



Spurenelemente in Wiesenpflanzen

Hans STÜNZI, Eidgenössische Forschungsanstalt für Agrarökologie und Landbau, Reckenholz (FAL), CH-8046 Zürich

Von sechs Gräsern, zwei Kleearten und zwölf Wiesenkräutern wurden die Gehalte an Arsen, Cadmium, Kupfer, Eisen, Mangan, Molybdän, Schwefel, Selen und Zink vergleichend untersucht. Die Unterschiede zwischen den Pflanzenarten sind zwar signifikant, aber agronomisch wenig bedeutsam. Eine Ausnahme ist Cadmium, von dem fast alle Kräuter sehr viel höhere Gehalte als Gräser und Klee aufweisen.

Kräuter sind wichtige Bestandesbildner unserer Naturwiesen und viele sind nicht zuletzt wegen des hohen Nährwertes geschätzt. Von ihren spezifischen Eigenschaften, im positiven wie im negativen Sinn, wurden in den vergangenen Jahren an den Forschungsanstalten vor allem Eiweiss-, Energie- und Mineralstoffgehalt untersucht (Lehmann *et al.* 1985). Dann folgte ein systematischer Vergleich mehrerer Wiesenkräuter in bezug auf das essentielle Spurenelement Selen (Stünzi 1989). Über die anderen Spurenelement-Gehalte der Kräuter ist weniger bekannt, mit Ausnahme des Löwenzahns, der auf Schwermetalle untersucht wurde (BUWAL 1996).

Da die Spurenelemente je nach Menge giftig bis unerlässlich für die Gesundheit von Mensch und Tier sind, werden in dieser Arbeit die Gehalte an Arsen (As), Cadmium (Cd), Kupfer (Cu), Eisen (Fe), Mangan (Mn), Molybdän (Mo), Zink (Zn) und Selen (Se) einiger Gras-, Klee- und Kräuterarten unserer Wiesen untersucht. In die Untersuchungen wurde auch Schwefel einbezogen, da dieses Element erst seit dem Aufkommen der Ionenchromatographie in den 80er Jahren routinemässig bestimmt werden kann.

manchmal von mehreren Aufwüchsen oder während mehrerer Jahre. Die Versuchsfelder hatten Boden-pH-Werte (CaCl₂) von 4,6 bis 7,2 und umfassten trockene, feuchte, bis anmoorige Standorte.

Die Pflanzen wurden noch am gleichen Tag in den Kühlraum (2°C) gebracht. Nach dem Entfernen noch vorhandener Wurzeln hat man die Proben durch Eintauchen in entionisiertes Wasser gespült und auf Siebschalen im Umluftofen bei 60 °C getrocknet. Das Spülen reduzierte die Arsen- und Eisen-Kontaminationen (siehe unten). Bei den anderen Elementen

war es ohne Einfluss, ausser bei Zink, wo die Gehalte der gespülten Proben leicht erhöht waren (8 %). Möglicherweise handelt es sich dabei um eine Zn-Kontamination aus den Siebschalen.

Die gemahlene Probe wurden mit Salpetersäure, Wasserstoffperoxid und Magnesiumnitrat bei Temperaturen bis zu 400 °C mineralisiert. Die Bestimmung der Gehalte erfolgte mittels Flammen-Atomabsorption (Cu, Fe, Mn und Zn), Graphitrohr-Atomabsorption (Cd und Mo) und Ionenchromatographie für Schwefel (Stünzi 1991).

Die Elemente

Die Tabelle 2 gibt eine Übersicht über die Elemente, deren Gehalte in den Pflanzen und Masseinheiten. Bei Cu, S und Zn umfassten die Gehaltsbereiche weniger

Tab. 1. Herkunft des Pflanzenmaterials

Kt	Region	Anzahl	Spezielles
AG	Muri	2	
BE	Welschenrohr	6	
BL	Buus	2	>1000 ppb As
GR	Chur bis Splügen	3	>50 ppb Se
GR	Münstertal	12	>5 ppm Mo, >100 ppb Cd, >50 ppb Se
JU	Freiberge	3	
LU	Vierwaldstättersee	2	
SG	Ricken	3	> 100 ppb Cd,
SG	Wildhaus	5	>250 ppm Mn, >100 ppb Cd
SH	Randen	2	Alle Gehalte tief
SZ	Sihlthal	4	
SZ	Wägital	3	
ZH	Winterthur	4	
ZH	Zürich - Dielsdorf	4	

Tab. 2. Gehaltsbereiche¹ der einzelnen Elemente in den Pflanzen

Element		Gräser		Kräuter		Einheiten
Arsen	As	<5	57 ²	<5	97 ²	ppb = ng/g/TS
Cadmium	Cd	<5	242	<5	1800	ppb = ng/g/TS
Kupfer	Cu	1,7	9	1,8	19	ppm = µg/g/TS
Eisen	Fe	19	180	20	390	ppm = µg/g/TS
Mangan	Mn	17	320	9	1370	ppm = µg/g/TS
Molybdän	Mo	0,1	11	<0,1	10	ppm = µg/g/TS
Schwefel	S	1,0	4	0,9	5	g/kg = mg/g/TS
Selen	Se	<5	87	<5	900	ppb = ng/g/TS
Zink	Zn	14	83	14	140	ppm = µg/g/TS

¹Je die Durchschnitte der drei höchsten und tiefsten Werte

²Proben aus Erzmatt bei Buus/BL hatten As-Gehalte bis 2100 ppb

Experimenteller Teil

Die Pflanzenproben stammen von 58 Standorten aus verschiedenen Regionen der Schweiz (Tab. 1) von wenig bis mittel intensiv bewirtschafteten Naturwiesen, abseits offensichtlicher Immissionsquellen. Im Umkreis von etwa zehn Metern wurden je mindestens eine Grasart (nach Möglichkeit Knautgras) und mehrere Kräuter gesammelt, je nach Homogenität der Fläche in mehreren Wiederholungen,

als eine Zehnerpotenz und waren für Gräser und Kräuter ähnlich. As, Fe und Mo lagen in grösseren Bereichen, mit kleinen Unterschieden zwischen Gräsern und Kräutern. Die Gehalte an Cd, Mn und Se variierten um mehrere Zehnerpotenzen und einige Kräuter wiesen sehr hohe Gehalte auf. Mehrere Proben lagen bezüglich As, Cd, Mo und Se unter der Erfassungsgrenze der Analytik.

Knaulgras als Referenzgras

In Anlehnung an Lehmann *et al.* (1985) verglichen wir die Wiesenpflanzen mit Knaulgras als Referenzgras. An jedem Standort wurde für jedes Element die prozentuale Abweichung des Gehalts einer Pflanzenart von jenem des Knaulgras berechnet. Die Gehaltsdifferenzen eignen sich nicht zum Vergleich; sie würden durch die Proben mit hohen Gehalten dominiert.

Die Unterschiede zwischen den Gräsern waren grösser als erwartet (Tab. 3). Besonders enthielten Raigräser und Wiesenschwingel signifikant weniger Cadmium als Knaulgras; Goldhafer und Wiesenfuchsschwanz deutlich mehr. Einzelwerte waren noch extremer: drei Goldhaferproben hatten vier- bis fünfmal höhere Cd-Gehalte als Knaulgras, einzelne Raigrasproben bis zu zehnmal tiefere Werte. Alle untersuchten Gräser enthielten weniger Mangan als Knaulgras. Nur bezüglich Eisengehalt unterschieden sich die Gräser nicht.

Die Standardabweichungen der prozentualen Unterschiede einer Grasart zum Knaulgras betragen meistens um 20 %, erreichten aber 50 % für Cd in Goldhafer¹. Dies dürfte sowohl auf Inhomogenitäten des Standorts als auch auf den unterschiedlichen Entwicklungsstufen beruhen: Bei aufgetrennten Proben von Knaulgras wiesen die vegetativen, jungen Pflanzen bei allen Elementen (ausser Zn) um 21 bis 45 % grössere Gehalte auf (Tab. 3). Die alten, generativen Pflanzen unterschieden sich nur wenig von den Mischproben, da sie meistens gewichtsmässig überwiegen.

Wo mehrere Grasarten zur Verfügung standen, wurden die Gehalte der Gräser mit den Faktoren aus Tabelle 3 auf Knaulgras umgerechnet. Der Durchschnitt dieser Gehalte (und jenem von Knaulgras

Tab. 3. Gehalte der Gräser verglichen¹ mit Knaulgras (*Dactylis glomerata*): Unterschiede in Prozent (Knaulgras = 100%)

Art	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Mo	S	Se	Zn	Anzahl
Goldhafer <i>Trisetum flavescens</i>	33*	26*	-32*	4	-17*	10*	-10*	-11*	34*	88
Englisches Raigras <i>Lolium perenne</i>	11	-53*	-21*	0	-39*	-18*	-2	-17*	13*	27
Italienisches Raigras <i>Lolium multiflorum</i>	17	-32*	-25*	7	-33*	-17*	-19*	1	-1	18
Wiesenfuchsschwanz <i>Alopecurus pratensis</i>	1	47	46*	9	-47*	-19*	-10	-19	11	6
Wiesenschwingel <i>Festuca pratensis</i>	-23	-44*	0	-6	-41*	3	2	-34*	20	8
Knaulgras generativ <i>Dactylis glomerata</i>	-8	-15	-4	-12*	-10	-6	-8*	15	4	6
Knaulgras vegetativ <i>Dactylis glomerata</i>	23*	45*	28*	23*	40*	25*	31*	21*	1	10

¹Paarweiser Vergleich mit Proben aus je denselben Standorten

*Signifikanter Unterschied zu den Knaulgras-Mischproben mit $p > 0,95$

Tab. 4. Gehalte der Kräuter- und Kleearten verglichen mit Knaulgras¹: Unterschiede in Prozent (Knaulgras = 100 %)

Art	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Mo	S	Se	Zn	Anzahl
Rotklee <i>Trifolium pratense</i>	22*	-28	51*	46*	-49*	11	-23*	-3	24*	35
Weissklee <i>Trifolium repens</i>	64*	-30*	11*	102	-41*	4	-12*	-11	3	44
Löwenzahn <i>Taraxacum officinale</i>	47*	710*	70*	36*	-57*	-29*	19*	48*	53*	84
Pippau <i>Crepis biene</i>	3	340*	97*	30*	-60*	-36*	16	5	25	8
Schafgarbe <i>Achillea millefolium</i>	119*	670*	70*	50*	0	-43*	-15*	45*	16*	17
Storchschnäbel <i>Geranium sylvaticum</i>	79*	110*	2	24*	-60*	-47*	-21*	-16*	15*	14
Spitzwegerich <i>Plantago lanceolata</i>	24*	240*	74*	38*	-59*	-62*	50*	74*	70*	26
Sauerampfer <i>Rumex acetosa</i>	42*	150*	-27*	20*	-29*	-33*	-11*	33*	19*	34
Wiesenknöterich <i>Polygonum bistorta</i>	18*	730*	3	30*	184*	-48*	-24*	210*	119*	30
Frauenmantel <i>Alchemilla vulgaris</i>	144*	430*	-3	83*	7	-33*	-10*	14*	76*	39
Bärenklau <i>Heracleum sphondylium</i>	7	240*	13*	59*	-21*	-33*	14*	236*	91*	44
Wiesenkerbel <i>Anthriscus silvestris</i>	61*	370*	3	37*	-36*	-24*	-14*	4	9	24
Bergkerbel <i>Chaerophyllum cicutaria</i>	61*	-35*	12*	40*	-50*	-29*	3	42*	38*	19
Scharfer Hahnenfuss <i>Ranunculus acer</i>	33*	200*	79*	17*	-42*	-39*	-6*	-20*	56*	43
Kriechender Hahnenfuss <i>Ranunculus repens</i>	49*	620*	153*	58*	-33*	-35*	7	-1	65*	18
Kümmel <i>Carum carvi</i>	63	60	10	40*	-50*	-14	4	25	33	5

¹Paarweiser Vergleich mit Proben aus je denselben Standorten

*Signifikanter Unterschied zu Knaulgras mit $p > 0,95$

selbst) diene als stabilerer Referenzwert für den Vergleich mit den Kräutern. Damit konnte auch für Standorte ohne Knaulgras ein theoretischer «Gehalt von Knaulgras» erhalten werden.

Vergleich der Kräuter mit Knaulgras

Für den Vergleich der Kräuter und Klee mit Knaulgras wurde für jede Art an jedem Standort die prozentuale Abweichung zum Knaulgras berechnet und über die Wiederholungen gemittelt (Tab. 4). Die Resultate beruhen nur auf Gehalten über der Erfassungsgrenze von 5 ppb Cd, Se und As, respektive 0,1 ppm Mo in der jeweiligen Probe und im Knaulgras der untersuchten Parzelle.

Bei Cd waren die Verteilungen schief. Es gab Cd-Gehalte, die mehr als 1000 % über jenem von Knaulgras an demselben Standort lagen, Werte unter -100 % sind aber nicht möglich. Deshalb wurden die Quotienten logarithmisch transformiert. Die Resultate (Tab. 4) zeigen einerseits eine grosse Variabilität, sogar zwischen

dem Scharfen und Kriechenden Hahnenfuss. Wo beide Arten vorkamen, betrug der Cadmiumgehalt des Scharfen Hahnenfuss nur 45 ± 16 % desjenigen des Kriechenden, beim Cu waren es 67 ± 10 % und beim Fe 75 ± 13 % (15 Werte).

Andererseits unterschieden sich die Gehalte, abgesehen von Cd, der Klee- und Kräutern nur in wenigen Fällen um mehr als Faktor 2 vom Knaulgras (d.h. Werte unter -50 % oder über +100 %). Generell enthielten alle Kräuter gut halb so viel Molybdän und mehr Arsen, Eisen und Zink als Knaulgras und die meisten mehr Kupfer und weniger Mangan. Eine Ausnahme ist der Knöterich, der verglichen mit Knaulgras den dreifachen, bei hohem Angebot bis fünffachen Gehalt an Mn aufwies (Abb. 1) und auch mehr als den doppelten Gehalt an Zink.

Eisen und Arsen

Die schweizerischen Böden enthalten durchschnittlich 2300mal mehr Eisen als Arsen und je tausendfach mehr als die Pflanzen (Stünzi 1993). Deshalb reduzier-

¹ Tabellen mit detaillierten Angaben können beim Autor bezogen werden.

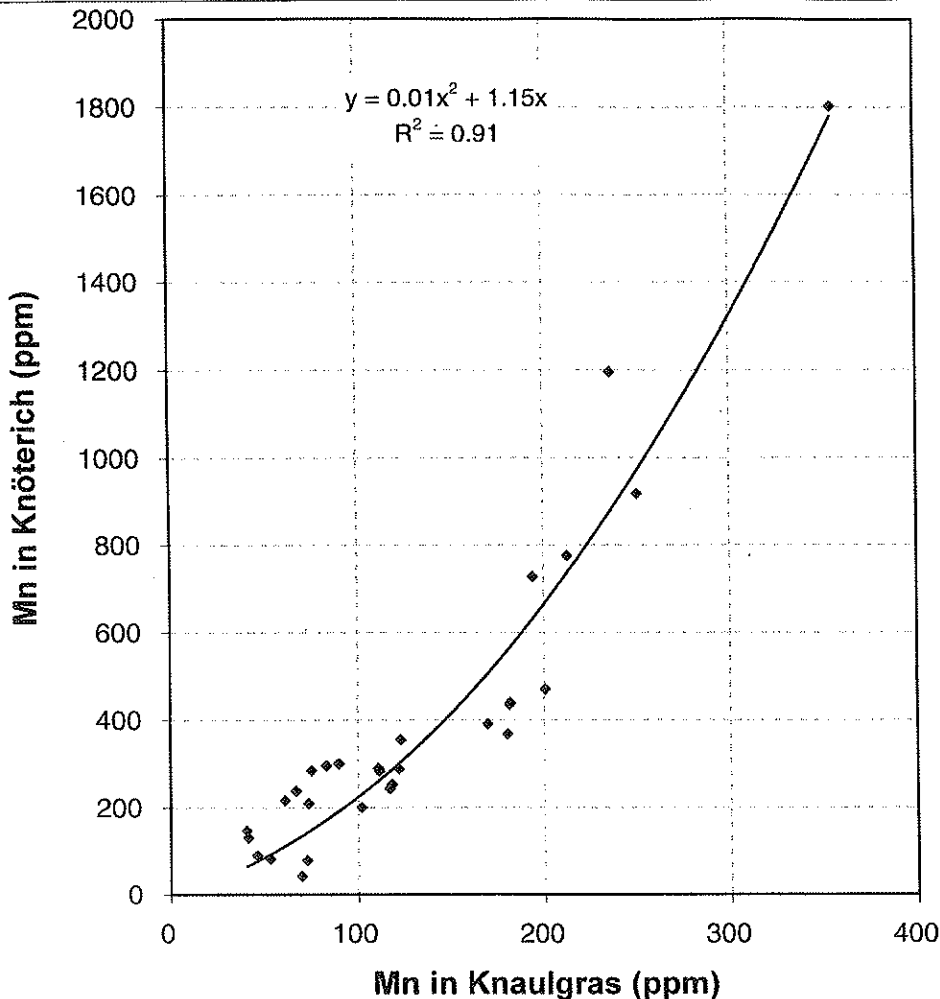


Abb. 1. Die Mangan-Gehalte von Knöterich verglichen mit Knaulgras.

te das Spülen der Pflanzen die Gehalte um durchschnittlich 18 % (Fe) beziehungsweise 32 % (As), in einigen Fällen auf weniger als die Hälfte der ungespülten Teilprobe. Trotz dem Spülen scheinen minimale Reste erdiger Verunreinigungen zu bewirken, dass für Pflanzen aus den meisten Orten ein ähnliches Fe/As-Verhältnis wie für Böden gefunden wurde: Gräser enthielten 2500mal (± 800) mehr Eisen als Arsen, die Kräuter 2800mal (± 800). Eine Ausnahme ist der Bärenklau mit 4200mal (± 1200) mehr Eisen als Arsen, was auf eine präferentielle Aufnahme von Eisen deutet.

Am Standort Erzmatt in Buus liegt der Oberboden direkt auf einer Erzschiefer (Truninger 1922). Hier enthalten die Pflanzen bis 2000 ppb As, der Eisengehalt ist aber nicht erhöht. Das Verhältnis Fe/As von 81 (± 39) war bei gespülten und ungespülten Proben gleich.

Cadmium - Ein Spezialfall

Die Cadmiumgehalte von Klee und Bergkerbel sind um 30 % tiefer als jene von

Knaulgras. Alle anderen Kräuterarten enthalten durchschnittlich zwei- bis neunmal mehr Cd als Knaulgras. Die Abbildung 2 zeigt die Gehalte von Löwenzahn mit der Regressionsgeraden $Cd_{\text{Löwenzahn}} = 8,2 \cdot Cd_{\text{Knaulgras}} + 28$ und $R^2 = 0,59$. Löwenzahn enthält mindestens viermal mehr Cd als Knaulgras (untere gestrichelte Linie in Abb. 2) und meistens weniger als das 20fache (obere gestrichelte Linie). Viele Proben mit höherer Akkumulation findet man schon im tiefen Cd-Bereich. Ähnlich verhalten sich Schafgarbe, Kerbel, Kriechender Hahnenfuss und Knöterich. Im Gegensatz dazu zeigen Frauenmantel und Scharfer Hahnenfuss (Abb. 2) erst bei höheren Gehalten ein signifikantes Akkumulationsverhalten.

Mittels Varianzanalyse nach logarithmischer Transformation lassen sich die meisten Kräuter in fünf Gruppen einteilen, die sich mit einer Wahrscheinlichkeit von 95 % unterscheiden (Tab. 5). Zusätzlich liegt der Scharfe Hahnenfuss in einer Zwischengruppe mit Spitzwegerich und Sauerampfer. Für Pippau erlauben die wenigen Proben keine Gruppeneinteilung. Der direkte Vergleich mit Löwenzahn führte zur gleichen Gruppierung. Aus den Daten der Buwal-Dokumentation (1996) für industriell belastete Standorte liessen sich ähnliche Verhältnisse für Cd, Cu und Zn in Löwenzahn und Weissklee im Vergleich zu Knaulgras errechnen. Allerdings handelte es sich dort um Reinsaat in Mikropartzen, zu verschiedenen Zeiten geerntet: Zn und Cu in Löwenzahn waren 40 % höher als im Knaulgras, Cd um 350 %, während Weissklee gleiche Cu und Zn-Gehalte aufwies, aber nur 22 % des Cadmiumgehalts von Knaulgras.

Die einzelnen Teile des Löwenzahns

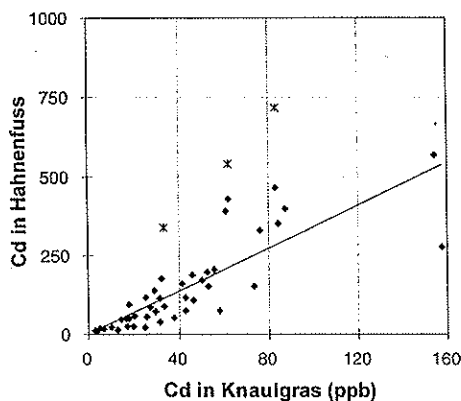
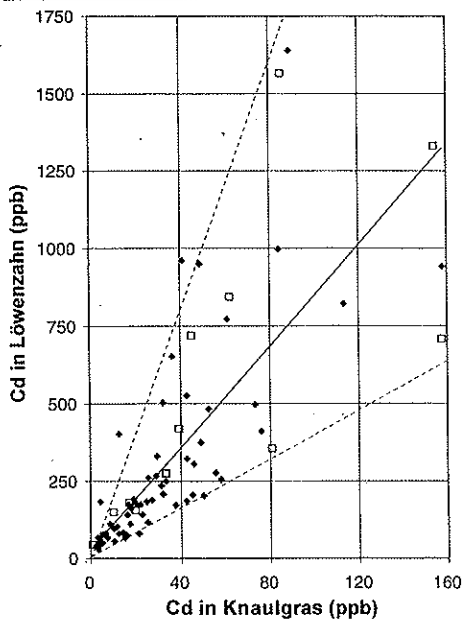
Mehrere Proben des weit verbreiteten Löwenzahns wurden in Blätter, Stengel und Blütenstände aufgetrennt. In den Stengeln waren die Gehalte aller Elemente nur halb so gross (36-60 %) wie in den Blättern. Verglichen mit den Blättern wiesen auch die Blütenstände 63 % weniger Cd und 37 % weniger Mn auf, aber 14 % mehr Zn und 30 % mehr Cu, Fe und Mo. Die Gehalte an As, Se und Zn waren in Blättern und Blütenständen gleich hoch. Dies ist analog zum Knaulgras, wo die vegetativen Pflanzen auch höhere Gehalte aufwiesen als die generativen. Dasselbe wurde für Cd im scharfen Hahnenfuss gefunden (Abb. 2). Dies steht im Gegensatz zur Verallgemeinerung, dass Blätter weniger Cd enthielten als Stengel (BUWAL 1996).

Zur Streuung der Daten

Der Vergleich mit einer Referenzpflanze (Knaulgras) eliminiert den Einfluss des Standorts erheblich und erlaubte das pra-

Tab. 5. Die Cadmiumgehalte der Kräuter verglichen mit Knaulgras

8-fach	5-fach	3,5-fach	2,3-fach	0,7-fach
Knöterich	Frauenmantel	Bärenklau	Sauerampfer	Bergkerbel
Löwenzahn	Kerbel	Spitzwegerich	Storchenschnabel	Rotklee
Schafgarbe		Scharfer Hahnenfuss		Weissklee
Kriechender Hahnenfuss				
	Pippau			



◆ : Für die Regression verwendete Werte
 □ : Standorte mit inhomogenem Cd-Gehalt in den Gräsern
 * : Proben von Hahnenfusspflanzen im vegetativen Stadium (junge Blätter)

Abb. 2. Cadmiumgehalt von Löwenzahn und Scharfem Hahnenfuss in Abhängigkeit des Cadmiumgehalts von Knaulgras.

xisnahe Sammeln der Proben auf bestehenden Naturwiesen. So liess sich zum Beispiel aus den Daten keine vom pH-Wert des Bodens beeinflusste Abhängigkeit der prozentuellen Unterschiede (Tab. 3 und 4) feststellen. Ebenso waren die Resultate aus dem ersten und zweiten Aufwuchs gleich. Andererseits findet man auf kräuterreichen Naturwiesen selten grosse homogene Flächen, was die Streuung wieder erhöht. Im weiteren könnten verschiedene Sorten oder Ökotypen dafür verantwortlich gewesen sein, dass vier Schafgarben-Proben aus dem Schaffhauer Randen 60 % (± 20 %) mehr Mn als Knaulgras enthielten, die restlichen Schafgarben aber 18 % (± 23 %) weniger. Ein montaner Typ Knöterich könnte erklären, weshalb vier Proben aus Lü im Münstertal (1900 m.ü.M.) sechsmal mehr Selen aufwiesen als Knaulgras, während

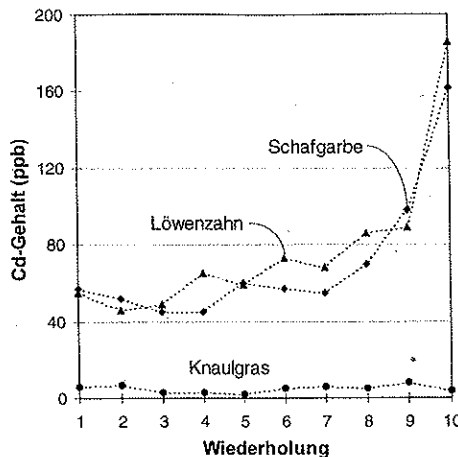


Abb. 3. Cd-Gehalte von Knaulgras und Kräutern in einem Versuchsfeld mit zehn parallelen Streifen zu etwa 5 m Breite.

die anderen 17 Proben gleichviel (± 28 %) enthielten.

Die Kräuter als Indikatoren

Mit den Werten aus Tabellen 3 und 4 können die Gehalte der an einem Standort wachsenden Gräser und Kräuter auf Knaulgras normiert werden. Dies würde eine direktere Bestimmung der Pflanzenverfügbarkeit dieser Elemente ermöglichen als mittels Extraktionen der Böden mit Salzlösungen. Vor der Anwendung einer solchen Normierung bräuchte es noch eine Überprüfung der Resultate an industriell belasteten Standorten.

In bezug auf das Cadmium-Angebot bieten sich Löwenzahn, Schafgarbe, Knöterich und Kriechender Hahnenfuss als sehr empfindliche Indikatoren an: Auf einem scheinbar homogenen Versuchsfeld auf dem Schaffhauer Randen änderte sich der Cd-Gehalt der Kräuter über eine Strecke von 50 m signifikant, während Knaulgras ein konstant tiefes Niveau aufwies (Abb. 3).

Folgerungen

Die einzelnen Gras- und Kräuterarten unterscheiden sich signifikant in den Gehalten an Spurenelementen, wie auch von Lehmann *et al.* (1985) für Nähr- und Mineralstoffe gefunden wurde. Ausser bei Cadmium sind die Unterschiede aber nicht besonders bedeutsam, so dass bestandeslenkende Massnahmen kaum Ungleichgewichte beheben könnten. Dennoch scheint es zum Beispiel sinnvoll, in Gebieten mit Molybdän-induziertem

Kupfermangel gewisse Kräuter zu tolerieren. Andererseits sollten in Situationen von erhöhtem Cd-Angebot Gräser und Klee gefördert werden, es sei denn, man wolle mit den Kräutern dem Boden Cadmium entziehen.

LITERATUR

BUWAL, 1996. Soils pollués - métaux lourds et plantes bioindicatrices. Documents Environnement No 58

Lehmann J., Meister E. und Diel W., 1985. Nährwert von Wiesenkräutern. *Schweiz. Landw. Fo.* 24 (3/4), 237-259.

Stünzi H., 1989. Selenmangel? Untersuchungen zum Selenstatus des Wiesenfutters. *Landw. Schweiz* 2 (8), 437-441.

Stünzi H., 1991. Bestimmung von Schwefel und Spurenelementen in Wiesenpflanzen. *Schweiz. Landw. Fo.* 30 (1/2), 1-10.

Stünzi H., 1993. Arsen im Rauhfutter. CANAS '93 Colloquium Analytische Atom-spektroskopie, Leipzig, 457-462.

Truninger E., 1922. Arsen als natürliches Bodengift in einem schweizerischen Kulturboden. *Landw. Jahrbuch der Schweiz*, 1015-30.

RÉSUMÉ

Oligo-éléments et soufre dans des plantes de prairies

Les teneurs en oligo-éléments (As, Cd, Cu, Fe, Mn, Mo, Se, Zn) et en soufre de 5 types de graminées, 2 trèfles et 12 dicotylédones de prairies naturelles ont été comparées avec celles du dactyle pelotonné. Entre la plupart des plantes les différences sont significatives mais ne dépassent pas un facteur de 2. Les teneurs en cadmium sont fortement élevées dans la majorité des dicotylédones.

SUMMARY

Trace elements and sulphur in plants from meadows

The content of arsenic, cadmium, copper, iron, manganese, molybdenum, sulphur, selenium and zinc in 5 types of grasses, 2 clovers and 12 broadleaved herbs from natural meadows has been compared to cocksfoot (*Dactylis glomerata*). The differences between the species are statistically significant, but most of the plants show mean contents within a factor of two compared with cocksfoot. A notable exception is cadmium which accumulates in most of the broadleaved herbs with average Cd contents up to 8 times higher than in grasses.

KEY WORDS: trace element contents, grasses, broadleaved herbs, arsenic, cadmium, copper, iron, manganese, molybdenum, sulphur, selenium, zinc