Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 59 (1968)

Heft: 6

Artikel: Molybdän als Spurenelement in unserer Ernährung

Autor: Wenger, R. / Högl, O.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-982179

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 13.01.2026

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

MITTEILUNGEN
AUS DEM GEBIETE DER
LEBENSMITTELUNTERSUCHUNG UND HYGIENE
VERÖFFENTLICHT VOM EIDG. GESUNDHEITSAMT IN BERN
Offizielles Organ der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie

TRAVAUX DE CHIMIE ALIMENTAIRE
ET D'HYGIÈNE
PUBLIÉS PAR LE SERVICE FÉDÉRAL DE L'HYGIÈNE PUBLIQUE À BERNE
Organe officiel de la Société suisse de chimie analytique et appliquée

ABONNEMENT:
Schweiz Fr. 25.— per Jahrgang (Ausland Fr. 30.—) Preis einzelner Hefte Fr. 4.50 (Ausland Fr. 5.50)
Suisse fr. 25.— par année (étranger fr. 30.—) Prix des fascicules fr. 4.50 (étranger fr. 5.50)

Band — Vol. 59 1968 Heft — Fasc. 6

Molybdän als Spurenelement in unserer Ernährung

R. Wenger und *O. Högl*
Institut für Lebensmittelchemie der Universität Bern*

1. Mitteilung

Molybdän in Gewässern, Gesteinen und Böden

A. Einführung

Das Element Molybdän, obwohl technisch von beträchtlicher Bedeutung, kommt an der Erdoberfläche relativ selten und meist in geringer Menge vor. Bis in die Vierzigerjahre fand es in der Biologie wenig Beachtung. Als einer der ersten hat *ter Meulen* jedoch schon 1931/32 Bestimmungen dieses Elementes in recht genauer Art durchgeführt, und in fast allen biogenen Materialien Molybdän, wenn auch in geringer Menge, gefunden. Die Tatsache, daß dieses Element in der Leber und Milz angereichert war und im Blut, in der Galle und in der Milch in bemerkbarer Menge vorkam, bewog ihn, dem Molybdän vitale Bedeutung zuzusprechen. Ungefähr um die gleiche Zeit erkannte *Bortels* (1930) die Rolle des

* Diese Arbeit wurde durch Zuwendungen aus dem schweiz. Nationalfonds ermöglicht.

Molybdäns bei der Stickstoffbindung durch Azotobacter Chroococcum, dem Bakterium in den Wurzelknöllchen der Leguminosen. *Steinberg* wies 1936 die Notwendigkeit einer Molybdänzufuhr für das Wachstum von Aspergillus niger nach.

Einige Jahre später wurde die Wichtigkeit des Molybdäns auch für die Entwicklung verschiedener Kulturpflanzen erkannt (*Arnon* und *Stout* 1939 bei Tomaten). In Neuseeland und Australien konnten *Anderson* (1942) bei Klee und *Davies* (1945) bei Blumenkohl beträchtliche Empfindlichkeit dieser Pflanzen gegen Molybdänmangel feststellen, so daß die Molybdänzugabe zu Kulturböden bald eine gewisse wirtschaftliche Bedeutung gewann (*Bertrand* 1963). Auch in der Schweiz (Magadino-Ebene) hat man eindeutig Mangelsymptome bei Blumenkohl festgestellt (*Bovay, Canevascini* und *Roth* 1964). Bei der genannten Pflanze sind die Mangelsymptome sehr charakteristisch: Erscheinen von gelben, marmorierten Flecken auf der Blattspreite, bei Wachstum neuer Blätter Rückbildung der Spreite so weit, daß schließlich nur die Mittelrippe erhalten bleibt («Whiptail»-Krankheit). 2—4 kg Natriummolybdat pro ha erhöhen die Erträge an Blättern und Blüten, auf Trockensubstanz gerechnet, auf das Drei- bis Vierfache auf Jahre hinaus.

Daß dem Molybdän Bedeutung im Stickstoffhaushalt gewisser Lebewesen zukommt, haben ja schon die Arbeiten von *Bortels* bewiesen. *Mulder* konnte 1948 zeigen, daß Azotobacter chroococcum in einer Nährlösung für das Wachstum relativ viel Molybdän benötigt, wenn als Stickstoffquelle nur Luftstickstoff zur Verfügung steht. Wird Stickstoff in Form von Nitrat zugeführt, so geht der Bedarf an Molybdän zurück, während bei Zugabe von Ammonsulfat das Molybdän keinen fördernden Einfluß auf das Wachstum mehr ausübt.

Die Vermutung, daß dem Molybdän katalytische Funktionen beim Uebergang des Stickstoffs in die verschiedenen Valenzstufen zukommen, konnte durch die Entdeckung einiger molybdänhaltiger Enzyme bestätigt werden: es sind dies die Flavoprotein-Enzyme Xanthin-Oxydase, Aldehyd-Oxydase und Nitrat-Reduktase. (*De Renzo,* 1953, 1954, *Richert* und *Westerfeld* 1953, 1954, *Nicholas & Nason* 1954, *Shug* 1954). Da diese Enzyme auch bei höheren Tieren und Menschen von Bedeutung sind, ist an der Lebenswichtigkeit des Molybdäns kaum mehr zu zweifeln.

Wie hoch der Bedarf bei Tieren und Menschen anzusetzen ist, scheint bis heute nicht geklärt zu sein, da die Erzeugung eines experimentellen Molybdänmangels sich bisher als sehr schwierig erwiesen hat. Eines der Ziele unserer Arbeit bestand nun darin, wenigstens Anhaltspunkte darüber zu erhalten, wie hoch die *normale Zufuhr* an diesem Element in der täglichen Nahrung des Schweizervolkes zu veranschlagen ist. Ob beim Menschen Gefahren durch Molybdänmangel oder durch Molybdänüberschuß der Nahrung entstehen können, ist noch nicht geklärt. Möglicherweise wird der Phosphatstoffwechsel beeinflußt, was sich z. B. auch auf die Zahngesundheit auswirken könnte. Die überaus komplexen Zusammenhänge des Molybdän-Stoffwechsels mit demjenigen des Kupfers und der Sulfate erschweren die Beobachtungen.

Obwohl in geologisch-mineralogischer Hinsicht das Vorkommen des Molybdäns in den kristallinen Gesteinen der Schweiz recht gut bekannt ist (*Graeser* 1965, *Hügi* 1956, 1963, *Kellerhals* 1962, *Ledermann* 1955, *Schenker* 1965, *Steck* 1966) ist dies in den Sedimentgesteinen nur zum Teil der Fall (*Blumer* und *Erlenmeyer* 1950, *Bitterli* 1960, vor allem in bituminösen Schiefern). Noch weniger weiß man über den Gehalt der Kulturböden an diesem Element und im Zusammenhang damit in den Kulturpflanzen, so daß es bisher nicht möglich war, die Molybdänzufuhr durch die Nahrung bei uns zu errechnen, oder Gebiete hohen mit solchen niedrigen Molybdängehaltes zu vergleichen. Nur in Kenntnis solcher Umweltsfaktoren wäre es aber möglich, die Auswirkung davon auf Tier und Mensch zu erkennen. Neben der Lebensnotwendigkeit des Molybdäns und allfälliger Schäden infolge Mangels daran kann dieses Element auch in einem solchen Uebermaß im Futter vorliegen, daß insbesondere weidende Tiere infolge Ueberschreitung der Toxizitätsgrenze geschädigt werden. Solche Schäden sind in relativ zahlreichen Gebieten der Welt beobachtet worden.

Besonders empfindlich sind Milchkühe und Kälber, bei denen ein Futter mit 20—100 mg Molybdän pro kg und z. T. sogar weniger (5—80 mg/kg Heu) schwere Erkrankungen, die als «Teart» oder «Peat Scours» bezeichnet werden, hervorruft. Allgemeiner Kräftezerfall, Durchfall und Abmagerung kennzeichnen die kranken Tiere des Rindergeschlechts. Bei Schafen stellt sich die Erkrankung (Schäden am Haarkleid neben den oben erwähnten Erscheinungen) weniger leicht ein, während Pferde und Schweine kaum betroffen werden. Bei so großen Unterschieden von Tierart zu Tierart ist es schwierig, irgendwelche Schlüsse auf die Toxizität gegenüber dem Menschen zu ziehen. Bezieht man die Toxizitätsgrenze auf die empfindlichsten Tiere, die Rinder, so ergeben sich rund 0,3 mg Molybdän pro kg Körpergewicht. Auf den erwachsenen Menschen von rund 60 kg Körpergewicht berechnet würde sich damit eine Menge von *18 mg Mo/Tag* als diejenige Menge ergeben, die evtl. toxische Erscheinungen auslösen könnte. Dabei bleiben die Wechselwirkungen mit Kupfer und Sulfaten unberücksichtigt, die die Toxizität von Molybdän beträchtlich herabsetzen können.

B. Analytik des Molybdäns

Ueber die Möglichkeiten der Bestimmung und über die Grenze der Erfaßbarkeit des Molybdäns mit den von uns angewandten Methoden soll andernorts eingehender berichtet werden. Soviel sei immerhin festgestellt, daß es gelingt, absolut die Größenordnung von 0,1—0,2 µg Mo zu erfassen, so daß es uns möglich war, selbst in Objekten mit sehr geringen Gehalten, wie in Trinkwasser, Fluß- und Seewasser reproduzierbare Werte und klare Unterschiede festzustellen. Für den in unseren Bestimmungen in Gesteinen, Böden, Wässern und biologischen Objekten auftretenden Bestimmungsbereich von 0,1—10 µg Molybdän haben sich die colorimetrischen Methoden mit spektralphotometrischer Messung am besten bewährt, insbesondere diejenige mit Dithiol (Toluol-3,4-dithiol). Diejenige mit Thiocyanat

lieferte nur bei Milch- und Grasproben einigermaßen zuverlässige Werte. Bestimmungen in Gesteinen und Böden, die mit dieser Methode durchgeführt in der Literatur zu finden sind, können dagegen kaum als gesichert betrachtet werden. In den meisten Fällen dürfte der hohe Eisengehalt Störungen verursacht haben. Daneben können aber auch andere Elemente, die in Gesteinen und Böden in größerer Konzentration vorkommen, die Resultate verfälschen. Bei der Bestimmung von Molybdän in biologischen Objekten mit der Dithiolmethode wird die mineralisierte Substanz aus saurer Lösung zunächst mit Benzoinoxim in Chloroform ausgeschüttelt und das Molybdän hierbei von störenden Elementen befreit. Das Chloroform wird abgedampft und der organische Komplex mit einem Gemisch von konzentrierter Schwefelsäure und Perchlorsäure zerstört. Nach anschließender Verdünnung der sauren Lösung wird Dithiol zugegeben, der grüne Molybdändithiolkomplex mit Isoamylacetat extrahiert und bei einer Wellenlänge von 680 nm photometriert.

Von anderen Methoden ist die spektrographische zur Bestimmung der Größenordnung der vorhandenen Molybdänmenge gut geeignet.

C. Vorkommen, Verteilung und Zugänglichkeit des Molybdäns in der Natur

Das Element Molybdän kommt in der Erdkruste, wie schon oben erwähnt, in recht geringer Menge vor. Während nach älteren Angaben (Gmelins Handbuch 1937) dieser Gehalt etwa 0,0014 % (d. h. 14 mg/kg) betragen sollte, wird er in neuerer Zeit in Gesteinen im Mittel von

Mason (1966)	auf 1,5 mg/kg
Taylor (1964)	auf 1,5 mg/kg
Vinogradov (1962)	auf 1,1 mg/kg
Wedepohl (1967)	auf 1,0 mg/kg

geschätzt.

Auch das Vorkommen molybdänreicher Erze ist relativ selten. In der Schweiz befinden sich die bekanntesten Fundstätten von Molybdänglanz auf der rechten Talseite des Rhonetales nördlich Brig bis Turtmann (Aletschtal, Baltschiedertal, Bietschtal, unteres Lötschental). Daneben wurde dieses Erz im Binntal, an der Grimselstraße und am Piz Lucendro und sicher noch andernorts in geringer Menge gefunden.

Wulfenit, Bleimolybdat (Gelbbleierz, $PbMoO_4$) findet sich als Umwandlungsprodukt in sehr geringer Menge an verschiedenen Orten der Schweiz. Genannt

seien die Fundstellen im S-charltal, Unterengadin, die für uns einige Bedeutung erlangt haben (*Kellerhals* 1962).

Als primäres Erz ist wohl meistens der bereits erwähnte Molybdänglanz (MoS_2) zu betrachten. In Anbetracht der schweren Löslichkeit desselben, findet etwa Anreicherung in alluvialen Seifen statt, wobei die Zugänglichkeit des Molybdäns in der vierwertigen Form für die Pflanzen wohl gering ist (*Gmelin* 1937). Bei der Verwitterung des Molybdänglanzes findet relativ leicht ein Uebergang von einer Valenzstufe in andere statt, wobei auch Molybdate, Me_2MoO_4, entstehen (es sei auch an das Vorkommen von Wulfenit erinnert).

Die Molybdate der Alkalien sind leicht löslich und biologisch darum leicht zugänglich. Doch auch die Molybdate der Erdalkalien, obwohl weniger löslich, können in den geringen in Frage stehenden Mengen, als den Pflanzen im Ackerboden zugänglich gelten.

Als wichtiger Faktor muß dabei das pH des Bodens angesehen werden: da Molybdän in diesem Falle nicht als Kation, sondern als Anion zur Resorption gelangt, ist es wesentlich beweglicher in neutralen und leicht alkalischen Böden. In saurem Medium wird das an sich durch Pflanzen resorbierbare Molybdat- oder Paramolybdation der Bodenlösung in Sorptionskomplexen des Bodens stärker fixiert, als in leicht alkalischen.

Die Verfügbarkeit des Molybdäns für die Pflanze hängt in entscheidendem Maße vom Sorptionsgleichgewicht zwischen den Molybdat- und Hydroxyl-Ionen ab (*Barshad* 1951).

$$S^* - MoO_4 + 2\ OH^- = S^* - (OH)_2 + MoO_4^{2-}$$

S^* = Sorptionskomplex

Je niedriger also der pH-Wert des Bodens, desto weniger zugänglich ist das Molybdän. Nach *Bovay* (1964) genügt schon die Erhöhung des pH über 6,5 (z. B. durch Kalkung), um eine bessere Ausnützung durch die Pflanzen zu gestatten.

Einmal in Lösung, sind die Molybdate in geeignetem Milieu recht beständig, wie eigene Versuche gezeigt haben. Selbst bei monatelangem Stehen der Lösungen und Mineralwässer in Plasticgefäßen traten praktisch keine Veränderungen im Gehalt ein.

Wenn auch die fließenden Gewässer relativ sehr geringe Mengen an Molybdän enthalten, dürfte doch nach und nach Abschwemmung in die Ozeane und eine gewisse Anreicherung im Meerwasser dadurch eintreten. Während Molybdän nach unseren Untersuchungen in fließenden Gewässern in der Schweiz in einer Menge von rund 1 µg im Liter vorkommt, soll die Konzentration im Meerwasser nach verschiedenen Autoren etwa 13 µg betragen. Verglichen mit einer Reihe anderer in der Erdkruste viel verbreiteterer Elemente ist es im Meerwasser (siehe Tabelle 1) deutlich angereichert. Es könnte daraus eine Anreicherung in marinen Sedimenten erwartet werden, was nach unseren Untersuchungen auch zutrifft, soweit Wasser zu solchen Ablagerungen später keinen Zutritt hatte.

Tabelle 1

	Meerwasser[1] µg/l	Erdkruste[2] mg/kg
Molybdän	13	1,2
Nickel	5	56
Mangan	4	910
Vanadium	2	108
Kupfer	2	44
Titan	1	4825
Cobalt	0,5	20
Silber	0,3	0,08
Cadmium	0,11	0,14
Chrom	0,05	113

[1] *Goldberg* 1957, zit. nach *Wedepohl* 1967.
[2] Mittelwerte aus 4 Angabenreihen: *Mason* 1958, *Vinogradov* 1962, *Wedepohl* 1967, *Taylor* 1964.

Beträchtliche Anreicherung des Molybdäns erfolgt demgegenüber vielfach in der Biosphäre. Je nach Art des Vergleiches werden Anreicherungen von 1 : 6000 (*Goldberg* 1957) oder 1 : 140 (*Ishibashi* 1951) zwischen Meerwasser und Organismus gefunden.

Bei Umrechnung auf die Trockenbubstanz des Meerwassers (0,28 mg Molybdän/kg) und die mineralisierte Trockensubstanz der Organismen ergibt sich nach unserer Umrechnung eine Anreicherung im

ersten Falle von 0,28 auf 60 mg/kg = rund 1 : 200
zweiten Falle von 0,28 auf 1400 mg/kg = rund 1 : 5000.

Dieser Anreicherungsfaktor hängt sicher vom Organismus einerseits, vom Milieu anderseits ab, doch dürfte eine Anreicherung in marinen Organismen häufig eingetreten sein. Daneben kommen auch chemisch-physikalische Vorgänge in Frage. Wie weiter gezeigt werden kann, sind bituminöse Gesteine und Schiefer — wohl aus den erwähnten Gründen — vielfach recht reich an Molybdän. Auch Erdöl soll zum Teil hohe Gehalte aufweisen.

D. Die Ergebnisse der Arbeit

Soweit dies die noch recht lückenhaften Erhebungen gestatten, soll versucht werden, die Ergebnisse unserer eigenen Arbeiten nach dem Schema: Gesteine (Gewässer) — Böden — Pflanze — Tier — Mensch zu ordnen und zu besprechen.

Da uns zunächst jede Grundlage für eine Uebersicht fehlte, schien es wenig aussichtsreich, mit Gesteins- und Bodenanalysen zu beginnen, die jeweils nur den Gehalt an einer eng begrenzten Stelle gezeigt hätten. Da zudem das Wasser stets als Vermittler zwischen Gestein (Boden) und Pflanze in Erscheinung tritt und

Trinkwasser auch mengenmäßig unser wichtigstes Lebensmittel ist, wählten wir das Wasser als erstes Untersuchungsobjekt, wobei zunächst die fließenden Gewässer, das Trinkwasser größerer Gemeinwesen und schließlich die Mineralwässer mit einbezogen wurden.

Der Molybdängehalt der Mineralwässer erlaubt Rückschlüsse auf die Molybdänführung der geologischen Horizonte, aus denen die Quellen ihr Wasser beziehen. Die Einblicke, die hierbei erhalten wurden, können als recht interessant bezeichnet werden.

I. Gewässer

1. Fließende Gewässer. Ihrer Natur gemäß konnten solche Gewässer uns nur einen allgemeinen Ueberblick über das Vorkommen von Molybdän gewähren, da je nach Niederschlagsmenge, Schneeschmelze und Wasserführung eine geringere oder stärkere Verdünnung eintreten mußte. Wie zu erwarten war, wiesen auch städtische Abwässer größere Molybdän-Konzentrationen auf, so daß der Unterlauf von größeren Flüssen auch in dieser Hinsicht beeinflußt sein konnte.

Tabelle 2. Molybdängehalt fließender Gewässer

	µg Mo/l
1. Aare oberhalb Bern, 24. März 1966	0,6
2. Aare oberhalb Bern, 22. August 1966	0,5
3. Hinterrhein bei Reichenau, 10. Oktober 1966 (Wasser leicht getrübt)	1,17
4. Vorderrhein bei Reichenau, 10. Oktober 1966 (Wasser leicht getrübt)	1,31
5. Rhone oberhalb Naters, 10. August 1967	1,0
6. Rhone bei Sitten, 23. Juli 1966	1,85
7. Massa bei Brig, 10. August 1967	0,7
8. Mundbach, 10. August 1967 (rechte Talseite Wallis)	4,3
9. Baltschiederbach, Hauptbach im Tal, 10. August 1967 (Wallis)	1,05
10. Baltschiederbach, Hauptbach im Tal, 9. August 1967 (Wallis)	0,9
11. Bächlein 1 unterhalb Molybdänvorkommen, 9. August 1967 (Wallis)	7,2
12. Bächlein 2 unterhalb Molybdänvorkommen, 9. August 1967 (Wallis)	40,5
13. Lonza bei Goppenstein, 1967 (Wallis)	0,75

Schon diese erste Uebersicht läßt recht interessante Schlüsse zu: Aare und Rhein zeigen, wenigstens dort, wo noch nicht wesentliche Verunreinigung durch Abwasser eingetreten ist, Molybdängehalte zwischen 0,5 und 1,3 µg/l, *im Mittel also etwa 1 µg/l.* Dasselbe ist bei der Rhone oberhalb Naters der Fall.

Deutlich erhöht erscheint der Gehalt in der Rhone bei Sitten, d. h. nach dem Zufluß der Bäche von der rechten Talseite. Wie die Nummern 8, 11 und 12 zeigen, führen diese Bäche zeitweise sicher erhöhte Molybdänmengen. Besonders deutlich zeigt sich dies bei Nr. 11 und 12, Bächen, die aus Schutthalten mit Molybdän-

glanz führenden Blöcken stammen. Unter günstigen Verhältnissen kann also Bach- oder Flußwasser deutliche Mengen Molybdän aufnehmen.

2. *Abwasser.* Ergänzend sei in Tabelle 3 gezeigt, wie sich Abwasser auswirken kann.

Tabelle 3

Molybdängehalt im Abwasser der Stadt Bern, Auslauf unter Engehalde

Werte in µg/l		Filtrat	Rückstand	Total
2. Februar 1967	1.	0,9	2,1	3,0
sonnig, trocken	2.	0,9	1,1	2,0
	3.	0,35	0,4	0,75
	4.	0,75	1,25	2,0
Mittelwert		0,75	1,2	1,95
7. April 1967	5.	0,7	0,35	1,05
Regen	6.	0,4	0,9	1,3
	7.	0,5	0,55	1,05
Mittelwert		0,5	0,6	1,1
7. April 1967	8.	Wasser und feste Bestandteile		1,55
Regen	9.	(unfiltriert)		1,25
Mittelwert				1,4

Wie zu erwarten, schwankt der Molybdängehalt in Abwasser innerhalb kurzer Zeit sehr stark. Er ist deutlich höher bei trockenem Wetter, niedriger bei Regen. Gegenüber Aarewasser ist der Gehalt deutlich erhöht, so daß Abwasser den Molybdängehalt in Flüssen erhöhen kann.

3. *Schnee,* der nach längerer Trockenzeit gefallen war, ergab, selbst bei Verarbeitung von 3 bis 10 Litern Schmelzwasser, keine nachweisbaren Mengen Molybdän, d. h. weniger als 0,1 µg/l. Es darf daraus wohl geschlossen werden, daß auch Luft wenig Molybdän enthält. (Die Proben Schnee wurden an der Enge-

halde in Bern im Dezember 1967 erhoben). Es ist immerhin denkbar, daß Abgase von Oelheizungen usw. Spuren von Molybdän aufweisen.

4. *Trinkwasser.* Während Flußwasser und insbesondere Abwasser neben echt gelösten Stoffen auch Kolloide und grob disperse Substanzen enthält, weist Trinkwasser mit seltenen Ausnahmen nur maximal disperse Stoffe auf. Es waren hier entsprechend niedrigere Werte als in Flußwasser zu erwarten.

Tabelle 4. Trinkwasser

	µg Mo/l
a) Städtische Wasserversorgungen	
Basel, 13. Juni 1966 (Mittelwert)	0,59
Bern, 14. 3. 1966 (Mittelwert)	0,12
Bern, südliche Quellen, 29. März 1967 (Moräne / marine Molasse)	0,15
Emmental-Leitung, 29. März 1967 (marine Molasse, Alluvium)	0,19
Emmental-Leitung, 16. Mai 1967	0,14
Grundwasser Kiesen (Alluvium), 29. März 1967	0,27
Köniz (Moräne, Molasse, Alluvium), 23. Juli 1967 (Quell- und Grundwasser)	0,14
Genève Service des Eaux (Seewasser, filtriert), 8. Juli 1966	1,2
Eaux d'Arve (Grundwasser, fluvioglaziale Schotter)	0,8
Lausanne, Dezember 1968	0,5
Locarno, Remoquelle (kristalline Gesteine), 15. April 1966	0,8
13. Juni 1966	1,1
Lugano, Dezember 1968	0,4
Neuchâtel, Dezember 1968	0,2
Zürich, 14. März 1966, filtriertes Seewasser	0,35
Grundwasser Limmattal (fluvioglaz. Schotter)	0,43
29. November 1967, Seewasser, Filter Leugg	0,40
Seewasser, Filter Moos	0,45
Quellwasser (Sihlquelle bei Baar)	0,35
Grundwasser Limmattal	0,35
b) Wasserversorgungen kleinerer Ortschaften	
Auenstein (AG), 15. Juni 1967	0,15
Schinznach-Dorf (AG), 15. Juni 1967, Quelle West	0,7
Quelle Ost	0,65
Thalheim (AG), 15. Juni 1967	0,3
Courgenay (Berner Jura) en Méchaimé, M. Terri, 23. Juli 1967	0,11
Mittelwert Trinkwasser (25 Proben)	0,43
Dagegen Trinkwasser S-charl (Unter-Engadin)	29

Diese Uebersicht zeigt, daß wiederum das Einzugsgebiet der Rhone (filtriertes Seewasser des Lac Léman, das Grundwasser aus dem Arvetal) und schließlich Wasser aus dem Gebiet der kristallinen Gesteine (Locarno) neben zwei Juraquellen Werte über 0,5 µg/l aufweisen, während praktisch alle übrigen Trinkwässer

darunter liegen. Die Wasserwerke der aufgeführten Ortschaften versorgen rund 1,3 Millionen Personen in der Schweiz, wobei kaum anzunehmen ist, daß größere Bevölkerungsteile ein wesentlich molybdänreicheres Wasser genießen. Man wird daher als Mittelwert in der Schweiz um 0,4 µg Molybdän/l Trinkwasser einsetzen können oder auf die Gesamtnahrung mit ca. 2,4 l Trinkwasser pro Kopf eine tägliche Zufuhr durch das Trinkwasser von rund *1 µg Mo/Tag*.

Wie wir in Mitteilung 2 zeigen können, ist die in der Regel durch das Wasser dem Körper zugeführte Molybdänmenge, verglichen mit der durch die übrige Nahrung vermittelten, gering.

Ganz anders liegen die Verhältnisse in S-charl, wo der Gehalt des Trinkwassers nahezu das Siebzigfache des Mittelwertes ausmacht. Hier sehen wir weitere Erhebungen vor, die eventuell Aufschluß über die Wirkung lang dauernder Zufuhr solcher Mengen von Molybdän auf Mensch und Tier geben könnten.

5. *Mineralwasser.* Bei der Untersuchung zahlreicher schweizerischer Mineralwässer haben sich überraschend große Unterschiede im Gehalt an Molybdän ergeben — von 0,1 µg bis zu 52 µg/l, d. h. im Verhältnis von ca. 1 : 500. Daß hierbei gewisse Schlüsse auf die Menge und Zugänglichkeit des Molybdäns je nach geologischer Schichtstufe, aus der das Mineralwasser stammt, möglich sind, steht außer Frage. In der folgenden Tabelle 5 wurde versucht, die Mineralwässer nach dem Gehalt an Molybdän je nach Regionen und vermutlichem geologischem Ursprung provisorisch zu ordnen.

Tabelle 5. Molybdängehalt von Mineralwasser

I. Trias-Salzhorizonte (z. T. mittl. Muschelkalk)

		µg Mo/l
Region Rhein		
Schweizerhalle	Rohsole	10,6
	Mutterlauge	322*
Eglisau	Quelle I, 31. Mai 1965	52,2
	25. Juli 1966	46,6
	Quelle II, 22. Januar 1966	28,6
	25. Juli 1966	25,9
	Quelle III, 6. Dezember 1967	25,0
Zurzach		2,9
Region Rhone		
Bex	Rohsole	26,5
	Mutterlauge	630*
Lavey-les-Bains		5,6

* Eventuelle Beeinflussung durch Eindampfgerät

II. Vorwiegend sulfathaltige Quellen im Jura (Trias-Schichten) zum Teil im Grenzgebiet Ketten-Tafeljura

Eptingen	Quelle «Melsten»	3,0
Sissach	Alpbadquelle	2,5
Wintersingen	«Gipsi»	3,0
Meltingen	I	4,6
	II	5,5
Yverdon	Source Belair	2,3
	Ancienne Source	4,2
	Gleiche Region, aber vermutlich anderer Ursprung	
Yverdon	Source sulfureuse	0,1
Baden		0,13
Schinznach-Bad		0,17
Schinznach-Dorf	(Schenkenberg)	0,8

III. Alpine Trias-Gipsquellen

Adelboden		2,3
Weißenburg	I	1,3
	II	1,6
Leukerbad		0,77
Aproz		0,43

IV. Akratothermen

Saxon		2,0
Bad Ragaz		1,9

V. Mittelland (Molasse) und *Helvetischer Flysch*

Henniez	I	0,27
	II	0,23
Elm	I	0,3
	II	0,3
	III	0,4

VI. Graubünden

a) Typische «Bündner Säuerlinge» aus Penninischen Bündnerschiefern

		µg Mo/l
Passugg	Ulricus I, 20. August 1966	0,1
	II, 11. Oktober 1966	0,03
	Fortunatus	0,07
	Theophil	0,04
Sassal	Vinzenzquelle	0,04
	Petersquelle	0,03
Scuol-Tarasp-Vulpera	Luziusquelle	0,19
	Sfondrazquelle	0,13

	Sotsassquelle	0,17
	Lischanaquelle	1,08
Val Sinestra	Thomasquelle	0,36
	Ulrichsquelle	0,03
Rhäzüns		0,9
Rothenbrunnen		1,3

b) Quellen aus anderen Gesteinsarten in Graubünden

Peiden Bad		1,0
Vals	St. Petersquelle	0,65
	St. Joderquelle	1,05
Disentis		0,3
Bergün	Albulaquelle	5,0
St. Moritz		2,1

Sehr deutlich heben sich die beiden extremen Gruppen I und VIa voneinander ab: die Trias-Salzhorizonte (I, mittl. Muschelkalk) verleihen den dort entspringenden Quellen (bzw. den geförderten Solen) relativ sehr hohe Molybdängehalte. Demgegenüber sind die typischen Bündner Säuerlinge, meist stark mineralisierte, sehr kohlensäurereiche Quellen mit nicht sehr hohem Ertrag, sowohl auf der Westseite (Churer Rheintal) als auch im Osten (Unterengadiner Fenster) extrem niedrig im Molybdängehalt. Im nächsten Abschnitt (II. Gesteine) werden wir auf diese Unterschiede zurückkommen. In einer späteren Publikation gedenken wir die Beziehungen zwischen Gestein, Mineralwasser und Molybdängehalt noch genauer zu untersuchen.

Auffällig ist, daß andere Quellen aus Bündnerschiefer (Rhäzüns, Rothenbrunnen) höher im Molybdängehalt sind. Bei diesen zwei Quellen ist aber der Kohlensäuregehalt geringer, als bei den genannten «typischen» Säuerlingen, auch handelt es sich um Subthermen tieferen Ursprungs, relativ hohen Ertrages und entsprechend wohl anderer Genese.

Die Gruppe II (Sulfatreiche Quellen im Jura) weist zum Teil noch verhältnismäßig viel Molybdän auf. Die viel reicher mineralisierten Wässer von Baden und Schinznach-Bad sind dagegen recht molybdänarm, was u. E. auf gänzlich andere Verhältnisse am Ursprung dieser Wässer deutet.

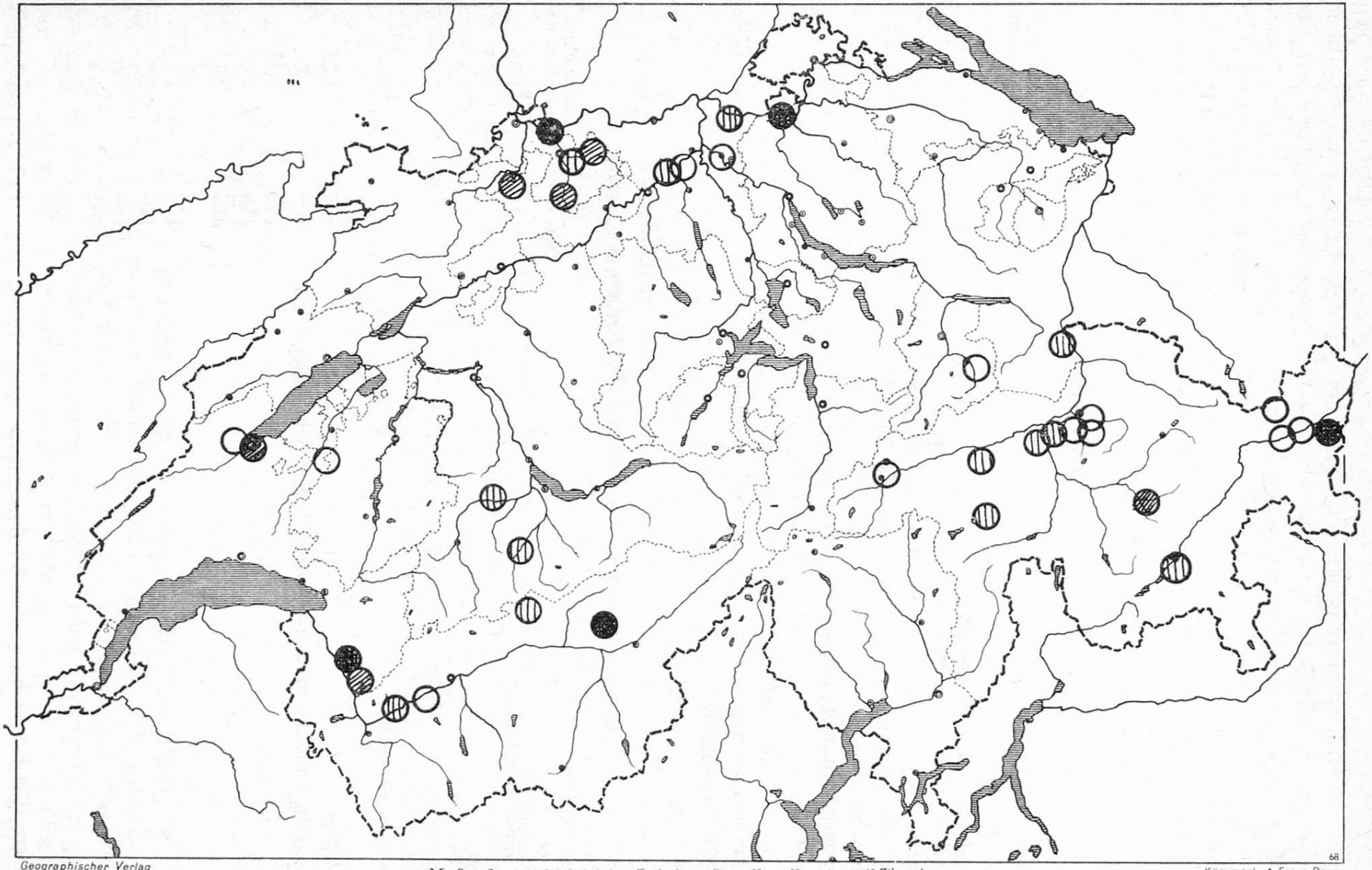
Bei den Gruppen III bis V sind die Beziehungen weniger klar. Es muß noch mehr Material gesammelt werden.

Die Karte soll einen generellen Ueberblick über die Lage und den Molybdängehalt der verschiedenen Quellen vermitteln.

II. Gesteine

Sobald durch die Molybdänbestimmung in den Gewässern allgemein und in den Mineralwässern im besonderen gewisse Anhaltspunkte über die Abgabe dieses

Der Molybdängehalt von Mineralwasser in der Schweiz



○ < 0,5: gering

◍ 0,5—3: mittel

▨ 3—6: zu hoch

● < 6: sehr hoch

Werte in μg/l

Elementes durch bestimmte geologische Horizonte an das Wasser vorlagen, haben wir versucht, diejenigen Gesteine zur Untersuchung heranzuziehen, die eine Beziehung zum Gehalt des Wassers zeigen konnten. Es ging uns vor allem darum, festzustellen, ob ein molybdänarmes Wasser auch aus einem molybdänarmen Gestein stamme, ein molybdänreiches dagegen aus einem entsprechend gehaltreicheren Material. Lag eine Parallelität vor oder kamen andere Faktoren zur Wirkung?

Tabelle 6. 1. Gesteine aus Graubünden

	Molybdän: mg/kg Gestein
a) Gestein neben Quellaustritt Passugg (typischer «Bündnerschiefer»)	0,05
b) dasselbe neben Austritt Helenenquelle Passugg	0,4
c) dasselbe neben Austritt Vinzenzquelle Sassal/Chur	0,2
d) Serpentin*, grüner, nicht verwitterter Fels, Nähe Weißfluhjoch/Davos	0,05
e) Serpentin*, braunes, angewittertes Felsstück	0,2
Mittelwert	0,18

* Der Serpentin wurde erhoben, um allenfalls den Gründen der Vegetationslosigkeit dieses Gebietes nachzugehen.

2. Bohrkerne von der Erschließung der Eglisauer Quellen

Gesteinsschichten	Tiefe in m	Molybdän mg/kg Gestein
Quelle II		
untere Süßwasser-Molasse	*115	1,95
	*175	1,05
Kalksandstein	200	1,4
Mergel-Eocän	260—266	0,9
* Mineralwasserzufluß		
Quelle III	75	1,0
(Hier war die Tiefe des Mineralwasserzuflusses nicht angegeben)	100	0,6
	150	0,45
	175	0,6
	210	0,9
Quelle IV	100	1,1
	126	1,4
	140	0,6
	160	0,4
	180	0,65
Mittelwert aller Gesteine		0,93

3. *Baltschiedertal* (Wallis)

	Molybdän mg/kg Gestein
a) Tonschiefer, äußeres Senntum (nicht benachbart den Mo-Glanz-Vorkommen)	0,15
b) Baltschieder-Granit	16,0
c) Baltschieder-Granit, Nebengestein v. Mo-Glanz	42,6

4. *Jura*

a) Liasschiefer, bituminös Mt-Terri (En Méchaimé)	21,0
b) Jurakalk, Dogger, Les Rangiers	0,12

5. *Verschiedene Gesteine*

Flysch Niesenkulm	0,42
Gneis bei Locarno (Madonna del Sasso)	0,55
Kalk Arzo (bei Mendrisio), Tessin	0,22

Die relativ wenigen, von uns unter 1. untersuchten Bündner Gesteine zeigen *im Mittel* effektiv einen recht geringen Molybdängehalt. Dennoch fand man auch hier ein Gestein (Fassung Helenenquelle), das mehr Molybdän enthielt. Es ist aber selbstverständlich, daß das Wasser nicht am Austritt der Quelle mineralisiert wird, sondern entlang dem gesamten Zufuhrweg des Felsuntergrundes. Die Gesteinsanalyse ist sozusagen nur eine «Momentaufnahme». Auf kurze Distanz können sicher große Verschiedenheiten auftreten. Dennoch besteht eine gewisse Wahrscheinlichkeit, daß die penninischen Bündnerschiefer und Serpentine relativ arm an Molybdän sind (siehe auch die Untersuchung von Lebensmitteln aus Graubünden. 2. Mitteilung).

Abgesehen von dieser möglichen Molybdänarmut des Gesteins könnte es auch die Form des Vorkommens, die Bindungsart dieses Elements sein, die eine Auflösung in Wasser erschwert. Schließlich sei aber auch an das pH des Wassers gedacht: Bei den Bündner «Säuerlingen» handelt es sich effektiv um «saure» Wässer, mit relativ viel CO_2. Zum Vergleich sei das pH des Eglisauer und des Passugger Wassers nebeneinander gestellt

	pH	µg Mo/l	freie CO_2
Passugg (Ulricus)	6,6	$< 0,1$	reichlich
Eglisau II	8,1	28	0

Wie schon unter C erwähnt, treten nach *Bovay* (1964) bei Blumenkohl Mangelerscheinungen auf, wenn der Boden ein pH unter 6,5 bis 6,0 aufweist. *Busev* (1964) setzt eine ähnliche Grenze (pH 6,5) für den Uebergang der Molybdate in die Paramolybdate ein, wobei die unter C besprochenen Sorptionsgleichgewichte zur Wirkung kommen. Jedenfalls ist aber die Menge Molybdän im Gestein am Ursprung der Eglisauer Quelle ganz wesentlich höher als bei den Bündner Säuer-

lingen. Auffällig bleibt es dennoch, daß so stark mineralisierte Quellwässer wie diejenigen von Passugg (7000—10 000 mg/l), Val Sinestra (5000—6000 mg/l) und Scuol-Tarasp (15 000—17 000 mg/l) derart geringe Mengen Molybdän aus den mineralführenden Schichten aufnehmen.

Daß die Gesteine in der Nähe der Molybdänglanz-Vorkommen (3) sehr molybdänreich sind, überrascht weniger. Wie der Angabe bei den fließenden Gewässern zu entnehmen ist, reichert sich dort das Wasser auch beträchtlich an Molybdän an.

Schließlich sind noch gewisse bituminöse Schiefer zu erwähnen (4), die sowohl nach unseren als auch nach den Arbeiten anderer Autoren (*Blumer* 1950) beträchtliche Mengen an Molybdän aufweisen. Hier geht man wohl kaum fehl, wenn man annimmt, daß in der Biosphäre dieses Element häufig eine starke Anreicherung erfährt, wie unter C aufgeführt.

Bei den Gesteinen kann an die Errechnung eines Mittelwertes nicht gedacht werden, da die Entnahmen gezielt erfolgten, wobei man nach besonders molybdänarmen Partien und anderseits nach solchen, die daran reich sind, Ausschau hielt.

Die Beziehung zwischen Gestein und Wasser, auf welche wir vor allem Gewicht gelegt haben, kann insofern zu falscher Interpretation führen als im Gestein generell von Milligramm/kg (ppm = Parts per Million) gesprochen wird, bei Gewässern dagegen von Mikrogramm/Liter oder kg (d. h. von ppb = Parts per Billion). Wird in diesem Sinn z. B. das Verhältnis Gestein/Mineralwasser in Eglisau oder in Passugg und Sassal betrachtet, so zeigt sich (in µg/kg)

Tabelle 7. Molybdängehalt in µg/kg

Eglisau

Untere Süßwassermolasse (Quelle II) Gestein, Tiefe µg/Mo/kg		Mineralwasser Quelle II Zuflüsse in m Tiefe µg Mo/kg	
115 m	1950	115 m	25,9
175 m	1050	175 m	28,6
200 m	1400		
Mittelwerte:	1466		27,3

Passugg und Sassal

Gestein von Quellfassung (Bündnerschiefer) in µg Mo/kg		Mineralwasser µg/Mo/kg	
Passugg Theophil	< 50	Theophil	0,04
Passugg Helene	400	(Fortunatus)	0,07
Sassal Vinzenzquelle	200	Vinzenz	0,04
Mittelwerte:	217		0,05

Der Molybdängehalt des Gesteins ist demnach selbst im Bündnerschiefer viel höher als derjenige des Wassers. Bei dem hohen Gehalt der unteren Süßwassermolasse in Eglisau könnte das lokal angeschnittene Gestein schon den Molybdängehalt des Wassers erklären. Eine Herkunft aus tieferen Trias-Schichten ist nicht notwendigerweise anzunehmen.

III. Molybdängehalt in Böden

Auch hier müssen wir feststellen, daß die Zahl der untersuchten Proben keineswegs ausreicht, um einen Mittelwert für die Schweiz zu bilden. Zudem wurde auch hier großenteils gezielt vorgegangen.

Tabelle 8. Bodenproben

	Mo mg/kg
a) Normale Gehalte	
Safnern (Biel, Kanton Bern) (Moräne, Alluvium)	0,41
Riggisberg BE (Moräne)	0,38
Hüntwangen ZH	
Kiesboden (Alluvium) (1)	0,33
Kiesboden (Alluvium) (2)	0,48
Unt. Süßwasser Molasse (1)	0,35
Unt. Süßwasser Molasse (2)	0,53
Moräne	0,60
b) Mangelgebiete	
Totalp oberhalb Davos-Wolfgang (verwitterter Serpentin)	0,20
*Tessin (Magadino-Ebene)** Mangelgebiete an Mo (Molybdän assimilierbar = extrahierbar)	
Camorino	0,20
Sementina	0,24
Gordola I	0,26
Gordola II	0,22
Alluvium Magad.	0,38
Alluvium Magad.	0,33
c) molybdänreiche Gebiete	
Baltschieder	
Kiesboden (Baltschieder, Dorf VS)	0,85
Baltschiedertal unterhalb Fundstellen Mo-Glanz (1)	31,0
Baltschiedertal unterhalb Fundstellen Mo-Glanz (2)	40,5
Mt-Terri (Jura)	
Boden auf bitumösen Schiefern (1)	22,5
Boden auf bitumösen Schiefern (2)	22,5

* Zitiert nach *Bovay* und *Canevascini,* La carence en molybdène sur choufleur au Tessin. Agric. romande, 1964, III (1 et 2) Série A: 8—11 et 20—21.

Bei Betrachtung der Werte von Böden des schweizerischen Mittellandes zeigen sich keine sehr großen Unterschiede. Ackererde oder Wiesenboden auf Kiesablagerungen, auf Moräne oder auf Molasse enthalten zwischen 0,33 und 0,60 mg Mo/kg, ohne eine deutliche Abhängigkeit vom Untergrund zu zeigen. Die Böden in der Magadino-Ebene, auf welchem Molybdän-Mangelsymptome bei verschiedenen Kulturpflanzen bemerkt wurden, scheinen deutlich ärmer an Molybdän zu sein, obwohl hier nicht die gleiche Methode der Bestimmung Anwendung fand, so daß kein eindeutiger Vergleich möglich ist. Bei tiefem pH (unter 6,5) traten diese Mangelschäden vielfach zutage.

Gering ist auch der Molybdängehalt im Erdreich, das durch Verwitterung von Serpentin der Totalp ob Davos entsteht. Wie schon dieser Name sagt, liegt hier eine nahezu vegetationslose Landschaft vor. Wie ein Schnitt zieht sich der Wechsel von Fruchtbarkeit und Vegetationslosigkeit an der Grenze anderer Gesteine und Böden gegen den Serpentin. Es wird hier aber kaum der Molybdänmangel allein im Spiele sein. Vermutlich liegen noch andere Imbalanzen vor.

Viel höhere Molybdängehalte zeigen Böden im Baltschiedertal unterhalb der dortigen Molybdänglanz-Vorkommen. Doch selbst im Talboden der Rhone, beim Dorf Baltschieder, wo großenteils Kies des Rhonetales den Untergrund bildet, ist der Molybdängehalt leicht erhöht. Sehr hoch ist auch die Erde auf den bituminösen Schiefern am Mont Terri (Jura). Leider waren wir außer in Hüntwangen noch nicht in der Lage, an den genannten Stellen den Einfluß des Bodens auf den Pflanzenwuchs genügend zu verfolgen (Hüntwangen: siehe Mitteilung 2).

In bezug auf die Zusammenhänge zwischen Molybdängehalt, pH des Bodens und dessen anderweitige Zusammensetzung sowie dessen Zugänglichkeit für die Pflanzen bleiben noch viele Fragen offen.

Die Bearbeitung dieses weitgespannten Themas und die Beschaffung des Materials wurde durch die Zuwendungen des schweizerischen Nationalfonds ermöglicht. Sehr wertvoll war für uns die Beratung in geologisch-geochemischer Richtung durch Herrn Prof. *Hügi*, Bern und Dr. *Steck*, Basel. Die Beschaffung zahlreicher Trinkwässer verdanken wir dem Entgegenkommen der Amtschemiker von Basel, Zürich-Kanton und Zürich-Stadt, Graubünden, Tessin, Neuchâtel, Waadt, Genf und Wallis. Die Verwaltungen der in der Arbeit aufgeführten Mineralquellen zeigten großes Verständnis für unsere Untersuchungen und waren stets bereit, uns zu helfen.

Bei der Ausführung der Arbeit halfen uns zunächst Frl. *Widmer*, Frl. *Portenier* und Herr *Tschäppät* am Eidgenössischen Gesundheitsamt, später Frau *Wälti*, Frl. *Schopfer* und Herr *Senften* am Institut für Lebensmittelchemie der Universität Bern.

Allen oben genannten sei für ihre Hilfe der beste Dank ausgesprochen.

Zusammenfassung

In der 1. Mitteilung über Vorkommen von Molybdän in der Schweiz haben wir uns darauf beschränkt, die Gehalte in fließenden Gewässern, in Trinkwasser, Mineralwasser, in Gesteinen und Böden, wie wir sie bei unseren Arbeiten erhielten, zu besprechen. In einer 2. Mitteilung werden wir versuchen, die Auswirkung der festgestellten Mengen auf die in der Schweiz gewonnenen Lebensmittel, vor allem die Milch, abzuklären. Daneben sollen aber auch andere Lebensmittel und Produkte des Stoffwechsels Berücksichtigung finden.

Die Ergebnisse der Arbeiten, über die in der 1. Mitteilung berichtet wird, lassen sich wie folgt gruppieren:

1. Der Gehalt an Molybdän im Wasser *der großen Stromsysteme* der Schweiz liegt im Mittel um 1 µg/l Wasser. Dabei scheinen gewisse Unterschiede von einem System zum andern vorzuliegen. Da jedoch in den fließenden Gewässern je nach Niederschlägen oder Schneeschmelze sehr verschiedene Mengen mineralarmen Wassers hinzukommen, ist eine Aussage erschwert.
2. Wie anzunehmen war, ist der Molybdängehalt in *Trinkwasser,* welches ja keine gröber dispersen Anteile enthält, geringer als in Flußwasser. Er kann im Mittel zu etwa 0,4 µg/l angenommen werden. Die tiefsten Werte lagen bei 0,12 µg/l (Bern), die höchsten um 1,2 µg/l (Genf).
3. *Mineralwässer* weisen gewaltige Unterschiede im Molybdängehalt auf, wobei kein Zusammenhang mit der Mineralisation, wohl aber ein solcher mit der geochemischen Beschaffenheit der Schichten, aus denen das Wasser entspringt, zu bestehen scheint. Die Gehalte schwanken zwischen 0,1 µg/l (Bündner Säuerlinge) bis zu 50 µg/l (Rheingebiet zwischen Bodensee und Basel), das heißt im Verhältnis 1 : 500.
4. *Gesteine* zeigen ebenfalls deutliche Unterschiede im Gehalt, wobei eine gewisse Parallelität der darin enthaltenen Menge mit der Konzentration des damit in Berührung stehenden Wassers zu erkennen ist. Die höchsten Gehalte weisen die Nebengesteine von Molybdänglanz und bituminöse Schiefer auf.
5. Soweit die wenigen Proben Schlüsse gestatten, zeigen *die Böden* des schweizerischen Mittellandes keine sehr stark divergierenden Gehalte an Molybdän (0,33 bis 0,60 mg/kg). In einzelnen Gegenden der Schweiz sind Molybdän-Mangelerscheinungen bei Pflanzen bekannt (Magadino-Ebene im Tessin). Der Molybdängehalt der Böden ist dort relativ niedrig. Ob es weitere solche Gebiete gibt, müssen kommende Untersuchungen zeigen. Anderseits wurden auch Talschaften entdeckt, in denen sehr hohe Molybdängehalte vorherrschen (Täler auf der rechten Seite des Wallis, im Jura Mt-Terri, Val S-charl in Graubünden).

Résumé

Dans cette première communication on a essayé de se rendre compte de la teneur en molybdène en Suisse, en analysant les cours d'eau, l'eau potable, l'eau minérale, les roches et le terroir. Dans une seconde communication, nous voulons en tirer les conclusions en ce qui concerne la teneur de cet élément dans les aliments et d'autres objets physiologiques.

Les résultats des travaux peuvent se résumer comme suit:

L'eau des grandes rivières contient en moyenne 1 µg, l'eau potable 0,4 µg Mo/l. Les eaux minérales naturelles diffèrent beaucoup les unes des autres, de 0,1 µg—50 µg/l, selon les couches desquelles elles s'écoulent. Il n'est pas possible de donner une moyenne

de la teneur des roches en molybdène. La proportion, comparée à celle des eaux, est de 10 à 100 fois plus élevée, et peut être exprimé en mg/kg, allant de 0,05 à 2 mg/kg. Les endroits les plus riches en contiennent jusqu'à 30 et 40 mg/kg.

Summary

In this first communication it was tried to determine the content of molybdenum in Switzerland by analysing river water, drinking water, mineral water, rocks and soils. In a second communication we will draw the conclusion concerning the content of this element in the foodstuffs and other physiological objects.

The results of the work can be summarized as follows:

The water of the great rivers contains on the average 1 μg, the drinking water 0,4 μg Mo/l. The natural mineral waters greatly differ from one another, from 0,1 μg—50 μg/l, according to the stratum from which they rise. It is not possible to give an average of the content of molybdenum of the rocks. The percentage, compared with that of the water, is 10 to 100 times higher and may be expressed in mg/kg, going from 0,05 to 2 mg/kg. The richest places contain up to 30 and 40 mg Mo/kg.

Literatur

Anderson A.: J. Australian Inst. Agr. Sci. **8** 73 (1942).

Arnon D. J. und *Stout P. R.:* Plant Physiol. **14** 599 (1939).

Barshad J.: Soil Sc. **71** 297 (1951).

Bear F. E.: Chemistry of the Soil, New York 1961.

Bertrand D. und *de Wolf A.:* Acad. Agric. France. Extrait Procès Verbal 16. 10. 1963.

Bitterli P.: Bull. Ver. Schweiz. Petrolgeol. und Ing. **26** Nr. 71, 41 (1960).

Blumer W. und *Erlenmeyer H.:* Helv. Chim. Acta **23** 45 (1950).

Bortels H.: Arch. Mikrobiolog. **1** 333 (1930).

Bovay E., Rod Ph. und *Canevascini V.:* Agriculture Romande **3** 2 (1946).

Busev A. J.: Analyt. Chemistry of Molybdenum. Uebersetzung aus dem Russischen. Oldbourne Press, London 1964.

Davies E. B.: Nature **156** 392 (1945).

Ferguson W. S. und and., Nature **141** 553 (1938) Jealott's Hill. Res. Sta Imp. Chem. Ind. Bull **1** (1940).

Gmelins Handbuch der anorgan. Chemie 1937.

Goldberg E. D.: Biogeochemistry of Trace Metals. Geol. Soc. Amer. Mem. **67** 1, 345 (1967).

Graeser S.: Schweiz. mineral. petr. Mitt. **45** 597 (1965).

Hügi Th.: Beitr. geol. Karte der Schweiz **94** 55 (1956). J. and Proc. Roy. Soc. New South Wales **96**, 65 (1963).

Ishibashi M. und and.: Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ. **32** 199 (1954). Chem. Abstr. **50**, 13 654 (1956).

Kellerhals P.: Ecl. geol. Helv. **55** 468 (1962).

Kellerhals P.: Geolog. d. nordöstl. Engadinerdolomiten. Diss. Bern (1966).

Ledermann H.: Beitr. z. Geol. d. Schweiz, Geotechn. Serie. Lfg. 33 1 (1955).

Mason B.: Principles of Geochemistry, Wiley, New York/London 1966.

ter Meulen H.: Rec. Trav. chim. Pays Bas **4** 50, 491 (1931). Nature **130** 966 (1932).

Mulder E. G.: Plant and Soil **1** 94 (1948). Plant and Soil **5** 368 (1954). Plant and Soil **10** 319 (1959).

Nicholas D. J. D. und *Nason A.:* J. Biol. Chem. **207** 353 (1954).
de Renzo E. C. und and.: Arch. Biochem. and Biophys. **45** 247 (1953). Arch. Biochem. and Biophys. **47** 242 (1954).
Richert D. A. und *Westerfeld W. W.: J.* Biol. Chem. **203** 915 (1953). J. Biol. Chem. **209** 179 (1954).
Schenker M.: Ecl. geol. Helv. **58** Nr. 1 423 (1965).
Shug A. L. und and.: J. Amer. Chem. Soc. **76** 3355 (1954).
Steck A.: Beitr. geol. Karte d. Schweiz 130 Lfg. 1—99 (1966).
Steinberg R. A.: J. agr. Res. **52** 439 (1936). J. agr. Res. **55** 891 (1937).
Stout P. R. und and.: Science **108** 471 (1948).
Taylor S. R.: Geochim. Cosmochim. Acta **28** 1273 (1964).
Thacker E. J. und *Beeson K. C.:* Soil Sci. **85** 87 (1958).
Underwood E. J.: Trace Elements in Human and Animal Nutrition, Acad. Press New York-London 1962.
Vinogradov A. P.: Spurenelemente in der Landwirtschaft, Akad. Verlag Berlin 1958. Geochemistry **7** 641 (1962).
Wedepohl K. H.: Geochemie, Sammlung Göschen 1967, Bd. 1224/1224a/1224b.

Die Entwicklung der lebensmittelrechtlichen Bestimmungen über Schmelzkäse in der Schweiz

Berend Strahlmann
Institut für Lebensmittelchemie der Universität Bern

Die schwierige Verarbeitung des harten Emmentaler Käses zu einem in Dosen sterilisierbaren Produkt und die schlechte Haltbarkeit dieses «Dosenkäses», der, für den Export bestimmt, doch eigentlich über längere Zeiten und auch bei hohen Temperaturen genußfähig bleiben sollte, waren im Jahre 1912 die Veranlassung für Walter Gerber und Fritz Stettler, einmal zu versuchen, ob der Käse nicht durch den Zusatz von Salzen haltbarer und feinteigiger gemacht werden könnte (B. *Strahlmann,* 1968c). Die Versuche hatten Erfolg, und seit 1913 wurden der erwärmten Käsemasse unter Rühren etwa 10 bis 20 % eines Zusatzes zugefügt, der bei seiner Herstellung durch die Bildung von Calciumcitrat aus Zitronensäure, Soda, gebranntem Kalk, Kochsalz, Cremefarbe und Wasser eine cremeartige Konsistenz hatte. Das in Dosen gefüllte Produkt wurde durch nochmaliges Erhitzen konserviert und erwies sich als recht haltbar. Da ihr Fabrikat allein für den Export bestimmt war und der notwendige Calciumcitratzusatz aus Konkurrenzgründen geheimgehalten werden mußte, waren W. Gerber und F. Stettler