 32-41 (1973)
- Perkin-Elmer: *Handbuch: Graphitrohrküvette HGA 70. Beschreibung und Bedienungsanleitung; Perkin-Elmer Standardbestimmungen für die Graphitrohrtechnik.* Bodenseewerk Perkin-Elmer & Co. GmbH 1970
- Raithel, H. J., Mayer, P., Schaller, K. H., Mohrmann, W., Wettle, D., Valentin, H.: *Zentralbl. für Arbeitsmed., Arbeitsschutz* 31, 332-339 (1981)
- Raithel, H.-J., Schaller, K. H.: Toxicity and carcinogenicity of nickel and its compounds: a review of the current status. *Zentralbl. Bakteriol.* 173, 63-91 (1981)
- Raithel, H.-J.: Nickel und seine Verbindungen - Arbeitsmedizinisch-toxikologische Aspekte (Teil B). *Arbeitsmed. Sozialmed. Präventivmed.* 12, 301-310 (1987a)
- Raithel, H.-J.: Nickel und seine Verbindungen - Arbeitsmedizinisch-toxikologische Aspekte (Teil A). *Arbeitsmed. Sozialmed. Präventivmed.* 22, 268-274 (1987b)
- Rasmussen, G.: Release of trace elements (arsenic, cadmium, chromium, copper, nickel, lead, antimony, tin, zinc) from kitchen utensils. Abstract (DIMDI: FSTA). *Statens Levnedsmiddelinstitut (Denmark), Publikation No. 77, Søborg 1983*
- Rasmussen, G.: Release of metals (lead, cadmium, copper, zinc, nickel and chromium) from kitchen blenders. *Statens Levnedsmiddelinstitut (Denmark), Publikation No. 88, Søborg 1984*
- Rehwooldt, R., Bida, G., Nerrie, B.: *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 6, 445-448 (1971)
- Reichelmayr-Lais, A. M., Kirchgessner, M.: Nickel (Ni). In: Zumkley, H. (Hrsg.): *Spurenelemente.* Georg Thieme Verlag, Stuttgart/New York, 166-173 (1983)
- Richter, R.: Rost- und säurebeständige Stähle (BRD). *Fa. Rudolph Richter - Eisenwaren, Metz- und Sanitärgrößhandel Osnabrück, Informationsmaterial 1988*
- Roduner, J., Haudenschild-Falb, E., Kunz, E., Hunziker, T., Krebs, A.: Perorale Nickelprovokation bei nichtdyshidrosiformem und dyshidrosiformem Nিকেlekzem. *Hautarzt* 38, 262-266 (1987)
- Römpf: *Chemie-Lexikon, 9. erweiterte Auflage,* Thieme-Verlag, Stuttgart (1989-1992)
- Roth, L., *Sicherheitsdaten/MAK-Werte; 2. Ausgabe;* ecomed-Verlagsgesellschaft mbH Landsberg (1991)
- Roth, L.: *Wassergefährdende Stoffe, 15. Ergänzungslieferung;* ecomed-Verlagsgesellschaft mbH Landsberg (1991)
- Roth, L.: *Gefahrstoff-Entsorgung; 3. Ergänzungslieferung,* ecomed-Verlagsgesellschaft mbH Landsberg (1991)
- Ruff, G.: *Mineralstoffe, Pharmazeutisch Technische Assistentin Heute, 6. Jahrgang Nr. 3* (1992)
- Saitoh, K., Suzuki, N.: High-performance liquid chromatographic determination of nickel, copper and zinc as their tetraphenylporphine chelates. *Anal. Chim. Acta* 178, 168-177 (1985)

- Schaller, K.-H., Stoeppler, M., Raithel, H. J.: Staub-Reinh. Luft 42, 137-140 (1982)
- Scheller, R., Strahlmann, B., Schwedt, G.: Lebensmittelchemische und -technologische Aspekte zur nickelarmen Ernährung bei endogen bedingten allergischen Kontaktekzemen. Hautarzt 39, 491-497 (1988)
- Scheuer, B.: Nickelallergie. Schleswig-Holstein. Ärztebl. 6, 279-284 (1981)
- Schikorr, G., Miethke, H.: Bedarfsgegenstände aus Metall. In: Anke, L., Bergner, K. G., Dietmar, W., Heimann, W., Kiermeier, F., Schormüller, J., Souci, S. W.: Handbuch der Lebensmittelchemie. Band IX, Bedarfsgegenstände, Verpackung, Reinigungs- und Desinfektionsmittel. Springer, Berlin 1970
- Schnegg, A., Kirchgessner, M.: Z. Tierphysiol. Tierernähr. Futtermittelk. 36, 63-74 (1975)
- Schnegg, A., Kirchgessner, M.: Nutr. Metab. 19, 268-278 (1975)
- Schnegg, A., Kirchgessner, M.: Intern. J. Vitamin Nutr. Res. 46, 96-99 (1976)
- Schroeder, H. A., Balassa, J. J., Tipton, I. H.: Abnormal trace metals in man: Nickel. J. Chronic Dis. 15, 51-65 (1962)
- Schroeder, H. A., Mitchner, M.: Arch. Environ. Health 23, 102-106 (1971)
- Schroeder, H. A., Mitchner, M., Nason, A. P.: J. Nutr. 104, 239-243 (1974)
- Seeger, R., Neumann, H. G.: Nickel. Deutsche Apotheker Zeitung 32, 1581-1582 (1984)
- Seeger, R., Neumann, H. G.: Giftlexikon; Dtsch. Apoth. Verlag Stuttgart (1988)
- Shacklette, H. T., Erdman, J. A., Harms, T. F., Papp, C. S. E.: Trace elements in plant food-stuffs. In Oehme, F. W. (Ed.): Toxicity of Heavy Metals in the Environment. Part 1. Marcel Dekker Inc., New York/Basel, 25-68 (1978)
- Shibata, M., Izumi, K., Sano, N., Akagi, A., Otsuka, H.: Induction of soft tissue tumors in F344 rats by subcutaneous, intramuscular, intra-articular, and retroperitoneal injection of nickel sulphide (Ni₃S₂). J. Pathol. 157(3): 263-274 (1989)
- Siebzehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verbrennungsanlagen für Abfälle und ähnliche brennbare Stoffe) - 17. BImSchV vom 23.11.1990, Bonn (1990)
- Solomons, N. W., Viteri, F., Shuler, T. R., Nielsen, F. H.: Bioavailability of nickel in man: Effects of foods and chemically-defined dietary constituents on the absorption of inorganic nickel. J. Nutr. 112, 39-50 (1982)
- Solomons, N. W.: The other trace minerals: manganese, molybdenum, vanadium, nickel, silicon, and arsenic. In: Solomons, N. W., Rosenberg, I. H. (Eds.): Absorption and Malabsorption of Mineral Nutrients. Alan R. Liss. Inc., New York, 269-295 (1985)
- Souci, S. W., Fachmann, W., Kraut, H.: Die Zusammensetzung der Lebensmittel. Nährwerttabellen 1986/87. 3. rev. und erg. Aufl. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1986.
- Stedman, D. H., Tamaro, D. A., Branch, D. K., Pearson, R. Jr.: Anal. Chem. 51, 2340-2352 (1979)
- Stedman, D. H., Pearson, R. Jr., Yalvac, E. D.: Science 208, 1029-1031 (1980)
- Still, E. R., Williams, R. J. P.: J. Inorg. Biochem. 13, 35-40 (1980)
- Stoeppler, M.: Nickel analysis in biological materials, proceedings »Trace Elements, Neuherberg, Vol. 3«, W. de Gruyter, Berlin (1984)
- Stoeppler, M., Brandt, K.: Z. Lebensm. Unters. Forsch. 169, 95-98 (1979)

Stoeppler, M., Nürnberg, H. W.: Exotoxicol. Environ. Safety 3, 35-351 (1979)

Stoeppler, M., Nürnberg, H. W.: Analytik von Metallen und ihren Verbindungen. In: Merian, E. (Hrsg.): Metalle in der Umwelt. Verlag Chemie, Weinheim/Deerfield, Fla./Basel, 46-104 (1984)

Stockinger, H. E.: Nickel, Ni In: Clayton, G. D., Clayton, F. E. (eds.): Patty's Industrial Hygiene and Toxicology, 3rd Revised Edition. Vol. 2A, John Wiley & Sons, New York/Chichester/Brisbane/Toronto, S. 1792-1807 u. 1820-1842 (1981)

Stockinger, H. E.: Metal carbonyls, $M_x(CO)_y$. In: Clayton, G. D., Clayton, F. E. (eds.) - Patty's Industrial Hygiene and Toxicology. 3rd Revised Edition Vol 2A, John Wiley & Sons, New York/Chichester/Brisbane/Toronto, 1792-1807 (1981)

Stockinger, H. E.: In: Fasset, D. W., Irish, D. D. (eds.): Industrial Hygiene and Toxicology, 2nd Ed., Vol. II, 118-1122. Interscience Publishers, New York (1963)

Stoewsand, G. S., Stamer, J. R., Kosikowski, F. V., Morse, R. A., Bache, C. A., Lisk, D. J.: Chrom und Nickel in sauren Lebensmitteln nach Kontakt mit rostfreiem Stahl bei der Verarbeitung (Kurzfassung). Z. Lebensm. Unters. 4, 291 (1980)

Störfallverordnung vom 20.9.1991, BGBl. I, 1991)

Strain, H. D., Varnes, A. W., Davis, B. R., Kark, E. C.: Nickel in drinking and household water. In: Anke, M., Schneider, H.-J., Brückner, C.: Nickel - 3. Spurenelement-Symposium Jena 1980. Wiss. Publikation, Friedrich-Schiller-Universität, Jena, 149-154 (1980)

Sunderman, F. W. Jr.: The treatment of acute nickel carbonyl poisoning with sodium diethyldithiocarbamate. Ann. Clin. Res. 3, 182-185 (1971)

Sunderman, F. W. Jr.: Ann. Clin. Lab. Sci. 3, 156-180 (1973)

Sunderman, F. W. Jr.: A review of the metabolism and toxicology of nickel. Ann. Clin. Lab. Sci. 7, 377-398 (1977)

Sunderman, F. W. Jr.: Analytical biochemistry of nickel. Pure Appl. Chem. 52, 527-544 (1980)

Sunderman, F. W. Jr.: Environ. Health Perspect, 40, 131-143 (1981)

Sunderman, F. W. Jr.: Carcinogenicity of nickel compounds in animals. In: Brown, S. S., Savory, J. (eds.): Chemical Toxicology and Clinical Chemistry of Metals. Proceedings of 2nd International Conference held in Montreal, Canada, 19-22 July 1983. Academic Press, Inc., London/Orlando/San Diego/New York/Toronto/Montreal/Sydney/Tokio, S. 317-330 (1983)

Sunderman, F. W. Jr.: »Recent Advances in Nickel Carcinogenesis«, Plenary Lecture Workshop on Carcinogenic and/or Mutagenic Metal Compounds, Geneva, J. Toxicol. Envir. Chem. and Proceedings, Gordon and Breach Science Publishers, London (1984)

Sunderman, F. W. Jr., Aitio, A., Berlin, A., Bishop, C., Buringh, E., Davis, W., Gounar, M., Jaquignon, P. C., Mastromatteo, E., Rigaut, J. P., Rosenfeld, C., Saracci, R., Sors, R. (eds.): Nickel in the Human Environment IARC Scientific Publications No. 53. International Agency for Research on Cancer, Lyon (1984)

Sunderman, F. W. Jr., Alpass, P. R., Mitchell, J. M., Baselt, R. C.: Science 302, 550-553 (1979)

Sunderman, F. W. Jr., Hopfer, S. M.: Correlation between carcinogenic activities of nickel compounds and their potencies for stimulating erythropoiesis in rats. In: Sarkar, B. (ed.): Biological Aspects of Metals and Metal-Related Diseases. Raven Press, New York, S. 171-181 (1983)

Sunderman, F. W. Jr., Kasprzak, K. S., Lau, T. J., Minghetti, P. P., Maenza, R. M., Becker, N. B., Onkelinx, C., Goldblatt, P. J.: Cancer Res. 36, 1790-1800 (1976)

- Sunderman, F. W. Jr., Kincaid, J. F.: Nickel poisoning. Studies on patients suffering from acute exposure of vapors of nickel compounds. *J. Am. Med. Assoc.* 155, 889-894 (1954)
- Sunderman, F. W. Jr., Selin, C. E.: *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 12, 297-318 (1968)
- Sunderman, F. W. Jr., Shen, S. K., Reid, M. C., Alpass, P. R.: *Teratogen. Carcinogen. Mutagen.* 1, 223-233 (1980)
- Sunderman, F. W. Sr.: Efficacy of sodium diethyldithiocarbonate (dithiocarb) in acute nickel carbonyl poisoning. *Ann. Clin. Lab. Sci.* 9, 1-10 (1979)
- Sunderman, F. W. Sr.: Chelation therapy in nickel poisoning. *Ann. Clin. Lab. Sci.* 11, 1-8 (1981)
- Sunderman, F. W., Sunderman, F. W. Jr.: Nickel poisoning. VIII Dithiocarb: A new therapeutic agent for persons exposed to nickel carbonyl. *Am. J. Med. Sci.* 136, 26-31 (1958)
- Syrée, H. (Silitwerke GmbH & Co. KG, Riedlingen, Württbg.): Persönliche Mitteilung vom 11.2.1988, »Domotechnika '88«, Köln 1988
- Szathmary, S. C., Daldrup, T.: Zum Nachweis von Nickel in biologischem Material mittels GC, GC-MS und AAS nach einer tödlichen Vergiftung. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 313, 48 (1982)
- Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA Luft) vom 27.2.1986 (GMBl. S. 95)
- Tedeshi, R. E., Sunderman, F. W.: Nickel poisoning. V. The metabolism of nickel under normal conditions and after exposure to nickel carbonyl. *Arch. Ind. Health* 16, 486-488 (1957)
- Tiffin, L. O.: *Plant Physiol* 48, 273-277 (1971)
- Torjussen, W., Andersen, J.: Nickel concentrations in nasal mucosa, plasma, and urine in active and retired nickel workers. *Ann. Clin. Lab. Sci.* 9, 289-298 (1979)
- Underwood, E. J.: *Trace Elements in Human and Animal Nutrition.* Academic Press, New York/San Francisco/London, 159-167 (1977)
- Uto, M., Itoh, Y., Sugawara, M.: Differential pulse polarographic determination of nickel(II) as water-soluble dithiocarbamate. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 321, 68-71 (1985)
- Van Soestbergern, M., Sunderman, F. W. Jr.: *Clin. Chem.* 18, 1478-1484 (1972)
- Veien, N. K., Hattel, T., Justesen, O., Nørholm, A.: Oral challenge with nickel and cobalt in patients with positive patch tests to nickel and/or cobalt. *Acta Derm. Venereol. (Stockh.)* 67, 321-325 (1987)
- Veien, N. K.: Systemically Induced Eczema in Adults. *Acta Derm. Venereol. (Stockh.)*, (Suppl.) 117, 1-58 (1989)
- Von Ludewigs, H.-J., Theiss, A. M.: *Zentralbl. Arbeitsmed.* 20, 329-339 (1970)
- Vuopala, U., Huhti, E., Takkunen, J., Muikko, M.: Nickel carbonyl poisoning. *Ann. Clin. Res.* 2, 214-222 (1970)
- Wahdat, F., Neeb, R.: Adsorptionvoltammetrische Bestimmung des Cobalts und Nickels an Quecksilberfilmelektroden und in Durchflußzellen. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 320, 334-337 (1985)
- Wajda, P., Walczyk, D.: Über den ursprünglichen Gehalt des Schwarztees an Nickel, Kobalt, Eisen, Zink und Chrom und die Verteilung der Metallionen zwischen dem bereiteten Teegetränk und den extrahierten Blattrückständen. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 166, 339-343 (1978)
- Wallace, A., Romney, E. M., Cha, J. W., Soufi, S. M., Chaudhry, F. M.: *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 8, 757-764 (1977)

Weiss, J., Hoppe, U.: Der Dimethylglyoximtest. Akt. Dermatol. 15, 362-364 (1989)

Welz, B.: Atomic Absorption Spectroscopy. Verlag Chemie, Weinheim/New York (1976)

Zhicheng, S., Lata, H., Yuhua, H.: A study of serum monoamine oxidase (MAO) activity and the EEG in nickel carbonyl workers. Brit. J. Ind. Med. 43, 425-426 (1986)

Zicheng, S.: Acute nickel carbonyl poisoning: a report of 179 cases. Brit. J. Ind. Med. 43, 422-424 (1986)

Ziegler, R.: Nickel als Spurenelement in der Nahrung (Pressemitteilung Union Dt. Lebensmittelwerke). Südde. Zeitung Nr. 72, S. 8, 27./28.3.1986. Zitiert in: Ärztliche Praxis 38, Nr. 27, 842 (1986) und in Z. Allgemeinmed. 62, Heft 16 (1986)

Zober, A., Kick, K., Schaller, K. H., Schellmann, B., Valentin, H.: Untersuchungen zum Nickel- und Chrom-Gehalt ausgewählter menschlicher Organe und Körperflüssigkeiten. Zbl. Bakt. Hyg., I. Abt. Orig. B 179, 80-95 (1984)

Ziegler, R.: Nickel als Spurenelement in der Nahrung. SZ 72: 8 (1986)

Zober, A., Schaller, K.-H.: Schweißen und Schneiden '82, DVS Berichte Band 74, 16-20, Dt. Verlag für Schweißtechnik, Düsseldorf (1982)