

Beitrag zur Frage des Vorkommens der Spurenelemente im Rauhfutter schweizerischer Herkunft

Autor(en): **Krupski, A. / Almasy, F. / Quervain, F. de**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Bulletin der Schweizerischen Akademie der Medizinischen Wissenschaften = Bulletin de l'Académie Suisse des Sciences Medicales = Bollettino dell' Accademia Svizzera delle Scienze Mediche**

Band (Jahr): **7 (1951)**

Heft 2

PDF erstellt am: **08.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-307001>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Arbeitsberichte
Comptes rendus sur les recherches scientifiques

C. D. 636.084; 631.41; 619.0:616.39

Aus der Beobachtungsstation für Rinder und dem Institut für interne Veterinär-Medizin der Universität, aus dem veterinär-chemischen Laboratorium der Universität und aus dem mineralogisch-petrographischen Institut der ETH, Zürich

**Beitrag zur Frage des Vorkommens der Spurenelemente
im Rauhfutter schweizerischer Herkunft¹**

Von A. Krupski†, F. Almasy, F. de Quervain und G. von Ins

Seitdem man weiß, daß das ungenügende Vorkommen gewisser Spurenelemente im Futter der Herbivoren zu ausgesprochenen Mangelsymptomen führen kann, wird in Ländern, in denen Lecksucht häufig in Erscheinung tritt, dem Vorkommen dieser Elemente Aufmerksamkeit geschenkt. Die große Mannigfaltigkeit der geologischen und petrographischen Verhältnisse in der Schweiz legt die Vermutung nahe, daß in unserem Lande die Spurenelemente mit der notwendigen Vollständigkeit anzutreffen sein werden, wobei zu beachten ist, daß die Molasse des Mittellandes schließlich vom Gebirge her stammt. Da jedoch die chemische Zusammensetzung des Bodenskelettes im Gebirge sehr einseitig sein kann, erscheint eine orientierende Untersuchung des Vorkommens der Spurenelemente auch in der Schweiz unerläßlich. Es wird sich vor allem um die Erfassung der Verhältnisse handeln, wie sie in Gebirgsgegenden vorliegen, da der Lecksucht des Rindes im Mittelland nicht die gleiche Bedeutung wie in gewissen Berggegenden zukommt.

Neben den bekannten Bausteinen des Pflanzen- und Tierreiches: C, O, H, N, P, S, Na, K, Ca, Mg und Fe hat man in der Pflanzen- und Tierasche bisher etwa 30 Elemente gefunden, von denen Cu, Zn, Ni, Co, Mn, Mo, J, Si und B als unentbehrlich erwiesen werden konnten. Der Wirkungsmechanismus der Bioelemente dürfte in erster Linie mit der Aktivierung von Fermentsystemen zusammenhängen, die Rolle des Jods als Bestandteil des Schilddrüsenhormons ist bekannt.

Kupfer in Mengen von ungefähr 0,05–0,1 mg pro kg Bodenfeuchte ist für das Pflanzenwachstum anscheinend unentbehrlich (1). Normale Bö-

¹ Arbeit mit Unterstützung aus dem Arbeitsbeschaffungskredit des Bundesamtes für Industrie, Gewerbe und Arbeit sowie mit Unterstützung der Schweizerischen Akademie der Medizinischen Wissenschaften.

den enthalten ungetrocknet 2,5–20 mg Cu/kg; ein Teil dieses Kupfers ist für die Pflanze nicht verwertbar, indem er z. B. als unlösliches Kupfersulfid vorliegt (H_2S aus Bodenbakterien). Auf Böden mit weniger als ca. 2,5 mg verwertbaren Kupfers treten gewisse Pflanzenkrankheiten auf. Zudüngung von 0,4 kg Kupfersulfat pro Are beheben diese in der Regel.

Auf gewissen Sand- und Moorböden der Niederlande und Norddeutschlands hat man bei Rindern und Ziegen eine Lecksucht beobachtet, die *Sjollema* (2) auf ungenügenden Kupfergehalt des Heus zurückführen konnte. Er fand im Heu dieser Gegenden 1–3 μg Cu pro g Trockensubstanz, während der normale Kupfergehalt im Durchschnitt bei 7,5 $\mu g/g$ liegt (1 Mikrogramm = 1 μg = 1 γ = 10^{-6} g). Als weitere Symptome wurden festgestellt: Durchfall, trockene Haut, Abmagerung und Inappetenz. Verabreichung von Kupfersalzen oder Verbringung der erkrankten Tiere auf Weiden mit hohem Kupfergehalt führt zu rascher Genesung. Ähnliche Erkrankungen wurden in Schottland, Florida und Neu-Seeland beobachtet.

In Australien tritt eine durch Kupfermangel verursachte enzootische Ataxie (Gingin-Krankheit) bei Schafen und Rindern auf (*Bennetts* [3]). Die Leber der erkrankten Schafe enthält 4–8 μg Cu/g Trockensubstanz an Stelle der normalerweise gefundenen 120–360 $\mu g/g$. Die «Küstenkrankheit» der Schafe in Australien (*Marston* [4]) dürfte z. T. auf Kupfermangel zurückzuführen sein, obgleich es sich primär um eine Kobaltmangelkrankheit handelt.

Zink ist in normalen Böden in Mengen von 1–5 mg/kg enthalten. Auf zinkarmen Böden treten verschiedene Pflanzenkrankheiten auf, z. B. eine Chlorosis beim Mais, die durch Düngung mit 0,23 kg Zinksulfat pro Are behoben werden kann (1). Der normale Zinkgehalt des Heus beträgt ca. 10 μg (11). Über den Einfluß zinkarmer Fütterung auf Rinder, Ziegen und Schafe sind in der Literatur nur spärliche Angaben vorhanden. Zinkmangel wird als eine der Ursachen der Sterilität von Kühen und anderen Tieren angegeben (*Mussill* [5]). Bei der Ratte ruft Zinkmangel eine Keratosis des Oesophagus hervor (1).

Nickel findet sich in normalen Böden in Mengen von 2–40 mg/kg. Heu enthält etwa 0,6–4 μg Ni/g Trockensubstanz. Über pathologische Folgen von Nickelmangel liegen keine Berichte vor (1).

Der Kobaltgehalt des Bodens schwankt innerhalb weiter Grenzen. Bei einem Kobaltgehalt des Bodens von 5–40 mg/kg bleiben Rinder und Schafe frei von Kobaltmangelsymptomen. Unterhalb dieses Bereiches treten Erkrankungen auf, die unter den Namen Dänemark-Krankheit (enzootischer Marasmus), Küstenkrankheit, Buschkrankheit, Salzkrankheit, Nakuruitis und Pine in verschiedenen Ländern bekannt sind (1).

Die Krankheitssymptome sind: Lethargie, Gewichtsverlust, Beschleunigung von Puls und Atmung, Rückgang der Milchleistung, Ausbleiben des Oestrus, Abortus. Heu von normalen Böden enthält 0,07–0,3, gelegentlich bis 1,0 $\mu\text{g Co/g}$. Heu aus Mangelgebieten enthält weniger als 0,07 $\mu\text{g g}$. Als kurative Dosis wird Rindern und Schafen täglich 1 mg Kobalt in Form eines löslichen Salzes verabfolgt (6). Pferde und Schweine scheinen auf Kobaltmangel nicht anzusprechen.

Ratten, Mäuse, Meerschweinchen und in geringerem Maße auch Schafe entwickeln bei erhöhter Kobaltzufuhr eine Polycythämie (1).

In vorliegender Arbeit berichten wir über eine orientierende Untersuchung des Kupfer-, Zink-, Nickel- und Kobaltgehaltes von 59 Heuproben, die zum größten Teil aus dem von uns eingehend bearbeiteten Val d'Hérens im Wallis stammen (vgl. 8). In den Jahren 1945 und 1946 wurden an 10 Standorten dieses Tals Grasproben entnommen und der Untersuchung zugeführt. Die Ergebnisse orientieren infolgedessen auch über die jährlichen Schwankungen des Gehaltes an Cu, Zn, Ni und Co. Nebenbei ist der qualitative Nachweis von Mangan, Chrom, Silber, Cadmium, Bismut, Blei, Zinn, Molybdän, Wolfram, Titan, Zirkon und Niobium in den Heuproben vorgenommen worden.

Versuchstechnik

Der Nachweis der Spurenelemente wurde spektrographisch durchgeführt. Wir verwendeten 5–20 g Proben von fein pulverisiertem Heu. Diese wurden im elektrischen Ofen unterhalb 470° in Quarzschalen trocken verascht, und die Asche mit verdünnter Salzsäure extrahiert. Nach dem Vorgehen von *Schleicher* (7) wandten wir zur Anreicherung der Spurenelemente einen elektrolytischen Prozeß an, bei dem ein Teil der metallischen Elemente aus ammoniakalischer Lösung zunächst auf einer Platinnetzelektrode und hierauf (nach Ablösen von der Platinelektrode und Alkalinisieren mit Ammoniak) auf einer bis drei Kathoden aus Reinstaluminium² niedergeschlagen wurden. Letztere Elektroden haben wir gegen eine Reinstaluminiumelektrode bis zum Aufbrauchen des Niederschlages abgefunkt, unter spektrographischer Aufnahme der Funkenentladung. Die Linien der kathodisch abgeschiedenen Spurenmetalle lassen sich im erhaltenen Spektrum neben jenen des Aluminiums leicht feststellen. Obwohl diese Methode nicht alle Spurenelemente zu erfassen gestattet und die nachstehend beschriebene Vergleichsgrundlage kaum mehr als größenordnungsmäßig orientierende Ergebnisse liefert, erschien unser Vorgehen geeignet, einen nützlichen Überblick über das Vorkommen der wichtigsten Spurenelemente in Heu aus Schweizer Mangelgebieten zu vermitteln.

Zur Aufnahme der Spektren wurde ein großer Hilger Quarzspektrograph, Type El, System Littrow, benutzt³. Das aufgenommene Spektralgebiet reicht von 2800 bis 3700 Å. Das Abfunken der Aluminiumelektroden erfolgte mittels der kondensierten Entladung (Schwingungskreis mit Kapazität und Selbstinduktion) eines 1000-Volt-Transformers. Mit einer Bergkristalllinse sind der Aluminium- sowie ein dem Wellenlängenbezug die-

² Der Aluminiumfabrik Neuhausen danken wir für die freundliche Überlassung von Blechen und Stäben aus Reinstaluminium.

³ Dem verstorbenen Vorstand des physikalisch-chemischen Institutes der Universität Zürich, Herrn Prof. *H. v. Halban*, verdanken wir die Erlaubnis zur Benützung dieses Apparates.

nender Eisenfunken auf dem Spektrographenspalt abgebildet und koinzidierend aufgenommen worden. Die Spektralaufnahmen wurden zur Erleichterung des Ausmessens 5fach vergrößert. Die Ausmessung erfolgte durch Bezug auf jeweils einige Paare kurzwellig bzw. langwellig benachbarter Eisenlinien, deren Wellenlänge dem Atlas von Gatterer und Junkes (9) entnommen wurde. Die Meßgenauigkeit von etwa 0,05 Å reichte hin, um die Identifizierung der Spurenelemente-Spektrallinien nach den Tabellen von Kayser-Ritschl (10) zu ermöglichen. Da die fraglichen Elemente im erwähnten Spektralgebiet meistens mehrere intensive Funkenlinien aufweisen, konnte irrtümliche Zuordnung infolge zufälliger Koinzidenz mit Sicherheit vermieden werden.

Um zu einer größenordnungsmäßigen Schätzung des Gehaltes der Heuproben an Kupfer, Zink, Nickel und Kobalt zu gelangen, gingen wir folgendermaßen vor. Die Intensität der stärksten Spektrallinien von Cu, Zn, Ni und Co wurde in den Spektren verglichen mit der Intensität der gleichen Linien in Spektren, welche wir durch analoge Untersuchung von Lösungen bekannten Gehaltes an diesen vier Metallen erhalten hatten. Zu diesem Zweck wurden aus Lösungen, die insgesamt 1 bzw. 10 bzw. 100 µg Kupfer, Zink, Nickel und Kobalt enthielten, die Metalle aus ammoniakalischer Lösung zunächst an einer Platinnetzelektrode und hierauf auf Reinstaluminiumelektroden elektrolytisch abgeschieden, worauf die spektrographische Aufnahme folgte.

Ergebnisse

Die nachstehende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der Ergebnisse. Die Heuproben Wallis/1 bis Wallis/20 haben wir auf der Alp Tsaté des Val d'Hérens innerhalb eines Umkreises von 2–3 km entnommen. Lage sowie Bodenbeschaffenheit der Standorte 1–20 gehen aus der Karte I einer früheren Publikation (8) hervor, in der darauf näher eingegangen worden ist. Um uns über die jährlichen Schwankungen der Spurenelemente zu orientieren, entnahmen und analysierten wir Heuproben der Standorte 1–10 im Sommer 1945 und im Sommer 1946. Die Heuproben Wallis/21 bis Wallis/29 wurden auf der benachbarten Alp Bréona innerhalb eines Umkreises von etwa 2 km entnommen (vgl. die Karte). Es kamen ferner Mischproben aus dem Wallis (eine – *festuca rubra* – aus dem Gebiet der Bleimine Pra Jean) sowie aus den Kantonen Zürich und Tessin und der Engadinergemeinde Gravasalvas zur Untersuchung.

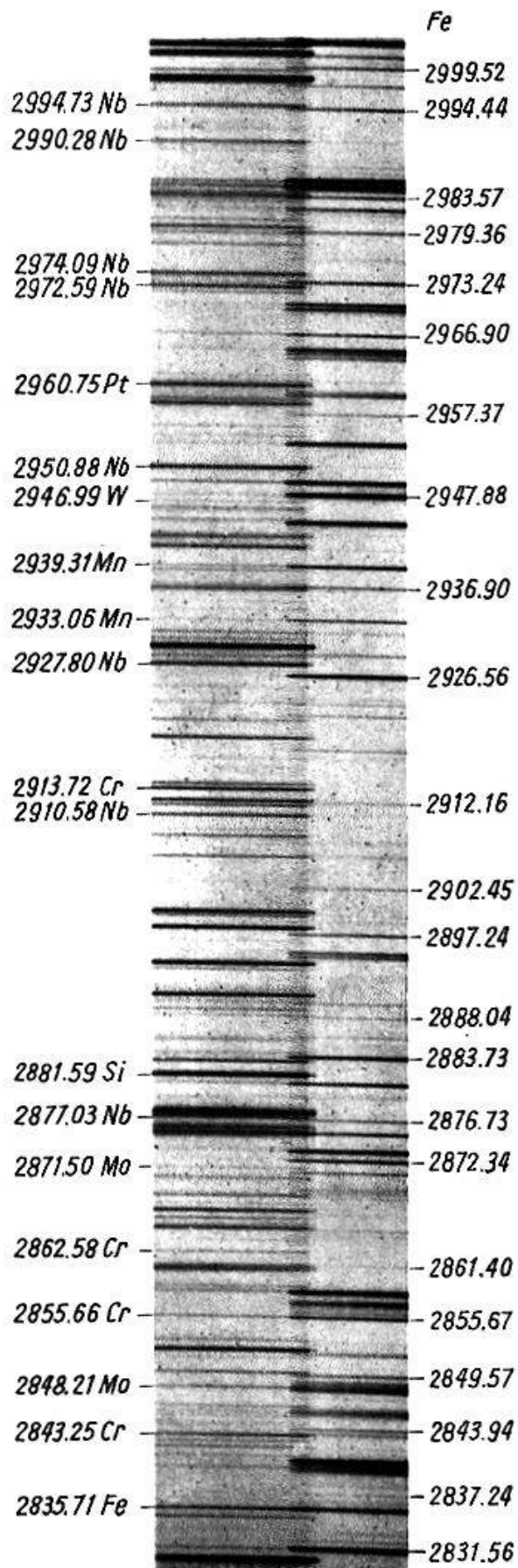
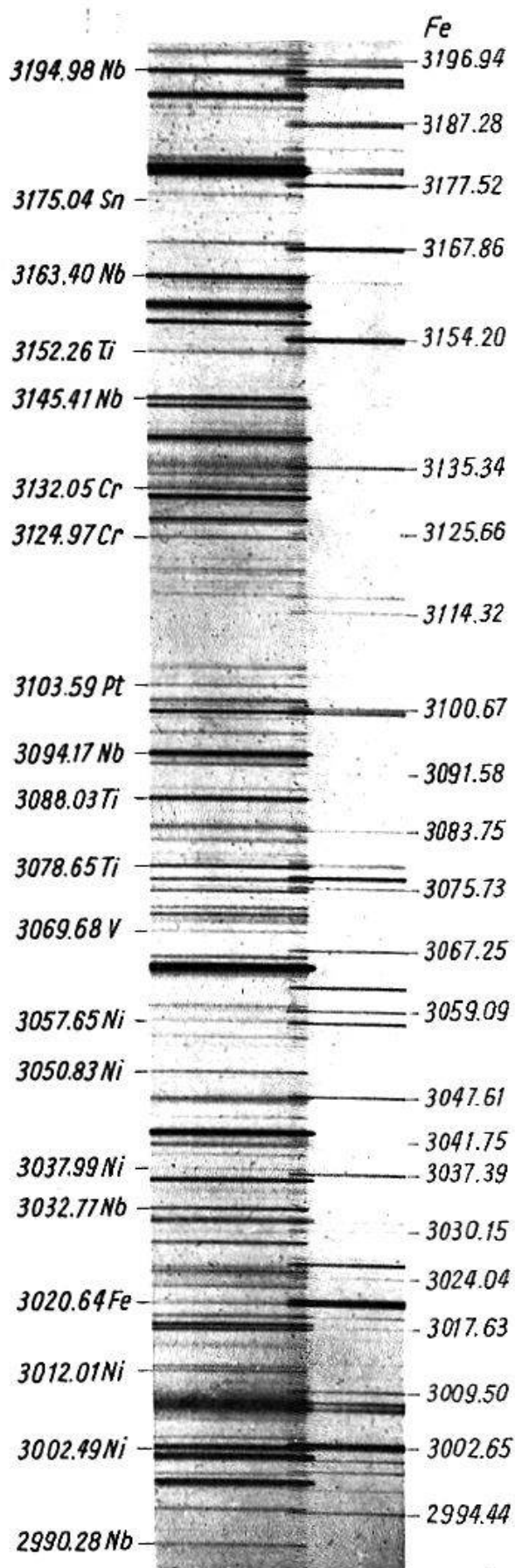
Ein Vergleich der Tabelle mit der genannten Karte gibt keine Abhängigkeit des Cu-, Zn-, Ni- und Co-Gehaltes der Heuproben von der Art der Weide und von den Untergrundverhältnissen zu erkennen. Die Proben 12, 13, 14, 21, 24 und 25 wurden in *Magerweide-Bezirken* mit vorwiegend *gneisartigem Gesteinsmaterial* gesammelt, die auf *Talgletschermoränen* liegen. Die Proben 11, 15, 22 und 26 wurden Weidebezirken entnommen, die hinsichtlich Untergrund und petrographischer Zusammensetzung den vorstehend erwähnten gleichen, jedoch *gedüngt* und durch «bisses» *bewässert* werden. Probe 10 entstammt gleichfalls einem auf Talgletschermoräne gelegenen Weidebezirk mit vorwiegend *gneisartigem Gesteinsmaterial*, welcher indessen über Nacht, während des Lagerens der Kühe, *gedüngt* wird.

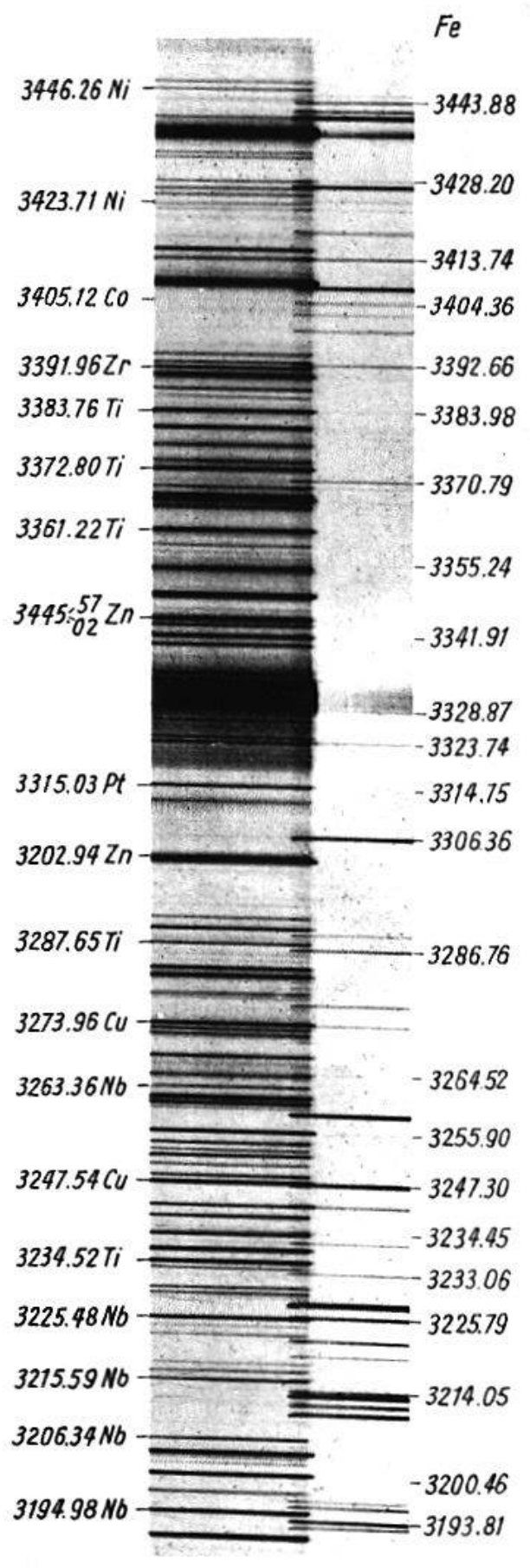
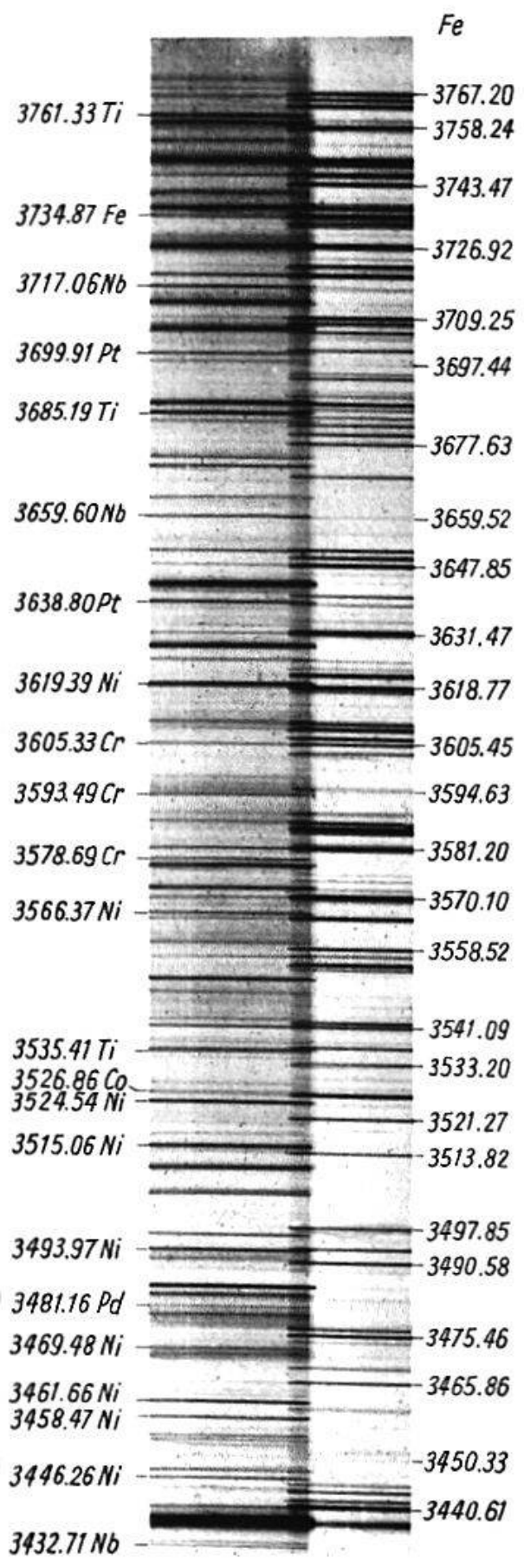
Tabelle 1

Gehalt der Heuproben an Cu, Zn, Ni und Co in μg (10^{-6} g) pro g lufttrockenen Heus. Qualitative Angaben über das Vorkommen anderer Spurenelemente.

Probe	Cu	Zn	Ni	Co	Mn	Cr	Ag	Cd	Bi	Pb	Su	Mo	W	Zr	Ti	Nb
Wallis/1	0,5 >10	5 >>10	5 10	0,1 0,1	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1946 a																
1946 b	5	10	5	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Wallis 2	0,5	10	5	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1946	5	10	1	<0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Wallis/3	5	>10	5	0,5	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-
1946	>10	>>10	10	0,1	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-
Wallis/4	5	>10	5	0,1	+	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-
1946	5	>10	5	<0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Wallis/5	<0,1	5	0,5	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1946	5	>10	10	0,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Wallis/6	0,5	>>10	>10	5	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
1946	10	10	5	<0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Wallis 7	10	>10	>10	5	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1946	1	1	0,5	<0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Wallis 8	5	>10	>10	5	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1946	5	>10	1	<0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Wallis 9	>10	>>10	10	0,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1946	10	5	5	0,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Wallis/10	5	>>10	>>10	5	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1946	>>10	>>10	5	<0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Wallis/11	>>10	10	10	0,5	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1946	5	>>10	5	0,5	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Wallis/12	10	>>10	>10	0,5	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1946	10	>>10	10	0,5	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Wallis/13	10	>>10	>10	0,5	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1946	10	>>10	10	0,5	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Wallis/14	10	>>10	>10	0,5	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1946	10	>>10	10	0,5	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Wallis/15	0,5	10	10	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1946	1	>10	5	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Wallis/16	1	>10	5	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1946	1	>10	5	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Probe	Cu	Zu	Ni	Co	Mu	Cr	Ag	Cd	Bi	Pb	Sn	Mo	W	Zr	Ti	Nb
Wallis/18	>10	>>10	>10	5	++	+	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-
Wallis/19	10	>>10	10	0.5	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Wallis/20	0.5	5	5	0.1	+	+	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+
Wallis/21	>>10	>>10	>10	5	++	+	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+
Wallis/22	>10	>>10	10	1	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Wallis/23	>10	>>10	10	1	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Wallis/24	>10	>>10	10	0.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Wallis/25	10	>10	10	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Wallis/26	10	>>10	10	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Wallis/27	>10	>10	10	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Wallis/28	10	5	10	0.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Wallis/29	>10	>>10	10	5	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Zürich	10	5	10	1	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Zürich	>10	>10	10	0.5	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Zürich	>10	>10	10	0.5	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Wallis/G-Q/M	>>10	10	10	1	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Wallis/G-Q/F	>10	>10	10	0.5	++	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Wallis/Gr/M	>>10	>>10	10	5	++	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Wallis/Gr/F	10	5	10	0.5	++	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Wallis/C/M	>10	10	5	0.1	++	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Wallis/C/F	>>10	>>10	10	0.5	++	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Wallis/Gm/M	>>10	>10	1	0.1	++	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Wallis/Gm/F	>>10	>>10	10	5	++	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Wallis/Gm,F	>>10	>>10	10	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Wallis, Pra Jean (mit Wurzeln)	>>10	>>10	>10	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Wallis, Pra Jean (ohne Wurzeln)	10	10	10	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Gravasalvas	>>50	>>50	>50	25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tessin 1	>>10	>>10	10	5	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tessin 2	>>10	>>10	10	5	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tessin 3	>>10	>>10	10	5	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tessin 5	>>10	>>10	10	5	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tessin/15	>>10	>>10	10	5	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tessin 16	>>10	>>10	10	5	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-





Mit dem ungefähr normalen Durchschnittswert von $8 \mu\text{g/g}$ ist der Kupfergehalt der Heuproben 12, 13, 14 (Magerweide, Alp Tsaté) merklich niedriger als der $10 \mu\text{g/g}$ wesentlich überschreitende Kupfergehalt der Proben 21, 24, 25 (Magerweide, Alp Bréona). Bei Düngung (Proben 11, 15 bzw. 22, 26) gleicht sich der Unterschied aus. Am Standort 10, von welchem Heuproben der Jahrgänge 1945 und 1946 untersucht wurden, ist der Kupfergehalt 1945 merklich niedriger als 1946, was auch an anderen Standorten wiederholt festgestellt werden konnte. Der Kobaltgehalt ist dagegen 1946 stark gesenkt.

Der Zinkgehalt der erwähnten Heuproben überschreitet den Normalwert (11) von etwa $10 \mu\text{g/g}$ mit einer Ausnahme bedeutend. Mit meistens mehr als $5 \mu\text{g/g}$ liegt auch der Nickelgehalt dieser Proben oberhalb des Normalbereiches $0,6\text{--}4 \mu\text{g/g}$. Ferner überschreitet der stark schwankende Kobaltgehalt die obere Grenze des Normalbereiches $0,07\text{--}0,3 \mu\text{g/g}$ mit einer Ausnahme beträchtlich.

In *Magerweidebezirken* mit vorwiegend *Grüngesteinmaterial* sammelten und untersuchten wir folgende Heuproben (Untergrund in Klammern angeführt): Probe 23 (Talglatschermoräne), Proben 8, 27 (Lokalmoräne), Proben 16, 18, 28, 29 (Blockschutt, Bergsturz), Proben 4, 6 (anstehender Fels). In den von der Alp Tsaté stammenden Proben 4, 6, 8, 16, 18 ist der Kupfergehalt mit durchschnittlich etwa $7 \mu\text{g/g}$ wieder deutlich niedriger als in den von der Alp Bréona stammenden Proben 23, 27, 28, 29. Zink- und Nickelgehalt aller dieser Proben sind erhöht bis normal. Der Kobaltgehalt unterschreitet bei den 1946 entnommenen Proben 4, 6, 8 die untere Grenze des Normalbereiches. In auffälligem Gegensatz dazu weisen die Proben 6, 8 (derselbe Standort) 1945 einen sehr hohen Kobaltgehalt auf.

In auf *Gehänge- und Geschiebeschutt* liegenden *Magerweidebezirken* mit vorwiegend *Carbonatgesteinmaterial* entnahmen wir die Heuproben 1, 5, 9. Vergleichsdaten von der Alp Bréona fehlen. Der äußerst niedrige Kupfergehalt der Proben 1 und 5 im Jahre 1945 fällt ins Auge. Die Doppelanalyse der 1946 entnommenen Heuprobe vom Standort 1 gibt eine ziemlich geringe Reproduzierbarkeit zu erkennen. Wir können das Vorkommen methodischer Fehler bei den Proben 1–7 des Jahrganges 1945 nicht ausschließen.

In *Magerweidebezirken* mit vorwiegend *Carbonat- und Silicatgesteinmaterial* entnahmen wir folgende Proben (Untergrund in Klammern angeführt): Proben 2, 17, 19 (Gehänge- und Geschiebeschutt), Probe 3 (Alluvion, Schwemmkegel). Vergleichsdaten von der Alp Bréona liegen nicht vor. Auf *über Nacht gedüngten* Weidebezirken mit vorwiegend *Carbonat- und Silicatgesteinmaterial* sind die Proben 7 (Gehänge- und

Geschiebeschutt) und 20 (Alluvion, Schwemmkegel) gesammelt worden. Alle diese Proben geben auffällige Gehaltsschwankungen zu erkennen, die wir nicht deuten können.

Die jährlichen und standörtlichen Schwankungen des Kupfer- und Kobaltgehaltes des Heus der Alpen Tsaté und Bréona sind so erheblich, daß dem vorübergehenden Auftreten subnormaler Gehaltswerte im Hinblick auf die Viehzucht kaum Bedeutung zukommen dürfte. Der Zink- und Nickelgehalt des Heus ist auf jeden Fall genügend.

Wie die Tabelle ferner zeigt, ergaben 3 im Kanton Zürich sowie 6 im Tessin im Zeitraum 1944–1946 entnommene Heuproben mit einer Ausnahme einen über die Norm erhöhten Gehalt an Kupfer, Zink, Nickel und Kobalt. Lediglich der Zinkgehalt der Heuprobe Zürich 1944/45 war nicht erhöht. Das Tessiner Heu stammt zum Teil von Fettweiden und zum Teil von Magerweiden. Die Provenienz des Zürcher Heus ist nicht näher bekannt, es handelt sich um Mischheu, wie es im hiesigen Tierhospital verfüttert wird.

1945 wurden im Wallis Mischproben von Mager- (M) und Fettweiden (F), die folgenden Bodentypen entsprachen, gesammelt: Gneis-Quarzit-Böden (GQ), Grüngesteinböden (Gr), Carbonatgesteinböden (C), Gemischtgesteinböden (Gm). In Bestätigung der Ergebnisse der Untersuchung von Einzelproben der Alpen Tsaté und Bréona ergab die Prüfung dieser Mischproben, wie die Tabelle zeigt, einen normalen bis erhöhten Kupfer-, Zink-, Nickel- und Kobaltgehalt, der lediglich beim Kobalt an die untere Grenze des normalen Variationsbereiches hinabreicht.

Die Heuprobe aus dem Walliser Bleiminengebiet Pra Jean unterschied sich hinsichtlich Kupfer, Zink, Nickel und Kobalt nicht wesentlich von den vorstehenden Walliser Mischheuproben. Dagegen war der, allerdings nur qualitativ geschätzte Bleigehalt bzw. Silbergehalt im Pra-Jean-Heu, wie zu erwarten, stark bzw. etwas erhöht.

Einen extrem hohen Gehalt an Kupfer, Zink, Nickel und Kobalt sowie auch an anderen Spurenelementen, darunter dem sonst eher seltenen Niobium, ergab das in der Engadiner Gemeinde Gravasalvas gesammelte Heu. Zur Veranschaulichung bringen wir auf der beigegebenen Tafel eine Reproduktion des mit dieser Probe erhaltenen Funkenspektrums.

Geochemische Bemerkungen

Die Mehrzahl der auf Spurenelemente geprüften Heuproben stammt aus dem Val d'Hérens. Die Bestimmungen Nr. 1–29 wurden an Heu von den petrographisch und bodenkundlich analysierten Entnahmestellen der Alpen Tsaté und Bréona durchgeführt, weitere 8 Bestimmungen an gemischten Heuproben auf charakteristischen mageren und fetten Gesteins-

unterlagen des Val d'Hérens. Einige Prüfungen stammen aus dem Val de Bagnes (auf ähnlichem Gesteinsmaterial gewachsen); von den weiteren Einzelbestimmungen interessieren besonders die Verhältnisse des Heus von Gravasalvas.

Die folgenden Ausführungen beziehen sich vor allem auf die Verhältnisse im Val d'Hérens, die durch die Arbeitsgemeinschaft am eingehendsten untersucht worden waren (8), auf diese Arbeit muß in bezug auf alle petrographischen Details verwiesen werden. Es sei hier nur daran erinnert, daß der Untergrund der Alpen Tsaté und Bréona, auf dem die Heuproben gewachsen sind, aus folgenden Gesteinsarten besteht: Arollagneise (quarzreiche Alkalifeldspatgneise von granitartiger Zusammensetzung), Grünschiefer (Epidot-Chlorit-Albitgesteine), Serpentin (pyroxenführend), Kalkglimmerschiefer, meist ziemlich quarzreich. Ein Teil der Böden besteht ausschließlich aus einer Gesteinsart, ein Teil ist gemischt (Moränen). Von keinem dieser Gesteine liegen Bestimmungen von Spurenelementen vor; überhaupt sind in der Schweiz trotz der sonst recht eingehenden chemischen Durchforschung bisher nur ganz vereinzelt solche Ermittlungen an Gesteinen durchgeführt worden. Auch allgemein herrscht über den Gehalt an den untergeordneten Elementen in den verschiedenen Gesteinen noch wenig Sicherheit. Wir müssen uns hier deshalb mit einigen allgemeinen Bemerkungen zur Geochemie der geprüften Elemente begnügen. Von diesen Elementen (größenordnungsmäßiger Nachweis von Cu, Zn, Ni, Co; rein qualitative Prüfung auf Mn, Cr, Ag, Cd, Bi, Pb, Sn, Mo, W, Ti, Ni) sind Ti und Mn für den Petrographen keine eigentlichen Spurenelemente. Ti pflegt in Gesteinen wie den vorliegenden im Mittel etwa in Mengen von 0,1–2% (1000–20 000 $\mu\text{g/g}$) aufzutreten, so daß sein mehrfaches Fehlen in der Pflanzenasche eigentlich erstaunlich ist. Allerdings liegt meist ein Teil des Ti in äußerst stabiler, von der Verwitterung kaum angreifbarer Oxydform (Rutil, TiO_2) vor, leichter angreifbar ist der Titanit (CaTiO_3), untergeordnet ist Ti auch in Silicate eingebaut. Mn findet sich in Gesteinen normalerweise in Mengen von 0,01–0,2% (100–2000 $\mu\text{g/g}$), hauptsächlich an Fe-haltige, der Verwitterung zugängliche Silicate (Pyroxen, Hornblende, Epidot, Serpentin, Glimmer) gebunden. In der Größenordnung von 20–200 $\mu\text{g/g}$ enthalten die Gesteine Zr (in den Arollagneisen und Bündnerschiefern wohl sich der obern, in den Grünschiefern und besonders den Serpentinien sich der untern Grenze nähernd). Das Element tritt weit vorwiegend im sehr verwitterungsbeständigen Mineral Zirkon (ZrSiO_4) auf. In ähnlicher Größenordnung kommt im allgemeinen das Element Cr vor (vermutlich aber weit reichlicher in den Serpentinien und den Grünschiefern). Es bildet einen Hauptbestandteil von Chromit

(FeCr_2O_4); untergeordnet ist es auch in Silicate eingebaut. Etwa in Mengen von 10–100 $\mu\text{g/g}$ finden sich normalerweise Cu und Ni in Silicatgesteinen. Den größten Gehalt (vielleicht sogar mehrere hundert μg) würde man hier in den Grünschiefern und Serpentinien erwarten, da Gesteine dieser Gruppe in den Westalpen an verschiedenen Stellen sich durch eine merkliche Cu-, untergeordneter auch durch eine Ni-Führung auszeichnen. Cu pflegt größtenteils als leicht zersetzliches Sulfid, meist Kupferkies (CuFeS_2) vorzuliegen. Ni findet sich in Sulfiden, als Element (Ni_2Fe), kann aber auch in Silicaten eingebaut sein.

Wiederum etwa um die Hälfte geringer pflegt der Gehalt der Gesteine an Co und Zn zu sein (5–50 $\mu\text{g/g}$); hier entspricht die Menge an Zn im Gestein etwa dem Gehalt in den Pflanzenaschen, während Co offenbar von der Pflanze in geringerer Menge aufgenommen wird. Zn ist jedenfalls zur Hauptsache sulfidisch (als Zinkblende, ZnS) vorhanden und damit in leicht zersetzlichem Mineral. Co geht wohl eher in Silicate ein. In der Größenordnung von 1–10 $\mu\text{g/g}$ werden durchschnittlich in Silicatgesteinen die Elemente Sn, W (beide eher in sauren Gesteinen angereichert) und Pb angegeben; in 0,1–1 $\mu\text{g/g}$ finden sich Mo und Nb (ebenfalls reichlicher in sauren Gesteinen); schließlich in Mengen von 0,01–0,1 $\mu\text{g/g}$ Cd (geht mit Zn zusammen), Bi und Ag.

Die untersuchte Heuprobe von Gravasalvas im Oberengadin (Mischprobe vom Heustock) fällt gegenüber den Proben aus dem Val d'Hérens durch größenordnungsmäßig höhere Gehalte an Cu, Zn, Ni und Co auf, ferner durch deutliche Anwesenheit von Nb. Die Umgebung von Gravasalvas zeichnet sich durch eine überaus große Mannigfaltigkeit an Gesteinsarten aus. So finden sich anstehend Serpentine, Grünschiefer, Gabbros, Kalkphyllite, Phyllite, Kalksteine, Dolomite, Radiolarite, in den ziemlich ausgedehnten Moränen und Gehängeschuttablagerungen dazu noch Granite, Diorite, Quarzporphyre, Gneise. Ohne eine eingehende Untersuchung von Heuproben auf genau petrographisch definierten Standorten kann die Ursache dieser völlig abnormen Menge an Spurenelementen nicht abgeklärt werden.

Zusammenfassung

1. Es wurde der Gehalt von 59 Heuproben aus dem Wallis, den Kantonen Zürich und Tessin sowie der Engadiner Gemeinde Gravasalvas an den Spurenelementen Kupfer, Zink, Nickel und Kobalt nach deren elektrolytischer Abscheidung spektralanalytisch geprüft. Auf dem gleichen Wege ist eine Anzahl weiterer Spurenelemente qualitativ nachgewiesen worden.

2. Ein Kupfer-, Zink-, Nickel- oder Kobaltmangel konnte auf keinem der untersuchten Weidegebiete nachgewiesen werden. Häufig war da-

gegen ein über den Normalbereich erhöhter Gehalt des Heus an diesen Spurenelementen festzustellen.

Résumé

1. 59 épreuves de foin provenant des cantons du Valais, de Zurich, du Tessin ainsi que du village engadinois de Gravasalvas ont été examinées et, après leur isolement par électrolyse, on en a déterminé par analyse spectrale le taux en traces d'éléments de cuivre, de zinc, de nickel et de cobalt. Par le même procédé on est arrivé à identifier qualitativement d'autres traces d'éléments.

2. Une carence en cuivre, zinc, nickel et cobalt n'a pu être constatée dans les paturages en question, mais la valeur quantitative de ces traces d'éléments dépassait souvent les taux habituellement admis.

Riassunto

1. 59 qualità di fieno provenienti dai cantoni Vallese, Zurigo, Ticino e dal comune engadinese di Gravasalvas furono esaminati circa il loro contenuto in elementi-traccia, quali il rame, lo zinco, il nichelio e il cobalto. Questi elementi furono isolati col metodo elettrolitico ed esaminati allo spettroscopio. Di pari modo furono trovati anche parecchi altri elementi-traccia.

2. Nei fieni dei diversi pascoli esaminati non si potè constatare mancanza di rame, zinco, nichelio o cobalto. Spesse volte invece la quantità di questi elementi nel fieno era aumentata.

Summary

1. The contents of 59 samples of hay, from the Cantons Valais, Zürich and Tessin, and the Engadine district of Gravasalvas, were tested spectro-analytically for the trace elements copper, zinc, nickel and cobalt after electrolytic separation. By the same method a number of further trace elements were demonstrated qualitatively.

2. No deficiency of copper, zinc, nickel, or cobalt could be shown in the pasturage areas tested. On the contrary, the contents of these trace elements in the hay was frequently found to be above the normal values.

1. *Monier-Williams, G. W.*: Trace Elements in Food. London 1949. – 2. *Sjollem, B.*: *Biochem. Z.* **267**, 151 (1933); **295**, 372 (1938). – 3. *Bennetts, H. W.*, und *Chapman, F. E.*: *Austral. Vet. J.* **13**, 138 (1937); *Bennetts, H. W.*: *J. Dept. Agric. W. Australia* **18**, 133 (1941); **19**, 7 (1942). – 4. *Marston, H. R.*, *Lines, E. W.*, *Thomas, R. G.*, und *McDonald, J. W.*: *Nature (Brit.)* **141**, 398 (1938). – 5. *Mussill jun.*: *Wien. tierärztl. Mschr.* **28**, 136 (1941). – 6. *Corner, H. H.*, und *Smith, A. M.*: *Biochem. J. (Brit.)* **32**, 1800 (1938). – 7. *Schleicher, A.*: *Z. Elektrochemie* **39**, 2 (1933). – 8. *Krupski, A.*, *Huber, H.*, *von Grünigen, F.*, *de Quervain, F.*, und *Ulrich, H.*: *Schweiz. Arch. Tierhk.* **89**, 476 (1947). – 9. *Gatterer, A.*, und *Junkes, J.*: *Funken- und Bogenspektrum des Eisens. Specola Vaticana* 1935. – 10. *Kayser, H.*, und *Ritschl, R.*: *Tabellen der Hauptlinien der Linienspektren aller Elemente.* Berlin 1939. – 11. *Leuthardt, F.*: *Erg. Physiol. (Ascher und Spiro's)* **44** (1941).