

Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène
Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit
Band: 63 (1972)
Heft: 2

Artikel: Schweiz. Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie : Symposium über Spurenelemente = Société suisse de chimie analytique et appliquée : Symposium sur les éléments traces

Autor: [s.n.]

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-982793>

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: 30.01.2026

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. 28.— per Jahrgang (Ausland Fr. 33.—)
Suisse fr. 28.— par année (étranger fr. 33.—)

Preis einzelner Hefte Fr. 7.50 (Ausland Fr. 9.—)
Prix des fascicules fr. 7.50 (étranger fr. 9.—)

Band — Vol. 63

1972

Heft — Fasc. 2

Schweiz. Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie
Société suisse de chimie analytique et appliquée

Symposium über Spurenelemente Symposium sur les éléments traces

Dieses Symposium fand am 21. März 1972 im Konferenzsaal der Generaldirektion PTT in Bern statt.

Herr Dr. Y. Siegwart, Präsident der Gesellschaft, eröffnete die Tagung und hieß die über 120 Teilnehmer herzlich willkommen. Den Herren Dr. E. Bovay, Vizepräsident, und Dr. A. Miserez, Sekretär, dankte er für die Organisation des Symposiums. Hierauf gab er den Referenten das Wort frei für die Vorträge, die nachstehend publiziert sind. Die Referate wurden, wie aus den anschließenden Diskussionen hervorging, mit großem Interesse verfolgt.

Den Referenten sei für ihren wertvollen Beitrag bestens gedankt.

Der Sekretär

M. Kirchgessner, Institute of Animal Nutrition, Techn. University of Munich in D 805 Freising-Weißenstephan:

Alimentary Trace Elements Their Absorption and Availability in Metabolism

Elements ingested with the food and present at concentrations normally not exceeding 50 mg/kg bodyweight are designated trace elements. Even though iron is present in larger concentrations at times, it nevertheless is considered a trace element because it acts, similarly to other trace elements, as activator or constituent of various enzymes. The often used expressions «micronutrients» and «microelements» in place of «trace elements» certainly are less exact and can be misleading.

Essential trace elements are absolutely necessary for the normal metabolism of cells. In Table 1 these essential trace elements (Fe, I, Cu, Mn, Zn, Co, Mo, Se, Cr) are listed in the order of the discovery of their essential function. A trace element is considered essential, especially when its absence in the diet leads to deficiency symptoms, and a supplementation of this element can prevent or reverse these abnormalities. This is certainly very difficult to show because «removing trace elements» from food requires rather involved analytical procedures. Basically, however, it is sufficient to prove that the element in question has an essential function in metabolism. The definition of an essential trace element given by Cotzias (1967) may be broader.

Table 1 shows, besides the essential, also the possibly essential elements for which major parts of their essential function in the body could be proven. Furthermore, several examples of accidental trace elements are given. Their occurrence in food and in animals, of course, proves by no means that they have essential functions in the body. Certainly, in years to come, some of these trace elements will be identified as essential. This will depend particularly upon how successful diets and also mineral salts, which still contain many contaminants even as reagents of high purity, can be freed from the heavy metal for which essentiality is to be proven. Certainly, a valuable help toward this aim is, in many instances, an apparatus developed by Schwarz (1970) which allows the surrounding, including the respiratory air of the experimental animals, to be freed as much as possible from heavy metals without having necessarily to work under germfree conditions.

Table 1 Essential and accidental trace elements

Essential trace elements

| | | | |
|------------|----|--------------|--|
| Iron | Fe | 17th century | Sydenham and Willis |
| Iodine | I | 1820 | Coindet, J. F. 1820, Chatin A. 1854 |
| Copper | Cu | 1928 | Hart E. B., Steenboock H., Waddell J. and Elvehjem C. A. 1928 |
| Manganese | Mn | 1931 | Waddell J., Steenboock H. and Hart E. B. 1931 Kemmerer A. R., Elvehjem C. A. and Hart E. B. 1931 Orent E. R. and McCollum E. V. 1931 |
| Zinc | Zn | 1934 | Todd, W. R., Elvehjem C. A. and Hart E. B. 1934 |
| Cobalt | Co | 1935 | Marston H. R. 1935 Lines E. W. 1935 Underwood E. J. and Filmer J. F. 1935 |
| Molybdenum | Mo | 1953 | de Renzo E. C., Kaleita E., Heytler Oleson J. J., Hutchings B. L. and Williams J. H. 1953, Richert D. A. and Westerfeld W. W. 1953 |
| Selenium | Se | 1957 | Schwarz K. and Foltz C. M. 1957 Patterson E. L., Milstrey R. and Stokstad E. L. R. 1957, Schwarz K., Bieri J. G., Briggs G. M. and Scott M. L. 1957 |
| Chromium | Cr | 1959 | Schwarz K. and Mertz W. 1959 |

Possibly essential trace elements

| | | | |
|-----------|----|-------------------------------------|---|
| Strontium | Sr | 1949 | Rygh O. 1949 |
| Bromine | Br | 1956 | Huff J. W., Bosshardt D. K., Miller O. P. and Barnes R. H. 1956 |
| Cadmium | Cd | 1957 | Margoshes M. and Vallee B. L. 1957 Kägi J. H. R. and Vallee B. L. 1960, 1957 |
| Tin | Sn | 1970 | Schwarz K., Milne D. B. and Vingard 1970 |
| Vanadium | V | 1970 | Hopkins L. L. and Mohr H. E. 1970 |
| Nickel | Ni | (activates enzyme systems in vitro) | |
| Fluorine | F | (dental caries, skeleton) | |

Accidental trace elements

Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Ge, Hg, Li, Pb, Rb, Sb, Ti, Zr etc.

The more the rate of production is increased, the earlier the synthesis of animal protein is reduced if a deficiency of trace elements exists. There are examples of unbalanced nutrition in all geographical regions and climatic zones of the world. *Cuthbertson* (1970) estimates that the economical benefit of an additional supplementation with trace elements amounts to £ 500 million annually. This estimate certainly is too low considering that it does not represent even 1 % of the total value of the annual animal production in the world (calculated from FAO, 1969). Therefore, it is not surprising that research on trace elements expanded more and more during the last years and moves toward a «new era». Certainly, this is also true for human nutrition and medicine. Of course, we have to distinguish specifically between the importance of the trace element as an essential factor for the metabolism to function properly and its pharmacodynamic action. Supplying an essential trace element in excess of its requirement, therefore, cannot contribute to an increased performance and improved health. This will be pointed out with zinc as an example (Fig. 1). Weanling rats fed asemisynthetic, partially purified casein diet (cf. *Pallauf* and *Kirchgessner*, 1971a) and Zn-depleted for a short time before Zn supplementation showed optimum weight gains with 8 ppm zinc, while higher doses were of no additional benefit (*Pallauf* and *Kirch-*

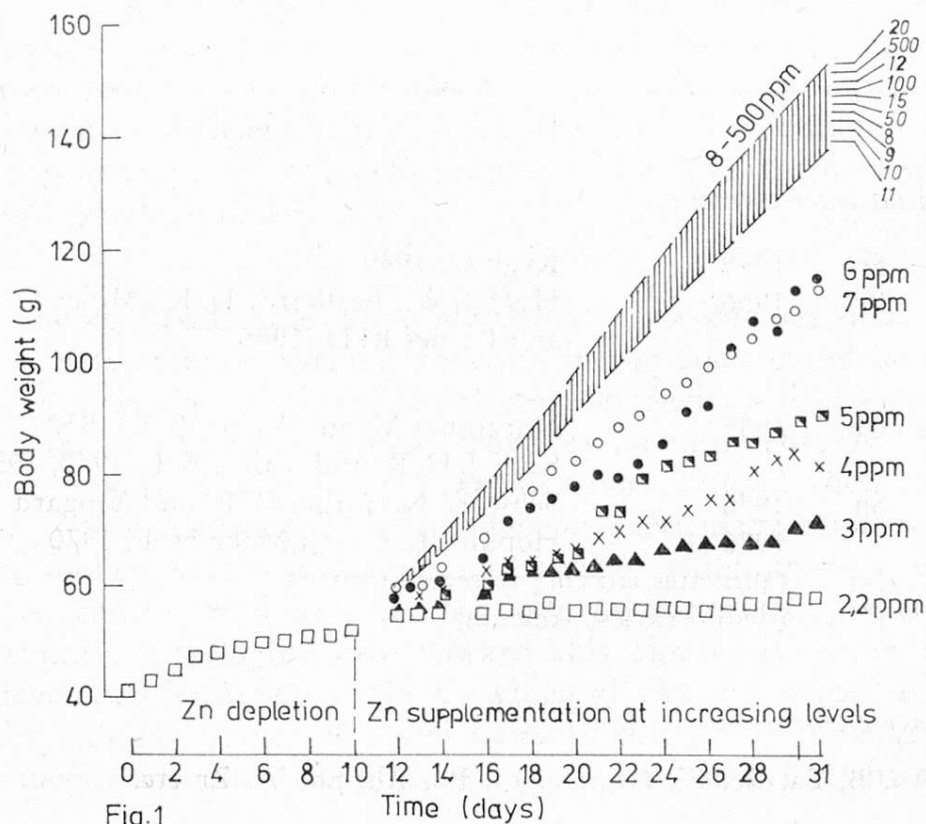


Fig.1
Average body weight gain of weaned rats during
Zn supplementation after a short period of Zn depletion

gessner, 1971b). After a supplementation for three weeks (Fig. 2) the serum had optimum zinc content with 12 ppm dietary zinc, and liver and bones with 15 ppm dietary zinc (Kirchgessner and Pallauf, 1972b; Pallauf and Kirchgessner, 1972a). A supplementation exceeding these levels does not change the zinc status of the organs any more because of homeostatic regulation. Thus, according to these

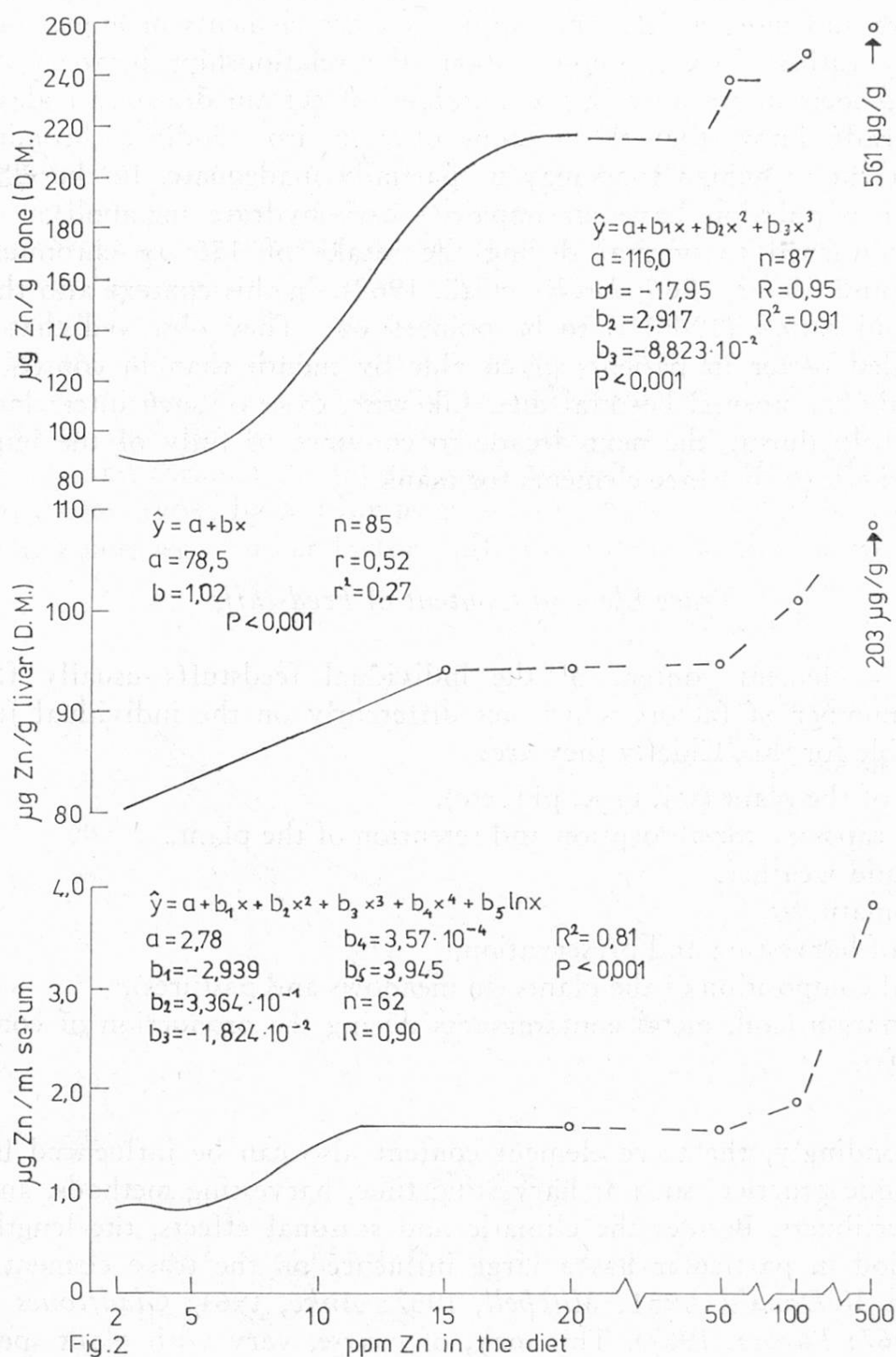


Fig.2

Regression of Zn concentration in different tissues of repleted rats on the dietary Zn level

studies the requirement is fully met with 12 to 15 ppm zinc in the diet. Only extremely high supplements (500 ppm zinc) which exceed the regulatory capacity of the animal body lead to prepathological accumulation of zinc in the tissues. A pharmacological mode of action surely exists during very high Cu-doses in swine production or in the effect of high amounts of lithium in manic-depressive states in human medicine (Mertz, 1971). The change in dietary habits and the extensive alterations made by food chemistry and technology also bring to light more and more a deficient supply of trace elements in human nutrition. So far, only rather little is known about the relationships between the trace elements and their importance in the aetiology of certain diseases. Today, however, we already know that the amount of zinc, iron, iodine, chromium, and selenium present in human food may be partially inadequate. In the USA 75 % of the older population have an impaired carbohydrate metabolism. Half of these cases returned to normal during the intake of 150 µg chromium daily (Glinsmann and Mertz, 1966; Levine et al., 1968). In this context also the report by Pories and Strain (1966) is to be pointed out. They observed that surgical wounds healed better in patients given zinc by mouth than in control persons receiving only the normal hospital diet. Likewise, cases of such interrelationships surely will help during the next decade to convince us fully of the importance and great benefit of the trace elements for mankind.

Trace Element Content of Feedstuffs

The trace element content of the individual feedstuffs usually fluctuates greatly. A number of factors which act differently on the individual feedstuffs are responsible for this. Chiefly they are:

- a) location of the plant (soil type, pH, etc),
- b) inherent capacity for absorption and retention of the plant,
- c) climate and weather,
- d) stage of maturity,
- e) method of harvesting and preservation,
- f) botanical composition of the plants (in meadows and pastures),
- g) contamination (soil, metal contaminants during the production of commercial feedstuffs).

Correspondingly, the trace element content also can be influenced by different agronomic practices such as harvesting time, harvesting methods, and application of fertilizers. Besides the climatic and seasonal effects, the length of the growth period in particular has a large influence on the trace element content (Beeson and McDonald, 1951; Mitchell, 1957; Anke, 1961; Gladstones and Loneragan, 1967; Purves, 1967). This may, of course, vary with plant species and soil type. We also investigated how the stage of growth influences the content of trace elements in meadow grass (Kirchgeßner, 1957a, b), in pasture (Kirch-

gessner et al., 1971a), in individual grasses (Kirchgessner et al., 1960a), in legumes (Kirchgessner et al., 1968a), and herbs (Müller and Kirchgessner, 1972). It certainly can be generalised that the concentration of Cu and also of Mn, Co, Zn and Mo decreases with advancing maturity of the plant, while Fe and I do not respond uniformly. Fig. 3 and 4 demonstrate the changes that these trace elements undergo in red clover and lucerne during growth. With advancing growth the concentration of these trace elements decreased to nearly half (Kirchgessner et al., 1968a).

Trace Element Absorption

In meeting the optimum requirement for trace elements the content as such, however, is less crucial than the portion present that can be absorbed by the animal. Therefore, the requirement should be used with reference to the absorbable amount as is done in the case of nutrients. While the digestibility of nutrients can be measured readily, it is quite different, however, with trace elements just as it is with minerals. In contrast to nutrients, elements after their absorption are returned in part to the faeces with the bile (Mahoney et al., 1955; Giltin et al., 1960; Scheuer and Barka 1964; Finch, 1969), via the pancreas (Magee and Hong, 1959), and through the intestine (Mahoney et al., 1955; Gilbert and Taylor, 1956; Owen, 1964; Bertinchamps et al., 1966). Apart from the absolute level in the diet, a number of other factors influence the absorption of trace elements.

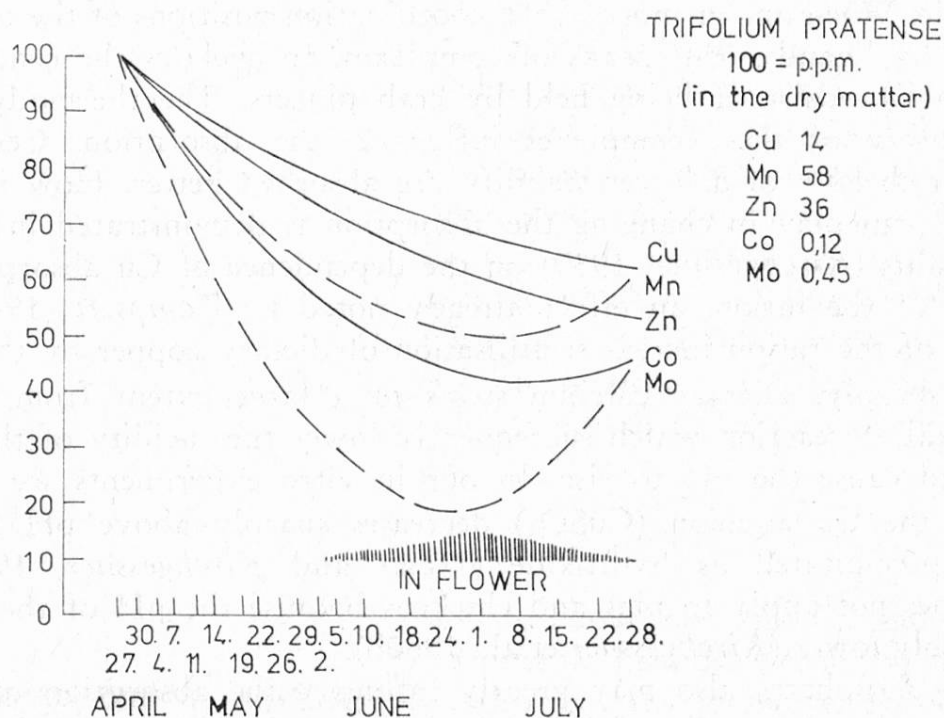


Fig. 3
Changes in the trace element content of red clover with advancing growth

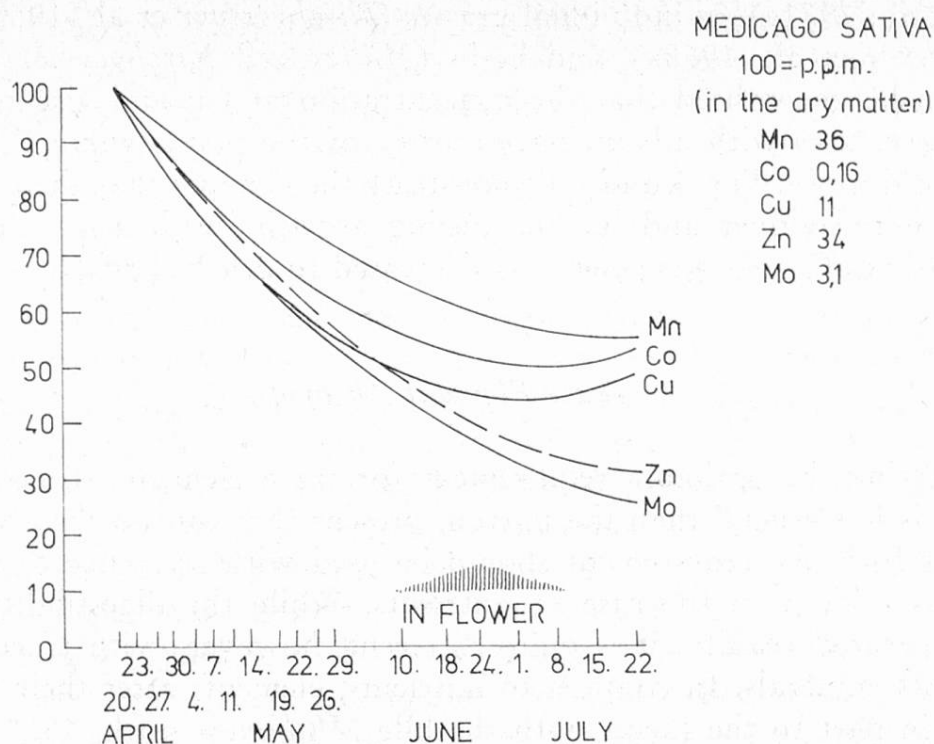


Fig. 4
Changes in the trace element content of lucerne with advancing growth

In the gastrointestinal tract the trace elements interact with the gastric, pancreatic, and biliary secretions and also with the other dietary constituents. Thereby, the pH, the solubility, and the capacity to form metal complexes or chelates play a special role. When one or more of the coordination positions of the central atom is occupied by ligands, one speaks of complexes. In chelates the central atom is enclosed by ligands as if being held by crab pincers. The thermodynamic and kinetic stability of these complexes influences the absorption. Certainly, the metals from chelates of a lower stability are absorbed better. How important a role the pH can play in changing the absorption is demonstrated in our studies with ruminants (*Kirchgessner*, 1959) on the dependence of Cu absorption on the Ca content of the ration, an effect already noted by *Tompsett* (1940). As the Ca content of the ration increases, utilisation of dietary copper by the ruminant diminishes sharply. Dietary calcium stems to a large extent from compounds with an alkaline reaction which subsequently lower the acidity of the intestinal contents and cause the pH to rise. In our in vitro experiments we found that dialysis of the Cu aquoion (CuSO_4) decreases sharply above pH 5,5 because copper is precipitated as hydroxide (*Weser and Kirchgessner*, 1965b). This situation does not apply to pigs and chickens because the pH of their stomachs is considerably lower (*Kirchgessner et al.*, 1960b).

Dietary phosphates also may greatly influence the absorption of trace elements. Thus, the absorption of iron (*Büttner and Muhler*, 1959; *Jacobi et al.*, 1965; *Forth et al.*, 1965; *Forth and Rummel*, 1966), of zinc (*Lewis et al.*, 1957; *Heth et al.*, 1966), and of copper (*Kirchgessner and Weser*, 1965) is affected adver-

sely by the addition of various phosphates. Among the organic phosphates phytate exerts the strongest effect (cf. *Forth and Rummel*, 1972). Generally, trace elements appear to be absorbed better during deficiency than during a normal supply. *Forth et al.* (1968) showed that dietary iron was utilised better by anaemic rats than by animals supplied adequately with iron. According to our in vitro investigations this is also true for copper and zinc.

Trace Element Complexes

There is no doubt that the type of complex or chelate in which trace elements are present in the diet, or the breakdown products which they form in the gastrointestinal tract, play a major role in absorption. The great importance of the complexes in food was demonstrated by *Mills et al.* (1954, 1956, 1958). They showed that copper from a complex present in meadow grass can be absorbed considerably better than from CuSO_4 . Similar complexes also exist in the case of zinc and manganese (*Bremner*, 1970).

How strongly dietary constituents can influence absorption became apparent through in vitro experiments (*Weser and Kirchgessner*, 1965 a, b, c). The dialysis of copper sulphate was inhibited by dietary constituents. An explanation for this observation is that the rate of diffusion is diminished by the formation of complexes. The inhibition increased with the extent of formation and the stability of the complexes. Corresponding results were obtained under analogous conditions in vivo (*Kirchgessner and Weser*, 1965). Fasting animals absorbed the copper from copper sulphate considerably faster than from Cu complexes.

Just the opposite was true during food intake. The high concentration of Cu-binding substances in the intestinal tract generally leads to the formation of macromolecular compounds with the soluble copper of the food. Consequently, the rate of Cu transfer is considerably reduced. Under these conditions copper is absorbed better from small stable chelates because it cannot be bound by macromolecular ligands (*Kirchgessner and Weser*, 1965; *Kirchgessner and Grassmann*, 1970a). *Kratzer and Starcher* (1963) and *Nielsen et al.* (1966) were able to show that zinc could be utilised from its complexes which have a thermodynamic stability constant of up to $\log K = 18$. At least, the Zn deficiency symptom could be reversed with the administration of such Zn complexes. According to *Forth and Rummel* (1972) complex iron may be utilised up to a stability of the complex of only $\log K = 12$ to 14.

Amino Acid Complexes

In contrast to the minerals Na, K, and to about half also Ca and Mg, trace elements are bound almost completely to organic ligands. Certainly, in biological media protein and its products of hydrolysis, the amino acids, occur most frequently as ligands. With this in mind we devoted a series of experiments (*Kirchgessner et al.*, 1967; *Kirchgessner and Grassmann*, 1970a, b) to investigating the effect of amino acids and some «derivatives» on Cu absorption. When

copper was added as an amino acid, peptide, or polypeptide complex, the Cu content of the liver was considerably higher than in the case of copper sulphate. The Cu complexes of monomeric amino acids are absorbed better than those of dimeric ones. The latter ones, in turn, are absorbed better than those of trimeric or polymeric amino acids. Besides stability and size, the configuration of the amino acid affects the rate of absorption. When Cu-D-amino acid complexes were ingested, considerably less copper was stored in the liver than when the corresponding L-compounds were administered. Still another factor of influence is the type of amino acid. Thus, copper from complexes of the leucine series, for example, was absorbed better throughout than from the much smaller alanine complexes.

These results also indicate that the influence of molecular size on absorption is not always strictly valid. Lengthening the alkyl residue of an amino acid, therefore, cannot be taken as the sole criterion of the rate of absorption of the corresponding Cu complex. These indications of a specific influence of the amino acid on Cu absorption were investigated in the case of 15 different L-amino acid complexes (*Kirchgessner and Grassmann, 1970a*). Again, the Cu supplementation resulted in a sharp rise in the Cu content in the liver of all groups. When the Cu storage in the liver of the group receiving copper sulphate is set equal to 100, the retention in the other groups is on the order of 80 to 140. It is particularly high when Cu-(L-Val)₂, Cu-(L-Phe)₂, or Cu-(L-Ile)₂, and also Cu-(L-Tyr)₂ or Cu-(L-Leu)₂ are supplemented. The storage in the liver is greatest with supplements of complexes of essential amino acids. Thus, within the range of the stability constants of the amino acid complexes examined, the specific effect of the ligands is no doubt of primary importance. Similarly, it can be deduced from the findings that the molecular size, within certain limits, is less important than the specific influence of the ligand (*Kirchgessner and Grassmann, 1970a*). In spite of the very different size of the ligands, the Cu retention from phenylalanine (mol. wt. 165) and valine (mol. wt. 117) was more or less of the same order but considerably higher than from alanine (mol. wt. 89) and threonine (mol. wt. 119). Improved Cu absorption was also found during supplementation of Cu complexes with organic acids (*Grassmann and Kirchgessner, 1969*).

Trace Elements Interactions

Not only the known copper-molybdenum-sulphate interrelationship but also other metal-metal interactions can be associated with the formation of complexes. During supplementation with high levels of copper sulphate in pig rations, we obtained greater retentions of Fe, Zn, Mn, and Co (*Kirchgessner and Weser, 1963, 1965*). To investigate this we carried out some dialysis experiments. Physiological quantities of Fe, Zn, Mn and Co were suspended in an aqueous KCl solution together with egg albumin as a macromolecular complexing ligand, and thus the dialysis coefficients of these cations were determined. When the dialyses were repeated under similar conditions, but with the addition of copper sulphate, the

coefficients were higher. Since copper is one of the strongest complex-forming metals of the first transition group, it forces the more weakly bound metals out of the macromolecular protein complexes and thereby improves their absorptive conditions.

Availability of Trace Elements in Metabolism

Not merely the absorption but also the availability of the trace elements in metabolism depends upon the formation of complexes. Here, of course, the stability of the chelates is of major importance. The prerequisite for a trace element to go into function is its release from the complex and its exchangeability, respectively. Certainly, this can be measured only by biochemical criteria. The metal-containing enzymes present themselves as particularly suitable tests. For measuring differences in the availability of copper in metabolism ceruloplasmin is suited. In Tables 2 and 3 the changes of the Cu content and the ceruloplasmin

Table 2

Cu content of the liver and ceruloplasmin activity during Cu-deficient nutrition for 40 days

| Time (days) | Cu content of the liver ($\mu\text{g/g D.M.}$) | Ceruloplasmin activity ($\Delta E_{550}/10 \text{ min/ml Serum}$) |
|----------------|---|--|
| 0 | $30,7 \pm 8,6$ | 0,332 |
| 10 | $15,4 \pm 1,3$ | 0,228 |
| 17 | $10,5 \pm 1,0$ | 0,232 |
| 26 | $10,9 \pm 1,0$ | 0,140 |
| 40 | $6,8 \pm 0,8$ | 0,104 |

Table 3

Effect of different Cu compounds on the Cu content of the liver and the ceruloplasmin activity

| Supplement | Cu content ($\mu\text{g/total liver}$) | Ceruloplasmin activity ($\Delta E_{550}/10 \text{ min/ml Serum}$) |
|-------------------|---|--|
| CuSO ₄ | $34,9 \pm 5,5$ | $0,189 \pm 0,057$ |
| Cu-citrate | $34,7 \pm 5,5$ | $0,240 \pm 0,044$ |
| Cu-fumarate | $37,8 \pm 1,8$ | $0,143 \pm 0,044$ |
| Cu-oxalate | $39,1 \pm 4,2$ | $0,257 \pm 0,050$ |
| Cu-EDTA | $42,2 \pm 6,1$ | $0,313 \pm 0,065$ |
| Cu-L-leucinate | $38,0 \pm 2,7$ | $0,310 \pm 0,050$ |

activities of the liver are shown in response to Cu depletion and supplementation with various Cu complexes (Kirchgessner and Grassmann, 1970c). With decreasing liver Cu storage the ceruloplasmin activity was reduced concurrently. Judging from the ceruloplasmin activity, it seems that in this experiment copper from Cu-L-leucinate is most available in the intermediary metabolism. Copper from Cu-fumarate is least available. The influence of the other ligands showed the same trend in the liver storage test.

Besides ceruloplasmin, the cytochrome oxidase also is reduced in the liver of pigs and rats fed Cu-deficient diets (Gubler et al., 1957; Dreosti, 1967). Similarly, the activity of amine oxidase (Hill and Kim, 1967) and tyrosinase (Frieden, 1968) may depend on copper nutrition. Also the activity of various Zn-dependent enzymes is altered during zinc deficiency. Prasad et al. (1967, 1969) found in bones of Zn-deficient rats in comparison to controls on a restricted diet a reduced activity of lactic dehydrogenase (LDH), alcohol dehydrogenase (ADH), malic dehydrogenase (MDH), and alkaline phosphatase. In the testes the activity of the first three enzymes also decreased. In the studies of Kfoury et al. (1968) the activity of ADH in the liver and of glutamic dehydrogenase in the kidneys was reduced. In our investigations the liver of Zn-deficient rats had lower activities of LDH in addition to ADH, but not MDH. The pancreatic carboxypeptidase A (see also HSU et al., 1966) and the alkaline phosphatase in serum and bones of Zn-depleted rats were also reduced very extensively.

Possible Methods for Determination of Deficient or Suboptimal Supply of Trace Elements

These enzyme activities, however, can be used not only as a means to measure the availability of vastly different trace element compounds, but also as an excellent indicator of the specific state of supply of trace elements. Thus, cytochrome oxidase (Mills and Dalgarno, 1970; Poole, 1970) and ceruloplasmin (Todd 1970; Rish, 1970) already have been proposed as tests for copper. Certainly, such determinations together with serum analyses and biopsies of liver and bones are the best way to evaluate the supply state of the animal body. Fig. 5 shows the change of the zinc contents of liver and bones (femura and humeri) of growing rats during extreme Zn depletion (Kirchgessner and Pallauf, 1972a). Within 5 weeks the depletion approaches asymptotically a lethal limit.

Also the geochemical ecology (Kovalsky, 1970) and the analysis of hair (Anke, 1965, 1967; Hennig, 1965; Miller et al., 1965; Schellner, 1971) were proposed and applied repeatedly as means to evaluate the trace element supply of farm animals. But in model experiments with rats fed a semisynthetic Zn-deficient diet it could be shown with different Zn supplements (Pallauf and Kirchgessner, 1972b) that the hair test cannot be recommended, generally, as an indicator of the Zn status of farm animals. A stepwise increase in zinc supplementation from 2 to 8 ppm even resulted in reduced zinc contents of the hair, as is outlined in Fig. 6. Only within the range of suboptimum supply of hair growth (9 to

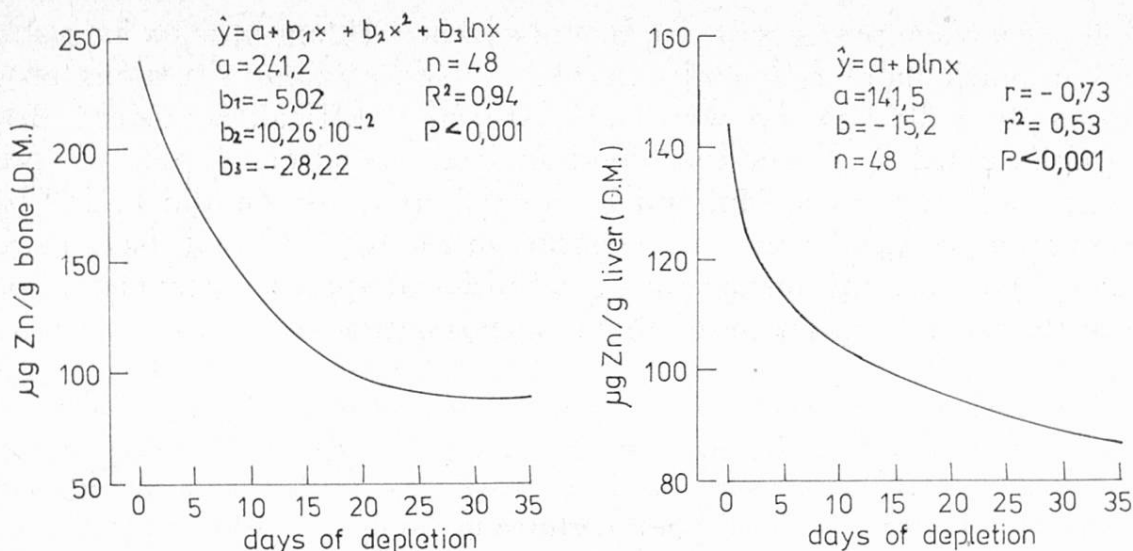


Fig.5

Zn depletion in livers and bones (femora and humeri)
of weaned rats under extreme dietary Zn-deficiency (2mg Zn/kg diet)

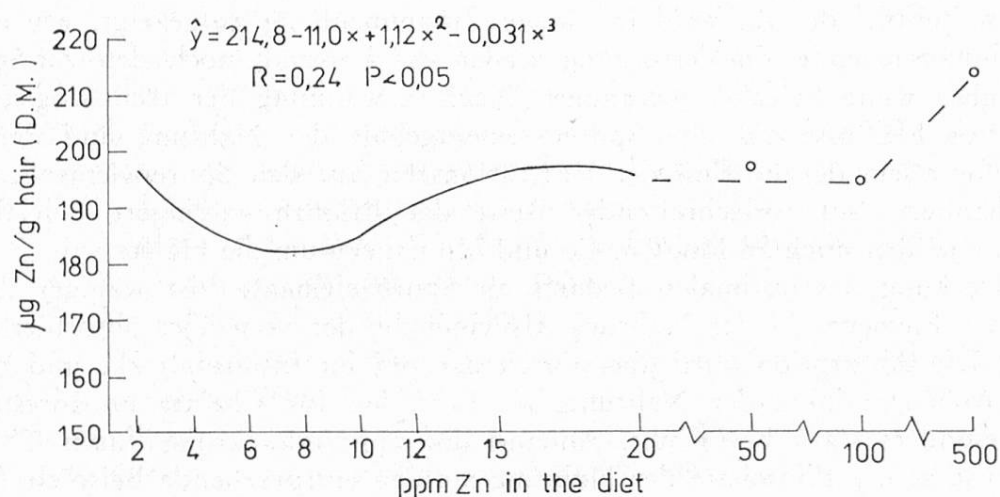


Fig.6

The Zn concentration of hair in relation to the Zn content of the diet
-the regression equation is calculated for 2-20ppm dietary Zn -

15 ppm), the Zn content of hair increased in response to higher dietary zinc intakes. Above this range a plateau was reached.

While instances of absolute deficiencies of many trace elements become known even today in typical agricultural countries where the production still rests exclusively on the soil and the natural conditions, a new problem arises in highly mechanised industrial countries where animal production is frequently independent of the land. Because of the radical changes in agricultural production (specialisation, single-crop farming, improved breeds, enormous increases in plant and animal performance) and the multi-component food rations of high quality,

distinct deficiency symptoms will appear only rather seldom in mass animal production; but much more frequently than ever before latent situations of sub-optimum supply will show up which are especially difficult to detect. Besides mineral studies based on serum and blood analyses, based on biopsies of specific organs, e. g. the liver for Cu, Mn, and Zn, or the bones for Zn and F, and based on determinations of particular trace elements in the food, we will have to reply in the future more heavily on measuring activities of specific enzymes in order to arrive at the range of optimum supply in mineral nutrition.

Zusammenfassung

Zu den bisher bekannten essentiellen Spurenelementen für den tierischen Organismus (Fe, J, Cu, Mn, Zn, Co, Mo) kamen in den letzten Jahren Selen und Chrom sowie als möglich-essentielle Spurenelemente Sr, Br, Cd, Sn, V, Ni und F hinzu. Die Definition der essentiellen Funktion dieser Spurenelemente wird dabei von der pharmakologischen Wirkung abgegrenzt und ihre Bedeutung vor allem auch für die menschliche Ernährung dargelegt. Am Beispiel des Zn wird in diesem Zusammenhang aufgezeigt, wie eine über den Bedarf hinausgehende Zn-Versorgung weder die Leistung noch den Zn-Status des Organismus über weite Strecken verändert. Nach Erwähnung der technologischen und agrartechnischen Einflüsse auf den Spurenelementgehalt der Nahrung und der Futtermittel wird vor allem der Einfluß der Vegetationszeit auf den Spurenelementgehalt der Pflanzen behandelt. Mit fortschreitender Reife der Pflanze verringert sich die Konzentration an Cu, aber auch an Mn, Zn, Co und Mo nahezu um die Hälfte.

Für die Deckung des optimalen Bedarfs an Spurenelementen ist weniger der absolute Gehalt der Elemente in der Nahrung als vielmehr der vom Tier absorbierbare Teil entscheidend. Die Absorption wird aber durch das pH im Intestinaltrakt und die Möglichkeit der Abbauprodukte der Nahrung, als Liganden für Chelate im Intestinaltrakt zu dienen, besonders stark beeinflußt. Anhand der pH-Veränderung durch Ca-Zulagen sowie der Einflüsse der Phosphate der Nahrung werden entsprechende Beispiele für einen negativen Einfluß auf die Cu- bzw. Fe- und Zn-Absorption gegeben. Dabei spielt die thermodynamische und kinetische Stabilität für die Absorption dieser Komplexe eine wichtige Rolle.

Beim Protein, das mit seinen entsprechenden Abbaustufen, den Aminosäuren, sicherlich am häufigsten auftritt, spielt weniger die Stabilität als vielmehr die Molekülgröße, die Konfiguration und der spezifische Einfluß der Aminosäure für die Absorption eine Rolle. Bei fast allen essentiellen Aminosäuren wird das Cu besser aus dem Cu-Komplex absorbiert als in Form des CuSO_4 , wobei mit steigender Molekülgröße (dimer, trimer, polymer) die Absorption abnimmt. Sogar bei der Interaktion kann diese Komplexbildung eine große Rolle spielen, wenn beispielsweise Cu mit der stärksten Affinität Chelate zu bilden, andere Spurenelemente aus dem Komplex verdrängt und damit zu einer höheren Absorption dieser Spurenelemente führen kann.

Durch die Komplexbildung wird nicht nur die Absorption, sondern auch die Verfügbarkeit der Spurenelemente im Stoffwechsel determiniert. Die intermediäre Verfügbarkeit läßt sich dabei durch die Aktivität metallhaltiger Enzyme prüfen. Am Beispiel einer Cu-Depletion und -Repletion wird der Einfluß auf die Coeruloplasminaktivität

aufgezeigt. Bei Zulage verschiedener Cu-Salze bzw. Cu-Chelate zeigt sich, daß bei Cu-L-Leucinat die höchste Coeruloplasminaktivität und bei Cu-Fumarat hingegen die geringste Aktivität auftritt. Für die Messung der Zn-Verfügbarkeit bieten sich die Veränderungen in der Aktivität von Lactatdehydrogenase, Malatdehydrogenase, Alkoholdehydrogenase und alkalischer Phosphatase in Leber bzw. Knochen an. Auch die Pankreas-Carboxipeptidase ist bei Zn-Mangel reduziert. Diese Enzyme lassen sich nicht nur zur Messung der intermediären Verfügbarkeit der verschiedenen Spurenelementverbindungen heranziehen, sondern dürften auch einen guten Indikator für den jeweiligen Spurenelementstatus darstellen. Am Beispiel des Verlaufs der Zn-Gehalte in Leber und Knochen wachsender Ratten bei De- und Repletion wird auch die Möglichkeit zusätzlicher Messungen der Spurenelementgehalte durch Biopsie aufgezeigt, um den Versorgungszustand eines Organismus zu charakterisieren. Diese verschiedenen Möglichkeiten, mangelnde Spurenelementversorgungen zu diagnostizieren, dürften in der ernährungsphysiologischen Forschung durch die immer intensiver werdende tierische Produktion größte Bedeutung erlangen.

References

- Anke M.: Z. Acker- u. Pflanzenbau, **112**, 113 (1961).
 Anke M.: Arch. Tierernährg. **15**, 469 (1965).
 Anke M.: Arch. Tierernährg. **17**, 1 (1967).
 Beeson K. C. and McDonald A. H.: Agronomy J. **43**, 589 (1951).
 Bertinchamps A. J., Miller S. T. and Cotzias G. L.: Am. J. Physiol. **211**, 217 (1966).
 Bremner I.: Proceedings Intern. Symposium Trace Element Metabolism in Animals p. 366 (Mills, C. F. ed.) Livingstone, Edinburgh and London 1970.
 Büttner W. and Muhler J. C.: Proc. Soc. Exper. Biol. Med. **100**, 440 (1959).
 Chatin A., C. R.: Acad. Sci. **30—39**, (1850—1854).
 Coindet J. F.: Ann. Chim. Phys. **15**, 49 (1820).
 Cotzias G. C.: Proc. 1st Annu. Conf. Trace Substances Environ. Health, (Hemphill, D. D. ed.), p. 5, Columbia Missouri (1967).
 Cuthbertson D.: Proceedings Intern. Symposium Trace Element Metabolism in Animals p. 1 (Mills, C. F. ed.) Livingstone, Edinburgh and London 1970.
 Dreosti I. E.: S. African J. Agric. Sci. **10**, 95 (1967).
 FAO: Production Yearbook **23** (1969).
 Finch C. A.: Iron Loses in Roche, M. (Moderator): Iron Metabolism and Anemia, Proceedings of a Symposium PAHO Advisory Committee, Scientific Publication, No. 184, Washington D. C. (1969).
 Forth W., Pfleger K., Rummel W., Seifen E. and Richmond S. J.: Naunyn-Schmiedeberg's Arch. exp. Path. Pharmacol. **252**, 242 (1965).
 Forth W. and Rummel W.: Med. Pharmacol. exp. **14**, 384 (1966).
 Forth W., Rummel W. and Pfleger K.: Naunyn-Schmiedeberg's Arch, exp. Path. Pharmacol. **261**, 225 (1968).
 Forth W. and Rummel W.: Gastrointestinal absorption of heavy metals, Pergamon Press, Oxford, in press (1972).
 Frieden E.: Sci. Am. **218**, 103 (1968).
 Giltin D., Hughes W. J. and Janeway C. A.: Nature **188**, 150 (1960).
 Gilbert I. G. F. and Taylor D. M.: Biochim. Biophys. Acta **21**, 545 (1956).
 Gladstones J. S. and Loneragan J. F.: Aust. J. Agr. Res. **12**, 427 (1967).

- Glinsmann W. H. and Mertz W.: Metabolism, **15**, 510 (1966).
- Grassmann E. and Kirchgessner M.: Z. Tierphysiol., Tierernährg. u. Futtermittelkde. **25**, 125 (1969).
- Gubler C. J., Cartwright G. E. and Wintrobe M. M.: J. Biol. Chem. **224**, 533 (1957).
- Hart E. B., Steenbock H., Waddell J. and Elvehjem C. A.: J. Biol. Chem. **77**, 797 (1928).
- Hennig A.: Arch. Tierernährg. **15**, 331 (1965).
- Heth D. A., Becker W. M. and Hoekstra W. G.: J. Nutr. **88**, 331 (1966).
- Hill C. H. and Kim C. S.: Biochem., Biophys. Res. Commun. **27**, 94 (1967).
- Hopkins L. L. and Mohr H. E. (1970): Cited by Underwood (1971) p. 416.
- Hsu J. M., Anilane J. K. and Scanlan D. E.: Science N. Y. **153**, 882 (1966).
- Huff J. W., Boßhardt D. K., Miller O. P. and Barnes R. H.: Proc. Soc. Exp. Biol. Med. **92**, 216 (1956).
- Jacobi H., Pflieger K. and Rummel W.: Naturwissenschaften **43**, 354 (1956).
- Kägi J. H. R. and Vallee B. L.: J. Biol. Chem. **235**, 3460 (1960), **236**, 2435 (1961).
- Kemmerer A. R., Elvehjem C. A. and Hart E. B.: J. Biol. Chem. **92**, 623 (1931).
- Kfoury G. A., Reinhold J. G. and Simonian S. J.: J. Nutr. **95**, 102 (1968).
- Kirchgessner M.: Z. f. Tierernährg. u. Futtermittelkde. **12**, 304 (1957a).
- Kirchgessner M.: Landwirtschaftl. Forschung **10**, 45 (1957b).
- Kirchgessner M.: Z. Tierphysiol., Tierernährg. u. Futtermittelkde. **14**, 278 (1959).
- Kirchgessner M., Friesecke H. and Koch G.: Fütterung und Milchezusammensetzung, BLV München, Basel, Wien (1965).
- Kirchgessner M. and Grassmann E.: Z. Tierphysiol., Tierernährg. u. Futtermittelkde. **26**, 3 (1970a).
- Kirchgessner M. and Grassmann E.: Proceedings Intern. Symposium Trace Element Metabolism in Animals p. 277 (Mills, C. F. ed.) Livingstone, Edinburgh and London 1970b.
- Kirchgessner M. and Grassmann E.: Z. Tierphysiol. Tierernährg. u. Futtermittelkde. **26**, 340 (1970c).
- Kirchgessner M., Müller H. L. and Voigtländer G.: Wirtschaftseig. Futter **17**, 179 (1971a).
- Kirchgessner M., Grassmann E., Krippel J. and Müller H. L.: Züchtungskunde **43**, 336 (1971b).
- Kirchgessner M., Voigtländer G., Maier D. A. and Pahl E.: Wirtschaftseig. Futter **14**, 112 (1968a).
- Kirchgessner M., Güll J. and Grassmann E.: Milchwissenschaft **23**, 424 (1968b).
- Kirchgessner M., Mertz G. and Oelschläger W.: Arch. Tierernährg. **10**, 414 (1960a).
- Kirchgessner M., Munz W. and Oelschläger W.: Arch. Tierernährg. **10**, 1 (1960b).
- Kirchgessner M. and Pallauf J.: Z. Tierphysiol. Tierernährg. u. Futtermittelkde. **29**, 65 (1972a).
- Kirchgessner M. and Pallauf J.: Z. Tierphysiol. Tierernährg. u. Futtermittelkde. **29**, 77 (1972b).
- Kirchgessner M. and Weser U.: Z. Tierphysiol. Tierernährg. u. Futtermittelkde. **18**, 181 (1963).
- Kirchgessner M. and Weser U.: Z. Tierphysiol. Tierernährg. u. Futtermittelkde. **20**, 44 (1965).
- Kirchgessner M., Weser U. and Müller H. L.: Z. Tierphysiol. Tierernährg. u. Futtermittelkde. **22**, 76 (1967).
- Kovalsky V. V.: Proceedings Intern. Symposium Trace Element Metabolism in Animals p. 385 (Mills, C. F. ed.) Livingstone, Edinburgh and London (1970).
- Kratzer F. H. and Starcher B.: Proc. Soc. Exp. Biol. Med. **113**, 424 (1963).
- Levine R. A., Steeton D. H. and Doisy R. J.: Metab. Clin. Exp. **17**, 114 (1968).

- Lewis P. K., Hoekstra W. C. and Grummer R. H.: *J. Anim. Sci.* **16**, 578 (1957).
- Lines E. W.: *J. Counc. Sci. Ind. Res. (Aust.)* **8**, 117 (1935).
- Magee D. F. and Hong S. S.: *Am. J. Physiol.* **197**, 27 (1959).
- Mahoney J. P., Bush F. A., Gubler C. J., Moretz W. H., Cartwright G. E. and Wintrobe M. M.: *J. Lab. Clin. Med.* **46**, 702 (1955).
- Marston H. R.: *J. Counc. Sci. Ind. Res. (Aust.)* **8**, 111 (1935).
- Margoshes M. and Vallee B. L.: *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 4813 (1957)..
- Mertz W.: *Fortschr. Med.* **89**, 1191 (1971).
- Miller W. J., Powell G. W., Pitts W. J. and Perkins H. F.: *J. Dairy Sci.* **48**, 1091 (1965).
- Mills C. F.: *Biochem. J.* **57**, 603 (1954).
- Mills C. F.: *Biochem. J.* **63**, 190 (1956).
- Mills C. F.: *Soil Sci.* **85**, 100 (1958).
- Mills C. F., Dalgarno A. C., Williams R. B. and Quarterman J.: *Brit. J. Nutr.* **21**, 751 (1967).
- Mills C. F. ed.: *Proceedings Intern. Symposium Trace Element Metabolism in Animals*, Livingstone, Edinburgh and London 1970.
- Mills C. F. and Dalgarno A. C.: *Proceedings intern. Symposium Trace Element Metabolism in Animals* p. 456 (Mills, C. F. ed.) Livingstone, Edinburgh and London 1970.
- Mitchell R. L.: *Research (London)* **10**, 357 (1957).
- Müller H. L. and Kirchgessner M.: *Wirtschaftseig. Futter* **18** (1972) (in press).
- Nielsen F. H., Sunde M. L. and Hoekstra W. C.: *J. Nutr.* **89**, 35 (1966).
- Orent E. R. and McCollum E. V.: *J. Biol. Chem.* **92**, 651 (1931).
- Owen C. A.: *Am. J. Physiol.* **207**, 1203 (1964).
- Pallauf J. and Kirchgessner M.: *Z. Tierphysiol. Tierernährg. u. Futtermittelkde.* **28**, 128 (1971a).
- Pallauf J. and Kirchgessner M.: *Internat. J. Vit. Nutr. Res.* **41**, 543 (1971b).
- Pallauf J. and Kirchgessner M.: *Z. Tierphysiol. Tierernährg. u. Futtermittelkde.* **29** (in press) (1972a).
- Pallauf J. and Kirchgessner M.: *Zentralblatt Vet. Med. A* (in press) (1972b).
- Patterson E. L., Milstrey R. and Stokstad E. L. R.: *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.* **95**, 621 (1957).
- Perry H. M. Jr.: In *Proceedings of the 2nd Missouri Conference on Trace Substances in Environmental Health* p. 101 (Hemphill, D. D. ed.) Univ. Missouri 1968.
- Poole D. B. R.: *Proceedings Intern. Symposium Trace Element Metabolism in Animals* p. 465 (Mills C. F. ed.) Livingstone, Edinburgh and London 1970.
- Pories W. J. and Strain W. H.: In *Zinc Metabolism* p. 378 (Prasad, A. S. ed. Springfield Illinois (1966).
- Prasad A. S., Oberleas D., Wolf D. and Horwitz J. P.: *J. Clin. Invest.* **46** 549 (1967), *J. Lab. Clin. Med.* **73**, 486 (1969).
- Purves D.: *Plant Soil* **26** 380 (1967).
- Renzo De E. C., Kaleita E., Heytler P., Oleson J. J., Hutchings B. L. and Williams J. H.: *J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 753 (1953) *Arch. Biochem., Biophys.* **45**, 247 (1953).
- Rish M.: *Proceedings Intern. Symposium Trace Element Metabolism in Animals* p. 452 (Mills, C. F. ed.) Livingstone, Edinburgh and London 1970.
- Richert D. A. and Westerfeld W. W.: *J. Biol. Chem.* **203**, 915 (1953).
- Rygh O.: *Bull. Soc. Chim. Biol.* **31**, 1052, 1403 and 1408 (1949).
- Schellner G.: *Monatshefte Veterinärmedizin* **26**, 249 (1971).
- Scheuer P. J. and Barka T.: *Nature* **201**, 1135 (1964),
- Schroeder H. A.: *J. Chron. Dis.* **18**, 647 (1965).

- Schwarz K.: Proceedings Intern. Symposium Trace Element Metabolism in Animals p. 25 (Mills, C. F. ed.) Livingstone, Edinburgh and London 1970.
- Schwarz K., Bieri J. G., Briggs G. M. and Scott M. L.: Proc. Soc. Exp. Biol. Med. **95**, 621 (1957).
- Schwarz K. and Foltz C. M.: J. Amer. Chem. Soc. **79**, 3293 (1957).
- Schwarz K. and Mertz W.: Arch. Biochem. Biophys. **85**, 292 (1959).
- Schwarz K., Milne D. B. and Vinyard E.: Biochem. Biophys. Res. Comm. **40**, 22 (1970).
- Sydenham and Willis: Cited by Underwood (1971) p. 14.
- Todd J. R.: Proceedings Intern. Symposium Trace Element Metabolism in Animals p. 448 (Mills C. F. ed.) Livingstone, Edinburgh and London 1970.
- Todd W. R., Elvehjem C. A. and Hart E. B.: Amer. J. Physiol. **107**, 146 (1934).
- Tompsett S. L.: Biochem. J. **34**, 961 (1940).
- Underwood E. J.: Proceedings Intern. Symposium Trace Element Metabolism in Animals p. 5 (Mills, C. F. ed) Livingstone, Edinburgh and London (1970).
- Underwood E. J.: Trace Element in Human and Animal Nutrition, 3rd Edition, Academic Press New York and London 1971.
- Underwood E. J. and Filmer J. F.: Aust. Vet. J. **11**, 84 (1935).
- Waddell J., Steenbock H. and Hart E. B.: J. Nutr. **4**, 53 (1931).
- Weser U. and Kirchgessner M.: Z. Tierphysiol. Tierernährg. u. Futtermittelkde. **20**, 34 (1965a), **20**, 37 (1965b), **20**, 41 (1965c).

H. Seiler, Institut für anorganische Chemie, Spitalstraße 51, 4000 Basel:

Methoden zur Bestimmung von Metallionen in Lebensmitteln

Zur Bestimmung von Metallionen stehen eine größere Anzahl verschiedener analytischer Methoden zur Verfügung. Die Wahl der jeweils zu benutzenden Methode hängt einerseits von der Art der zu bestimmenden Elemente, andererseits aber auch von der Beschaffenheit des Materials, in welchem diese Elemente bestimmt werden sollen, ab. Ein weiterer wichtiger Gesichtspunkt ist die Frage nach der gewünschten Information. Dieser letztere Faktor wird einen entscheidenden Einfluß auf die notwendige Empfindlichkeit, Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der jeweils gewählten Analysenmethode haben, da es wenig sinnvoll wäre, eine extrem genaue Methode mit hohem Arbeitsaufwand auszuwählen, wenn vom Material her bereits eine große Streuung der zu erwartenden Resultate bedingt ist. Bei Materialien hoher Streuung ist es viel wichtiger, daß die gewählte Methode rasch, einfach und gut reproduzierbar ist, um in nützlicher Frist eine große Anzahl von Analysen durchführen zu können. Die Empfindlichkeit der Methode muß so sein, daß noch eine Aussage über das zu bestimmende Element bis zu einer gewissen Grenzkonzentration gemacht werden kann. Kann bei einer Bestimmung das betreffende Element nicht mehr nachgewiesen werden, so bedeutet dies lediglich die Unterschreitung seiner Erfassungsgrenze, jedoch nicht seine vollständige Abwesenheit. Weiterhin muß bei den zu wählenden Methoden nach der relativen Häufigkeit der jeweiligen Metallionen unterschieden werden. Man kann daher im

Fälle von Lebensmittelanalysen in zwei Gruppen von Metallionen unterteilen, solche großer Häufigkeit Na, K, Mg, Ca und solchen, welche nur in geringen Konzentrationen vorliegen. Hierbei handelt es sich größtenteils um Schwermetallionen, meist d-Elemente.

Für die Elemente großer Häufigkeit können gravimetrische und volumetrische Methoden sowie ionensensitive Elektroden verwendet werden. K kann gravimetrisch als Tetraphenylborat (13), Perchlorat (11) und Dipicrylaminat (12) bestimmt werden, während Na als Zn-Uranylacetat resp. Mg-Uranylacetat bestimmt werden kann. Für die gravimetrische Bestimmung von Ca kann die Fällung des schwerlöslichen Oxalats benutzt werden. Mg kann als Mg-Ammoniumphosphat gefällt und sodann zu Pyrophosphat verglüht, aber auch mit Hilfe von 8-Hydroxychinolin (5) gravimetrisch bestimmt werden. Für die volumetrische Bestimmung dieser Metallionen werden mit Vorteil Komplexbildungstitrationen verwendet, wobei durch geeignete Maskierung und spezielle Auswahl der verwendeten Indikatoren Ca und Mg nebeneinander quantitativ bestimmt werden können (1). Auch Na kann komplexometrisch nach vorgängiger Fällung des schwerlöslichen Na-Zn-Uranylacetats bestimmt werden, wobei Zn titriert wird, dieses jedoch repräsentativ für das vorhandene Na ist (2). Eine volumetrische Bestimmung von K beruht auf der Löslichkeit des K-Tetraphenylborats in Aceton, wobei sich bei der Titration mit AgNO_3 das schwerlösliche Ag-Tetraphenylborat bildet. Der Endpunkt der Titration kann mit Eosin als Indikator unter Zusatz Von KBr nach *Fajans* ermittelt werden (7).

Auch photometrische Bestimmungen dieser häufigen Elemente sind möglich. So können in kleinen Mengen K photometrisch als K-Dipicrylaminat (3), Ca mit Hilfe von Murexid und Mg mit Eriochromschwarz T kolorimetrisch bestimmt werden. Jedoch sind diese Methoden störanfällig und nur in besonderen Fällen für die Bestimmung dieser Metallionen geeignet. Alle die vorgenannten Methoden erfordern einen relativ großen Arbeitsaufwand und sind meist mit mehreren Ueberführungsvorgängen, Filtrationen bzw. Extraktionen verbunden, wodurch Fehler durch Materialverlust resp. Störung durch andere anwesende Elemente verursacht werden.

Eine rasch durchzuführende, gut reproduzierbare und sehr empfindliche Methode zur Bestimmung dieser Elemente ist die Flammenspektrophotometrie resp. Atomabsorptionsspektrometrie. Na und K lassen sich flammenphotometrisch sehr gut quantitativ nebeneinander bestimmen, vorausgesetzt, daß die durch anwesende Erdalkalitionen mögliche Störung in der Wahl der Vergleichslösungen berücksichtigt wurde (9). Ca und Mg können atomabsorptionsspektrometrisch mit großer Genauigkeit, sehr guter Reproduzierbarkeit und hoher Empfindlichkeit quantitativ bestimmt werden (4). Auf diese Bestimmungsmethode werden wir im folgenden Teil der Arbeit nochmals zurückkommen.

Heute stehen für die Bestimmungen von Na, K, Mg und Ca sowie für viele andere Elemente ionensensitive Elektroden zur Verfügung, welche es gestatten, diese Metallionen mit hoher Empfindlichkeit und bei Beachtung der möglichen Störfaktoren auch guter Reproduzierbarkeit quantitativ zu bestimmen. Jedoch muß die jeweilige Querempfindlichkeit der Elektroden gegen andere in der

Lösung vorhandene Metallionen geprüft und bei der Herstellung der Elektroden-
eichlösungen diesen Faktoren sowie dem erforderlichen pH Rechnung getragen
werden.

Die weniger häufig vorliegenden Elemente können gravimetrisch und volu-
metrisch nicht mehr erfaßt werden, da ihre Konzentration in den meisten Fällen
zu gering ist. Eine Ausnahme bildet hierbei das Fe, welches auch in kleinen
Konzentrationen durch Redoxtitration noch relativ gut bestimmt werden kann.
Für diese Elemente müssen daher empfindlichere analytische Bestimmungsmetho-
den verwendet werden. Als solche Methoden stehen zur Verfügung: Kolorimetrie,
Polarographie, Neutronenaktivierungsanalyse, Flammenspektrophotometrie,
Atomabsorptionsspektrometrie und Emissionsspektrometrie. Hierbei zeichnen sich
die Emissionsspektrometrie und die Neutronenaktivierungsanalyse durch ihre
außerordentlich hohe Empfindlichkeit aus.

Ist auch der apparative Aufwand der Emissionsspektralanalyse relativ hoch,
so bietet sie außerordentlich große Vorteile, wenn es sich um die qualitative
Feststellung anorganischer Bestandteile einer Substanz handelt. Die Störanfäl-
ligkeit der Methode ist an und für sich gering, jedoch läßt die quantitative Be-
stimmung zu wünschen übrig. Für den Nachweis von Spurenelementen ist diese
Methode sehr geeignet. Die Neutronenaktivierungsanalyse erfordert eine teure
Arbeitsausrüstung (Kernreaktor resp. Neutronengenerator und Dedektorsysteme).
Die Anzahl der bestimmbar Elemente hängt einerseits vom zur Verfügung
stehenden Neutronenfluß, andererseits von den kernphysikalischen Eigenschaften
der entstehenden Radionuklide ab. Weiterhin wird das Auflösungsvermögen des
zur Verfügung stehenden γ -Spektrometers (NaJ-Kristall oder Diodenzähler) einen
wesentlichen Einfluß haben. Ein wesentlicher Vorteil der Aktivierungsanalyse be-
steht darin, daß das zu untersuchende Material nicht verascht werden muß, son-
dern die Probe direkt mit Neutronen bestrahlt und anschließend gemessen werden
kann. Gewisse Schwierigkeiten bietet die Herstellung geeigneter Eichpräparate.
Durch die sehr hohe Empfindlichkeit der Methode können kleinste Verunreini-
gungen, welche durch Kontamination der zu untersuchenden Probe resp. der
Bestrahlungsgefäße eingebracht wurden, nachgewiesen werden, obwohl sie in der
ursprünglichen Probe nicht vorhanden waren, sodaß die erhaltenen Resultate im-
mer sehr kritisch in Bezug auf extrem kleine Mengen derartiger Elemente be-
trachtet werden müssen (10).

Für die in niedrigen Konzentrationen in Lebensmitteln vorliegenden Elemente
ist die Flammenspektrophotometrie heute von untergeordneter Bedeutung, da diese
Methode einerseits durch die Anzahl der in der Flamme anregbaren Elemente stark
begrenzt ist, andererseits die Atomabsorptionsspektrometrie wesentliche Vorteile
in Bezug auf Genauigkeit und verminderte Störanfälligkeit bietet. Die Atom-
absorptionsspektrometrie macht eine ganze Anzahl der in der Flammenspektro-
photometrie nicht meßbaren Elemente zugänglich.

Die meisten der in Lebensmittel vorkommenden Metallionen geringer Konzen-
tration lassen sich mit Hilfe polarographischer Arbeitsmethoden sehr gut quanti-
tativ bestimmen. Die Erfassungsgrenze wird für gewisse Elemente (z. B. Pb, Cu,
Zn) durch die sog. Inverspolarographie wesentlich herabgesetzt (6). Der Nachteil

dieser Arbeitsmethode ist, daß je nach Art der Metallionen unterschiedliche Grundelektrolyte verwendet werden müssen. Außerdem erfordert diese Methode einen relativ großen Zeitaufwand und läßt sich nicht automatisieren, sodaß sie bei der Analyse größerer Serien nicht geeignet sein dürfte. Sind jedoch nur ein oder wenige Elemente in einer kleinen Anzahl von Proben von Interesse, so ist diese Methode sehr gut geeignet. Der apparative Aufwand ist relativ gering.

Selbstverständlich lassen sich alle in Frage stehenden Elemente mit Hilfe organischer Reagenzien in geeigneten Arbeitsmedien kolorimetrisch quantitativ erfassen. Jedoch müssen bei den meisten Bestimmungen die mit den organischen Reagenzien gebildeten Komplexe in mit Wasser nur begrenzt oder nicht mischbare Lösungsmittel extrahiert werden. Außerdem müssen in vielen Fällen den zu untersuchenden Lösungen Maskierungs- und pH-regulierende Reagenzien zugesetzt werden, um die Spezifität der jeweiligen Farbreaktion zu gewährleisten. Die Empfindlichkeit dieser Methode ist je nach Element und verwendetem Reagens sehr groß (Dithizon), wodurch aber auch gewisse Schwierigkeiten in Bezug auf die Reinheit der benötigten Reagenzien auftreten. Es werden größere Mengen an Aschelösung bei Bestimmung mehrerer Elemente in der gleichen Probe benötigt. In der Literatur werden jedoch auch Methoden beschrieben, mit welchen mehrere Elemente in der gleichen Veraschungslösung durch Zusatz geeigneter Reagenzien nacheinander extrahiert und kolorimetrisch quantitativ bestimmt werden können (8). Kolorimetrische Bestimmungen sind häufig mit Ueberführungsvorgängen verbunden, wodurch Fehler entstehen. Trotzdem wird diese Bestimmungsmethode immer dann von Interesse sein, wenn nur ein oder wenige Elemente in einer begrenzten Anzahl von Proben zu bestimmen sind. Der apparative Aufwand ist gering.

Da es sich bei den Lebensmitteln in den seltensten Fällen um ein homogenes Material handelt, ist es notwendig, die zu analysierende Substanz vorgängig zu homogenisieren, um eine repräsentative Durchschnittsprobe zu erhalten. Bei der Vorbereitung der Probe zur Analyse von Metallionen ist es daher notwendig, die hierzu notwendigen Geräte so auszuwählen, daß durch diese keine zusätzlichen Metallionen in die Proben eingebracht werden. Es sollte vermieden werden, für diese Arbeiten Geräte aus Glas, Porzellan oder solchen Metallen, derer Ionen später bestimmt werden sollen, zu verwenden. Die Homogenisierung kann einerseits durch Abkühlen der Probe mit flüssigem Stickstoff und anschließendem Pulverisieren in einem Achatmörser oder aber durch Zerkleinern mit Hilfe eines Handmixers mit teflonisiertem Messer in Polyäthylengefäßen geschehen. Nachdem die Probe homogenisiert ist, wird sie mit Vorteil getrocknet und der Wassergehalt bestimmt. Ein aliquoter Teil der Trockensubstanz kann nun zur Analyse verwendet werden.

Für alle vorgenannten Methoden mit Ausnahme der Aktivierungsanalyse ist es notwendig, das zu untersuchende Material vor der eigentlichen quantitativen Bestimmung der Metallionen zu mineralisieren. Die für die Veraschung verwendeten Geräte dürfen ebenfalls keine der zu untersuchenden Metallionen an die Probe abgeben. Damit ist man auf die Verwendung von Platin- und Quarzgefäßen beschränkt. Die Veraschung kann sowohl auf trockenem wie nassem Weg

erfolgen. Die trockene Veraschung weist verschiedene Mängel auf. a) Elementverluste durch zu hohe Temperatur. b) Reste unverbrannten Kohlenstoffs adsorbieren Spuren von Elementen. c) Bildung von Legierungen mit Pt (hauptsächlich von Cu und Pb), welche mit Säuren nicht mehr herauslösbar sind. d) Durch anwesende Kiesel- und Phosphorsäure können bei den hohen Temperaturen schwerlösliche Silikate und Phosphate entstehen. e) Enthielt das zu veraschende Material größere Mengen an Chlorid, so können Verluste durch Verflüchtigung der Metallchloride eintreten. Durch geeignete Wahl der Veraschungstemperatur — unter 550°C — und Zusatz von Veraschungshilfsmitteln wie NH_4NO_3 können diese Nachteile teilweise vermieden werden. Der große Vorteil der trockenen Veraschung ist ihre Einfachheit.

Sollen Elemente bestimmt werden, die nur in geringen Konzentrationen vorliegen, so wird der nassen Veraschung mit Hilfe von Salpetersäure unter Zusatz von Perchlorsäure, Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid der Vorzug gegeben. Hierbei werden die bei der trockenen Veraschung erwähnten Mängel weitgehend vermieden, vorausgesetzt daß die bei der Veraschung entstehenden Nitrate nicht vollständig zur Trockene eingedampft werden. Von Nachteil ist die relativ große Menge an Veraschungsreagenzien, wodurch erhebliche Mengen an Verunreinigungen in die Proben eingebracht werden können. Es ist unerlässlich, das genaue Volumen der benötigten Veraschungsreagenzien zu kennen und deren Gehalt an zu bestimmenden Metallionen zu ermitteln. Außerdem benötigt diese Methode einen hohen Zeitaufwand. Alle Aschen- und Reagenzlösungen sollten nur in Polyäthylengefäßen aufbewahrt werden.

Im Rahmen einer interdisziplinären Untersuchung über die Ernährungsweise einer Bevölkerungsgruppe sollte eine große Anzahl fertig zubereiteter Speisen auf ihren Gehalt an Metallionen untersucht werden. Vergleichswerte fertig zubereiteter Speisen sind in der Literatur nicht zugänglich. Aus den zur Zubereitung der Speisen verwendeten Nahrungsmitteln lassen sich keine direkten Rückschlüsse auf den Metallionengehalt der Mahlzeiten schließen, da bei der Zubereitung durch Kochen, Würzen etc. der Metallionengehalt wesentlich verändert werden kann. Es war daher notwendig, eine große Anzahl Speisen zu untersuchen, um überhaupt eine Information zu erhalten. Bedingt durch die große Anzahl der durchzuführenden Analysen stellte sich das Problem der für die Bestimmung auszuwählenden Analysenmethode und der zu bestimmenden Metallionen. Auf Grund der vorher beschriebenen Überlegungen fanden wir die Atomabsorptionsspektrometrie und Flammenphotometrie für diesen Zweck geeignet. Mit diesen Methoden ist es möglich, eine größere Anzahl von Metallionen in einem relativ kleinen Volumen Aschelösung zu bestimmen. Da die Anzahl der zu bestimmenden Metallionen die Größe der zu veraschenden Probe bestimmt, die Veraschung aber der Arbeitsgang mit größtem Zeitaufwand ist, mußten wir uns auf eine Auswahl von Metallionen beschränken. Wir wählten die Elemente Na, K, Mg, Ca, Fe, Zn, Ni und Cu, da diese Elemente von physiologischem Interesse sind. Auf die Bestimmung der durchaus interessanten Elemente Pb und Hg wurde verzichtet, da diese Gegenstand relativ häufiger Untersuchungen im Zusammenhang mit Fragen des Umweltschutzes und der Toxikologie sind.

Die in Polyäthylengefäßen angelieferten Speisen (100—200 g) wurden in einen Polyäthylenebecher überführt und durch Differenzwägung ihr genaues Gewicht ermittelt. Hierauf wurden die Proben mit einem Handmixer mit teflonisiertem Messer unter Zusatz von bidest. H_2O zu einem homogenen Brei zerkleinert. Dieser Brei wurde quantitativ in einen tarierten Birnenkolben überführt und am Rotationsverdampfer bei 70°C und 20 mm Hg zur Trockene eingedampft. Hierbei kam das Material mit Glas in Berührung. Da der Kolben vorher jedoch mehrfach mit Salpetersäure ausgekocht wurde, ist die Gefahr einer Kontamination der Probe als gering zu betrachten. Eine selektive Adsorption von Ionen an der Glasoberfläche ist insofern unwahrscheinlich, als das fein zerkleinerte Probenmaterial eine wesentlich größere aktive Oberfläche anzubieten hat. Das beim Eindampfen derartiger Substanzen häufig auftretende Schäumen wurde durch Zusatz von dest. Alkohol verhindert. Nach Verfestigung der Substanz wurde diese nochmals in dest. Alkohol aufgeschlämmt und nun bis zur Gewichtskonstanz eingedampft. Durch Rückwaage des Kolbens wurde das Trockengewicht der Probe ermittelt. Durch diesen Trocknungsvorgang wird ein homogenes, feines Pulver erhalten.

Zur Mineralisierung wählten wir die nasse Veraschung. Eine ca. 15 g Frischgewicht entsprechende Menge Trockensubstanz wurde in einen Platintiegel eingewogen, mit konzentrierter Salpetersäure angefeuchtet und 2 Tropfen 30prozentiger Wasserstoffperoxid zugefügt. Bei schwachem Erwärmen findet schon eine heftige Reaktion statt. Nach dem jeweiligen Abklingen der Reaktion wurde dieser Vorgang so lange wiederholt, bis ein farbloser, noch etwas feuchter Rückstand erhalten wurde. Die zur Veraschung benötigte Menge an Veraschungsreagenzien wurde jeweils genau registriert um die notwendige Korrektur der Analysenresultate vornehmen zu können. Der mineralisierte Rückstand wurde sodann in 10 ml bidest. H_2O aufgenommen und bis zur Bestimmung in einem Polyäthylenefläschchen aufbewahrt. Nach dieser Aufbereitungsmethode wurden alle zubereiteten Speisen verarbeitet mit Ausnahme von Trinkwasser, Wein, Mineralwasser und solchen Nahrungsmitteln, die in homogener Form vorlagen wie z. B. Käse, Butter, Brot, Confitüre und Zucker. Trinkwasser, Wein und Mineralwasser, wurden direkt gemessen. Die in homogener Form vorliegenden Lebensmittel wurden ohne vorhergehende Homogenisierung und Trocknung verascht.

In den erhaltenen Aschelösungen wurden Na und K flammenphotometrisch, Ca, Mg, Fe, Zn, Cu und Ni mit Hilfe der Atomabsorptionsspektrometrie gemessen. Für die Bestimmung der in relativ hohen Konzentrationen vorliegenden Elemente Na, K, Mg und Ca mußten die Aschelösungen je nach Konzentration dieser Elemente im Verhältnis 1 : 10 resp. 1 : 100 verdünnt werden. Die in niedriger Konzentration vorliegenden Elemente Fe, Zn, Cu und Ni wurden direkt in den konzentrierten Aschelösungen bestimmt. Es war notwendig, für die beiden Elementgruppen separate Eichreihen herzustellen, wobei jede der Eichreihen alle zu bestimmenden Elemente enthielt. Durch orientierende Voranalysen wurden die in Frage kommenden Konzentrationen näherungsweise ermittelt und entsprechend die Konzentrationen der beiden Eichreihen gewählt. Bei der Eichreihe für Fe, Cu, Zn und Ni wurde die Konzentration von Na, K, Mg und Ca entsprechend der konzentrierten Aschelösung konstant gehalten. Die Eichreihen mußten

mit HNO_3 auf den ca. gleichen Säuregehalt wie die Aschelösungen gebracht werden, da wir feststellten, daß die Säurekonzentration durch Aenderung der Oberflächenspannung der Lösung einen Einfluß auf den Zerstäubungsvorgang in der Mischkammer ausübt.

Die Messungen wurden mit einem Unicam SP 90 Atomabsorptionsspektrophotometer durchgeführt. Um die durch ungenügende Stabilisierung im Lampenstrom auftretenden Schwankungen zu beseitigen, wurde dem Gerät ein Netzstabilisator vorgeschaltet. Als Brenngas wurde Acetylen-Luft verwendet. Für die flammenphotometrische Bestimmung der Elemente Na und K wurden die Emissionslinien bei 589 nm resp. 770 nm ausgewertet, für die Bestimmung der restlichen Elemente mit Hilfe der Atomabsorption wurden die entsprechenden Resonanzlinien benutzt: Mg 285,2 nm; Ca 422,7 nm; Fe 248,3 nm; Zn 213,9 nm; Cu 324,8 nm und Ni 232,0 nm.

Testuntersuchungen ergaben für die verwendete Methode inklusive der Veraschung bei der Bestimmung der Elemente Na, K, Mg und Ca eine Reproduzierbarkeit von besser als $\pm 2,5\%$, während die der Elemente Fe, Zn, Cu und Ni unter $\pm 8\%$ lag. Für die Bestimmung von Fe, Cu und Ni mußte die Skala gespreizt werden, Zn konnte direkt gemessen werden. Die erreichten Empfindlichkeiten in $\mu\text{g/ml}/1\%$ Absorption betrugen: Zn 0,02; Cu 0,03; Fe 0,05 und Ni 0,03. Die Genauigkeit der angewendeten Meßmethode wurde an Aschelösungen durch Zugabe bekannter Mengen der zu bestimmenden Elemente überprüft. Der mittlere Fehler betrug für die Elemente Na, K, Mg, Ca und Zn $\pm 2\%$, für Fe, Cu und Ni $\pm 7\%$. Der wesentlich größere Fehler bei den Elementen Fe, Cu und Ni dürfte auf die geringere Empfindlichkeit und die in den Analysenproben vorliegenden niedrigen Konzentrationen zurückzuführen sein. Die Querempfindlichkeit mit Testversuchen ergab, daß jedes der zu bestimmenden Metallionen in weiten Grenzen variiert werden konnte, ohne daß die übrigen hiervon beeinflusst wurden. Verschiedene Autoren empfehlen bei der Bestimmung von Ca Zusätze von EDTA oder La-Salzen (4). Wir konnten bei unseren Bestimmungen hierdurch keine Veränderungen der Resultate feststellen.

Es zeigte sich, daß die von uns gewählte Bestimmungsmethode ausreichende Information über das zu untersuchende Material lieferte, da die durch individuelle Einflüsse bedingte Streuung der Probenzusammensetzung weit über den durch die Analysenmethode verursachten Abweichungen lag. So können aus den Analysenresultaten signifikante Erhöhungen bestimmter Metallionengehalte ersehen werden, z. B. von Ni, wenn Speisen in Geschirr aus rostfreiem Stahl zubereitet wurden. Die Auswertung der gesamten Analysenresultate in Ernährungswissenschaftlicher Sicht erfolgt an anderer Stelle.

Zusammenfassung

In einer kurzen Uebersicht werden die gängigen Methoden zur Bestimmung von Metallionen in Lebensmitteln beschrieben und diese unter dem Gesichtspunkt einer großen Anzahl durchzuführender Analysen verglichen. Die Bestimmungsmethoden werden

in zwei Gruppen eingeteilt. Solche für Metallionen, die in großen Konzentrationen in Lebensmitteln vorliegen wie Na, K, Mg und Ca sowie solchen, welche nur in um Größenordnungen kleineren Konzentrationen vorliegen wie Fe, Zn, Ni, Cu.

Im zweiten Teil wird eine Methode zur flammenspektrophotometrischen und atomabsorptionsspektrophotometrischen Bestimmung von Na, K, Mg, Ca, Fe, Zn, Cu und Ni in einer großen Anzahl fertig zubereiteter Speisen beschrieben.

Résumé

En première partie, il est donné un aperçu des méthodes utilisées pour le dosage des ions métalliques dans les denrées alimentaires. Elles sont comparées entre elles au point de vue de leur application à un grand nombre d'analyses. Les méthodes sont classées en deux groupes: celles servant au dosage des ions tels que Na, K, Mg et Ca présents à concentration élevée dans les denrées alimentaires, et celles de métaux qu'on n'y rencontre qu'en très faible quantité tels que Fe, Zn, Ni, Cu.

Dans une seconde partie, une méthode de dosage des ions Na, K, Mg, Ca, Fe, Zn, Cu et Ni par spectrophotométrie de flamme et d'absorption atomique dans des repas prêts à la consommation est décrite.

Literaturverzeichnis

1. *Derderian M. D.*: *Analyt. Chem.* **33**, 1796 (1961).
2. *Flaschka H.*: *Mikrochim. Acta* **39**, 391 (1952).
3. *Gastinger E.*: *Z. analyt. Chem.* **140**, 335 (1953).
4. *Griffith F. D.*: *Parker H. E. and Rogler J. C.*, *J. Nutr.* **83**, 15 (1964).
5. *Nehring D.*: *Z. Pflanzener. Düng. Bodenkund.* **A 21/22**, 300 (1931).
6. *Nürnberg H. W.*: *Z. analyt. Chem.* **186**, 1 (1962).
7. *Rüdorff W. und Zannier H.*: *Z. analyt. Chem.* **137**, 1 (1952).
8. *Schaumlöffel E.*: *Landwirtschaftl. Forsch.* **13**, 278 (1960).
9. *Schuhknecht W. und Schinkel H.*: *Z. analyt. Chem.* **194**, 161 (1963).
10. *Schulze W.*: *Neutronenaktivierung als analytisches Hilfsmittel.* Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1962.
11. *Smith G. Fr. and Ross J. E.*: *J. Am. Chem. Soc.* **47**, 1020 (1925).
12. *Winkler A. und Maas*: *Angew. Chem.* **49**, 827 (1936).
13. *Wittig G., Keicher G., Rückert A. und Raff P.*: *Ann. Chem.* **563**, 110 (1949).

Analysen und Berechnungen des Gehalts der Nahrung an Kalium, Natrium, Calcium, Eisen, Magnesium, Kupfer, Zink, Nickel, Cobalt, Chrom, Mangan und Vanadium in Altersheimen und Familien

Angaben über den Gehalt der Nahrung an Spurenelementen liegen bisher in der Schweiz nicht vor (abgesehen von Berechnungen des Gehaltes der Nahrung an Calcium und Eisen). Erst die Entwicklung neuer Analysenmethoden, wie sie im vorangehenden Artikel beschrieben sind (Seiler 1972) erlaubt derartige Untersuchungen in größerem Rahmen.

Wir berichten im folgenden über Untersuchungen aus verschiedenen Gegenden der Schweiz, die umfassen:

1. Analysen des Gehaltes der zubereiteten Nahrung an Kalium, Natrium, Calcium, Eisen, Magnesium, Kupfer, Zink und Nickel bei
 - a) Insassen von drei Altersheimen in ländlichen Gegenden,
 - b) in Familien lebenden einzelnen Personen aus einer ländlichen Gegend.
2. Berechnungen auf Grund von Literaturangaben des Gehaltes der Rohprodukte an Chrom, Cobalt, Kupfer, Magnesium, Mangan, Nickel, Vanadium und Zink bei Haushaltungen aus verschiedenen Dörfern des Berner Jura.

Tabelle 1 Uebersicht über die durchgeführten Erhebungen

1. Analysen des Gehaltes der fertig zubereiteten Nahrung an K, Na, Ca, Fe, Mg, Cu, Zn, Ni

| Ort | Probanden | Alter Jahre | Anzahl Erhebungs- tage | Anzahl gezogene Proben |
|----------------------------|--------------|----------------|------------------------------|------------------------------|
| a) Altersheime Berner Jura | 10 Männer | 74 (58—95) | 70 | 91 |
| | 10 Frauen | 71 (62—77) | 70 | |
| Mittelland | 4 Männer | 81 (76—81) | 28 | 88 |
| | 4 Frauen | 73 (67—79) | 28 | |
| Tessiner Alpen | 10 Männer | 65 (48—80) | 69 | 43 |
| Total | 38 Probanden | | 265 | 222 |

Abteilung für Sozial- und Praeventivmedizin der Universität Basel.

¹ Ausgeführt im Rahmen der interdisziplinären Untersuchungen des Centre des Recherches d'Analyses Régionales, Genf (Kredit Nr. 5064 des Schweizerischen Nationalfonds) unterstützt zudem durch die Stiftung zur Förderung der Ernährungsforschung in der Schweiz.

² Institut für Anorganische Chemie der Universität Basel, ausgeführt mit Unterstützung des Nationalfonds.

b) Einzelne Personen aus Familien

| Ort | Probanden | Alter Jahre | Anzahl Erhebungs- tage | Anzahl bezogene Proben |
|-------------|--------------|-------------|---------------------------|------------------------------|
| Berner Jura | 5 Männer | 37—72 | 20 | |
| | 6 Frauen | 38—76 | 22 | |
| | 2 Kinder | 3—5 | 14 | |
| | 3 Kinder | 10—13 | 6 | |
| Total | 16 Probanden | | 62 | 202 |

2. Berechnungen des Gehaltes der verbrauchten Rohprodukte an Cr, Co, Cu, Mg, Mn, Ni, Va, Zn

| Ort | Anzahl Haushaltungen | Anzahl Personen | Anzahl Tage |
|-------------|----------------------|-----------------|-------------|
| Berner Jura | | | |
| Ocourt | 9 | 36 | je 7 Tage |
| Seleute | 6 | 35 | je 7 Tage |
| Montmelon | 7 | 40 | je 7 Tage |
| Montenol | 16 | 65 | je 7 Tage |
| St. Ursanne | 10 | 44 | je 7 Tage |
| Total | 48 | 220 | 1540 Tage |

Material und Methodik

Tabelle 1 gibt einen Ueberblick über die durchgeführten Erhebungen.

1. Analysen des Gehaltes der fertig zubereiteten Nahrung.

a) Untersuchungen in Altersheimen.

Es wurden Untersuchungen in drei ländlichen Heimen durchgeführt, die sich im Berner Jura (Heim A), im Mittelland (Heim B) und in den Tessiner Alpen befanden (Heim C). In Heim A konnten 10 Männer und 10 Frauen, in Heim B 4 Männer und 4 Frauen, in Heim C 10 Männer in die Erhebung einbezogen werden. Alle Probanden wurden während 7 konsekutiven Tagen beobachtet (1 Proband in Heim C nur 6 Tage). Die Erhebung fand in Heim A im Oktober 1969, in Heim B und C im November 1970 statt.

Die Methodik dieser Erhebungen ist in einer vorangehenden Publikation ausführlich beschrieben, wo auch die Resultate der Berechnungen des Gehaltes der Nahrung an Kalorien, Eiweiß, Fett, Calcium, Eisen, Vitamin B₁, B₂, B₆ und PP auf Grund der Werte in den *Wissenschaftlichen Tabellen Geigy 1968*, sowie von

Analysen des Gehaltes an Vitamin A, β -Carotin und Vitamin C veröffentlicht sind (*Schlettwein-Gsell* 1972).

Es wurde die sogenannte «präzise Wäge-Methode» verwendet (*Norris* 1953), die daraus besteht, daß alle Gerichte unmittelbar vor der Mahlzeit gewogen und Reste zurückgewogen werden. Während der Mahlzeit selbst werden Proben für die Analysen gezogen. Außerhalb der Mahlzeiten verzehrte Lebensmittel wurden erfragt, nach Möglichkeit gewogen und für die Analysen nachgekauft. Insgesamt wurden 222 verschiedene Gerichte analysiert, davon 91 aus Heim A, 88 aus Heim B und 43 aus Heim C. Bezüglich der Methodik der Analysen verweisen wir auf *Seiler* 1972.

b) Untersuchungen an in Familien lebenden einzelnen Personen.

Die Untersuchung von in Familien lebenden einzelnen Personen konnte im Rahmen der interdisziplinären Untersuchungen des Centre des Recherches d'Analyses Régionales (Genf) im Clos du Doubs (Berner Jura) erfolgen. Sie bilden einen Teil einer Ernährungserhebung an 48 Haushaltungen mit 220 Personen aus 5 Ortschaften dieser Gegend, von denen 20 Haushaltungen bereits 1959 untersucht werden konnten (*Verzár* und *Gsell* 1962) und über die in anderem Zusammenhang ausführlich berichtet wird.

Bei allen 48 Haushaltungen wurde eine Inventarerhebung über 7 Tage durchgeführt (vgl. *Norris* 1953), wobei die Menge der unzubereiteten Lebensmittel, die von der Familie im Laufe einer Woche verbraucht wird mengenmäßig erfaßt werden kann. Bei 10 der 48 Haushaltungen konnte zusätzlich zur Inventarerhebung an allen Familienmitgliedern eine Erhebung nach dem Prinzip der «genauen Wäge-Methode» durchgeführt werden. Bei diesen Personen wurden chemische Analysen des Gehaltes der zubereiteten Nahrung an Vitamin A, β -Carotin und Vitamin C durchgeführt und 202 der insgesamt gezogenen 481 Lebensmittelproben konnten auch auf den Gehalt an Spurenelementen untersucht werden. Dadurch liegen diesbezügliche Angaben auch über 62 einzelne Tage von 16 verschiedenen Individuen vor (vgl. Tabelle 1). Eine Publikation sämtlicher Spurenelementwerte der insgesamt analysierten 420 Lebensmittel und Gerichte ist vorgesehen.

2. Berechnungen des Gehaltes der Rohprodukte der Nahrung.

Bei den 48 unter 1b) erwähnten Familien, bei denen Inventarerhebungen während einer Woche vorlagen, wurde der Gehalt der Rohprodukte an Spurenelementen auf Grund von Literaturangaben berechnet. Für Chrom, Cobalt, Kupfer, Magnesium, Mangan, Nickel und Zink basieren die Umrechnungen dabei auf den Literaturübersichten von *Schlettwein-Gsell* und *Mommsen-Straub* 1970/71. Wenn für ein Lebensmittel mehrere Analysenwerte vorlagen, wurden für die Berechnung die neuesten Angaben verwendet, wobei aber darauf geachtet wurde, keine Angaben zu verwenden die nicht für mitteleuropäische Verhältnisse zutreffen könnten, sowie keine Angaben, die stark von den Werten anderer Autoren abweichen. Lebensmittel, für die keine Angaben vorlagen wurden mit anderen vergleichbaren Lebensmitteln zu Gruppen zusammengefaßt. Die Berechnungen über den Gehalt an Vanadium beziehen sich auf die Analysen von *Högl* 1972.

Tabelle 2
Analysen fertig zubereiteter Nahrung bei Altersheiminsassen und in Familien lebenden Personen

| | Anzahl analysirte Tage | Kalium mg/Tag | Natrium mg/Tag | Calcium mg/Tag | Eisen mg/Tag | Magnesium mg/Tag | Kupfer mg/Tag | Zink mg/Tag | Nickel mg/Tag |
|---------------------------|------------------------------|-------------------|--------------------|-------------------|-------------------|---------------------|--------------------|------------------|--------------------|
| <i>Altersheime</i> | | | | | | | | | |
| <i>Männer</i> | | | | | | | | | |
| Heim A | 70 | 2274 883—4019 | 4954 1579—8661 | 530 102—1054 | 20,0 8,4—47,8 | 215 91—370 | 2,52 0,97—5,13 | 16,5 6,3—27,1 | 4,13 1,39—8,64 |
| Heim B | 28 | 1613 1068—3074 | 2836 1670—3936 | 564 325—959 | 15,8 8,8—24,8 | 262 101—416 | 2,77 1,93—4,40 | 9,9 6,9—16,8 | 4,81 2,61—9,48 |
| Heim C | 69 | 2068 957—4905 | 5139 978—10491 | 502 98—988 | 20,2 6,1—61,9 | 274 142—484 | 3,88 1,22—6,43 | 18,0 8,0—37,3 | 2,75 0,98—4,44 |
| <i>Frauen</i> | | | | | | | | | |
| Heim A | 70 | 1898 823—3097 | 4136 1181—7112 | 496 242—1026 | 18,5 7,5—32,7 | 232 94—466 | 2,21 0,62—5,01 | 15,7 5,3—33,4 | 3,67 1,45—6,10 |
| Heim B | 69 | 1860 1099—4045 | 2872 1995—3896 | 481 236—836 | 16,6 10,0—27,2 | 284 107—617 | 2,96 1,71—5,26 | 10,3 5,9—16,6 | 4,84 1,96—9,03 |
| <i>Männer</i> 37—72 J. | 20 | 4068 1726—9905 | 8035 3154—14234 | 752 277—1416 | 34,5 10,2—52,1 | 533 165—847 | 6,39 1,57—14,02 | 26,0 9,8—44,8 | 5,50 1,62—13,24 |
| <i>Frauen</i> 38—76 J. | 22 | 2741 1215—4648 | 4738 2125—9793 | 543 262—1026 | 21,3 7,5—35,4 | 296 179—453 | 3,75 1,09—10,78 | 18,4 8,1—32,8 | 3,71 1,48—11,66 |
| <i>Kinder</i> 3—5 J. | 14 | 1443 869—1993 | 3268 1976—5994 | 287 214—448 | 12,1 9,4—14,2 | 158 117—226 | 1,29 0,82—2,45 | 10,6 8,7—13,0 | 2,42 1,58—4,48 |
| 10—13 J. | 6 | 3235 1498—9579 | 3033 1613—4449 | 299 121—357 | 18,5 8,0—27,7 | 181 58—243 | 2,28 0,54—3,67 | 11,8 4,4—18,0 | 1,54 0,97—3,70 |

Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 2 zeigt die Resultate der Analysen fertig zubereiteter Nahrung.

1. Kalium

Bei den Altersheiminsassen bewegt sich die mittlere Aufnahme an Kalium zwischen 1600 und 2200 mg/Tag. Die Extremwerte sind bei allen Gruppen vergleichbar. Bei den in Familien erfaßten einzelnen Personen wiesen die Männer (mittlere Aufnahme 4068 mg/Tag) und die älteren Kinder (mittlere Aufnahme 3225 mg/Tag) höhere Einnahmen auf.

Es handelt sich dabei um Individuen die auffallend große Mengen an Kartoffeln und Milch zu sich nahmen. Bei den Extremwerten finden sich zudem diätetische Nahrungsmittel auf dem Speiseplan.

Es liegen bisher keine Angaben über die wünschenswerte Höhe der Kaliumzufuhr vor (*National Research Council 1968*) doch gilt eine Einnahme von 800—1300 mg/Tag für Erwachsene als untere wünschenswerte Grenze (*Wohl and Goodhart 1961*). *Judge 1968* hat darauf hingewiesen, daß bei alten Menschen diese Grenze oft unterschritten wird, was zu Hypo-Kaläemien führen kann.

Tabelle 3 Aufnahme an Kalium mg/Tag

| | Anzahl Tage | < 800 mg | 800—1299 mg | 1300—2999 mg | 3000 u. m. mg |
|-----------------------|----------------|----------|----------------|-----------------|------------------|
| <i>Altersheime</i> | | | | | |
| Männer | 167 | | 20 | 131 | 16 |
| Frauen | 98 | | 11 | 92 | 5 |
| <i>Einzelpersonen</i> | | | | | |
| Männer | 20 | | | 7 | 13 |
| Frauen | 22 | | 1 | 13 | 8 |
| Kinder | 14 | | 7 | 7 | |
| 3—5jährig | | | | | |
| 10—13jährig | 6 | | | 5 | 1 |

Wie Tabelle 3 zeigt, kam es bei den von uns erfaßten Probanden an keinem Tag zu einer Aufnahme von weniger als 800 mg. An 234 von 265 (89 %) bei Altersheiminsassen analysierten Tagen und bei 41 von 42 (98 %) bei erwachsenen Einzelpersonen analysierten Tagen lag die Aufnahme zudem höher als 1300 mg/Tag. Dies ist eine Folge der allgemein reichlichen Versorgung mit Milchprodukten und Kartoffeln.

2. Natrium

Bei den Altersheiminsassen ist die Aufnahme an Natrium in Heim B durchschnittlich geringer als in den anderen Heimen. Bei den Einzelpersonen sind es wiederum die Männer, die weitaus am meisten Natrium zu sich nehmen.

Die Aufnahme an Natrium steht in einem direkten Verhältnis zur Kochsalzzufuhr. Die durchschnittliche Kochsalzzufuhr wird in der Literatur mit 7—15 g angegeben (Wohl and Goodhart 1961). Bei unseren Probanden lag die Aufnahme an Natrium in der Mehrzahl der erfaßten Tage innerhalb 3—7 g (Tabelle 4).

Tabelle 4 Aufnahme an Natrium mg/Tag

| | Anzahl Tage | < 3000 mg | 3000—7000 mg | > 7000 mg | > 10 000 mg |
|-----------------------|----------------|-----------|-----------------|-----------|-------------|
| <i>Altersheime</i> | | | | | |
| Männer | 167 | 30 | 120 | 17 | 1 |
| Frauen | 98 | 26 | 71 | 1 | |
| <i>Einzelpersonen</i> | | | | | |
| Männer | 20 | | 7 | 13 | 7 |
| Frauen | 22 | 5 | 14 | 3 | |
| Kinder | 14 | 7 | 7 | | |
| 3—5jährig | | | | | |
| 10—13jährig | 6 | 3 | 3 | | |

Immerhin fanden sich an 19 von 265 (7 %) Tagen bei Altersheiminsassen und bei 23 von 42 (55 %) bei in Familien lebenden Erwachsenen höhere Aufnahmen, darunter in 8 (19 %) Fällen Aufnahmen von mehr als 10 g Natrium.

Sehr hohe Aufnahmen an Kochsalz werden bei körperlich arbeitenden Personen (deren Ausscheidung durch den Schweiß hoch ist) beobachtet. Bei Altersheiminsassen könnten derartig hohe Aufnahmen an Natrium gesundheitsschädigende Wirkungen haben.

3. Calcium

Die mittlere Aufnahme an Calcium lag bei den Altersheiminsassen zwischen 489 und 564 mg/Tag. Extremwerte zeigten Aufnahmen von weniger als 100 mg/Tag.

Auch bei den Einzelpersonen erreichten nur die Männer einen höheren durchschnittlichen Wert (752 mg/Tag). Auffallend gering ist die Aufnahme bei den Kindern mit weniger als 300 mg/Tag.

Nach *National Research Council 1968* gilt eine durchschnittliche Aufnahme vom 800 mg als wünschenswert für Erwachsene. Für Kinder zwischen 10 und 12 Jahren werden 1200 mg täglich empfohlen, für Kinder zwischen 3 und 6 Jahren ebenfalls 800 mg.

Die von uns erfaßten Probanden weisen demnach einen starken Mangel an Calcium auf. In Tabelle 5 ist zusammengestellt, daß die Erwachsenen nur an 30 von 307 Erhebungstagen, d. h. in 10 % der Fälle eine Zufuhr von 800 mg hatten. In 153 von 307 Tagen (50 %) erreichte die Aufnahme weniger als 500 mg/Tag, war als nach internationalen Kriterien defizitär.

Tabelle 5 Aufnahme an Calcium mg/Tag

| | Anzahl Tage | 200 mg | 200—499 mg | 500—799 mg | 800—999 mg | 1000 u. m. mg |
|-----------------------|----------------|--------|---------------|---------------|---------------|------------------|
| <i>Altersheime</i> | | | | | | |
| Männer | 167 | 4 | 81 | 67 | 14 | 1 |
| Frauen | 98 | | 49 | 46 | 2 | 1 |
| <i>Einzelpersonen</i> | | | | | | |
| Männer | 20 | | 6 | 5 | 5 | 4 |
| Frauen | 22 | | 13 | 6 | 2 | 1 |
| Kinder | 14 | | 14 | | | |
| 3—5jährig | | | | | | |
| 10—13jährig | 6 | 1 | 5 | | | |

Dieser Befund ist besonders auffallend, als nach bisherigen Untersuchungen in der Schweiz eine genügende Versorgung der Bevölkerung mit Calcium gewährleistet schien (vgl. z. B. *Verzár* und *Gsell* 1962, *Schlettwein-Gsell* 1972 u. a. m.), wenn die Aufnahme an Calcium auf Grund von Tabellenwerten berechnet wurde. Auch bei den in dieser Erhebung erfaßten Probanden wurde für alle untersuchten Tage die Calciumaufnahme nach konventioneller Art auf Grund von Tabellenwerten (*Wissenschaftliche Tabellen Geigy* 1968), sowie *Högl* und *Lauber* 1960 im Schweizerischen Lebensmittelbuch) berechnet.

Tabelle 6 Vergleich zwischen Analysen und Tabellenwerten

| | Anzahl Tage | Calcium analysierter Wert als ‰ des berechneten | Eisen analysierter Wert als ‰ des berechneten |
|-----------------------|----------------|---|---|
| <i>Altersheime</i> | | | |
| Männer | 167 | 46 ‰ (35—57 ‰) | 193 ‰ (121—250 ‰) |
| Frauen | 98 | 52 ‰ (46—56 ‰) | 213 ‰ (173—244 ‰) |
| <i>Einzelpersonen</i> | | | |
| Männer | 20 | 66 ‰ (19—196 ‰) | 203 ‰ (149—326 ‰) |
| Frauen | 22 | 61 ‰ (27—122 ‰) | 195 ‰ (92—297 ‰) |
| Kinder | 14 | 47 ‰ (33—61 ‰) | 199 ‰ (172—237 ‰) |
| 3—5jährig | | | |
| 10—13jährig | 6 | 26 ‰ (15—39 ‰) | 183 ‰ (65—277 ‰) |

Tabelle 6 gibt einen Vergleich zwischen den beiden Berechnungsarten. Die analysierten Werte betrugen bei den Altersheiminsassen durchschnittlich 46—52 % der berechneten Werte, wobei die Grenzwerte zwischen 35 und 57 % schwanken. Dies bedeutet, daß Berechnungen der Calciumzufuhr auf Grund der üblicherweise verwendeten Tabellen bei allen Probanden eine rund doppelt so hohe Aufnahme ergeben, wodurch die Versorgung mit Calcium zufriedenstellend gewährleistet wäre.

Die Diskrepanz zwischen den analysierten und berechneten Werten erklärt sich daraus, daß bei unseren Analysen die Milchprodukte einen Calciumgehalt aufweisen, der durchschnittlich nur halb so groß war wie in den Tabellen angegeben (Tabelle 7).

Tabelle 7 Vergleich zwischen Analysen und Tabellenwerten

| Lebensmittel | Analysenwerte | Tabellenwerte |
|---|-------------------|---------------|
| | mg/100 g | mg/100 g |
| <i>Calcium</i> | | |
| Milch | 84,1 (36,7—193,3) | 119 |
| Hartkäse | 317—470 | 700—1100 |
| Schmelzkäse | 263—416 | 600 |
| <i>Eisen</i> | | |
| Milch | 0,5—1,1 | 0,1 |
| Halbweißbrot | 2,4—5,4 | 1,3 |
| Weißbrot | 1,5—2,3 | 0,8 |
| Erbsenkonserve | 3,8 | 1,8 |
| Schweinefleisch (diverse Zubereitungs- arten) | 2,3—14,5 | 2,0 |
| Poulet | 1,0—7,0 | 1,8 |
| Blutwurst | 18,9 | 2,3 |
| Nährmittel | 18,0 | 4,0 |

Für die in Familien untersuchten Personen gilt im Mittel dasselbe. Allerdings fanden sich bei den Erwachsenen einzelne Untersuchungstage, an denen der analysierte Wert höher lag als der berechnete. Abweichend ist auch der Befund bei den 10—13jährigen Kindern, bei denen die Analysen nur 15—39 % der berechneten Werte fanden. In diesen Fällen wurden diätetische Nährmittel verwendet, deren Gehalt je nach Produkt stark schwankt.

Die Möglichkeit, daß die Calciumaufnahme unserer Bevölkerung wesentlich geringer ist als bisher angenommen, muß als wesentlicher Befund dieser Erhebungen gewertet werden. Auf die umstrittene Frage inwiefern sich eine niedrige Calciumzufuhr auf den Gesundheitszustand auswertet, kann hier nicht eingegangen

werden. Weitere Untersuchungen zur Bestätigung der vorliegenden Befunde erscheinen unbedingt notwendig. Es muß vor allem untersucht werden, ob durch neuere Herstellungs-, Konservierungs- oder Zubereitungsmethoden der Calciumgehalt der Lebensmittel beeinflusst wird.

4. Eisen

Die Eisenzufuhr betrug bei den Altersheiminsassen im Mittel zwischen 16 und 20 mg/Tag, bei den in Familien untersuchten Gruppen zwischen 18 und 34 mg/Tag. Eine Zufuhr von 10 mg Eisen pro Tag gilt als wünschenswert für Männer, Kinder und Frauen über 55 Jahre, eine Zufuhr von neuerdings 18 mg Eisen pro Tag (früher 12 mg/Tag) wird empfohlen für Jugendliche und Frauen bis zum 55. Altersjahr (*National Research Council* 1968). Wie Tabelle 8 zeigt lag die Eisenzufuhr nur an 13 von 265 bei Altersheiminsassen untersuchten Tagen (5 %) unter 10 mg/Tag, sie erreichte an 95 von 265 Tagen (36 %) mehr als 20 mg/Tag, an 9 von 265 Tagen (3 %) sogar mehr als 40 mg/Tag.

Tabelle 8 Aufnahme an Eisen mg/Tag

| | Anzahl Tage | < 10 mg | 10—20 mg | > 20 mg | > 40 mg |
|-----------------------|----------------|---------|----------|---------|---------|
| <i>Altersheime</i> | | | | | |
| Männer | 167 | 10 | 107 | 50 | 9 |
| Frauen | 98 | 3 | 59 | 36 | |
| <i>Einzelpersonen</i> | | | | | |
| Männer | 20 | | 2 | 18 | 6 |
| Frauen | 22 | 1 | 10 | 11 | |
| Kinder | 14 | 1 | 14 | | |
| 3—5jährig | | | | | |
| 10—13jährig | 6 | 1 | 3 | 2 | |

Auch bei den in Familien untersuchten Personen wiesen die Männer an allen Tagen Aufnahmen von mehr als 10 mg/Tag auf. An 11 von 22 bei Frauen analysierte Tage (50 %) enthielt die Nahrung mehr als 20 mg/Tag. Nur bei Frauen und Kindern fanden sich an 3 von 42 Tagen (7 %) Aufnahmen von weniger als 10 mg/Tag.

Die Eisenzufuhr scheint demnach allgemein hoch und auch dieser Befund kontrastiert auffallend mit früheren Berechnungen des Eisengehaltes der Nahrung auf Grund von Tabellenwerten, die vielfach eine mangelhafte Versorgung mit Eisen vermuten ließen (vgl. z. B. *Verzár* und *Gsell* 1962).

Auch die Eisenaufnahme unserer Probanden, wurde gleichzeitig nach konventionellen Tabellenwerten berechnet. Tabelle 6 zeigt, daß die analysierten Werte im Mittel der einzelnen erfaßten Gruppen zwischen 183 und 213 % der berechneten Werte betragen. Bei den Altersheiminsassen waren die analysierten Werte

an allen Untersuchungstagen höher als die berechneten (121—244 %). Bei den in den Familien erfaßten Personen fanden sich dagegen zwei Untersuchungstage, an denen die berechneten Werte höher waren (an einem dieser Tage wurde ein diätetisches Nahrungsmittel verwendet, beim zweiten Tag ergab die Analyse von Poulet einen etwas geringeren Wert als in den Tabellen enthalten).

Abgesehen von diesen vereinzelten Fällen ergaben die Analysen für die Mehrzahl der Hauptnahrungsmittel einen wesentlich höheren Eisengehalt als nach den Tabellen anzunehmen war (Tabelle 7), insbesondere für Milch, Brot und Fleisch. Ungleich höhere Werte fanden sich bei einigen selteneren Nahrungsmitteln (Blutwurst, Nahrungsmittel) wobei allerdings bei letzteren je nach Produkt große Unterschiede vorkommen. Für alle zubereiteten Speisen lassen sich die Resultate unserer Analysen nicht direkt mit den Tabellenwerten vergleichen. Es ist wahrscheinlich, daß den Lebensmitteln in neuerer Zeit durch Kochprozesse und Herstellungsverfahren Eisen zugefügt wird und daß unsere höheren Resultate dadurch verursacht sind. Aus der afrikanischen Literatur sind hohe Eisenaufnahmen bei Bantus, die eiserne Töpfe verwenden, schon lange bekannt (*Walker* 1955). Inwieweit Eisen, das durch Kontamination der Nahrung zugefügt wird, physiologischerweise verwertet werden kann, ist nicht bekannt.

5. Magnesium

Bei den Altersheiminsassen lag die Magnesiumzufuhr im Mittel zwischen 215 und 284 mg/Tag; bei den in Familien untersuchten Männern betrug sie 533 mg/Tag, bei den Frauen 296 mg/Tag, bei den Kindern 158 mg bzw. 181 mg/Tag. Als wünschenswerte Aufnahme an Magnesium wurden vom *National Research Council* erstmals 1968 300 mg/Tag für Frau und 350 mg/Tag für Männer angegeben. Von anderer Seite wird allerdings speziell für alte Menschen eine Aufnahme von mindestens 500 mg/Tag gefordert (*Szelenyi* 1971) nachdem experimentelle Untersuchungen gezeigt haben, daß eine hohe Magnesiumzufuhr die Gefahr der Entstehung eine Atherosklerose speziell der großen Gefäße vermindert.

Tabelle 9 Aufnahme an Magnesium mg/Tag

| | Anzahl Tage | < 200 mg | 200—350 mg | 351—500 mg | > 500 mg |
|-----------------------|----------------|----------|------------|------------|----------|
| <i>Altersheime</i> | | | | | |
| Männer | 167 | 43 | 111 | 13 | |
| Frauen | 98 | 29 | 59 | 8 | 1 |
| <i>Einzelpersonen</i> | | | | | |
| Männer | 20 | 2 | 2 | 5 | 11 |
| Frauen | 22 | 2 | 15 | 5 | |
| Kinder | | | | | |
| 3—5jährig | 14 | 12 | 2 | | |
| 10—13jährig | 6 | 4 | 2 | | |

Tabelle 9 zeigt, daß bei Altersheiminsassen nur an einem einzigen Untersuchungstag 500 mg/Tag erreicht wurden, daß aber an 72 von 265 Tagen (37 %) die Aufnahme weniger als 200 mg/Tag betrug, die Empfehlungen also deutlich unterschreitet. Bei den in Familien untersuchten einzelnen Personen wiesen die Männer dagegen an 11 von 20 Tagen (55 %) Aufnahmen von mehr als 500 mg/Tag auf. Keine Angaben finden sich über die wünschenswerte Höhe der Magnesiumzufuhr bei Kindern. In unserem Kollektiv lag sie bei den Kleinkindern an 16 von 20 Tagen (80 %) unter 200 mg/Tag.

6. Kupfer

Der *National Research Council* 1968 gibt als Richtlinien für den wünschenswerten Kupfergehalt der Nahrung für Erwachsene Werte zwischen 1,5 und 2,0 mg/Tag an. Es wird im allgemeinen angenommen, daß in einer gemischten Kost die benötigten Kupfermengen eo ipso enthalten sind (*Wohl et al.* 1961). *Cartwright et al.* 1964 haben aber elf verschiedene Syndrome von Hypocupraemie beschrieben, und darunter zumindest die Hypocupraemie bei Kleinkindern als primär nahrungsbedingt bezeichnet.

Die Rolle des Kupfers im Eisenstoffwechsel wird schon seit mehreren Jahren diskutiert (*Frieden* 1970). Besonderes Interesse erregt der Kupfergehalt der Nahrung aber auch, seit vermutet wird, daß Kupfer die Formationsrate von Elastin beeinflußt (*Hill* 1969), indem es die Umwandlung von Lysin in Vorstufen des Elastin fördert. Kupfermangel in der Nahrung wird in direkten Zusammenhang mit dem Auftreten von Haemorrhagien in der Aorta, speziell auch in alternden Organismen, gebracht (*Nutrition Reviews* 1969).

Bei unseren Probanden lagen die mittleren Aufnahmen zwischen 1,3 mg/Tag bei den Kleinkindern und 6,4 mg/Tag bei den in Familien untersuchten Männern. Bei den Altersheiminsassen betrugen die Mittelwerte zwischen 2,2 und 3,9 mg/Tag. Bei immerhin 20 von 265 Tagen (8 %) bei Altersheiminsassen wurde der als wünschenswert erachtete Gehalt von 1,5—2,0 mg/Tag Kupfer nicht, und an weiteren 41 Tagen (15 %) nur knapp erreicht. (Tabelle 10.)

Tabelle 10 Aufnahme an Kupfer mg/Tag

| | Anzahl Tage | < 1,5 mg | 1,5—2,0 mg | > 2 mg | > 5 mg | > 10 mg |
|-----------------------|----------------|----------|------------|--------|--------|---------|
| <i>Altersheime</i> | | | | | | |
| Männer | 167 | 9 | 21 | 137 | 10 | |
| Frauen | 98 | 11 | 20 | 67 | 1 | |
| <i>Einzelpersonen</i> | | | | | | |
| Männer | 20 | | 1 | 19 | 11 | 1 |
| Frauen | 22 | 2 | 4 | 16 | 4 | 1 |
| Kinder | | | | | | |
| 3—5jährig | 14 | 10 | 2 | 2 | | |
| 10—13jährig | 6 | 1 | 3 | 2 | | |

Eine obere Grenze der wünschenswerten Zufuhr an Kupfer wird nur bei Wilson'scher Krankheit, bisher aber nicht für den Gesunden diskutiert. Immerhin gibt es für gewisse Lebensmittel bereits höchstzulässige Mengen: Zum Beispiel 10 mg/100 g bei Tomatenmark (*Schormüller* 1961). Von unseren Lebensmittelproben enthielten mehrere Brotsorten sowie Käse und Pommes frites mehr als 1 mg/100 g. Werte bis zu 6,4 mg/100 g fanden sich bei geräucherter Schweinswurst. Es erstaunt demnach nicht, daß bei unseren erwachsenen Probanden an 28 von 307 Tagen (9 %) der Kupfergehalt mehr als 5 mg, an 2 Tagen sogar mehr als 10 mg betrug.

Diese Werte sind höher als bisherigen Untersuchungen entspricht (Uebersichtsreferat *Schlettwein-Gsell* et al. 1971/72). Es muß also auch im Falle des Kupfers diskutiert werden, ob moderne Herstellungsprozesse zu einem erhöhten Kupfergehalt der Nahrung führen.

7. Zink

Internationale Angaben über die wünschenswerte Höhe der Zinkzufuhr fehlen. *Underwood* 1962 empfiehlt eine Aufnahme zwischen 12 und 20 mg/Tag für Erwachsene. Vereinzelt durchgeführte Analysen des durch die Nahrung zugeführten Zinks ergaben bei amerikanischen Schulmädchen 4,6—6,8 mg/Tag (*Price* et al. 1970), bei amerikanischen College Studentinnen 13,8 (4,8—47,6) mg/Tag (*White* 1969), bei russischen Kindern 4,6 mg/Tag für 1—3jährige, 7,1 mg/Tag für 3—7jährige und 13,6 mg/Tag für 7—16jährige (*Vorob'eva* et al. 1964).

Berechnungen des Zinkgehaltes der Nahrung, besonders auch alter Menschen, interessieren nachdem Zusammenhänge nicht nur mit Diabetes (*Reusch* et al. 1969) und Hypertension (*Barret* et al. 1970), sondern — besonders wichtig im Alter (*Verzár* 1971) — auch mit der DNA-Synthese (*Nutrition Reviews* 1969a) diskutiert werden.

Bei unseren Altersheiminsassen betrug die mittlere Zinkzufuhr 10—18 mg/Tag, bei den Einzelpersonen 10—26 mg/Tag. Tabelle 11 zeigt, daß an der Mehrzahl der

Tabelle 11 Aufnahme an Zink mg/Tag

| | Anzahl Tage | < 12 mg | 12—20 mg | > 20 mg |
|-----------------------|----------------|---------|----------|---------|
| <i>Altersheime</i> | | | | |
| Männer | 167 | 44 | 87 | 32 |
| Frauen | 98 | 34 | 52 | 12 |
| <i>Einzelpersonen</i> | | | | |
| Männner | 20 | 2 | 3 | 15 |
| Frauen | 22 | 3 | 10 | 9 |
| Kinder | | | | |
| 3—5jährig | 14 | 11 | 3 | |
| 10—13jährig | 6 | 3 | 3 | |

Untersuchungstage Aufnahmen zwischen 12 und 20 mg gefunden wurden, daß aber bei den Altersheiminsassen die Aufnahme an 78 von 265 Tagen (29 %) unter 12 mg und an 44 von 265 Tagen (17 %) über 20 mg lag.

Aufnahmen von mehr als 20 mg fanden sich zudem bei 24 von 42 Tagen (57 %) bei den in den Familien lebenden Erwachsenen. Die maximalen Aufnahmen erreichten mehr als 40 mg pro Tag. Ueber eine obere Grenze der wünschenswerten Zinkzufuhr ist bisher nichts bekannt.

Einzelne Lebensmittel wiesen einen Zinkgehalt von mehr als 20 mg/100 g auf (geräucherte Schweinswurst 20,6 mg/100 g); bei verschiedenen Brotsorten fanden sich Werte bis 8,2 mg/100 g. Diese Werte sind um ein vielfaches höher als den zerstreuten vorliegenden Literaturangaben entspricht (Uebersichtsreferat *Schlettwein-Gsell* et al. 1970/71). Es scheint also auch hier die Möglichkeit zu bestehen, daß moderne Herstellungsverfahren den Zinkgehalt der Lebensmittel erhöhen. Ungeklärt ist allerdings, in welchem Ausmaß das Zink resorbiert wird. In Anwesenheit von Calcium und Phytaten scheint Zink größtenteils zu unresorbierbaren Chelaten gebunden zu werden (*Nutrition Reviews* 1967).

8. Nickel

Noch krasser ist die Situation bezüglich des Nickels. Hatte *Schroeder* 1962 berechnet, daß eine vorwiegend fleischhaltige Kost weniger als 10 µg/Tag enthielt, eine mehr vegetarische Kost dagegen 700—900 µg/Tag enthalten könne, so sind unsere bei Altersheiminsassen gefundenen Mittelwerte mit 2,7—4,8 mg/Tag rund fünffach so hoch. An einzelnen Tagen fanden wir Werte von mehr als 10 mg/Tag, an 45 von 265 Tagen (17 %) bei Altersheiminsassen mehr als 5 mg/Tag (Tabelle 12).

Tabelle 12 Aufnahme an Nickel mg/Tag

| | Anzahl Tage | < 1 mg | 1—5 mg | > 5 mg |
|-----------------------|----------------|--------|--------|--------|
| <i>Altersheime</i> | | | | |
| Männer | 167 | 1 | 141 | 25 |
| Frauen | 98 | | 78 | 20 |
| <i>Einzelpersonen</i> | | | | |
| Männer | 20 | | 9 | 11 |
| Frauen | 22 | | 19 | 3 |
| Kinder | | | 14 | |
| 3—5jährig | 14 | | | |
| 10—13jährig | 6 | 1 | 5 | |

Dem Nickelgehalt der Nahrung wird vermehrtes Interesse geschenkt, seitdem bekannt ist, daß der Nickelgehalt im Serum von Infarktpatienten erhöht ist (*Nomoto* et al. 1970). Ob ein direkter Zusammenhang dieser Befunde zum Nickel-

gehalt der Nahrung besteht, ist nicht erwiesen. Jedenfalls sollte der hohe Nickelgehalt der Nahrung weiter beobachtet, und evtl. Einflüsse von Kochgeschirr oder gewissen Zubereitungsmethoden abgeklärt werden. Unsere Lebensmittelanalysen fanden Werte bis zu 3 mg/100 g in Fleischgerichten aber auch in gewissen Brotsorten.

9. Unterschiede zwischen den einzelnen Heimen

Trotz sehr unterschiedlichen Ernährungsgewohnheiten in den einzelnen Heimen (*Schlettwein-Gsell* 1972) ist die Zufuhr an Kalium, Calcium und Magnesium einheitlich und auch diejenige an Kupfer zeigt nur geringe Unterschiede. Größere Unterschiede fanden sich in Bezug auf den Gehalt der Nahrung an Natrium, Eisen, Zink und Nickel. Die Natriumzufuhr ist abhängig vom Kochsalz der Nahrung, die Eisenzufuhr von der Menge konsumierter Fleischgerichte. Die Unterschiede im Nahrungsgehalt an Zink und Nickel, teilweise auch an Eisen, dagegen könnten durch Einflüsse des Kochgeschirrs entstanden sein. Bei nicht zubereiteten Lebensmitteln fanden sich nur unwesentliche Unterschiede in den einzelnen Heimen.

II. Berechnungen von Spurenelementen

Berechnungen des Spurenelementgehaltes wurden in 48 Haushaltungen mit 220 Personen ausgeführt, bei denen die Rohprodukte, die im Laufe einer Woche verbraucht wurden, bekannt waren (vgl. Methodik). Die von uns ausgeführten Spurenelementanalysen konnten für diese Berechnungen an Rohprodukten nicht verwendet werden, da sie gekochte, zubereitete Gerichte betreffen.

Tabelle 13 zeigt die Resultate der Berechnungen für 8 verschiedene Spurenelemente aufgeteilt nach 5 Dörfern, zwischen denen nur unwesentliche Unterschiede nachweisbar sind. Die Berechnungen bezüglich Magnesium, Kupfer, Nickel und Zink lassen sich den früher diskutierten Analysen bedingt gegenüberstellen, insofern als die einzelnen Personen, bei denen Analysen durchgeführt wurden, aus diesen Haushaltungen stammen. Den Einzelwerten bei den Analysen steht jedoch jeweils ein Mittelwert bei den Berechnungen (Durchschnitt der gesamten Familie pro Person und Tag) gegenüber.

Tabelle 14 zeigt, daß bei einer derartigen Gegenüberstellung die analysierten Werte am ehesten für Magnesium mit den Tabellenwerten vergleichbar sind, daß dagegen diejenigen für Kupfer und Zink rund 1,5mal, diejenigen für Nickel fast 5mal höher sind.

In Tabelle 12 sind auch Berechnungen angestellt für weniger bearbeitete Elemente wie Kobalt, Chrom, Mangan und Vanadium.

Kobalt gilt als essentieller Nahrungsbestandteil. Die Angaben über die Höhe der Kobaltzufuhr durch die Nahrung sind aber sehr widersprüchlich. *Schormüller* 1961 bezeichnet 5–10 µg/Tag als übliche Aufnahme. Dem entsprechen Analysen, die bei Erwachsenen Aufnahmen von 5–7 µg/Tag (*Harp et al.*, USA, 1952, *Belz*, Holland, 1962) und bei Kindern solche von 1,7 µg/Tag fanden (*Resetkina*,

Tabelle 13

Spurenelemente. Berechneter Gehalt der Nahrung in 48 Haushaltungen mg pro Person und Tag (PT)

| | | | Magnesium mg/PT | Kupfer mg/PT | Nickel mg/PT | Zink mg/PT | Cobalt mg/PT | Chrom mg/PT | Mangan mg/PT | Vanadium mg/PT |
|-------------|------------------------------|----------|--------------------|-------------------|-------------------|------------------|-----------------|----------------|-------------------|-------------------|
| | Anzahl Haushal- tungen | Personen | | | | | | | | |
| Ocourt | 9 | 36 | 317 222—433 | 2,59 1,79—4,31 | 1,03 0,67—1,57 | 12,4 8,6—17,3 | 139 115—215 | 314 220—456 | 3,53 1,48—6,38 | 423 241—937 |
| Seleute | 6 | 35 | 268 196—355 | 3,01 2,41—3,79 | 1,41 1,07—1,91 | 11,9 8,5—14,9 | 139 79—189 | 277 206—368 | 3,06 1,60—7,60 | 405 304—528 |
| Montmelon | 7 | 40 | 358 227—517 | 3,03 2,04—4,20 | 1,01 0,75—1,39 | 13,5 8,9—17,4 | 170 112—238 | 403 280—613 | 3,53 1,92—4,69 | 567 370—716 |
| Montenol | 16 | 65 | 335 164—491 | 3,01 1,15—5,66 | 1,17 0,59—2,51 | 12,9 6,4—18,0 | 144 75—220 | 348 147—604 | 4,40 1,42—9,78 | 521 171—1477 |
| St. Ursanne | 10 | 44 | 278 191—365 | 3,01 1,88—4,47 | 1,13 0,47—1,78 | 12,2 7,6—16,6 | 118 85—146 | 299 218—358 | 2,93 1,93—3,98 | 434 229—605 |

Tabelle 14
Vergleich zwischen Analysen und Tabellenwerten
 (62 Untersuchungstage bei Einzelpersonen)

| | Analysierter Wert als % des berechneten Wertes | |
|-----------|--|-------------|
| Magnesium | 122 % | (55—153 %) |
| Kupfer | 149 % | (57—184 %) |
| Zink | 147 % | (75—175 %) |
| Nickel | 482 % | (109—660 %) |

UDSSR, 1965). Nicht in Uebereinstimmung damit stehen Analysen einer Spitalkost aus USA (*Schroeder* 1967), die einen durchschnittlichen Tagesgehalt von 166 µg/Tag nachwiesen. Noch stärker kontrastieren Angaben von *Droste et al.* 1965 in Deutschland, die einen Kobaltgehalt der Nahrung von 0,36 mg/Tag 1950 bis 0,92 mg/Tag 1962 berechneten. Unsere Berechnungen, die Aufnahmen zwischen 118 und 170 µg/Tag ergaben, entsprechen denjenigen der amerikanischen Spitalkost.

Dem *Chromgehalt* der Nahrung wird besondere Beachtung geschenkt, seitdem experimentell bei Tieren und Menschen eine bei Chrommangel verminderte Glukosetoleranz (*Schroeder* 1968) und erhöhte Serumcholesterinwerte (*Staub et al.* 1969) nachgewiesen werden konnten. Auch im Falle des Chroms sind die Angaben über die tatsächliche Höhe der Chromzufuhr sehr unterschiedlich. *Mertz* 1969 gibt als mittlere Zufuhr 50—60 µg/Tag an. *Schroeder et al.* 1962 berechneten mittlere Einnahmen zwischen 60 und 140 µg/Tag, während andere amerikanische und russische Analysen Aufnahmen zwischen 450 und 1000 µg/Tag publizierten (Uebersichtsreferat *Schlettwein-Gsell et al.* 1970/71). Unsere eigenen Berechnungen liegen mit Werten zwischen 299 und 403 µg/Tag zwischen den Extremwerten der Literatur.

Auch der *Mangangehalt* der Nahrung steht in einer Beziehung zur Glukosetoleranz (*Everson* 1968) — *Högl et al.* 1961 empfahlen eine Aufnahme von mindestens 4 mg/Tag. Dieser Empfehlung kommt in unseren Haushaltungen (mittlere Aufnahme 2,93—4,40 mg/Tag) nur ein kleiner Teil nach; in St-Ursanne beispielsweise erreicht keine einzige Familie eine Aufnahme von 4,0 mg/Tag. Es sind eine Reihe von Erhebungen über den Mangangehalt der Nahrung publiziert (Uebersichtsreferat *Schlettwein-Gsell et al.* 1970/71), die durchschnittliche Aufnahmen zwischen 2 und 7 mg/Tag ergeben, während *Gabovich et al.* 1964 über Aufnahmen zwischen 36 und 49 mg/Tag aus der UDSSR berichten.

Speziell interessieren würde auch der *Vanadiumgehalt* unserer Nahrung, nachdem feststeht, daß Vanadium die Biosynthese von Cholesterin hemmt (*Speckman et al.* 1967). *Schroeder et al.* 1963 schätzen die tägliche Aufnahme an Vanadium

auf 1—4 mg/Tag. Die Methodik ihrer Analysen wird allerdings angegriffen (Högl 1972). Unsere Berechnungen, die auf Analysenwerten von Högl 1972 beruhen, ergaben im Mittel Aufnahmen von 0,5 mg/Tag und nur bei wenigen Familien, die größere Mengen an Sonnenblumenöl verbrauchten, mehr als 1 mg/Tag.

Zusammenfassend ist aus den Analysen der Nahrung von 38 Altersheiminsassen und 16 in Familien lebenden Personen an insgesamt 327 Erhebungstagen zu ersehen, daß

1. der Gehalt der Nahrung an Calcium und Magnesium geringer ist als den Empfehlungen entspricht, wobei bemerkenswert ist, daß der Calciumgehalt wesentlich geringer ist, als nach Berechnungen auf Grund von Tabellenwerten zu erwarten wäre. An der unteren wünschenswerten Grenze liegt an etwa 20 % der erfaßten Tage bei Altersheiminsassen auch der Gehalt an Kupfer und Zink.
2. der Gehalt der Nahrung an Eisen und Nickel, bei einzelnen Personen auch an Zink und Kupfer, höher ist als den üblichen Annahmen entspricht. Bemerkenswert ist, daß der Gehalt an Eisen etwa doppelt so hoch, derjenige an Nickel fast fünfmal so hoch ist als auf Grund von Tabellenwerten zu erwarten wäre.

Aus den Untersuchungen ergibt sich, daß Angaben über den Spurenelementgehalt der Nahrung nur auf Grund chemischer Analysen nicht aber auf Grund von Tabellenwerten gemacht werden können, dies umsomehr, als durch die heute verwendeten Düngemethoden eine ständige Abnahme des Gehaltes an einzelnen Spurenelemente zu erwarten ist (z. B. Magnesium [Schuphan 1971], Zink [English 1969]), während andererseits Analysen zubereiteter Gerichte vermuten lassen, daß durch Herstellungsverfahren und Kochgeschirr andere Elemente der Nahrung zugefügt werden (Nickel, Eisen, Kupfer, Zink).

Bei der biologischen Bedeutung dieser Substanzen sind umfassendere Studien über den Gehalt an Spurenelementen in der Nahrung unumgänglich.

Für technische Hilfe bei der Durchführung der Erhebungen und bei den Analysen der Lebensmittel danken wir unseren Mitarbeiterinnen R. Flammer, G. Gertz, L. Hertli, U. Lutz, U. Matzner, S. Mommsen, D. Padrutt, E. Plattner, M. Scherrer und B. Ziemsen.

Zusammenfassung

Es werden die Resultate chemischer Analysen des Gehaltes der Nahrung an K, Na, Ca, Fe, Mg, Cu, Zn und Ni an 265 Erhebungstagen bei 38 Altersheiminsassen und an 62 Erhebungstagen bei in Familien lebenden Männern, Frauen und Kindern vorgelegt.

Der mittlere Gehalt der Nahrung der einzelnen Probandengruppen betrug pro Tag zwischen 1600 und 4086 mg Kalium, zwischen 2836 und 5139 mg Natrium, zwischen 299 und 752 mg Calcium, zwischen 12,1 und 34,5 mg Eisen, zwischen 158 und 533 mg Magnesium, zwischen 1,29 und 6,39 mg Kupfer, zwischen 10,8 und 26,0 mg Zink und zwischen 1,54 und 5,50 mg Nickel.

Die Resultate der Calciumanalysen betragen zwischen 26 und 66 %, diejenigen der Eisenanalysen zwischen 183 und 213 % der auf Grund konventioneller Tabellenwerte errechneten Aufnahmen.

Der Gehalt der Nahrung an Calcium und Magnesium ist geringer als den Empfehlungen entspricht. An der unteren wünschenswerten Grenze liegt an etwa 20 % der erfaßten Tage bei den Altersheiminsassen auch der Gehalt an Kupfer und an Zink. Der Gehalt der Nahrung an Eisen und Nickel, bei einzelnen Personen auch an Zink und Kupfer ist höher als üblichen Annahmen entspricht (derjenige an Nickel etwa fünfmal so hoch als auf Grund von Angaben aus der Literatur zu erwarten wäre). Es muß angenommen werden, daß der hohe Gehalt der Nahrung an diesen Elementen durch Kontamination zustande kommt.

Basierend auf Literaturangaben wurde schließlich der Gehalt der Rohprodukte, die von 48 Haushaltungen (220 Personen) im Laufe einer Woche verbraucht wurden, an Cobalt, Chrom, Mangan und Vanadium berechnet. Die Resultate für Cobalt (mittlere Aufnahme 118—170 µg/Tag) und an Chrom (mittlere Aufnahme 299—403 µg/Tag) entsprechen den Angaben der Literatur. Diejenigen für Mangan (mittlere Aufnahme 2,93 bis 4,40 mg/Tag) und an Vanadium (mittlere Aufnahme 405—567 µg/Tag) sind niedriger als bisher publizierte Angaben.

Bibliographie

- Barret G. V., Franke R. H. *Science* **167**, 304 (1970).
Belz R.: *Voeding* **21**, 236 (1960).
Cartwright G. H., Hodges R. E., Gubler C. J., Mahoney J. P., Daum K., Wintrobe M. M., Bean W. B.: *J. clin. invest.* **33**, 1487 (1954).
Droste H., Jekat F.: *Nutrition et dieta* **7**, 1 (1965).
Englisch R. M.: *Food and Nutr. Notes and Reviews* **26**, 5/6 45, (1969).
Everson S. J., Shrader R. E.: *J. Nutr.* **94**, 89 (1968).
Frieden E.: *Nutr. Rev.* **28**, 87 (1970).
Gabovich R. D., Kul'syaya O. A.: *Vop. Pitan.* 23/I, 60 (1964).
Harp M. J., Scoular F. I.: *J. Nutr.* **47**, 67 (1952).
Hill C. H.: *Nutr. Rev.* **27**, 99 (1969).
Högl O., Lauber E.: *Schweiz. Lebensmittelbuch*, 5. Aufl., Bd. I, EDMZ, Bern, 1961.
Högl O., Lauber E.: *Nährwert der Lebensmittel*, Schweiz. Lebensmittelbuch, 5. Aufl., Bd. I, EDMZ, Bern, 1961.
Högl O.: *Mitteil. Gebiet Lebensmittelchemie*, im Druck 1972.
Judge T. G.: *Geront. clin.* **10**, 102 (1968).
Mertz W.: *Physiol. Rev.* **49**, 163 (1969).
National Research Council, Food and Nutrition Board: *Recommended Dietary Allowances revised 1968*. Nat. Acad. Sci. Publ. 1694, Washington 1968.
Nomoto S., Sunderman F. W. jr.: *Clin. chem.* **16**, 477 (1970).
Norris T.: *Dietary Surveys FAO Nutritional Stud.* 4, 2. Aufl. 1953.
Nutrition Reviews: **25**, 215 (1967).
Nutrition Reviews: **27**, 17, 209, 211 (1969a).
Nutrition Reviews: **27**, 325 (1969b).
Price N. O., Bounge G. E. and Engel R. W.: *Amer. J. Clin. Nutr.* **23**, 258 (1970).

- Rensch C. S., Bunch L. D.: J.A.M.A. **210**, 2285 (1969).
 Resetkina L. P.: Vop. Pitan. 24/5, 68 (1965).
 Schlettwein-Gsell D., Mommsen-Straub S.: Int. Z. Vit. Ern. Forschung **40**, 659, 673 (1970), **41**, 116, 268, 429, 554 (1971).
 Schlettwein-Gsell D.: Int. Zt. Vit. Ern. Forschung **42**, 1972 im Druck.
 Schormüller J.: Lehrbuch der Lebensmittelchemie Springer, Berlin 1961.
 Schroeder H. A., Balassa J. J., Tipton I. H.: J. Chron. Dis. **15**, 941 (1962).
 Schroeder H. A., Nason A. P., Tipton I. H.: J. Chron. Dis. **20**, 869 (1967).
 Schroeder H. A.: Amer. J. Clin. Nutr. **21**, 230 (1968).
 Schuphan W.: Ernährungs-Umschau **18**, 148 (1971).
 Seiler H.: Mitteilungen Gebiet Lebensmittel-Chemie 1972 im Druck.
 Speckmann E. W., Brink M. F.: J. Am. Diet. Ass. **51**, 517 (1967).
 Staub H. W., Reußner G., Thießen R.: Science **166**, 746 (1969).
 Szelényi I.: in Durlach, I. (ed.): Premier Symposium International sur le déficit magnésique en pathologie humaine. Vittel, Paris 1971.
 Underwood E. J.: Trace Elements in Human and Animal Nutrition, 2. Aufl. Acad. Press New York 1962.
 Verzár F., Gsell D.: Ernährung und Gesundheitszustand der Bergbevölkerung der Schweiz. EDMZ Bern 1962.
 Verzár F.: Actuelle Gerontologie **1**, 517, 617 (1971).
 Vorob'eva A. I., Bol'sanina N. A.: Vop. Pitan **23**, 78 (1964).
 Walker A.R.P.: S.A. J. Lab. Clin. Med. **1**, 36 (1955).
 White H. S.: J. Amer. diet. Ass. **55**, 38 (1969).
 Wissenschaftliche Tabellen Documenta Geigy, 7. Aufl., Basel 1968.
 Wohl M. G., Goodhart R. S.: Modern Nutrition in Health and Disease. 2. Aufl. Lea & Fabinger, Philadelphia 1961, p. 535.

M. R. Roschnik:

Le dosage de traces de cuivre dans les laits liquides et en poudre par spectrophotométrie d'absorption atomique

Introduction

Le rôle du cuivre comme catalyseur d'oxydation dans les produits laitiers est bien connu. Pour les laits, des méthodes de dosage du cuivre se basant sur la colorimétrie (1—6), sur l'activation des neutrons (7) et sur l'absorption atomique (8, 9) sont décrites dans la littérature.

Les plus anciennes des méthodes colorimétriques comportent une calcination ou une dégradation par voie humide, suivies de l'extraction du cuivre dans un solvant organique (p. ex. 1). Mais certains auteurs ont démontré qu'une telle dégradation n'est pas nécessaire: une précipitation des protéines par l'acide nitrique ou l'acide trichloracétique conduit à des résultats valables et aussi précis, tout le cuivre restant en solution (2—5). Cette précipitation préalable est appliquée aussi dans les méthodes de dosage du sodium, du potassium, du calcium et du mag-

nésium dans les laits par photométrie de flamme (10) et par spectrophotométrie d'absorption atomique (11).

Nous connaissons deux références dans la littérature relatives au dosage du cuivre dans le lait par spectrophotométrie d'absorption atomique. La première (8) comporte une dégradation par voie humide, suivie de l'extraction du cuivre par un chélate et un solvant organique. Ce procédé, bien que décrit en 1967, peut déjà être considéré comme dépassé. La seconde (9) ne fait que démontrer, en passant, que le dosage est possible en se servant d'un four en graphite avec étalonnage par «ajouts dosés» et ne présente pas d'étude poussée.

Tous les travaux cités ne concernent que le lait entier liquide, sauf pour (2) et (3), où on a affaire à des laits reconstitués au préalable à partir de poudres de lait.

Nous avons comparé trois méthodes de dosage du cuivre dans les poudres de lait et les laits liquides: une méthode colorimétrique, l'absorption atomique avec flamme et l'absorption atomique sans flamme.

Méthodes et appareillage

Les techniques utilisées sont résumées dans le premier tableau (1).

Tableau 1

| | | |
|--|-----------------|-------|
| <i>Calcination:</i> à 525 ° C | laits liquides | 50 ml |
| | laits en poudre | 5 g |
| + dissolution des cendres dans 5 ml HCl 6 N et dilution à 25 ml. | | |

Reconstitution du lait à partir de la poudre:

1 : 10 (p. ex. 10 g — 100 ml)
Brasser avec une baguette de verre.

Dosage colorimétrique

D'après: J. Hoste, J. Eeckhout et J. Gillis;
Anal. chim. Acta **9**, 263 (1953) (12).

Calcination: dissolution des cendres
+ acide tartrique + NH_2OH ; pH 4—7
+ 2,2'-diquinolyle (cuproïne) dans l'alcool isoamylique.
(Beckmann DB; cellule de 4 cm, 546 nm).

Dosage par absorption atomique

(Perkin-Elmer 303; 325 nm)
1. Avec la flamme: air/ C_2H_2
2. Avec le four en graphite (Perkin-Elmer HGA-70; micropipettes Oxford)
séchage = 30"
calcination = 60" programme 7 (env. 1100 ° C)
atomisation = 20" tension 9v (env. 2400 ° C)

Les méthodes d'analyse et l'appareillage sont tout à fait conventionnelles (si l'on peut décrire l'absorption atomique sans flamme comme «conventionnelle»!). La méthode colorimétrique (12) n'est pas des plus récentes; elle a été utilisée depuis quelques années dans notre laboratoire et nous a fourni de bons résultats. Les conditions d'opération du four en graphite sont semblables à celles recommandées par le fabricant (13). La reconstitution du lait à partir de la poudre, pour l'absorption atomique, se fait à la température ambiante avec de l'eau distillée. Un chauffage du mélange n'amène pas d'amélioration des résultats.

Résultats et discussion

Le deuxième tableau montre les gammes de teneurs normales en cuivre des laits et les limites de détection que nous avons obtenues sous nos conditions de travail. Ces limites correspondent à la teneur minimum qui peut être décelée avec certitude sur l'enregistreur au-dessus du bruit de fond; elles ne sont pas calculées statistiquement.

Tableau 2

Teneurs normales en cuivre (ppm)

| | |
|------------------|------------|
| Lait frais | 0,008—0,04 |
| Lait du commerce | 0,03 —0,08 |
| Poudre de lait | 0,4 —0,6 |

Limites de détection (ppm)

Absorption atomique

| | | |
|--------------------|----------------------|-------|
| <i>Flamme:</i> | | |
| solutions étalon | | 0,03 |
| direct: | lait | 0,03 |
| | poudre (1 : 10) | 0,3 |
| après calcination: | | |
| | lait (50 ml / 25 ml) | 0,015 |
| | poudre (5 g / 25 ml) | 0,15 |

Four en graphite: (10 µl)

| | | |
|------------------|-----------------|-------|
| solutions étalon | | 0,002 |
| direct: | lait | 0,002 |
| | poudre (1 : 10) | 0,02 |

Colorimétrie

| | |
|--------|--------|
| lait | ~ 0,02 |
| poudre | ~ 0,2 |

Par absorption atomique, en aspirant le lait ou le lait reconstitué à partir de la poudre directement dans la flamme, nous trouvons des limites qui sont très proches, voire en-dessus des teneurs normales, Le dosage par ce moyen est donc ou

bien impossible ou bien impraticable parce que trop inexact. Même après la calcination, qui dans notre cas apporte une concentration effective d'un facteur de deux par rapport à l'aspiration directe, on se trouve trop proche de la limite de détection pour permettre un dosage précis. Mais il faut remarquer que dans le cas de la poudre on pourrait réaliser une concentration plus poussée, par exemple avec une prise d'essai de 10 g et un volume final de 20 ml ou même 10 ml. Dans ce cas le dosage serait praticable et offrirait l'avantage de ne pas avoir besoin de reconstituer le lait au préalable. La calcination du lait liquide, en revanche, demeure difficile.

Le dosage avec le four graphite, avec un volume pipeté de 10 μ l, est environ 10 fois plus sensible que le dosage à la flamme. C'est cette méthode que nous avons trouvée la plus appropriée.

Les résultats de nos essais comparatifs sur les poudres de lait figurent dans le troisième tableau. Chaque chiffre représente la moyenne d'au moins deux résultats. Il n'y a pas de différence entre les résultats obtenus avec la flamme et avec le four en graphite, à partir des solutions après la calcination. Avec le four en graphite, il n'y a pas de différence significative entre les résultats des dosages sur les solutions après la calcination et sur les laits reconstitués. Ceci signifie que la «dissolution» du cuivre, dans nos conditions de reconstitution, est bonne. On obtient le même résultat en chauffant le mélange dans un bain-marie bouillant et avec de l'acide nitrique (dans ce dernier cas le dosage est plus long parce qu'il faut également doser le cuivre dans l'acide nitrique utilisé afin de corriger le résultat).

Tableau 3

Teneurs en cuivre trouvées dans les laits en poudre (ppm)

| | lait entier | lait écrémé |
|---------------------------------|---------------------------|---------------------------|
| <i>Absorption atomique</i> | | |
| <i>Avec la flamme</i> | | |
| après calcination | 0,50 | 0,63 |
| <i>Avec le four en graphite</i> | | |
| après calcination | 0,51 | 0,64 |
| lait reconstitué: | | |
| H ₂ O / 25 ° C | 0,56 | 0,62 |
| | (s = 0,03, λ = 9) | (s = 0,02, λ = 9) |
| H ₂ O / 90 — 100 ° C | | 0,66 |
| HNO ₃ 2 N / 25 ° C | | 0,59 |
| <i>Colorimétrie</i> | | |
| après calcination | 0,54 | 0,60 |

La méthode colorimétrique, enfin, donne les mêmes résultats que les méthodes par absorption atomique.

Tableau 4

Cuivre trouvé dans le lait liquide (ppm)

| | lait entier |
|--|--|
| <i>Absorption atomique</i> | |
| <i>Avec le four en graphite direct</i> | 0,043 ($s = 0,0053, \lambda = 9$) |
| après calcination | 0,039 |
| <i>Colorimétrie</i> | |
| après calcination | 0,044 0,039 |

Le tableau 4 montre les résultats obtenus à partir de lait liquide. Encore une fois il n'y a pas de différence significative entre les diverses méthodes.

Deux autres points doivent être mentionnés:

1. Avec le four en graphite, l'étalonnage au moyen des solutions standard externes donne toujours le même résultat que l'étalonnage par «ajouts dosés». Les courbes d'étalonnage sont linéaires jusqu'à 0,75 ppm de cuivre au moins.
2. Lors de la reconstitution des laits, on remarque parfois une faible couche d'écume à la surface. Ceci n'affecte pas le résultat obtenu sur la suspension du lait reconstitué, mais peut gêner le pipetage exact des 10 μ l requis pour le four en graphite. Dans ce cas, nous avons séparé cette couche par transvasement dans un tube à essai.

Conclusions

Le four en graphite convient bien au dosage du cuivre dans les laits, surtout pour les laits liquides. Pour une poudre de lait, calcination et la flamme peuvent être également utilisées, mais le procédé est moins satisfaisant.

Résumé

Le dosage des traces de cuivre dans les laits liquides et en poudre a été effectué par plusieurs méthodes: par une méthode colorimétrique avec le diquinolyle-2,2', par l'absorption atomique avec flamme et par absorption atomique sans flamme. Il n'y a pas de différence significative entre les résultats obtenus par ces méthodes. Dans le cas de l'absorption atomique sans flamme (emploi d'un four en graphite), la calcination préalable n'est pas nécessaire: le lait liquide ou reconstitué est utilisé tel quel. C'est cette méthode qui est la plus pratique.

Summary

The determination of traces of copper in milk and milk powder has been carried out by various methods: by a colorimetric method using 2,2'-diquinolyl, by atomic absorption with a flame and by flameless atomic absorption. There are no significant differences between the results given by these methods. In the case of flameless atomic absorption (use of a graphite furnace), preliminary ashing is not required: the liquid or reconstituted milk is used as such. This method was found to be the most useful.

Zusammenfassung

Die Bestimmung von Kupferspuren in Milch und Milchpulver wurde auf verschiedene Weise durchgeführt: mittels einer kolorimetrischen 2,2'-Dichinolyl-Methode, der Flammenatomabsorption und der flammenlosen Atomabsorption. Es bestehen keine signifikanten Unterschiede zwischen den von diesen Methoden erhaltenen Ergebnissen. Im Falle der flammenlosen Atomabsorption (Verwendung eines geheizten Graphitrohrs) erübrigt sich die Vorveraschung: flüssige oder rekonstituierte Milch wird als solche gebraucht. Diese Methode war am zweckmäßigsten.

Références bibliographiques

1. King R. L. et Dunkley W. L.: J. Dairy Sci., **42** (1959) 420.
2. Olling C. C. J.: Neth. Milk Dairy J., **17** (1963) 295.
3. van Duin H. et Brons C.: *ibid.* **19** (1965) 298.
4. Grubb H. et Joergensen K.: Intern. Dairy Congr. Proc. 17th Munich, B (1966) 221.
5. Smith A. C.: J. Dairy Sci., **50** (1967) 664.
6. Koops J.: Neth. Milk Dairy J., **23** (1969) 200.
7. Samuelsson E. G.: Milchwiss., **21** (1966) 31.
8. Parker M. M., Humoller F. L. et Mahler D. J.: Clin. Chem., **13** (1967) 40.
9. Manning D. C. et Fernandez F.: Atomic Absorption Newsletter, **9** (1970) 65.
10. Wenner V. R.: J. Dairy Sci., **41** (1958) 761.
11. Brooks I. B., Luster G. A. et Easterly D. G.: Atomic Absorption Newsletter, **9** (1970) 93.
12. Hoste J., Eeckhout J. et Gillis J.: Anal. chim. Acta, **9** (1953) 263.
13. Analytical methods for atomic absorption spectrophotometry, Perkin-Elmer (1968).

Dosage par fluorimétrie UV de submicrotraces de bore par l'HMCB

I. Introduction

Le rôle du bore à l'état de traces dans le règne végétal est actuellement indiscutable. Sa présence, bien qu'en quantité beaucoup plus faible dans le sang, le lait, et le foie des animaux, fait penser qu'il est indispensable à un développement normal de ceux-ci. Enfin, il est non moins utile de connaître la teneur de cet élément dans les eaux, les métaux, les alliages, le silicium et ses composés, et les roches.

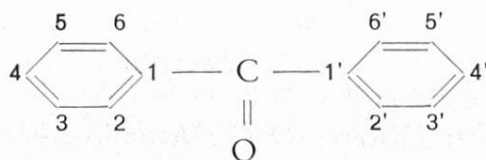
Les méthodes en usage à l'époque où nous avons entrepris nos recherches ne présentaient ni la sensibilité suffisante, ni la précision désirée. Elles exigeaient en outre des manipulations délicates et la reproductibilité n'était pas satisfaisante.

Cet état de fait nous a engagés à mettre au point une méthode permettant le dosage de submicrotraces de bore dans les milieux les plus divers avec une précision suffisante.

Etude préliminaire¹

La fluorimétrie UV, très sensible, devait permettre d'y parvenir. En effet, nous avons montré qu'en milieu sulfurique, plusieurs dérivés de la benzophénone donne avec l'acide borique des complexes très fluorescents. Ci-dessous, les ligands mis en expérience.

¹ Réactifs étudiés. Nous avons examiné les dérivés suivants de la benzophénone (Maison Aldrich):



Hydroxy-2-méthoxy-4-chloro-4'-benzophénone (Bz₁ ou HMCB)

Hydroxy-2-méthoxy-4-méthyl-4'-Benzophénone (Bz₂)

Tétrahydroxy-2,2',4,4'-benzophénone (Bz₃)

Dihydroxy-2,2'-diméthoxy-4,4'-benzophénone (Bz₄)

Dihydroxy-2,2'-méthoxy-4-benzophénone (Bz₅)

Dihydroxy-2,2'-n-octyloxy-4-benzophénone (Bz₆)

Hydroxy-2-chloro-5-benzophénone (Bz₇)

Hydroxy-2-méthyl-5-benzophénone (Bz₈)

Trihydroxy-2,4,4'-benzophénone (Bz₉)

Tous ces complexes sont fluorescents ainsi que l'on peut s'en rendre compte sur la fig. 1 qui donne les spectres d'excitation à droite, les spectres de fluorescence à gauche.

Les spectres d'excitation présentent une certaine similitude, d'où il faut admettre une structure semblable des divers complexes. Par contre, les maximum des spectres de fluorescence sont plus étalés; il est probable qu'ils dépendent essentiellement de la structure des complexants.

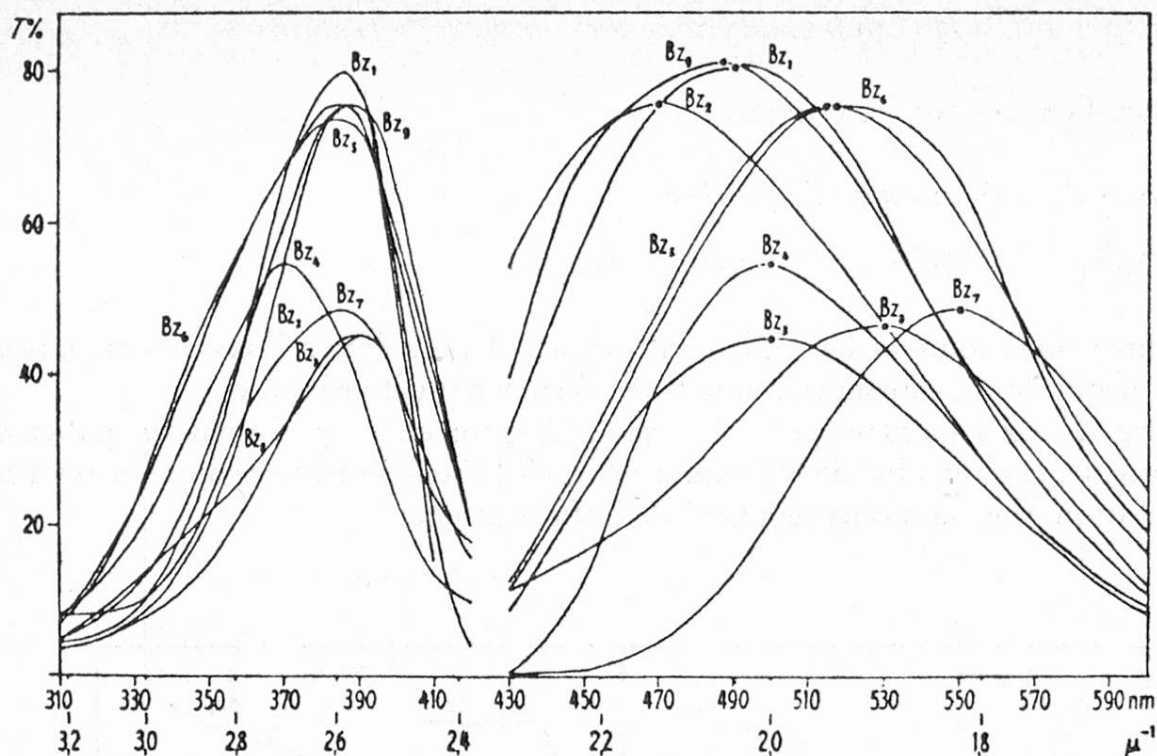


Figure 1. Spectres apparents d'excitation et de fluorescence des solutions sulfuriques d'acide borique en présence de réactifs.

Détermination de la sensibilité

Partons de la formule $R = k \cdot K \cdot \epsilon \cdot I_0 \cdot b \cdot c$ dans laquelle k et K sont les constantes d'efficacité et de proportionnalité, ϵ l'extinction moléculaire, I_0 l'intensité du rayon excitateur, c la concentration molaire du bore et b la longueur de la cuve en cm. La sensibilité relative $a = k \cdot K \cdot \epsilon = \frac{R}{I_0 \cdot b \cdot c} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{l}$ de chaque complexe est donnée dans le tableau 1.

Tableau 1 Sensibilité relative des différents réactifs

| Réactif | $a (\mu\text{mole}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ l})$ | | l. b. f. |
|-----------------|---|------|------------------------------------|
| Bz ₁ | (HMCB) | 38,1 | 0,030 μ^{-1} à 2,04 μ^{-1} |
| Bz ₂ | 16,8 | 16,5 | 0,027 μ^{-1} à 2,13 μ^{-1} |
| Bz ₃ | 1,08 | 0,96 | 0,046 μ^{-1} à 2,00 μ^{-1} |
| Bz ₄ | 0,96 | 0,93 | 0,046 μ^{-1} à 2,00 μ^{-1} |
| Bz ₅ | 0,90 | 0,95 | 0,030 μ^{-1} à 1,94 μ^{-1} |
| Bz ₆ | 0,81 | 0,76 | 0,031 μ^{-1} à 1,93 μ^{-1} |
| Bz ₇ | 0,48 | 0,48 | 0,033 μ^{-1} à 1,82 μ^{-1} |

Le complexe bore-HMCB est donc le plus sensible. Comme, d'autre part, la reproductibilité de la fluorescence est très satisfaisante, nous avons porté notre choix sur ce composé pour le dosage du bore.

II. Etude analytique du complexe B-HMCB

Divers facteurs ont été étudiés.

Conditions de formation de l'équilibre



Comme nous sommes en milieu sulfurique, il faut éviter l'oxydation partielle du réactif qui donne naissance à une fluorescence parasite gênante.

La fig. 2 (Bz_1) montre qu'à 70 °, après 25 min env. on obtient un palier qui se maintient pendant plus de 40 min, alors qu'à la température ordinaire, on a une augmentation plus ou moins régulière de la fluorescence.

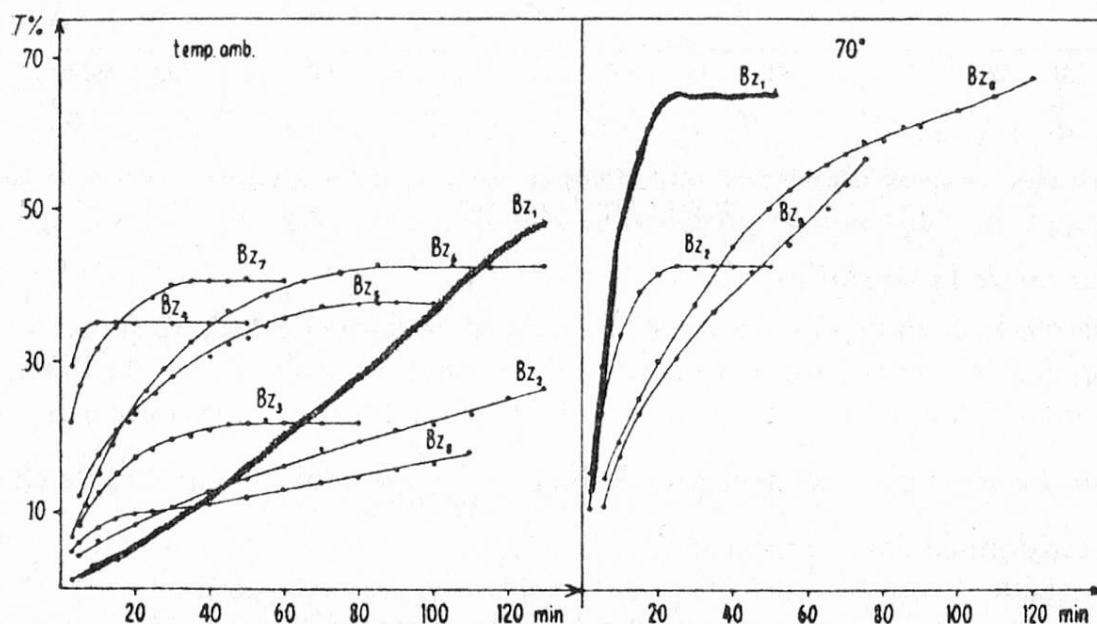


Figure 2. Variation de l'intensité de fluorescence en fonction du temps

La validité de la loi de la fluorescence a aussi été vérifiée. Pour réduire les effets de filtre du réactif et du complexe, leur concentration doit être maintenue entre des limites bien déterminées. Lors de la mise en solution du réactif dans H_2SO_4 , il y a une augmentation de la coloration due probablement à la protonation de $=\text{CO}$, favorisée par la présence des substances électron-donneur en position o et p. L'effet bathochrome sur tous les réactifs dans ce milieu fait qu'ils peuvent absorber dans la région du spectre utilisé pour l'excitation.

L'étude expérimentale montre que pour un rapport:

$$\frac{\text{conc. molaire réactif}}{\text{conc. molaire max. acide borique}} = 3, \text{ on obtient pour des concentrations de bore comprises entre } 0,666 \text{ ng/ml et } 3,33 \text{ ng/ml une droite passant par l'origine.}$$

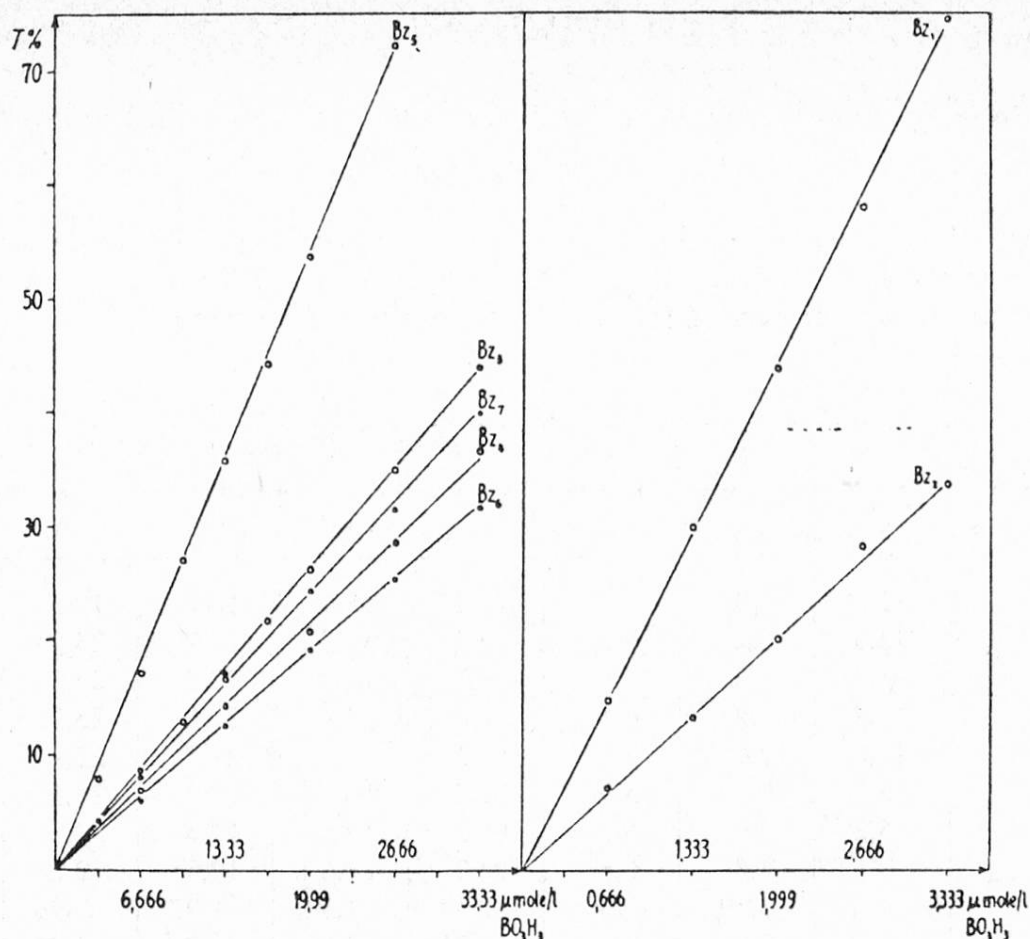


Figure 3. Courbes d'étalonnage (lampe à Hg, filtre ~ 365 nm, volume total des solutions 3 ml, $[Bz]/[BO_3H_3]$ max = 3). Largeurs de la bande de fluorescence:

| | |
|---|---|
| Bz7: $0,033 \mu^{-1}$ à $1,82 \mu^{-1}$ | Bz8: $0,016 \mu^{-1}$ à $2,00 \mu^{-1}$ |
| Bz6: $0,022 \mu^{-1}$ à $1,93 \mu^{-1}$ | Bz9: $0,016 \mu^{-1}$ à $2,13 \mu^{-1}$ |
| Bz5: $0,030 \mu^{-1}$ à $1,94 \mu^{-1}$ | Bz1: $0,014 \mu^{-1}$ à $2,04 \mu^{-1}$ |
| Bz4: $0,016 \mu^{-1}$ à $2,00 \mu^{-1}$ | |

Influence de l'eau sur la formation du couple

Jusqu'à 8 % d'eau, la fluorescence n'est pas modifiée sensiblement. Ce fait est important car le plus souvent les échantillons sont en solution aqueuse, il ne sera dès lors pas toujours nécessaire de concentration par d'évaporer.

Contrôle de la fidélité de la méthode et détermination des erreurs statistiques

Cette étude est nécessaire avant d'appliquer la méthode aux milieux naturels. Pour ce faire, nous avons établi au cours d'une période de 45 jours, 7 courbes d'étalonnage pour des quantités de bore comprises entre 0,7 ng/ml et 10 ng/ml. Chaque courbe est tracée par 15 points, par des personnes différentes et sans précaution autre que celles qu'exige un dosage de submicrotraces. Les résultats sont donnés dans le tableau 2.

Tableau 2

Étude de la fidélité de la méthode à l'HMCB courbes d'étalonnage
(l.b.f. = 0,032 μ^{-1} à 2,04 μ^{-1})

(l.b.f. = largeur de la bande de fluorescence; $T^0/0$ = transmission par rapport au témoin;
 $T_t^0/0$ = transmission du témoin (blanc); \bar{X} = moyenne des $T^0/0$; s = écart-type; s_m =
erreur-type (s/\sqrt{N}); $\pm t_{sm}$ = limites de confiance)

| ng B/3 ml | | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 | 14 |
|--------------|-----------|---------|------|------|------|------|------|------|
| Courbe | $T_t^0/0$ | $T^0/0$ | | | | | | |
| a | 42,8 | 3,9 | 7,2 | 14,2 | 15,9 | 16,8 | 19,3 | 27,2 |
| b | 42,5 | 2,2 | 7,2 | 9,7 | 12,7 | 19,7 | 25,2 | 26,8 |
| c | 43,3 | 1,6 | 7,4 | 11,7 | 14,7 | 20,2 | 23,3 | 29,7 |
| d | 44,8 | 3,2 | 6,1 | 11,6 | 13,4 | 21,5 | 23,2 | 29,7 |
| e | 41,8 | 2,6 | 5,9 | 12,2 | 14,5 | 21,7 | 22,4 | 29,2 |
| f | 46,0 | 2,8 | 5,9 | 12,7 | 16,5 | 19,2 | 21,1 | 28,6 |
| g | 45,2 | | 6,1 | 11,8 | 14,5 | 17,5 | 20,9 | 26,9 |
| \bar{X} | | 2,7 | 6,5 | 12,0 | 14,6 | 19,5 | 22,2 | 28,3 |
| $\pm s$ | | 0,79 | 0,69 | 1,34 | 1,32 | 1,97 | 1,94 | 1,31 |
| $\pm s_m$ | | 0,32 | 0,26 | 0,51 | 0,50 | 0,74 | 0,73 | 0,49 |
| $\pm t_{sm}$ | | 0,83 | 0,63 | 1,24 | 1,22 | 1,82 | 1,79 | 1,21 |

| ng B/3 ml | 16 | 18 | 20 | 22 | 24 | 26 | 28 | 30 |
|--------------|---------|------|------|------|------|------|------|------|
| Courbe | $T^0/0$ | | | | | | | |
| a | 28,5 | 36,7 | 42,7 | 45,5 | 47,2 | 49,9 | 55,1 | 59,2 |
| b | 32,7 | 33,5 | 36,9 | 43,2 | 46,5 | 51,5 | 56,2 | 60,0 |
| c | 31,2 | 33,7 | 37,2 | 42,2 | 44,7 | 50,4 | 55,6 | 58,2 |
| d | 30,8 | 32,2 | 38,7 | 45,9 | 48,6 | 53,4 | 58,8 | 62,7 |
| e | 29,8 | 34,7 | 40,9 | 48,8 | 49,9 | 50,8 | 54,6 | 60,4 |
| f | 29,9 | 35,4 | 36,0 | 46,0 | 46,0 | 50,7 | 53,5 | 60,4 |
| g | 27,4 | 33,3 | 38,4 | 44,1 | 47,5 | 52,2 | 56,9 | |
| \bar{X} | 30,0 | 34,2 | 38,7 | 45,1 | 47,2 | 51,1 | 55,8 | 60,1 |
| $\pm s$ | 1,75 | 1,50 | 2,37 | 2,17 | 1,71 | 1,21 | 1,71 | 1,51 |
| $\pm s_m$ | 0,66 | 0,57 | 0,89 | 0,82 | 0,65 | 0,46 | 0,65 | 0,62 |
| $\pm t_{sm}$ | 1,62 | 1,39 | 2,19 | 2,01 | 1,58 | 1,12 | 1,58 | 1,58 |

P = 95 % N = 7 t = 2,4

N = 6 t = 2,5

Sélectivité

Les ions suivants dans le rapport molaire $\frac{\text{élément}}{\text{bore}} = 455$ ne gênent pas le dosage: les alcalins, les alcalino-terreux, Sc^{6+} , Ce^{4+} , Th^{4+} , Pr^{3+} , Er^{6+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , V^{5+} , Ta^{5+} , Nb^{5+} , Cr^{3+} , Mo^{6+} , W^{6+} , Mn^{2+} , Re^{7+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Ag^{+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Al^{3+} , Sn^{+} , Tl^{3+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , As^{3+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} .

En ce qui concerne le F^{-} , nous en parlerons dans un instant. L'eau oxygénée, par contre, altère, comme on pouvait s'y attendre, réactifs et complexes ainsi que HNO_3 .

Donc en ce qui concerne les éléments, la méthode est très sélective, preuve en est que le dosage de l'acier BCS (5), renfermant 0,001 % de bore et 20 autres éléments peut se faire sans aucune séparation, l'erreur ne dépassant pas 10 %.

Tableau 3 Composition des aciers B.C.S. No. 275 et 273 (‰)

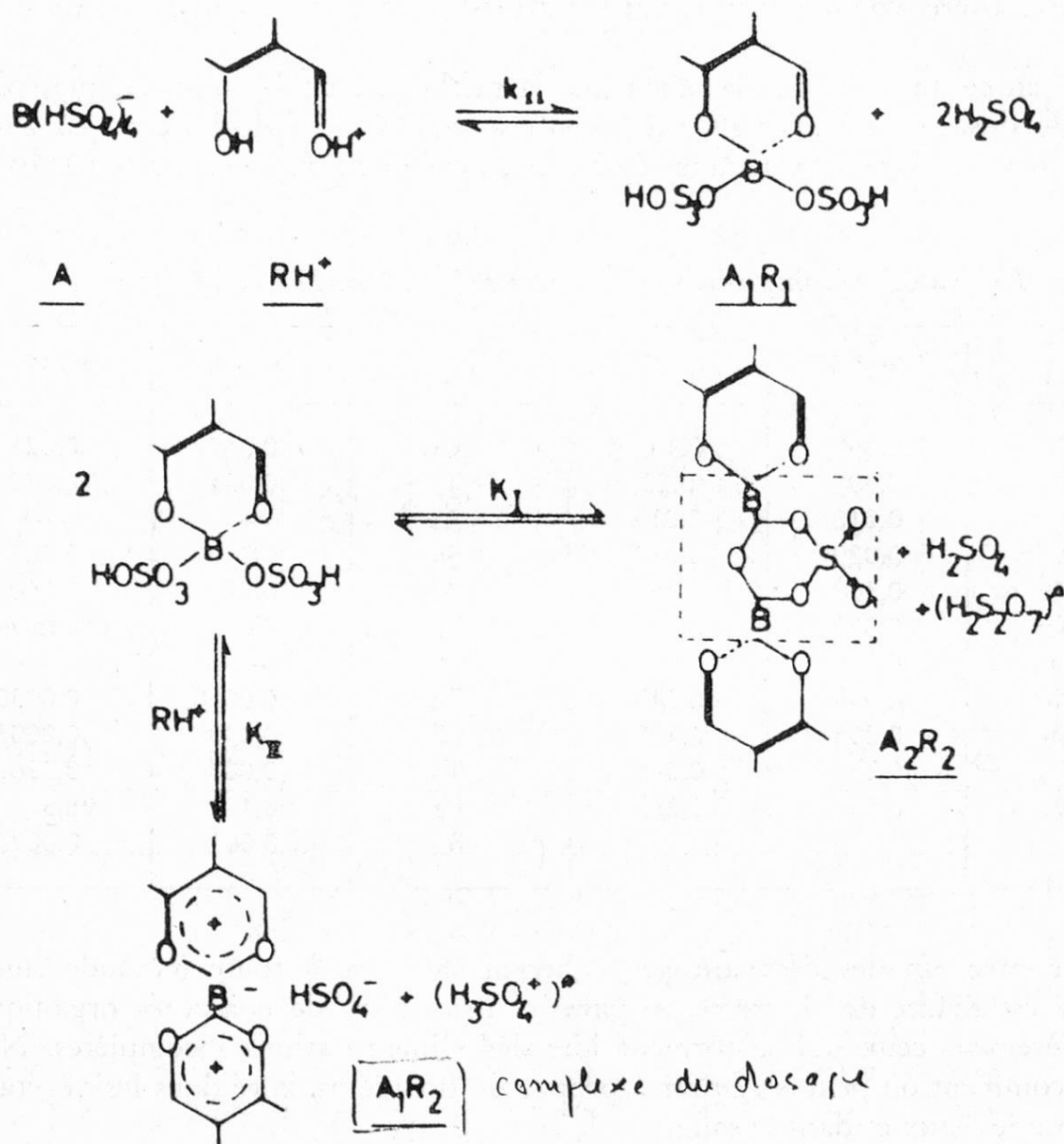
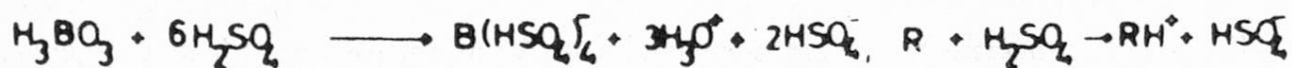
| | No 275 | No 273 | | No 275 | No 273 |
|----|--------|--------|----|--------|--------|
| C | 0,16 | 0,14 | Co | 0,059 | 0,021 |
| Si | 0,39 | 0,22 | Ti | 0,035 | 0,070 |
| S | 0,010 | 0,019 | As | — | — |
| P | 0,020 | 0,012 | Sn | 0,040 | 0,065 |
| Mn | 0,50 | 0,49 | Al | 0,020 | 0,060 |
| Ni | 0,080 | 0,030 | Zr | 0,015 | Traces |
| Cr | 0,165 | 0,075 | N | — | — |
| Mo | 0,095 | 0,045 | Pb | 0,0050 | 0,0030 |
| Cu | 0,205 | 0,160 | Nb | 0,035 | 0,0003 |
| V | 0,050 | 0,045 | Ta | 0,003 | 0,020 |
| W | 0,05 | 0,28 | Fe | 98,1 | 98,3 |
| | | | B | 0,001 | 0,0025 |

Par contre, un des désavantages, inhérent du reste à toute méthode fluorimétrique est l'effet de fluorescence parasite provenant de composés organiques, particulièrement ceux qui se forment lors des minéralisations incomplètes. Nous verrons comment on peut les éviter à propos du dosage du bore dans les végétaux, dans certaines eaux et dans le sang.

Etudes physicochimiques des complexes HMCB-Bore- H_2SO_2 conc (3)

Cette étude, due à MM. M. Marcantonatos et B. Liebich par la méthode de la ligne droite, la méthode des logarithmes limites et de variations continues, a montré l'existence de trois complexes A_1R_1 , A_2R_2 et A_1R_2 (A = ac. borique,

B = réactif). Ce dernier se forme en présence d'un excès de réactif. Il est à la base de nos dosages. D'autre part, il a été possible de calculer les constantes apparentes de ces trois complexes. Nous proposons en ce qui concerne les équilibres le schéma ci-dessous.



Cinétique (4)

Le mécanisme de formation des trois complexes 1/1, 2/1 et 2/2 dans l' H_2SO_4 de 92 % à 98 % est actuellement recherché par la cinétique fluorimétrique.

Ces études montrent que, parmi les différents sulfato-complexes que l'acide borique peut former avec l'acide sulfurique, seul l'anion tétra-hydrogénosulfato-

borique est susceptible de réagir avec l'HMCB dans l'étape initiale des divers processus de complexation.

L'ensemble de nos résultats cinétiques vérifie bien les schémas et équilibres proposés (vois ci-dessus).

Dosage du bore dans les eaux naturelles par l'HMCB (5)

Elles en renferment des quantités très variables qui sont en moyenne de 12 ppb pour les eaux de rivière et de 5 ppm pour l'eau de mer.

Le dosage se fait, si la concentration de bore est suffisante, par simple addition de l'échantillon à l'acide sulfurique, puisque jusqu'à 8 % d'eau, l'intensité de la fluorescence n'est pas modifiée. Par contre, s'il y a trop de matières organiques, une minéralisation par un mélange $H_2SO_4-H_2O_2$ est nécessaire, après évaporation en présence de $Ca(OH)_2$.

Nous avons dosé le bore dans les nappes d'eau souterraines de l'Aquitaine, directement, en partant de 0,2 ml d'échantillon, porté à 3 ml par addition d'acide sulfurique concentré. La fluorescence est mesurée après avoir porté la solution à 70 ° C pendant 40 min.

Dans les eaux du Léman par contre, la minéralisation est nécessaire. Un contrôle sévère des pertes en cours d'évaporation a été fait. Elles sont négligeables. Signalons qu'au cours de toutes nos recherches nous avons utilisé des récipients en quartz, en évitant dans la mesure du possible les transvasements.

Les teneurs varient de 8,2 ($\pm 0,6$) à 12,9 ($\pm 0,6$) ppb.

Etant données les teneurs relativement élevées du bore dans l'eau de mer, il faut prendre de faibles quantités d'échantillon et diluer avec H_2SO_4 conc. La

Tableau 4 Résultats du dosage du bore dans l'eau

| Echan- tillon | Méthode par étalon externe | | | | Méthode par étalon mixte | | | |
|------------------|----------------------------|-----------|------------------|-----------|--------------------------|-----------|------------------------|-----------|
| | n^b | q (ng) | X (ppb) | E (%) | n^b | q (ng) | Y (ppb) | E (%) |
| N _I | 4 | 14,8—36,8 | 75,9 | $\pm 5,1$ | 4 | 23,2—47,1 | 72,4 | $\pm 7,4$ |
| N _{II} | 4 | 14,5—36,1 | 74,1 | $\pm 5,0$ | 4 | 22,8—62,8 | 76,2 | $\pm 8,2$ |
| E _I | 4 | 13,2—51,2 | 440 | $\pm 3,8$ | 4 | 23,6—61,8 | 447 | $\pm 7,4$ |
| E _{II} | 4 | 14,0—52,4 | 449 | $\pm 7,4$ | 4 | 22,8—62,8 | 444 | $\pm 7,2$ |
| M _I | 5 | 14,6—34,2 | $5,3 \cdot 10^3$ | $\pm 4,7$ | 5 | 24,7—44,7 | $5 \cdot 3 \cdot 10^3$ | $\pm 3,2$ |
| M _{II} | 5 | 15,2—35,2 | $5,2 \cdot 10^3$ | $\pm 3,2$ | 5 | 25,2—43,9 | $5 \cdot 5 \cdot 10^3$ | $\pm 2,7$ |

^b Nombre de dosages effectués.

Tableau 5 Résultats de dosage et précision

| Plantes | P (mg) | p (mg) | Méthode par étalon externe | | | Méthode mixte | | |
|---------|--------|-------------|----------------------------|-------------------------|--|---------------|-------------------------|--|
| | | | q (ng) | Bore (ppm) ^a | E ⁰ / ₀ ^c | q (ng) | Bore (ppm) ^b | E ⁰ / ₀ ^c |
| 1 | 6,315 | 0,253—0,631 | 7,8—23,9 | 30,9; 36,5; 36,0; 37,8 | ± 19,3 | 7,6—25,2 | 29,9; 34,8; 35,4; 40,0 | ± 14,9 |
| | 7,180 | 0,287—0,718 | 10,0—27,2 | 34,8; 36,0; 34,6; 37,9 | ± 6,7 | 8,2—27,3 | 36,0; 36,1; 34,1; 38,0 | ± 7,0 |
| | 7,235 | 0,289—0,723 | 10,0—29,0 | 34,8; 33,8; 40,3; 40,1 | ± 1,5 | 10,3—29,0 | 36,0; 39,2; 40,3; 40,1 | ± 8,2 |
| | 7,945 | 0,318—0,794 | 11,7—29,2 | 36,7; 33,9; 34,4; 36,8 | ± 6,6 | 9,9—31,3 | 36,7; 38,9; 38,1; 39,4 | ± 4,9 |
| | 8,611 | 0,344—0,861 | 12,0—34,0 | 34,8; 35,4; 40,6; 39,5 | ± 12,3 | 13,0—35,7 | 37,7; 38,1; 39,7; 41,4 | ± 6,8 |
| | 9,745 | 0,399—0,947 | 14,7—41,0 | 37,6; 35,3; 38,9; 42,1 | ± 11,7 | 14,7—40,3 | 37,6; 39,9; 39,8; 41,4 | ± 6,3 |
| 2 | 6,540 | 0,262—0,654 | 10,7—27,4 | 39,9; 42,1; 39,0; 41,8 | ± 5,8 | 10,4—26,3 | 39,6; 42,3; 37,6; 40,2 | ± 7,7 |
| | 7,850 | 0,314—0,785 | 11,9—30,8 | 37,8; 37,5; 38,6; 39,3 | ± 4,4 | 11,9—34,4 | 37,9; 37,8; 38,8; 43,8 | ± 11,5 |
| | 8,117 | 0,325—0,812 | 10,3—27,8 | 31,7; 31,1; 33,1; 34,1 | ± 7,0 | 11,5—31,6 | 35,3; 37,4; 37,2; 39,0 | ± 6,5 |
| | 9,120 | 0,365—0,912 | 13,0—34,7 | 35,7; 33,7; 37,5; 38,1 | ± 8,7 | 13,5—36,0 | 37,0; 38,1; 37,6; 39,4 | ± 4,3 |
| 3 | 8,900 | 0,356—0,890 | 7,4—21,1 | 20,8; 20,1; 20,3; 23,7 | ± 12,6 | 8,1—23,3 | 22,9; 29,8; 27,0; 26,2 | ± 17,1 |
| | 10,385 | 0,415—1,038 | 8,9—26,3 | 21,4; 23,2; 20,5; 25,3 | ± 14,9 | 12,2—31,1 | 29,4; 29,1; 25,8; 29,9 | ± 10,4 |
| | 11,945 | 0,478—1,194 | 8,7—26,8 | 18,1; 22,5; 19,8; 22,4 | ± 16,4 | 10,9—27,8 | 22,7; 21,7; 22,5; 23,3 | ± 4,7 |
| | 12,130 | 0,485—1,213 | 12,3—31,2 | 25,3; 25,4; 25,8; 25,7 | ± 1,2 | 14,2—35,0 | 29,3; 28,0; 28,9; 25,7 | ± 9,2 |

P: prises initiales d'échantillon dans 10 ml H₂SO₄ conc.

p: prises effectives d'échantillon dans le volume (v) prélevé (0,4, 0,6, 0,8, 1,0 ml).

q: quantité de bore dosée.

$$a \quad \frac{10^2 T_x}{T_e \cdot P \cdot v} = \text{Bore (ppm)}.$$

$$b \quad \frac{10^2 \cdot (T_{x+e} - T_e)}{T_e \cdot P \cdot v} = \text{Bore (ppm)} \text{ (v. mode opératoire pour la signification des symboles } T.)$$

c E⁰/₀: erreur relative statistique (N = 4; P = 0,05; t = 3,18).

dilution est telle que malgré la concentration élevée des constituants de cette eau, ils n'ont pas d'effet gênant sur la fluorescence.

N_I, N_{II}: eau d'Aquitaine; E_I, E_{II}: eau minérale; M_I, M_{II}: eau de mer.

Dosage du bore dans les plantes (6)

Le problème se complique par le fait de la formation de substances fluorescentes lors de la minéralisation. Aussi apprécie-t-on la très grande sensibilité de la méthode à l'HMCB qui permet de réduire au maximum la quantité de substances nécessaires, après s'être assuré de son homogénéité (soit 0,2 à 1,7 mg).

Quant à la minéralisation qui se fait par une technique bien élaborée, elle a été suivie par la variation des fluorescences parasites.

Par le fait que les plantes peuvent retenir des teneurs importantes en fluorure, teneur qui est en moyenne de 1 à 40 ppm et qui va jusqu'à 500 ppm en cas d'intoxication, nous avons étudié l'effet de cet halogénure sur la fluorescence.

En conclusion, le fluorure n'est jamais en quantité telle dans les végétaux qu'il puisse compromettre le résultat du dosage du bore. Ce dernier a donc été effectué selon le processus habituel et les résultats sont portés dans le tableau.

Dosage du bore dans le sang (7)

L'importance de cette détermination vient de ce qu'il n'existe à notre connaissance qu'une seule méthode suffisamment sensible qui en permette un dosage dans de bonnes conditions, celle de H. Bader et M. Brandenberger (8), qui utilisent l'absorption atomique.

L'HMCB se prête bien à un tel dosage mais elle nécessite une minéralisation complète, pour les raisons données pour les plantes, mais les teneurs en bore sont beaucoup plus faibles et, bien qu'on trouve des valeurs très variables dans la littérature, selon les auteurs cités plus haut, elles varient dans un sang complet, pour un individu normal, de 0,25 à 0,80 ppm.

La destruction totale des matières organiques, en évitant toutes pertes par volatilisation, et l'emploi de trop grandes quantités de réactif ont exigé une étude poussée. Par contre, nous n'avons jamais été gênés, dans nos conditions de travail, par des contaminations dues à l'air ou aux récipients. De même que les phénomènes d'adsorption ont été négligeables.

Nous proposons de calciner à 550 ° C pendant 100 min en présence de Ca(OH)₂ puis de faire une minéralisation en 3 étapes au moyen d'un mélange H₂SO₄-H₂O.

Les prises relativement très faibles (0,05 à 0,15 ml de sang) rendent plus aisées ces diverses opérations. Les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous.

Nous avons aussi mis au point le dosage du bore dans les extraits de sol (9) fournis par la Station fédérale de recherches agronomiques de Lausanne, dans le lait (10).

Tableau 6 Résultats du dosage de bore dans le sang

| m (g) | V _e (ml) | S ₁ Premier Pool | | | | S ₂ Second Pool | | | |
|----------|------------------------|--|-----------|-------------------------|-------------------------|--|-----------|-------------------------|-------------------------|
| | | T _x T _{x+e} | q (ng) | E _N (ppm) | E _M (ppm) | T _x T _{x+e} | q (ng) | E _N (ppm) | E _M (ppm) |
| 0,0422 | — | 36,1 | 24,9 | | 0,590 | 46,0 | 38,0 | | 0,90 |
| 0,0422 | 0,1 | 48,7 | 33,6 | 0,559 | | 57,5 | 47,5 | 0,890 | |
| 0,0633 | — | 56,4 | 38,9 | | 0,61 | 69,0 | 57,0 | | 0,901 |
| 0,0633 | 0,1 | 69,6 | 48,0 | 0,600 | | 83,0 | 68,6 | 0,926 | |
| 0,0844 | — | 77,4 | 53,4 | | 0,632 | 89,0 | 73,6 | | 0,872 |
| 0,0844 | 0,1 | 91,8 | 63,3 | 0,632 | | 99,5 | 82,2 | 0,856 | |
| 0,1055 | — | 97,9 | 67,5 | | 0,640 | 108,0 | 89,3 | | 0,846 |
| 0,1055 | 0,1 | 111,3 | 76,8 | 0,632 | | 121,0 | 100,0 | 0,853 | |
| 0,1266 | — | 114,9 | 76,9 | | 0,626 | 123,0 | 101,6 | | 0,803 |
| 0,1266 | 0,1 | 127,5 | 87,9 | 0,616 | | 135,5 | 112,0 | 0,8056 | |
| | | T _e = 14,5 E _N = 0,61 ± 0,06 E _M = 0,62 ± 0,04 | | | | T _e = 12,1 E _N = 0,865 ± 0,06 E _M = 0,865 ± 0,06 | | | |

m = masse d'échantillon; V_e = volume solution sulfurique étalon (100 ng bore/ml);
T_x, T_{x+e}, T_e = transmissions par rapport au blanc de x, (x + 10), et 10 ng bore;
q = quantité de bore dosée (ng); E_N et E_M méthodes étalon externe et mixte.

Bibliographie

1. Marcantonatos M. et A. et Monnier D.: *Helv. Chim. Acta* 48 (1) (1965) 194.
2. Monnier D., Marcantonatos M. et Daniel R.: *Anal. Chim. Acta* 35 (1966) 309.
3. Marcantonatos M. et Liebich B.: *Chimia fasc.* 24 (1970) 12.
4. Marcantonatos M. et Menzinger Ch. (en préparation).
5. Liebich B., Monnier D. et Marcantonatos M.: *Anal. Chim. Acta* (1970) 305.
6. Monnier D., Liebich B. et Marcantonatos M.: *Z. Anal. Chem.* 247; 188 (1970).
7. Marcantonatos M., Menzinger Ch. et Monnier D.: *Anal. Chim. Acta* (sous presse).
8. Bader H. et Brandenberger M.: *Atomic. Absorp. Newsletter* 7 no 1 (1966).
9. Liebich B. et Marcantonatos M. (en préparation).
10. Menzinger Ch. et Marcantonatos M. (en préparation).

W. Haerdi, Département de chimie minérale et analytique de l'Université de Genève:

Activation des éléments traces par les particules nucléaires et dosage des radioisotopes formés par spectrométrie gamma

1. Généralités

La chimie analytique est devenue non seulement une microchimie où la masse de matière manipulée est de plus en plus petite, mais aussi une science où la détermination des éléments traces prend une grande place. Le domaine du microgramme au picogramme est activement exploré. C'est à ce point de vue plutôt qu'au premier que l'analyse par radioactivation présente un intérêt certain. Avant d'aborder la description de cette technique, mentionnons qu'elle n'est pas le seul mode d'application des radioéléments artificiels à l'analyse. En effet, il y aurait beaucoup à dire sur les méthodes de traceurs, de dilution isotopique et sur les titrages radiométriques en général. Néanmoins, il ne sera question ici que de l'analyse élémentaire portant sur presque tous les membres de la classification périodique.

2. Principe

Presque tout isotope stable, soumis à un bombardement de particules nucléaires, donne naissance à un radioisotope. Celui-ci émet des particules ou des rayonnements d'énergies particulières pendant que son activité décroît plus ou moins rapidement. Emissions et période (c'est à dire le temps au bout duquel l'activité initiale a diminué de moitié) caractérisent parfaitement le radioisotope, ce qui permet une *analyse qualitative élémentaire*. Le fait que l'activité mesurée est proportionnelle à la masse irradiée de l'isotope stable, constitue la base d'une *analyse quantitative*.

Enfin, l'analyse devient *micro-* ou *submicro-analyse* grâce à l'extrême sensibilité de détection des émissions nucléaires. Par exemple 1 microgramme de vanadium placé dans un réacteur nucléaire de moyenne puissance ($10^{12} n_{th} \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$) pendant 30 minutes émettra environ 10^8 désintégrations par minute (dpm) à la fin de l'irradiation. Si l'on considère qu'un appareil de détection permet encore d'enregistrer 100 dpm, la sensibilité de détermination de V serait alors d'environ 10^{-12} g (1 pg).

3. Activation

La production de radioisotopes est réalisée principalement par:

— des *neutrons thermiques* (n_{th}) obtenus par ralentissement des neutrons rapides, qui prennent naissance lors de la fission de l'uranium-235, au moyen d'un modérateur (graphite, eau lourde) jusqu'à posséder une énergie cinétique corres-

pondant à la température du réacteur (0,04 eV à 25 ° C); ce sont précisément les meilleurs agents d'activation des éléments stables sauf des éléments légers;

— des *neutrons rapides* (n_r) qui subsistent toujours dans le coeur d'un réacteur dans une certaine proportion (le rapport du flux rapide au flux thermique varie d'un réacteur à l'autre suivant le modérateur); en général le flux rapide est approximativement la moitié du flux thermique et on peut facilement observer le genre de réactions engendrées (1) par ces neutrons (1—6 MeV); à côté des réacteurs, des accélérateurs de particules chargées (2) du type linéaire (ou *Van de Graaff*) et du type cyclotron permettent de produire, par une réaction nucléaire appropriée, des neutrons rapides d'énergie variable (6—20 MeV, suivant la réaction dont ils sont issus); à ces énergies, ils sont capables d'activer des éléments légers comme l'oxygène et l'azote;

— des *particules chargées* (P. C.) qui sont généralement accélérées dans un cyclotron (dit compact à énergie variable: protons, deutons, alphas et hélions-3); leur utilisation permet d'une part des analyses superficielles impossibles par tout autre moyen (faible pénétration des particules chargées) et d'autre part l'analyse de traces d'éléments légers (Be, B, C, N, O, F) avec une sensibilité infime. Bien que de nombreux éléments peuvent thermodynamiquement engendrer des réactions nucléaires avec ces particules, leur importance semble décroître très rapidement dès que l'on s'éloigne vers les éléments plus lourds. Aux énergies utilisées en analyse par activation au moyen des particules chargées (3—25 MeV), la barrière de potentiel limite en effet les sections efficaces d'activation.

4. Sensibilité

La formule d'activation (3) permet de prévoir la sensibilité que l'on peut atteindre pour chaque élément séparément. Elle dépend entre autre du flux de particules (par $\text{cm}^2 \text{ sec}$) et de la durée de l'irradiation, étant entendu que l'on obtient l'activité maximum (saturation) après un temp correspondant à environ 5 périodes du radioisotope formé et qu'il n'y a rien à gagner au delà. Le tableau 1 donne pour quelques éléments, la limite de sensibilité (μg) pour un temps d'activation maximum de 1 heure et une détermination par spectrométrie gamma de l'activité; la 3ème colonne relate les sensibilités dans un flux de neutrons de pile tandis que la 4ème dans un flux de neutrons de 14 MeV engendré par la réaction: $^3\text{H}(\text{d},\text{n})^4\text{He}$ au moyen de l'accélération de deutons sur une cible de titane tritié. Les lettres () de la 5ème colonne indiquent la nature de la particule chargée incidente; Φ le flux de particules par $\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$.

Si l'élément à doser est un mélange de plusieurs isotopes stables activables, les sensibilités pour chacune des réactions sont fonction de la section efficace et de l'abondance isotopique. Lorsqu'on manipule des *radioisotopes à vie courte* il faut, pour conserver une bonne sensibilité, que la mesure intervienne très rapidement après la fin de l'irradiation; on utilise des tubes pneumatiques pour effectuer les transferts (environ 2 secondes pour 15 mètres). D'autre part, interviennent aussi l'efficacité du détecteur ainsi que le rendement de l'émission considérée (par rap-

*Tableau 1 - Quelques limites de sensibilité (μg)
(Φ en particules. $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)*

| Eléments | n_{th} $\Phi = 10^{13}$ | n_r (1—6 MeV) $\Phi = 10^{11}—10^{12}$ | n_r (14 MeV) $\Phi = 10^9$ | P.C. $\Phi \sim 10^{15}$ (10 μA) |
|----------|-------------------------------------|---|---------------------------------|---|
| B | | | | $2 \cdot 10^{-5}$ (d) |
| C | | | | $2 \cdot 10^{-4}$ (d) |
| N | | | 10 | $3 \cdot 10^{-5}$ (d) |
| O | 1500 | 480 | 5 | $2 \cdot 10^{-4}$ (^4He) |
| F | 0,3 | 8,2 | 0,4 | $2 \cdot 10^{-4}$ (p) |
| Si | 15 | 3 | 0,4 | |
| P | | 2 | 0,6 | |
| S | 36 | 7700 | 26 | |
| Cl | $2 \cdot 10^{-2}$ | | 1 | |
| Ca | $8 \cdot 10^{-1}$ | 500 | | 10^{-5} (^4He) |
| V | $2 \cdot 10^{-4}$ | 3 | 5,3 | |
| Mn | $2 \cdot 10^{-5}$ | | 5 | |
| Fe | 50 | 1 | 6,5 | |
| Co | $2 \cdot 10^{-3}$ | 5 | 22,5 | |
| Cu | $5 \cdot 10^{-4}$ | | 0,5 | |
| Zn | $4 \cdot 10^{-2}$ | | 2,7 | |
| Se | 10^{-3} | 0,3 | 1,6 | |
| Br | $3 \cdot 10^{-3}$ | 1 | 1 | |
| Mo | $4 \cdot 10^{-3}$ | | 6 | |
| Hf | $3 \cdot 10^{-4}$ | | | |
| I | $4 \cdot 10^{-5}$ | 220 | 22 | |
| Hg | $4 \cdot 10^{-2}$ | | 2300 | |
| Pb | 100 | 4,8 | 1600 | 10^{-3} |

port au nombre de désintégrations). Enfin, il faudra aussi tenir compte du bruit de fond de l'appareil, d'une certaine activité due à la radioactivité naturelle et aux rayons cosmiques.

5. Interférences

Elles peuvent être de deux types fondamentaux: d'une part, formation d'un même radioisotope que celui pris en considération pour le dosage de l'élément par une réaction nucléaire secondaire sur un isotope stable d'un autre élément et d'autre part, forte radioactivité due à l'irradiation simultanée d'un isotope d'un autre élément présent. Si donc on a à faire dans un mélange à un substrat et à plusieurs impuretés, il s'agit de procéder à l'identification, soit pratiquement soit théoriquement (3, 4), des isotopes qui peuvent se former et d'effectuer une séparation si nécessaire; ce que l'on peut effectuer par l'appareillage de mesure lui-même

(séparations instrumentales) ou par une opération chimique appropriée (séparations chimiques).

6. Spectrométrie gamma

L'analyse par activation se développe actuellement grâce à l'emploi d'analyseurs de rayonnement gamma très évolués. L'introduction, depuis quelques années, des semi-conducteurs dans la technique de mesures nucléaires, a contribué à améliorer les pouvoirs de résolution en temps et en énergie des émissions électromagnétiques. Nous n'insisterons pas ici sur les caractéristiques des détecteurs au germanium compensé au lithium (GeLi). Notons cependant qu'ils offrent une *résolution* en énergie environ 10^3 fois plus grande que les détecteurs classiques à scintillation du type cristal d'iodure de sodium activé au thallium (NaI[Tl]); avantage non négligeable lorsqu'il s'agit de déterminations qualitatives.

Souvent les séparations chimiques ne sont pas nécessaires et une technique de comptage ou d'enregistrement des spectres gamma particulière est suffisante (p. e.: comptage par coïncidence). On touche ici à un avantage que l'analyse par activation partage avec peu de méthodes, à savoir qu'elle peut être *non destructive* et de ce fait facilement *automatisable*. Néanmoins, lorsque l'activité à mesurer reste très faible, le comptage doit porter sur chaque radioisotope isolé c'est-à-dire radiochimiquement pur, et la séparation chimique s'impose.

7. Quelques applications

Les applications de la radioactivation par les particules nucléaires à l'analyse de traces d'éléments sont fort nombreuses (5—8).

Nous-même avons étudié un bon nombre de dosages et ceci avec le concours du réacteur «AGN 201 P» de l'Université de Genève, du réacteur «Saphir» de l'IFR à Würenlingen et du réacteur «Mélusine» du CEN de Grenoble (France). Citons entre autre: dosage du *cobalt*, du *manganèse* et du *vanadium* (9, 10) dans les aciers et les alliages; du manganèse dans les fibres de nylon (11); du *fluor* (12) dans des produits pharmaceutiques; du *silicium* (13) dans les huiles minérales et certains produits pharmaceutiques; de l'*hafnium* (14, 15) dans les métaux et les alliages; du *cuivre* dans divers milieux (16), des éléments traces dans une huile essentielle de citron (17).

Bien que ne possédant pas d'accélérateur de particules à l'Université de Genève, nous nous sommes toujours intéressés à l'analyse par activation au moyen de neutrons monoénergétiques de 14 MeV par exemple (accélérateur horizontal type 150 keV Samès, Grenoble) ou de particules chargées (cyclotron type compact Thomson-CSF, Orsay). Le Tableau 2 rend compte des sensibilités comparatives obtenues pour les éléments légers par diverses méthodes physico-chimiques de dosage.

Ces résultats montrent que l'analyse par activation est très sensible pour les éléments de la 2ème période. Prenons comme exemple la détermination de l'*azote* (18, 19, 20).

Tableau 2 Limites de détections comparatives (ng)

| Elé- ments | Spectro- photom. absorp. | U.V. et fluor- esc. | Absorp- tion atomi- que | Spectro- photom. flamme | Spectro- graphie émis- sion | Spectro- masse (étinc.) | Activation | | | | | |
|---------------|--------------------------------|------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------|------------|--------|-----|------|--------|----------|
| | | | | | | | n_{th} | n_r | p | d | 3He | α |
| B | 50 | 40(0,3) | | 5 | 0,3 | 0,01 | — | — | 0,2 | 0,02 | 2 | |
| C | | | | | | 0,01 | — | — | 2 | 0,2 | 0,5 | 2 |
| N | 10 | | | | | 0,01 | — | 10^4 | 0,1 | 0,03 | 3 | |
| O | | 2 | | | | 0,01 | 10^7 | 10^3 | 2 | | 0,6 | 0,2 |
| F | 50 | 1 | | | 10 | 0,02 | 10^3 | 10^3 | 0,2 | | 4 | |

Méthodes optométriques: Morrison (1965); B () Monnier et Marcantonatos (1970).
Méthodes par activation: (n_{th} et n_r) Yule (1965); (3He) Ricci et Hahn (1967);
(p, d, α) Engelmann (1969)

Dans le tableau 3 sont résumés: les réactions nucléaires de base avec leur seuil de déclenchement (E_s), les réactions nucléaires interférentes avec le seuil de déclenchement correspondant, la période du radioisotope formé avec () l'émission caractéristique et, dans la dernière colonne, la sensibilité en nanogramme (ng).

Tableau 3 Réactions de dosage de l'azote

| Réactions intéressantes (E_s en MeV) | Réactions interférentes (E_s en MeV) | Périodes (T) | S (ng) |
|--|--|--|-------------|
| $^{14}N(n,2n)^{13}N$; $E_s = 11,3$ | $^{12}C(p,\gamma)^{13}N$; $E_s \geq 0$ $^{14}N(n,p)^{14}C$; $E_s = -0,6$ | 10 s (β^+) 10^5 a (β^-) | 10^4-10^5 |
| $^{14}N(p,\alpha)^{11}C$; $E_s = 3,12$ | $^{11}B(p,n)^{11}C$; $E_s = 3,2$ | 20 m (β^+) | 10^{-1} |
| $^{14}N(d,n)^{15}O$; $E_s \geq 0$ | $^{16}O(d,t)^{15}O$; $E_s = 10,6$ | 2,1 m (β^+) | 3.10^{-2} |
| $^{14}N(^3He,\alpha)^{13}N$; $E_s \geq 0$ | $^{11}B(^3He,n)^{13}N$; $E_s \geq 0$ $^{12}C(^3He,d)^{13}N$; $E_s = 4,4$ | 10 s (β^+) idm | 3 |
| $^{14}N(\alpha,\alpha n)^{13}N$; $E_s = 13,6$ | $^{10}B(\alpha,n)^{13}N$; $E_s \geq 0$ $^{12}C(\alpha,t)^{13}N$; $E_s = 23,9$ | idm idm | |

Toutes les réactions sont basées sur l'activation de ^{14}N (abondance isotopique: 99,76 %). Les meilleures sensibilités sont obtenues avec les deutons d'abord, les protons ensuite; la meilleure sélectivité avec les deutons d'énergie inférieure à 10

MeV. En effet, pour les réactions engendrées par (p), (^3He) ou (^4He), les éléments considérés comme interférents, gênent pour des rapports N/élément gênant < 5 , tandis que pour la réaction avec (d) ce n'est qu'à partir d'un rapport N/O $\ll 10^{-3}$ que l'oxygène peut gêner (rapport pour lequel on obtient la même activité pour l'azote et pour l'élément interférent).

La seule réaction intéressante engendrée par les *neutrons* est celle obtenue au moyen des neutrons rapides de 14 MeV par exemple (accélérateur Van de Graaff de 150 keV). Cette réaction (n, 2n) est toutefois peu sensible ($\sim 10 \mu\text{g}$); les interférences sont surtout dues à la présence de carbone et d'hydrogène dans la matrice. En effet, le dosage devient impossible lorsque l'azote est présent à moins de $8 \cdot 10^3$ ppm (dans un hydrocarbure par exemple). L'interférence est due à la réaction secondaire $^{12}\text{C}(\text{n}, \gamma)^{13}\text{N}$ provoquée par le proton issu soit de la réaction $^{14}\text{N}(\text{n}, \text{p})^{14}\text{C}$ soit d'une collision d'un neutron avec un atome d'hydrogène constituant la matrice (proton de recul). Il est toutefois possible, au moyen de ces neutrons, de déterminer l'azote organique (1—2 %) dans un temps relativement court (environ 15 minutes au lieu de 6 heures en utilisant la méthode chimique classique).

Sur le plan pratique, le choix du moyen dépend donc avant tout du problème analytique posé. La matrice, les autres éléments traces qu'elle contient, leurs teneurs par rapport à celles de l'élément à doser, conditionnent d'une façon non négligeable le moyen d'irradiation à adopter.

Conclusion

Les centres de recherches ainsi que l'industrie ont besoin de plus en plus de méthodes très sensibles, précises sélectives et très rapides pour le dosage de traces et d'ultra-traces d'éléments. L'activation neutronique permet dans beaucoup de cas de réaliser de telles dosages. Enfin, l'analyse par activation au moyen de particules chargées devient de plus en plus importante. De grands espoirs sont permis en ce qui concerne le dosage des éléments de faibles masse atomique, notamment dans le cas où les neutrons ne conviennent pas et où les méthodes chimiques et physico-chimiques de dosage sont peu sensibles et longues.

Références

1. Haerdi W. et Daniel R.: J. Radioanal. Chem. **5** (1970) 353—358.
2. Haerdi W.: Industries Atomiques **7** (1963) 93.
3. Haerdi W.: Nucleonik **7** (1965) 58.
4. Haerdi W. et Monnier D.: Proceeding of anal. Chem. conf., Budapest; **2** (1966) 316.
5. «Nuclear Activation Techniques in the Life Sciences»; symposium d'Amsterdam, 8—12 mai 1967. STI/PUB/155 IAEA Vienne (1967).
6. «Modern Trends in Activation Analysis»; symposium de Gaithersburg, 7—11 octobre 1968. 74—600867 NBS Washington D. C. (1969).
7. «Nuclear Techniques in Environment Pollution»; symposium de Salzburg, 26—30 octobre 1970. IAEA Vienne (1971).

8. Lutz G. J., Boreni R. J., Maddock R. S. et Meinke W. W.: NBS (Washington D. C.) Technical Note 467, 1968, Part 1 and 2.
9. Haerdi W., Monnier D. et Vogel J.: Helv. Chim. Acta **XLIV** (1961) 1565.
10. Haerdi W., Martin E. et Monnier D.: Helv. Chim. Acta. **XLVI** (1963) 1572.
11. Monnier D., Loepfe Ed., Haerdi W. et Meyer J.-M.: Trav. Chim. Alimentaire et d'Hygiène **56** (1965) 292.
12. Haerdi W., Voldet P. et Monnier D.: Helv. Chim. Acta **48** (1965) 1776.
13. Daniel R., Haerdi W. et Monnier D.: Chimia **21** (1967) 544.
14. Haerdi W., Balsenc L. et Monnier D.: J. Radioanal. Chem. **1** (1968) 51.
15. Balsenc L. et Haerdi W.: Radiochem. Radioanal. Letters **7** (1971) 109.
16. Brand J.: Thèse (Université de Genève), sous presse (1971).
17. Guglielmina F.-C.: Thèse (Université de Genève), en cours.
18. Aubouin G., Guazzoni P. et Laverlochère J.: rapport C.E.A. no 2358; Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble (1963).
19. Berry L.: Bibliographie CEA-BIB-116; commissariat à l'énergie atomique, centre d'études de Sacay (1968).
20. Engelmann Ch.: J. Radioanal. Chem. **7** (1971) 281.

R. Zuber, Eidg. Forschungsanstalt für Agrikulturchemie Liebefeld-Bern (Direktor E. Bovay):

Die Bestimmung des Bleis in pflanzlichem Material mit Hilfe des Atomabsorptionsspektrophotometers

Zusammenfassung

In letzter Zeit hat das Blei unter anderem auch durch die starke Zunahme des Motorfahrzeugverkehrs und der durch die Autoabgase verursachten Bleiansammlungen im Bereiche stark befahrener Straßen eine große Bedeutung als Faktor der Umweltverschmutzung erlangt. Angesichts der stets wachsenden Zahl der in diesem Zusammenhang zu analysierenden Proben ist eine schnelle und zuverlässige Bleibestimmungsmethode mittels der Atomabsorptionsspektrophotometrie erarbeitet worden, mit deren Hilfe eine beachtliche Anzahl Analysen durchgeführt werden kann.

In Zusammenarbeit mit dem Eidg. Gesundheitsamt wurden Untersuchungen durchgeführt, die einen guten Ueberblick über den Verschmutzungsgrad von Marktgemüse durch Bleikontamination aus Auspuffgasen ermöglichten. Aufgrund weiterer Untersuchungen wurden wichtige Erkenntnisse über die distanzmäßige und quantitative Ablagerung auf Pflanzen sowie über die Aufnahme dieses Metalles durch die Wurzeln gewonnen. Außerdem konnte die nahrungsbedingte Bleiaufnahme beim Tier durch eigens konzipierte Versuche verfolgt werden.

1. Einleitung

In letzter Zeit kommt dem Blei als Faktor der Umweltverschmutzung eine immer größere Bedeutung zu, bedingt durch die starke Zunahme des Motorfahrzeugverkehrs und der von Autoabgasen stammenden Ansammlung dieses Metalls im Bereiche hochfrequentierter Straßen. Obgleich seine Giftigkeit unter gewerblichen Bedingungen (z. B. bei Schriftsetzern, bei der Fabrikation von Bleimäntel für Kabelstränge usw.) unbestritten ist, dürfte über die toxischen Auswirkungen des an die Luft abgegebenen Bleis auf Mensch, Tier und Pflanze noch recht wenig bekannt sein.

Untersuchungen von Pflanzen mit relativ hohem Bleigehalt ließen auf keine Schäden oder Ertragseinbußen schließen, es sei denn bei einigen experimentellen Vorversuchen, wo aber weit höhere Mengen an aufnehmbarem Blei dem Boden zugegeben wurden (11). Eine Ansammlung dieses Metalls in Pflanzen und Nahrungsmitteln dürfte insofern gefährlich sein, als dadurch eine breitere Streuung gegeben wäre, die zwangsläufig einer Bleiakкумуляtion im menschlichen wie im tierischen Organismus rufen würde.

2. Analysenmethodik

Um eine rasche und zuverlässige Erledigung der stets wachsenden Aufgaben gewährleisten zu können, wurde für die Bleibestimmung in pflanzlichem Material die Atomabsorptionsspektrophotometrische Methode andern Methoden vorgezogen. Dies beruht sowohl auf ihrer Einfachheit und Seltenheit spektraler Interferenzen als auch auf ihrer guten Reproduzierbarkeit und günstigen Nachweisgrenze. Unter anderem war abzuklären, ob bei der trockenen Veraschung des Analysengutes mit Bleiverlusten zu rechnen sei. Hiefür wurden Pflanzenproben unter Zugabe von Soda (naß vermischt) nebst Proben des gleichen Materials ohne Sodazugabe bei gleicher Temperatur verascht, ohne daß nennenswerte Verluste zu verzeichnen waren. Zugunsten eines schnelleren Arbeitsablaufes wurde dann die Sodazugabe fallengelassen und dafür eine niedrige Veraschungstemperatur von 450°C eingehalten. Um andererseits den Einfluß eventueller Störionen erfassen zu können, wurden neben den normalen, andere Standard- und Pflanzenproben mit ca. dem Zehnfachen an Mikroelementen, die Pflanzen gewöhnlich aufweisen, erstellt und nebeneinander gemessen. Der Einfluß von Störionen erwies sich jedoch als so gering, daß es nicht als notwendig erschien, die zur Auswertung der Resultate dienenden Standards entsprechend zu kompensieren (Abbildung 1, Beckman AAS 444).

Arbeitsvorschrift

a) Vorbereitung des Analysenmaterials

Das frische zur Verfügung stehende Pflanzenmaterial wird vorerst zu feingemahlener Trockensubstanz verarbeitet. Je nach der zu erwartenden Pb-Menge werden davon 10–20 g in eine glasurfreie Porzellan- oder Platinschale gewogen und bei 450°C verascht. Nach dem Erkalten wird die Asche mit 10, bzw. 20 ml



konz. 25%iger HNO_3 p. a. versetzt (Uhrglas!) und in einen 100 ml-Meßkolben bis ca. zur Hälfte mit dest. Wasser gespült. Anschließend wird der Inhalt des Kolbens während 5 Min. gelinde gekocht und nach dem Erkalten auf Zimmertemperatur (20°C) mit dest. Wasser aufgefüllt, geschüttelt und filtriert: *Meßlösung*.

b) Messung

Einschalten des AA-Spektrophotometers $\frac{1}{4}$ Stunde vor der Messung zwecks Stabilisierung des Apparates. Meßdaten der Reihe nach einstellen. Hierauf Gasmisch den unten angegebenen Verhältnissen anpassen und anzünden. Schreiber auf Nullpunkt und 100%ige Transmission gegen Blindwert (Wasser) einstellen, dann Standardlösungen im entsprechenden Meßbereich folgen lassen.

Meßbedingungen für AA-Spektrophotometer «Beckman 444»

(Mit Concentration converter und Schreiber)

| | | | | |
|------------------------|------------|--------------------------|------|--------|
| Wellenlänge | 2833 Å | Gasdruck (Acetylen) | 5 | L/Min. |
| Spaltbreite | 7 mm | Luftdruck (Kompressor) | 25 | L/Min. |
| Strom (Hohlkathodenl.) | 20 mA | Brenner «Autolam», Höhe | 1,0 | cm |
| Oktik | Ein-Strahl | Conc. converter (linear) | 9,70 | Verg. |

c) *Ablesung und Auswertung*

Die durch Bestätigung der entsprechenden Standards auf der Schreiberskala abgelesenen Werte müssen dann noch unter Berücksichtigung der erfolgten Einwage und des bekannten Volumens (100 ml) umgerechnet werden.

d) *Reagenzien*

Salpetersäure p. a. 25%ige Lösung, destilliertes oder entionisiertes Wasser.

e) *Standardlösungen*

Stammlösung: 1,000 g Pb met. (Folie) auf 1 Liter H₂O (1 ml = 1 mg Pb). Durch Verdünnen der Stammlösung auf das Zehnfache werden dann Standardlösungen mit 1, 2, 4, 6, 8, 10, 15 ... γ Pb/ml erstellt (Aufbewahrung nicht länger als 2 Wochen).

3. Die Bestimmung des Bleigehaltes von Pflanzenmaterial

Orientierende Enquêtes und Untersuchungen aus dem Jahre 1969

Die Prüfung des Bleigehaltes von Pflanzen, die durch die Einwirkung von aus Autoabgasen stammenden Bleipartikeln verunreinigt wurden, lag bereits vor einiger Zeit im Mittelpunkt der Tätigkeit derer, die sich mit Problemen der Umwelthygiene befassen (3, 4, 5, 7, 8). Schon im Jahre 1968 wurden an der Forschungsanstalt für Agrikulturchemie Liebefeld Pflanzenproben aus der unmittelbaren Nähe von Straßen mit hoher Verkehrsfrequenz nebst andern aus verkehrsarmen Gegenden zu Vergleichszwecken auf ihren Bleigehalt analysiert. Außerdem sollte abgeklärt werden, wie das aus Autoabgasen auf die Pflanzen niedergegangene Blei zu entfernen sei. An gleichen Standorten wurden gleiche Pflanzen geerntet, und zwar einmal nach einer langen Schönwetterperiode und kurz darauf nach starken Regengüssen. Die Analysenresultate zeigten eindeutig, daß die Niederschläge einen gewissen Anteil des oberflächlich angesammelten Bleis auszuwaschen vermochten. Auch Gemüseproben wurden nach trockener Witterung mit gewöhnlichem Wasser gründlich gewaschen und neben gleichen, jedoch ungewaschenen Proben analysiert. Ein beachtlicher Bleianteil (durchschnittlich 40—60 %) konnte auch in diesem Fall entfernt werden (9). Die Ergebnisse sind anhand einiger Beispiele in Tabelle 1 veranschaulicht und beziehen sich auf gleichartige Gemüseproben aus verkehrsintensiver (Garten an der Autobahn Bern-Zürich) und verkehrsfreier Lage (Gurten bei Bern).

Während der Vegetationszeit vermögen die Pflanzen nebst den für das Wachstum unentbehrlichen Nähr- und Aufbaustoffen auch Schwermetallsalze aus dem Boden durch die Wurzeln aufzunehmen. Diese Absorption ist von der Beschaffenheit des Bodens, der Witterung sowie anderer mitspielender Faktoren abhängig, wobei die verschiedenen Pflanzenarten auch ein für sie spezifisches Aufnahmevermögen besitzen. Um die Möglichkeit einer Bleiakкумуляtion auf diesem Wege

Tabelle 1 Blei-Enquete 1969.
Bleigehalte von ungewaschenen und gewaschenen Gemüseproben

| Gemüsesorten | Anstalt Schachen, SO (Autob. BE-ZH) | | | | Gurten b. Bern (verkehrs frei) | | |
|-------------------|-------------------------------------|------------------|----------------|--------------------|--------------------------------|----------------|--------------------|
| | Dist. v. Autob. m | Pb, ppm/TS | | Pb ausgew. ‰ | Pb, ppm/TS | | Pb ausgew. ‰ |
| | | unge- waschen | ge- waschen | | unge- waschen | ge- waschen | |
| Blumenkohl | 10 | 8,0 | 4,0 | 50 | 3,0 | 2,0 | 33 |
| Blumenkohl | 60 | 4,0 | 2,5 | 38 | | | |
| Bohnen (Stangen) | 10 | 10,0 | 5,0 | 50 | 3,0 | 2,5 | 17 |
| Bohnen (Stangen) | 60 | 5,0 | 2,5 | 50 | | | |
| Kohl (Blätter) | 10 | 20,0 | 16,0 | 20 | 3,0 | 2,0 | 33 |
| Kohl (Blätter) | 60 | 16,0 | 10,0 | 37 | | | |
| Rübkohl (ganz) | 10 | 6,5 | 4,0 | 39 | 3,5 | 1,5 | 57 |
| Rübkohl (ganz) | 60 | 6,0 | 3,0 | 50 | | | |
| Salat (Kopfsalat) | 10 | 12,0 | 9,0 | 25 | 9,0 | 5,5 | 39 |
| Salat (Kopfsalat) | 60 | 8,0 | 6,0 | 25 | | | |
| Zwiebeln (ganze) | 10 | 8,0 | 4,5 | 44 | 4,0 | 3,0 | 25 |
| Zwiebeln (ganze) | 60 | 4,0 | 3,0 | 25 | | | |

besser erfassen zu können, wurden Modellversuche in Vegetationsgefäßen mit Pflanzen durchgeführt, deren Böden verschiedene Bleigaben in löslicher und weniger löslicher Form verabreicht erhielten. Dabei zeigt sich, daß die Bleiaufnahme durch die Wurzeln erst bei relativ hohen dem Boden zugeführten Bleimengen wahrnehmbar ist (9). Die Ergebnisse aus diesen Versuchen mit verschiedenen Pflanzen sind in Tabelle 2 dargestellt.

Obgleich die Pflanze aus dem Boden normalerweise sehr wenig Blei durch die Wurzeln aufzunehmen vermag, ist es nicht ausgeschlossen, daß unter besonderen Bedingungen größere Mengen dieses Metalles in ihre Organe gelangen und aufgespeichert werden können (6). Um abzuklären, ob auch auf diese Weise eine Kontamination der Kulturen möglich ist, werden weitere und umfangreichere Versuche unerlässlich sein. Jedenfalls erfolgt die Verunreinigung von Pflanzen hauptsächlich durch Ausstoß unerwünschter bis gefährlicher Stoffe, die in die Luft gelangen und durch die Winde weiterverfrachtet werden, bis sie endgültig auf Pflanzen und Boden niedergehen.

Untersuchungen von Marktgemüse auf den Bleigehalt

Aus welchen Quellen und auf welchem Wege die Kontamination von Konsumgütern auch erfolgen mag, jedenfalls ist sie eine Tatsache, die nicht von der

*Tabelle 2 Bleiaufnahme bei der Pflanze durch die Wurzeln
Modellversuche mit verschiedenen Bleisalzen in steigenden Mengen*

| Form des Bleisalzes | Bleimengen mg/kg Boden (ppm) | Blei-Gehalte, ppm in der TS | | | | |
|---------------------|---------------------------------------|-----------------------------|---------------|------------|--------------------|-----------------|
| | | Boden pH 6,6 | Boden, pH 6,4 | | | |
| | | Bohnen-Bl. | Bohnen-Bl. | Spinat-Bl. | Gerste- Stengel | Mangold- Bl. |
| 0 | 0 | 5,5 | 2,5 | 6,0 | 2,5 | 2,0 |
| Nitrat | 28,5 | 8,0 | — | — | — | — |
| Nitrat | 71,5 | 9,5 | — | — | — | — |
| Nitrat | 100,0 | — | 8,0 | 12,0 | 13,0 | 17,0 |
| Nitrat | 143,0 | 11,5 | — | — | — | — |
| Nitrat | 500,0 | — | 20,0 | 30,0 | 20,0 | 31,0 |
| Karbonat | 100,0 | — | 8,0 | 9,0 | 10,0 | 15,0 |
| Karbonat | 143,0 | 10,5 | — | — | — | — |
| Karbonat | 500,0 | — | 22,0 | 28,0 | 20,0 | 24,0 |

Hand zu weisen ist. In Anbetracht der stets wachsenden Verschmutzung von Nahrungsmitteln sahen sich vor geraumer Zeit die für die Volksgesundheit Verantwortlichen gezwungen, gewisse Maßnahmen zu ergreifen. So wurde unter anderem im Auftrag des Eidg. Gesundheitsamtes und in Zusammenarbeit mit den Kantonschemikern und Grenzzollstationen in den Jahren 1970/71 stichprobenweise Marktgemüse auf den Bleigehalt hin untersucht. Es stellte sich heraus, daß die verschiedenen Gemüsesorten — abgesehen von einigen Ausnahmen Bleigehalte aufwiesen, die etwas höher für inländisches als für ausländisches Gemüse lagen. Einige wenige Sendungen aus Uebersee, Afrika und dem Mittleren Osten wiesen im allgemeinen die tiefsten innerhalb dieser Untersuchungen angetroffenen Werte auf, was auf eine viel geringere Verkehrsdichte in diesen Herkunftsländern gegenüber jenen in Westeuropa zurückzuführen ist (siehe Tabelle 3).

Um einen Ueberblick über die von verschiedener Herkunft stammenden, doch überall vertretenen Gemüsesorten und ihrer Bleigehalte zu gewinnen, wurde Tabelle 4 zusammengestellt, anhand welcher sich Vergleiche innerhalb der Herkunftszonen ziehen lassen. Eine hiezu geeignete Proportionalskala ermöglicht es, aus den Gesamtdurchschnitten der Proben beider Jahre 1970/71 einen Vergleich der Bleigehalte zwischen Proben schweizerischer und ausländischer Provenienz anzustellen (davon ausgeschlossen wurden die überseeischen Proben).

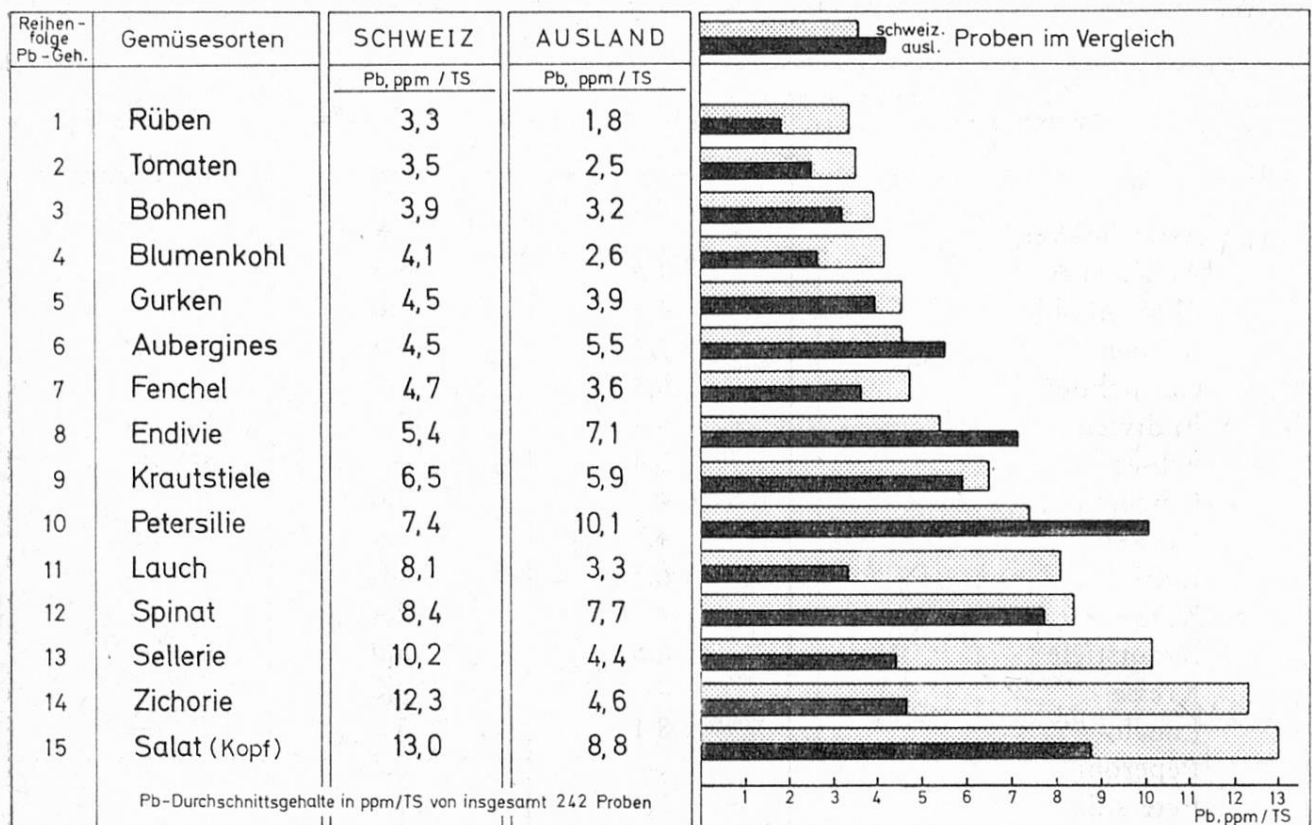
Zieht man in Betracht, daß Proben öfters Gehalte aufweisen, die um einiges das Zulässige überschreiten, dann rechtfertigt sich die Ueberprüfung von Markt-

Tabelle 3 Bleigehalte (in ppm/TS) von Marktgemüse
Durchschnitte aus den Jahren 1970 + 1971. Total 288 Proben

| Gemüsesorten | Schweiz | Europa (I, F, NL) | Uebersee (Afrika Asien) |
|-----------------|---------|-------------------|----------------------------|
| Artischocken | — | 3,8 | 2,7 |
| Aubergines | 4,5 | 5,5 | 3,8 |
| Blumenkohl | 4,1 | 2,6 | — |
| Bohnen | 3,9 | 3,2 | 4,1 |
| Cornichons | 6,8 | — | — |
| Endivien | 5,4 | 7,1 | — |
| Erbsen | 2,4 | — | — |
| Fenchel | 4,7 | 3,6 | — |
| Gurken | 4,5 | 3,9 | 2,6 |
| Kabis | 6,3 | — | — |
| Kefen | — | 2,4 | — |
| Krautstiele | 6,5 | 5,9 | — |
| Kresse | — | 7,0 | — |
| Lauch | 8,1 | 3,3 | — |
| Peperoni | — | 2,7 | 2,2 |
| Petersilie | 7,4 | 10,1 | — |
| Rosenkohl | — | 3,6 | — |
| Rüben (Wurzeln) | 3,3 | 1,8 | — |
| Salat (Kopf) | 13,0 | 8,8 | — |
| Sellerie (ganz) | 10,2 | 4,4 | — |
| Spargeln | — | 2,4 | — |
| Spinat | 8,4 | 7,7 | — |
| Tomaten | 3,5 | 2,5 | — |
| Zwiebeln | — | 8,6 | — |
| Zichorie | 12,3 | 4,6 | 4,9 |

Gemüse, auch wenn sie bis anhin nur stichprobenweise erfolgte. Die betreffenden Untersuchungen lieferten uns ein relativ zuverlässiges Bild, welchen Verschmutzungsgrad ein bestimmtes Nahrungsmittel aufweisen kann und gibt zugleich den verantwortlichen Instanzen die Möglichkeit, entsprechende Vorkehren zu treffen. Nicht selten gelangen Pflanzen- und Gemüseproben zur Analyse, die aufgrund ihrer sehr starken Verunreinigung schnell und eindeutig auf Lage und Nähe der Verschmutzungsquelle schließen lassen. In so krassen Fällen ist die Verwertung, beziehungsweise Einnahme solch hochgradig kontaminierter Produkte absolut unzulässig. Zudem drängen sich bei derart stark verseuchtem Material weitere Untersuchungen auf, da auch andere, nicht weniger gefährliche Schwermetalle ebenfalls in hohen Mengen vorliegen können. Beispiele ausgesprochen starker Kontamination gehen aus der Tabelle 5 hervor.

Blei- Gehalte von Markt-Gemüsesorten eingesandt in den Jahren 1970 u.1971 von den Kantonschemikern und von den Grenzzollämtern-Vergleichbare Sorten aus dem In- und Ausland



4. Der Einfluß verunreinigter Nahrung auf Mensch und Tier

Gemüse wird normalerweise vor Gebrauch gründlich gewaschen, wobei durchschnittlich bis zu 50 % des angesammelten Bleis entfernt werden können. Getreide akkumuliert auf den Spelzen viel, in den Körnern selbst aber sehr wenig Blei, während Wurzelgemüse meistens nur minime Mengen dieses Metalles aus dem Boden aufzunehmen vermag. Gras zu Fütterungszwecken erfährt nur durch die Wirkung starker Regengüsse oder langandauernder Niederschläge eine gewisse Reinigung, was nicht immer unmittelbar vor der Grünfutteraufnahme durch die Tiere oder vor der Ernte der Fall ist. Demnach besteht die Gefahr, daß die Tiere bei der Einnahme solchen Futters fortwährend noch Anteile des anhaftenden Bleis absorbieren, was auf die Dauer zu ernsthaften Störungen führen kann. Dadurch ist aber auch der Mensch als Konsument von Fleisch, Milch und Milchprodukten in seiner Gesundheit gefährdet.

Im Verlauf eigener orientierender Fütterungsversuche mit bleihaltigem Autobahngras bei Milchkühen und Schafen sind trotz Aufnahme überdurchschnittlich hoher Pb-Mengen während einer relativ kurzen Versuchsdauer (6 Monate) keine Vergiftungserscheinungen bei den Tieren eingetreten. Am Ende des Versuches konnte bei den Tieren eine entsprechend erhöhte Bleiakкумуляtion in verschiedenen Organ- und Körperteilen — besonders in den Nieren, der Leber und den Knochen — festgestellt werden (1, 2, 10).

Tabelle 5 Pflanzen unter dem Einfluß hochgradiger Luftverunreinigung

| Pflanze | Witterung vor der Ernte | Entfernung von der Verschmutzungsquelle | Pb, ppm/TS (ungew. Proben) |
|---------------------------|----------------------------------|--|----------------------------|
| Spinat | nach längerer Schönwetterperiode | 40 m von metallverarbeitender Fabrik | 1030 |
| Spinat | nach längerer Schönwetterperiode | 80 m von metallverarbeitender Fabrik | 831 |
| Spinat | unbekannt | 30 m von metallverarbeitender Fabrik | 517 |
| Kopfsalat | unbekannt | 35 m von metallverarbeitender Fabrik | 429 |
| Endivien | unbekannt | 40 m von metallverarbeitender Fabrik | 281 |
| Nüßlisalat | unbekannt | 50 m von metallverarbeitender Fabrik | 183 |
| Fenchel (Wurzel und Laub) | nach längerer Schönwetterperiode | 150 m von Verzinkerei | 87 |
| Fenchel (Wurzel und Laub) | nach längerer Schönwetterperiode | 200 m von Verzinkerei | 70 |
| Gras (Gemisch) | unbekannt | angrenzend an Kehrlicht verbrennungsanlage | 708 |
| Gras (Gemisch) 1971 | nach längerer Schönwetterperiode | vom Autobahnrand bis Wildzaun | 176 |

Die histologischen Befunde ließen bei den mit bleihaltigem Autobahngras gefütterten Schafen Alterationen an den Hepatozyten erkennen. Diese Veränderungen, die beim Tier mit der höchsten Bleigabe ausgeprägter als beim Tier mit der niedrigeren Bleigabe ausfielen, könnten möglicherweise durch toxische Substanzen im Tierkörper hervorgerufen worden sein (10). Um die Auswirkungen der Pb-Aufnahme sowie der Pb-Akkumulation durch verseuchtes Futter im tierischen Organismus besser verfolgen zu können, bedarf es weiterer und vor allem länger dauernder Versuche.

5. Schlußfolgerungen

Nach wie vor ist eine Weiterführung der Kontrolle von Marktgemüse, Obst, sonstigen Nahrungsmitteln und Futter auf Giftstoffe unerlässlich. Inskünftig sollen ausgedehntere und umfassendere Untersuchungen über Herkunft und Einwirkung lebensbedrohender Gifte — unter anderem auch Metallstaub aus metallverarbeitenden Industrien — auf Pflanze und Tier durchgeführt werden, mit dem Ziel, eine Eindämmung solch gefährlicher Stoffe zu erwirken. Die Ueberwachung des

Bleigehaltes von Kulturen entlang der Straßen mit hoher Verkehrsfrequenz und in Gebieten mit dichtem Straßennetz ist eine Aufgabe, der zur Zeit vermehrte Aufmerksamkeit geschenkt werden muß.

Den Herren *H. Wenger, W. Tschannen, H. Shariatmadari, R. Hofstetter* und *E. Padar* sei an dieser Stelle für ihre geschätzte Mitarbeit bestens gedankt.

Résumé

Le plomb a pris une importance grandissante au cours de ces dernières années du fait, principalement, de l'accroissement considérable du trafic automobile et des accumulations, le long des routes à forte densité de circulation, des résidus de plomb provenant des gaz d'échappement des véhicules propulsés à l'essence. Parmi le nombre sans cesse croissant des éléments à déterminer en relation avec les dépôts de résidus, il a été mis au point une méthode rapide et précise pour le dosage du plomb au moyen de la spectrophotométrie d'absorption atomique. Cette technique permet d'effectuer un nombre important de déterminations en un court laps de temps.

Une enquête menée en collaboration avec le Service fédéral de l'hygiène publique a ainsi permis de dresser un tableau passablement représentatif du degré de pollution par le plomb des gaz d'échappement des véhicules automobiles des légumes présentés sur le marché, en provenance du pays ou importés de l'étranger.

D'autres recherches ont permis de fournir des renseignements quant aux dépôts quantitatifs de plomb selon la distance d'éloignement des routes. De même, des essais en vases de végétation ont mis en lumière l'absorption de ce métal par les racines des plantes. Enfin, des essais d'affouragement entrepris de notre part ont permis de suivre le transport dans l'organisme des animaux du plomb ingéré avec la ration journalière.

Riassunto

Col continuo aumento della circolazione negli ultimi tempi il piombo ha assunto una grande importanza, determinata dalla conseguente accumulazione di questo elemento nelle zone adiacenti alle strade di grande traffico. Per potere far fronte al quantitativo d'analisi in questione sempre più crescente, è stato elaborato un metodo speditivo e soddisfacente, mediante il quale è possibile eseguire un grande numero di determinazioni di piombo in uno spazio di tempo relativamente breve. Le indagini eseguite in cooperazione col Servizio federale dell'igiene pubblica hanno messo in luce quale grado di contaminazione dovuta al piombo proveniente dagli scappamenti possa presentare la verdura offerta sul mercato. Altre inchieste hanno chiarito il procedimento della deposizione di questo metallo sulle piante dal punto di vista quantitativo e in dipendenza dalla distanza. Speciali esperimenti hanno fornito cognizioni sull'assorbimento del piombo da parte della pianta tramite le sue radici. L'assimilazione di questo elemento nell'organismo animale per via della nutrizione è stata seguita con esperimenti concepiti a tale scopo.

Summary

As traffic increases more and more the accumulation of lead along the highways is becoming a serious problem. A rapid and accurate method to determine the lead concentration, based on the atomic-absorption-spectrophotometry has been developed. This

method allows to analyze a considerable amount of samples within a reasonable time. In cooperation with the Swiss Federal Health Departement we have compared the degree of lead contamination of different vegetables. Further experiments have been made to determine the lead deposit in different distances from the highways as well as the uptake of lead by the roots of plants.

In feeding experiments with cattle the uptake of lead by the animals has been determined.

Literaturnachweis

1. *Bovay E.*, 1970: Les dépôts du plomb sur la végétation le long des autoroutes. Essai d'affouragement de vaches laitières avec du foin souillé par du plomb. *Mitt. Lebensm. Hyg.* **61**, 5/6, 303—321.
2. *Bovay E., Hofmann W., Zuber R., Küpfer U., Gisiger L.*, 1970: Essai d'affouragement de vaches laitières avec du foin souillé par des dépôts de plomb provenant des gaz d'échappement des véhicules automobiles. I. Accumulation de plomb dans divers organes et élimination de celui-ci par les déjections solides et liquides. *Recherche agronomique en Suisse* **9**, 2, 159—168.
3. *Cannon H. L., Bowles J. L.*, 1962: Contamination of vegetation by Tetraethyl Lead. *Science* **137**, 765—766.
4. *Kloke A., Riebartsh K.*, 1964: Verunreinigung von Kulturpflanzen mit Blei aus Kraftfahrzeugabgasen. *Naturwissenschaften* **51**, 15, 367—368.
5. *Leh H. O.*, 1966: Verunreinigungen von Kulturpflanzen mit Blei aus Kraftfahrzeugabgasen. *Gesunde Pflanzen* **18**, 2.
6. *Mac Lean A. J., Halstead R. L., Finn B. J.*, 1969: Extractibility of added lead in soils and its concentration in plants. *Can. J. Soil Sci.* **49**, 327—334.
7. *Quinche J. P., Zuber R., Bovay E.*, 1969: Les dépôts de plomb provenant des gaz d'échappement des véhicules automobiles le long des routes à forte densité de circulation. *Phytopath. Z.* **66**, 3, 259—274.
8. *Suchodoller A.*, 1967: Untersuchungen über den Bleigehalt von Pflanzen in der Nähe von Straßen und über die Aufnahme und Translokation von Blei durch Pflanzen. *Berichte Schweiz. Botan. Gesellsch.* **77**, 266—308.
9. *Zuber R., Bovay E., Tschannen W., Quinche J. P.*, 1970: Le plomb comme facteur de pollution atmosphérique et son accumulation sur les plantes croissant en bordure des artères à forte densité de circulation. *Recherche agronomique en Suisse*, **9**, 1, 83—96.
10. *Zuber R., Bovay E., Luginbühl H. R., König H.*, 1972: Die Bleiaufnahme beim Schaf durch Fütterung mit kontaminiertem Autobahngras. *Schweiz. Landw. Forschung* **11**, 1, 43—53.
11. *Zuber R., Bovay E., Tschannen W.*, 1971: Das Blei aus Motorfahrzeugabgasen. Seine Akkumulation und die damit verbundenen Gefahren. *Schweiz. Landw. Mh.* **49**, 6/7, 249—261.