

Monitoring-Programm "Schwermetalle in Lebensmitteln". Teil VI, Blei, Cadmium, Kupfer und Zink in Schweizer Karotten = Monitoring programme heavy metals in food. Part VI, Lead, cadmium, copper and zine in Swiss carrots

Autor(en): **Beuggert, H. / Andrey, D. / Guggisberg, H.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **84 (1993)**

Heft 1

PDF erstellt am: **30.06.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-982123>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

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

H. Beuggert, D. Andrey, H. Guggisberg, A. Herrmann und D. Huber

Monitoring-Programm «Schwermetalle in Lebensmitteln»

VI. Blei, Cadmium, Kupfer und Zink in Schweizer Karotten

Monitoring Programme Heavy Metals in Food
VI. Lead, Cadmium, Copper and Zinc in Swiss Carrots

Einleitung

Seit einigen Jahren läuft im Rahmen der Zusammenarbeit Bundesamt für Gesundheitswesen – kantonale Laboratorien ein nationales Monitoring-Programm mit den Zielen:

- Ermittlung der Grundgehalte in Lebensmitteln
- Zufuhrabschätzungen für die Bevölkerung
- Erkennen von Umwelteinflüssen und daraus resultierende Massnahmen.

Einzelheiten dazu wie auch zur Organisation des Programmes wurden im Teil I dieser Mitteilungsreihe (1) eingehend erläutert. Aus diesem Anlass wurde beschlossen, auch Karotten mit in dieses Programm einzubeziehen und die Gehalte an Pb, Cd, Cu und Zn aus verschiedenen Anbaugebieten der Schweiz zu erfassen.

Karotten (Daucus carota L.)

Die zu den Umbelliferae zählenden fleischigen Wurzeln werden sowohl für Speise- wie auch Futterzwecke angebaut. Bei den für Speisezwecke angebauten Karotten unterscheidet man nach *Schormüller* (2):

Frühkarotten:

- kurze bis halblange, runde (Pariser Markt)
- kreiselförmige (Duwicker)
- walzenförmige (Amsterdamer)

Sommer- und Herbstkarotten:

- halblange, walzenförmige (Nantaise und Marktgärtner)
- lange, walzenförmige (lange, rote, stumpfe ohne Herz)
- lange, spitze (Sudenburger und Bauers Kieler rote)

Spät- und Dauersorten

Im Querschnitt erkennt man die dicke, orangefarbene Rinde (Fleisch), das dünne Kambium (Wachstumsschicht) und das meistens heller gefärbte Herz.

Die für den Verzehr wertvolle, süssschmeckende Zone ist die dicke, karotinreiche Rindenschicht. Das Verhältnis vom wertgebenden Rinden- zum Zentralzylinderanteil schwankt zwischen 6:1 (frühe Sorten) über 4:1 (mittelfrühe Sorten) bis 2:1 bei den späten Sorten.

Der Gehalt an lebensnotwendigen Elementen beträgt nach *Souci* (3) in 100 g essbarem Anteil:

Na	48 mg
K	235 mg
Mg	15 mg
Ca	33 mg
Fe	1,7 mg
Cu	0,11 mg
P	28 mg

Als Faktoren, die die Zusammensetzung bezüglich essentieller wie auch toxischer Elemente beeinflussen, gelten nebst klimatischen Bedingungen die Art des Bodens, der Düngung (Kunstdünger, Belebtschlamm, Hofdünger) und u.U. in sehr starkem Mass auch anthropogene Einwirkungen. Diese Faktoren untersuchende Arbeiten gibt es schon recht viele.

Während Licht eine erhöhende Wirkung auf die Bildung von Vitamin C, Thiamin und Riboflavin ausübt, kann übermässige Stickstoffdüngung zu hohe Nitratgehalte zur Folge haben.

Material und Methoden

Organisation und Probenerhebung

Die Probenerhebung erfolgte 1988 durch Organe der Schweizerischen Gemüseunion. Diese Stelle beauftragte ihre Zentralstellenleiter mit der Erhebung der Karottenproben. Insgesamt wurden auf diese Weise 60 Karottenproben aus 7 verschiedenen Regionen der Schweiz erhoben. Die Einzelprobe umfasste jeweils eine Menge von 1–1,5 kg. Tabelle 1 gibt Aufschluss über Herkunft, Sorte, Anzahl und die ungefähre Erntemenge der entsprechenden Parzelle.

Die Probesorten verteilen sich wie in Abbildung 1 aufgeführt.

Tabelle 1. Herkunft der Proben

Region	Anzahl Proben	Erntemenge	Sorten
Bielерsee*	17	129 t	Nantaise, Tip-Top
Neuenburgersee*	8	863 t	Nandor, Tip-Top, Tantal, Marimba, Cornet
Genfersee	6	135 t	Nandor
Wallis	13	820 t	Nandor, Tip-Top, Tancar
Tessin**	4 (+3)	142 t	Tip-Top, Tancar
unteres Rheintal***	9	1229 t	Nandor, Tip-Top, Express
Nordschweiz	3	80 t	Nandor

* Wurden zu einer Region zusammengefasst.

** In dieser Region wurden insgesamt 7 Proben erhoben (3 für Ringversuch).

*** Bezeichnung in den Darstellungen: Ostschweiz.

Bemerkungen: Die Erntemengenangaben der Regionen Bielersee und Wallis sind unvollständig; dasselbe gilt für die Sortenbezeichnung von 11 Proben.

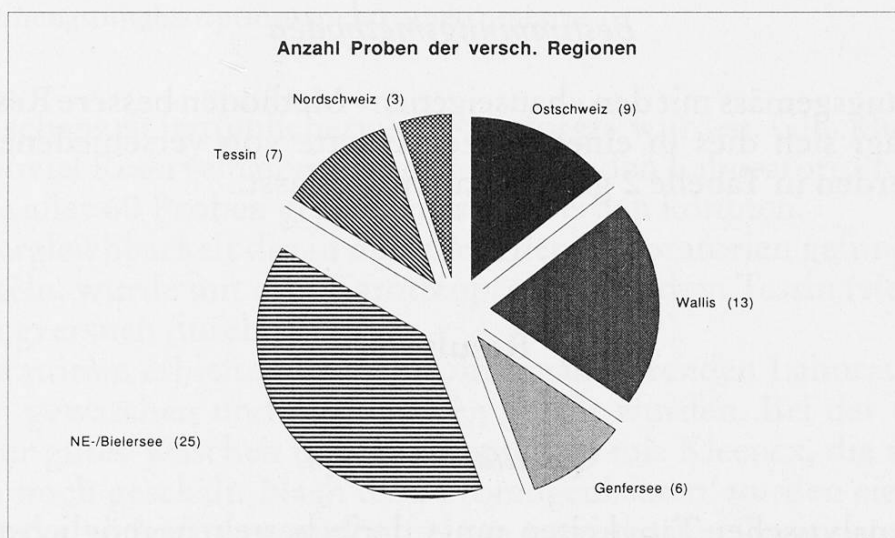


Abb. 1. Anzahl Proben der verschiedenen Regionen

Probenvorbereitung

Auf dem Feld

Die von den Inspektoren erhobenen Proben wurden noch auf dem Feld vom größten Schmutz mechanisch gereinigt, in Polyethylensäcke abgepackt und innerhalb 1–2 Tagen direkt ins Laboratorium gebracht.

Im Versandlaboratorium

Im Laboratorium eingetroffene Karotten wurden vorerst vom Kraut befreit, in einen Waschtrog aus Polypropylen gebracht, mit fließendem Leitungswasser gewaschen und zuletzt mit Kleenex-Papier trockengerieben. Für den Versand wurden die so vorbereiteten Proben in neue Polyethylensäcke verpackt und per Express an die teilnehmenden Laboratorien verschickt.

Die benützten Materialien und Gerätschaften wurden auf die allfällige Abgabe an den zu untersuchenden Elementen kontrolliert.

Im Laboratorium

Als zwingender Schritt erfolgte beim Adressaten die vorgeschriebene, willkürliche Zweiteilung, indem die erste Hälfte mit einem rostfreien Küchenmesser vor- und anschliessend im Blender zerkleinert und homogenisiert wurde.

= *Karotten gewaschen*

Die zweite Hälfte musste mit einem «Schaber» geschält, die Oberfläche nochmals kurz gewaschen, das anhaftende Wasser mit Kleenex-Papier abgetupft, zerkleinert und homogenisiert werden.

= *Karotten geschält*

Bestimmungsmethoden

Da erfahrungsgemäss mit den «hauseigenen» Methoden bessere Resultate erzielt werden, schlägt sich dies in einer ganzen Palette von verschiedenen Methoden nieder. Sie werden in Tabelle 2 grob zusammengefasst.

Resultate

Qualitätskontrolle

Das Ziel analytischer Tätigkeiten muss darin bestehen, möglichst nahe an die effektiven Werte der zu bestimmenden Elemente zu gelangen. Diese Zielsetzung im vorliegenden Untersuchungsprogramm hatte als Mittel und Weg dazu die nach *Knutti* und *Zimmerli* (1) aufgestellte «interne» und «externe» Qualitätskontrolle.

Während die «interne» Qualitätskontrolle zur Erkennung der laborinternen Streuung die sogenannten BAG-Proben benützte, wurden zur Ermittlung der Richtigkeit geeignete, zertifizierte Referenzmaterialien eingesetzt.

Die Resultatsabsicherung konnte leider nur laborintern durchgeführt werden. Zwar fanden wir ein Laboratorium, das sich bereit erklärte, dazu die Gegenanalysen durchzuführen. Da dieselben jedoch nicht gleichzeitig koordiniert werden konnten, mussten die Parallelproben in diesem Laboratorium vorerst tiefgefroren werden. Bei der Aufnahme der Untersuchungstätigkeit stellte sich jedoch heraus, dass

Tabelle 2. Bestimmungsmethoden der einzelnen Laboratorien

	Labor 1	Labor 2	Labor 3 und 4	Labor 5
Einwaage	3–5 g / 10 ml	a) 9–12 g/100 ml b) 0,5–2,5 g/100 ml	> 20 g/200 ml	a) Pb/Cd 25 g/100 ml b) Cu/Zn 5 g/20 ml
Aufschluss	Nassaufschl. mit HNO ₃ /N ₂ O ₂ auf Büchi 445	a) Extr. mit 1n HNO ₃ b) Mikrowellen	Extr. mit 1n HNO ₃ davon 20 ml Aufschl. mit Büchi 445	a) Extr. mit 1n HNO ₃ b) Aufschl. mit Säuregemisch (4 ml HNO ₃ + 6 ml HClO ₄ / HClO ₃)
Messung	Pb + Cd: GAAS Cu + Zn: FAAS	Pb + Cd + Cu: GAAS Zn: FAAS	Voltammetrie mit Additionsmethode	Pb + Cd: GAAS Cu + Zn: FAAS
Gerät	P-E Zeemann 3030 P-E 2380	Varian Spectra AA-40 P-E 2380	Polarecord E 506 mit E 608 und 663 VA-Stand	P-E Zeemann 3030 P-E 5000

GAAS = Graphitrohfenatomabsorptionsspektrometrie

FAAS = Flammenatomabsorptionsspektrometrie

sie in der Zwischenzeit irrtümlicherweise «entsorgt» wurden. Glücklicherweise lag immer noch soviel Reservematerial im organisierenden Laboratorium, dass immerhin die Hälfte aller 60 Proben gegengemessen werden konnten.

Um die Vergleichbarkeit der in den einzelnen Laboratorien gefundenen Resultate zu ermitteln, wurde mit drei Karottenproben aus dem Tessin (siehe Tabelle 3) folgender Ringversuch durchgeführt:

Alle Laboratorien erhielten Proben vom organisierenden Laboratorium, die in demselben gewaschen und in 2 Hälften geteilt wurden. Bei der ersten Hälfte erfolgte nur gutes Waschen und Trockenreiben mit Kleenex, die zweite wurde zusätzlich noch geschält. Nach dem Homogenisieren wurden sie in PE-Säckchen verpackt, tiefgefroren und auf einen vereinbarten Termin per Express an die Laboratorien verschickt.

Die Resultate der teilnehmenden Laboratorien sind in den Tabellen 4–7 zusammengestellt.

Die Auswertung dieses «Ringversuches» weist einige überraschende Merkmale auf:

1. Während die Variationskoeffizienten (*VK*) bei Pb für diesen tiefen Bereich ausserordentlich klein sind, liegen sie für Cd im normalen Bereich. Besonders erstaunte, dass sie beim Pb mit einem Durchschnitt von 15,4% tiefer liegen als bei Cd mit 22,6% (!)
2. Nicht akzeptiert werden konnten die relativ hohen Abweichungen beim Kupfer mit einem mittleren *VK* von 30,4%. Den teilnehmenden Laboratorien fiel

Tabelle 3. Herkunft der Karotten für den Ringversuch

	A 92	L 28	P 94
Ort der Probenahme	Magadinoebene	Magadinoebene	Magadinoebene
Sorte	Napoli	Condor	Napoli
Bodentyp pH des Bodens	sandiger Lehm 5,2	sandiger Lehm 6	sandiger Lehm 6,5
Mögl. Emissionsquellen der Umgebung	keine	keine	2 km von Kehrlichtverbrennungsanlage

Tabelle 4. Pb-Gehalte ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

Sorte/Behandlung	Labor 1	Labor 2	Labor 3	Labor 4	Labor 5	\bar{x}	VK
A 92 ungeschält	97,5	96,0	81,5	89,0	105,0	93,8	9,5
A 92 geschält	138,0	133,5	105,0	99,0	137,0	122,5	15,4
L 28 ungeschält	127,5	137,0	114,5	148,0	150,0	135,4	10,9
L 28 geschält	115,0	124,0	169,0	119,0	126,0	130,6	16,8
P 94 ungeschält	82,0	63,0	55,0	85,0	95,0	76,0	21,7
P 94 geschält	67,0	66,0	53,0	86,0	62,0	66,8	18,1

\bar{x} = arithmetischer Mittelwert

VK = Variationskoeffizient (%)

Tabelle 5. Cd-Gehalte ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

Sorte/Behandlung	Labor 1	Labor 2	Labor 3	Labor 4	Labor 5	\bar{x}	VK
A 92 ungeschält	63,5	64,0	51,5	97,0	66,0	68,4	24,8
A 92 geschält	72,5	63,0	54,0	97,0	59,0	69,1	22,0
L 28 ungeschält	77,5	79,0	59,5	112,0	91,0	83,8	23,1
L 28 geschält	70,0	75,0	66,5	104,0	74,0	77,9	19,2
P 94 ungeschält	80,0	78,0	60,0	121,0	79,0	83,6	26,9
P 94 geschält	71,0	73,0	61,0	102,0	79,0	77,2	19,8

Tabelle 6. Cu-Gehalte (mg/kg)

Sorte/Behandlung	Labor 1	Labor 2	Labor 3	Labor 4	Labor 5	Labor 6	\bar{x}	VK
A 92 ungeschält	0,63	0,45	0,54	0,72	0,97	0,70	0,668	26,8
A 92 geschält	0,86	0,40	0,80	0,59	1,18	0,70	0,750	33,3
L 28 ungeschält	0,71	0,40	0,95	0,97	0,96	0,70	0,781	28,8
L 28 geschält	0,53	0,40	0,62	0,90	0,84	0,70	0,664	28,5
P 94 ungeschält	0,87	0,60	1,00	1,06	1,14	0,70	0,894	23,6
P 94 geschält	0,59	0,40	0,61	1,13	1,00	0,50	0,705	41,4

Labor 6 machte nur in diesem Ringversuch mit.

Tabelle 7. Zn-Gehalte (mg/kg)

Sorte/Behandlung	Labor 1	Labor 2	Labor 3	Labor 4	Labor 5	Labor 6	\bar{x}	VK
A 92 ungeschält	2,67	2,35	2,75	2,50	2,40	2,60	2,55	6,1
A 92 geschält	3,13	2,60	3,84	2,60	2,60	2,70	2,91	17,1
L 28 ungeschält	4,46	4,00	4,70	4,00	4,20	4,70	4,34	7,5
L 28 geschält	5,14	4,60	4,67	4,50	4,40	5,10	4,74	6,6
P 94 ungeschält	3,30	2,40	2,96	2,60	2,40	2,70	2,73	12,8
P 94 geschält	3,17	2,60	2,91	2,70	2,50	2,70	2,76	8,7

bereits bei der Bestimmung des Cu-Gehaltes auf, dass innerhalb der laboreigenen Analysen relativ grosse Schwankungen auftraten. Dies kommt natürlich in vermehrtem Masse in der Auswertung der Quervergleiche zum Ausdruck.

3. Die Schwankungen bei den Zn-Mittelwerten liegen im normalen Bereich und betragen ca. 9,8%. Etwas zu hoch ist dieselbe allerdings bei «A 92 geschält».
4. Die Probe A 92 weist auch beim Pb-Gehalt eine Anomalie auf, finden doch alle Laboratorien wider Erwarten in der geschälten Probe höhere Werte. Eine mögliche Erklärung liegt vielleicht darin, dass diese Probe bei der Ankunft im Laboratorium auf der Karottenaussenseite bereits zu faulen begann (Migration von Pb ins Innere?).

Die unerwartet hohen Differenzen in den gefundenen Cu-Werten führten die Arbeitsgruppe zum Schluss, dass diesem Problem nachgegangen und weitere Abklärungen durchgeführt werden müssen. Vorgehen:

Das organisierende Labor macht die Aufarbeitung von zwei verschiedenen Karottenproben und führt die Extraktion mit 1 n HNO₃ durch. Zusätzlich wurden noch 2 verschiedene, mit HNO₃ angesäuerte Stammlösungen als «reine Kontrollproben» verschickt.

Probe 1: Karotte 1 (gekauft im Handel)

Probe 2: Karotte 2 (gekauft im Handel)

Probe 3: Cu-Standard 0,50 mg/l

Probe 4: Cu-Standard 0,75 mg/l

Die Resultate sind aus Tabelle 8 ersichtlich.

Die Zusammenstellung zeigt, dass die Übereinstimmung etwas besser geworden ist. Während die Streuung bei den beiden Standardlösungen gering ist, schneiden die 2 Karottenproben etwas schlechter ab, liegen aber doch deutlich besser als im vorherigen Ringversuch. Die Auswertung in der Abbildung 2 vermag dies recht deutlich zu illustrieren.

Da mit diesem «Ringversuch» nur gezeigt wird, dass zwischen den Laboratorien bei Messungen aus denselben Lösungen eine einigermaßen befriedigende Übereinstimmung erzielt werden konnte, musste gefolgert werden, dass die in Tabelle 6 gezeigten Schwankungen der Cu-Werte noch eine weitere Ursache als nur die Messungenauigkeit haben müssen. Die Überlegungen weisen auf offensichtliche Homogenitätsprobleme bzw. eine ungleichmässige Verteilung des Cu-Gehaltes in

Tabelle 8. Ergebnisse Ringversuch Cu-Bestimmung (mg/l)

Probe Nr.	L 1	L 2	L3	L4 FAAS	L 4 HGA	L 5 FAAS	L 5 HGA	Mittelwert \bar{x}	s
1/1	0,107	0,114	0,11	0,18	0,128	0,13	0,11	0,126	0,0257
1/2	0,107	0,113		0,16	0,126	0,13	0,12	0,126	0,0170
1/3	0,109	0,114		0,15	0,126	0,13		0,126	0,0150
2/1	0,275	0,346	0,34	0,28	0,403	0,32	0,35	0,331	0,0442
2/2	0,265	0,349		0,28	0,409	0,37	0,35	0,337	0,0548
2/3	0,253	0,354		0,38	0,407	0,37		0,353	0,0590
3/1	0,451	0,493	0,44	0,50	0,515	0,51		0,485	0,0316
3/2	0,448	0,486		0,49	0,513	0,50		0,487	0,0244
3/3	0,439	0,460		0,52	0,517	0,49		0,491	0,0325
4/1	0,680	0,683	0,68	0,74	0,767	0,76		0,718	0,0419
4/2	0,680	0,699		0,75	0,763	0,75		0,728	0,0365
4/3	0,665	0,705		0,75	0,769	0,75		0,728	0,0423

\bar{x} = arithmetischer Mittelwert

s = Standardabweichung

den Karotten hin. Dass dies tatsächlich zutrifft (siehe Abb. 3), zeigte folgender Versuch:

Bei diesem Versuch wurden 8 gut gewaschene Karottenproben aufgeteilt in die nachfolgenden Fraktionen:

- Kambium
- Rinde
- Herz

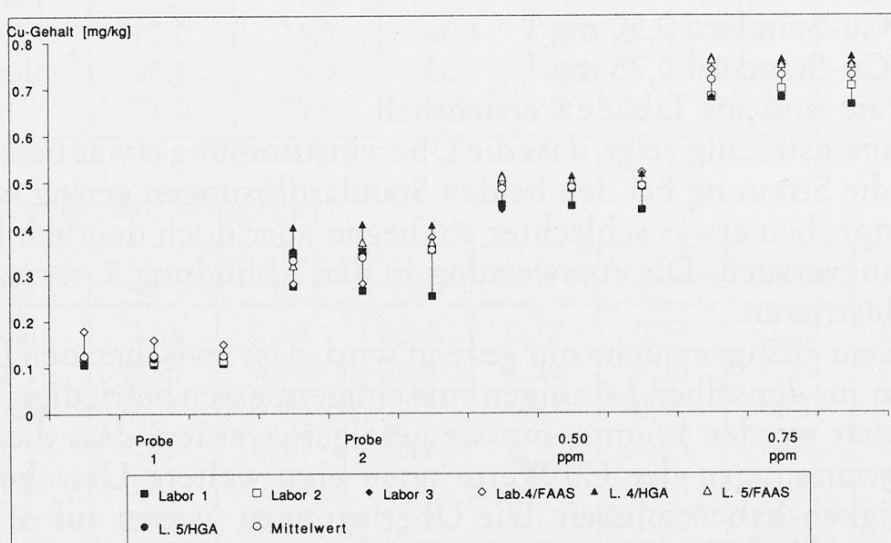


Abb. 2. Ringversuch Kupfergehalte in Karotten

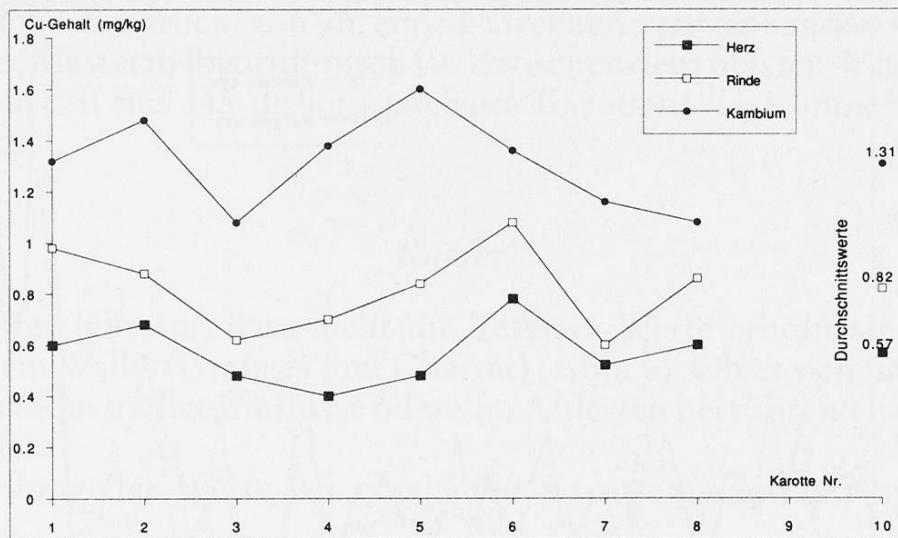


Abb. 3. Schwankung des Cu-Gehaltes in den voll ausgebildeten Schichten Kambium – Rinde – Herz

Dieser Versuch bestätigt somit die offensichtlich ungleichmässige Verteilung des Cu-Gehaltes in der voll ausgebildeten Karotte. Diesen Effekt gilt es natürlich bei der Aufarbeitung zur Analyse unbedingt zu berücksichtigen.

Schwermetallgehalte in Karotten

Die Zusammenstellung der Bleigehalte in den 60 bzw. 63 untersuchten Proben zeigt für den Grossteil einen offensichtlich «normalen» Streubereich zwischen $< 1\text{--}60 \mu\text{g/kg}$. Von den letzten 5 Proben muss allerdings angenommen werden, dass sie als im Gehalt erhöht bezeichnet werden müssen. Nummer 56 stammt aus der Waadt; Nr. 57–60 aus der Magadinoebene (wie übrigens auch die drei im 1. Ringversuch verwendeten Proben).

Blei

Obwohl die Karotten gut gewaschen und mit Kleenex trockengerieben wurden, konnte offensichtlich nicht alles Blei entfernt werden. Allerdings bleibt die Frage insofern offen, ob es sich noch um solches aus oberflächlich anhaftendem Erdmaterial oder, wie vorher gezeigt, um eine partielle Anreicherung an der Oberfläche oder aus beiden Effekten zusammen handelt.

Aus der Abbildung 4 ist dies zwar nicht so deutlich ersichtlich, aber es ist doch erkennbar, dass der Verlauf zwischen dem Pb-Gehalt der ungeschälten und geschälten Karotten unterschiedlich ist. Aus dem Mittelwert derselben lässt sich dies deutlicher zeigen, wurde doch der mittlere Pb-Gehalt durchs Schälen um ca. 20% vermindert.

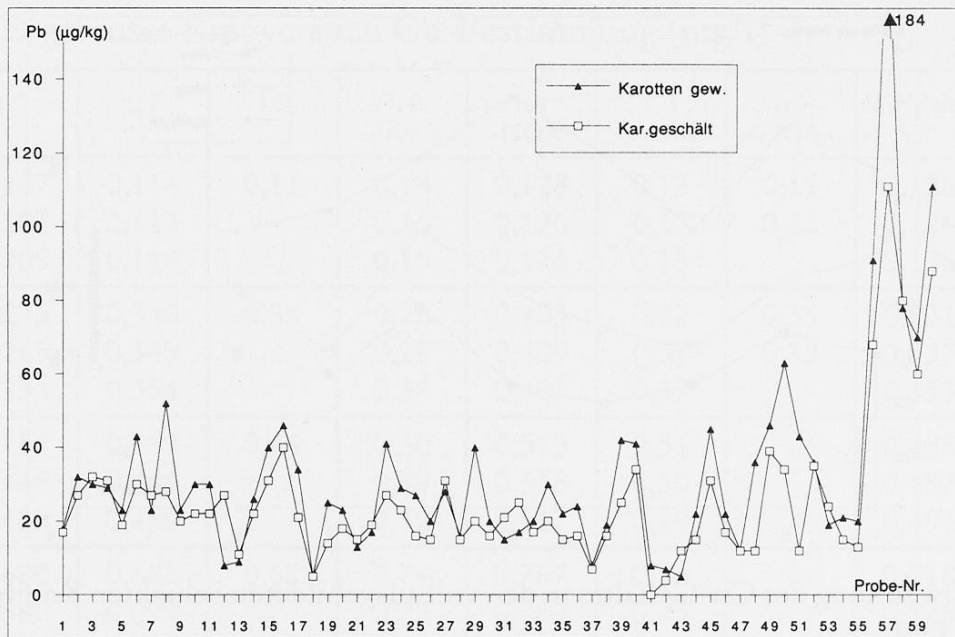


Abb. 4. Bleigehalt in den einzelnen Karotten

Der Verlauf der Pb-Werte liegt mit relativ geringen Schwankungen bis zu Probe 55 recht flach, um dann plötzlich anzusteigen. Auf mögliche Ursachen wird später eingegangen.

Cadmium

Eine ähnliche Situation liegt im Falle der Cd-Gehalte vor (siehe Abb. 5). Hier sind jedoch nicht nur die Proben aus dem Tessin (57–60), sondern auch solche aus dem Rheintal (Nr. 4 und 9) im Gehalt etwas erhöht.

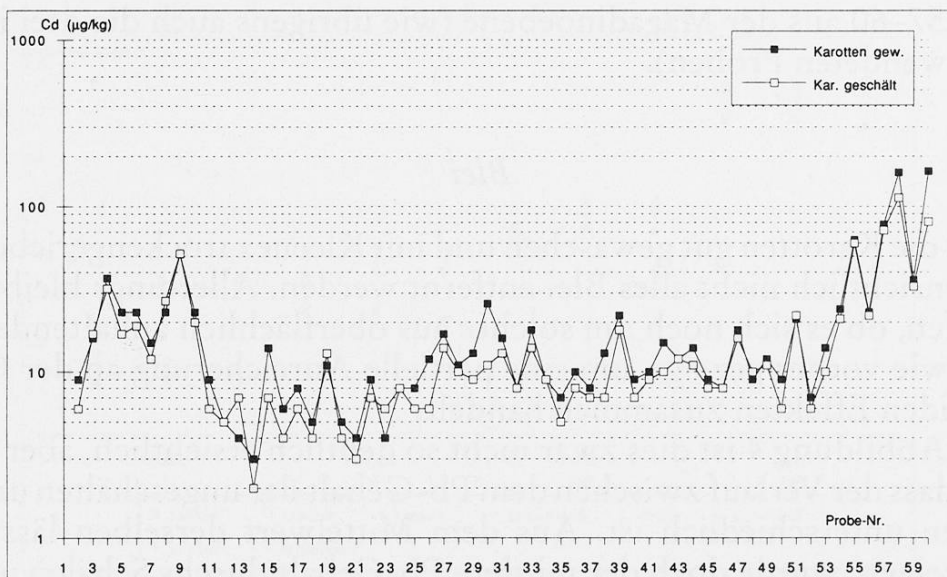


Abb. 5. Cadmiumgehalt in den einzelnen Karotten

Der bildliche Eindruck von in engen Grenzen schwankenden Cd-Gehalten täuscht, da der Massstab logarithmisch ist. Zwischen dem tiefsten Wert von 2 µg/kg und dem höchsten mit 113 µg/kg (geschälte Karotten) liegt immerhin ein recht weiter Bereich!

Kupfer

Beim Kupfer fällt auf, dass nicht die Tessiner Werte erhöht sind, sondern 2 Proben aus dem Wallis (Granges und Charrat) (Abb. 6). Ob es sich um Bodenkontaminationen industrieller Einflüsse oder von Altlasten herrührend handelt, wurde nicht untersucht.

Die Verteilung der Werte bei geschälten Karotten schwankt zwischen 0,2–1,72 mg/kg.

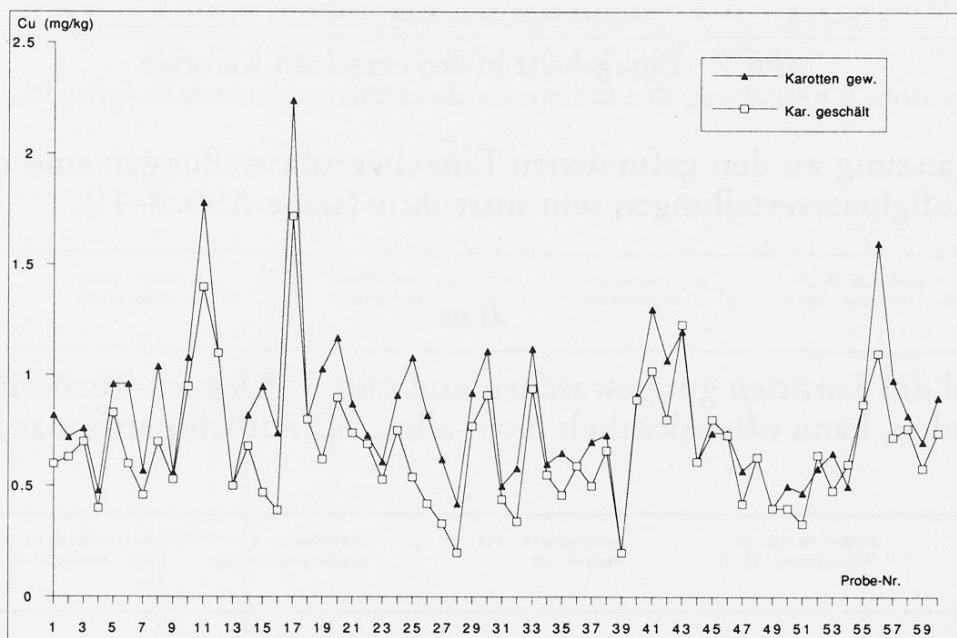


Abb. 6. Kupfergehalte in den einzelnen Karotten

Zink

Aus den graphisch dargestellten Einzelwerten in Abbildung 7 erkennt man schön ein, vorerst ziemlich regelmässiges Pendeln im Bereich zwischen 0,4–2,8 mg/kg (Ausnahme Nr. 14). Dieses Bild ändert sich abrupt ab Probe Nr. 53. Sowohl eine Probe aus der Region Genfersee als auch 3 Proben aus dem Tessin sind deutlich über dem oberen Schwankungsbereich. Die Situation sieht deswegen jedoch nicht dramatisch aus, wenn man sie mit anderen Literaturwerten vergleicht. Wolnik et al. (8) finden in ihrer Arbeit Werte, die den unseren (0,73–4,6 mg/kg) recht nahe kommen (0,46–6,7 mg/kg).

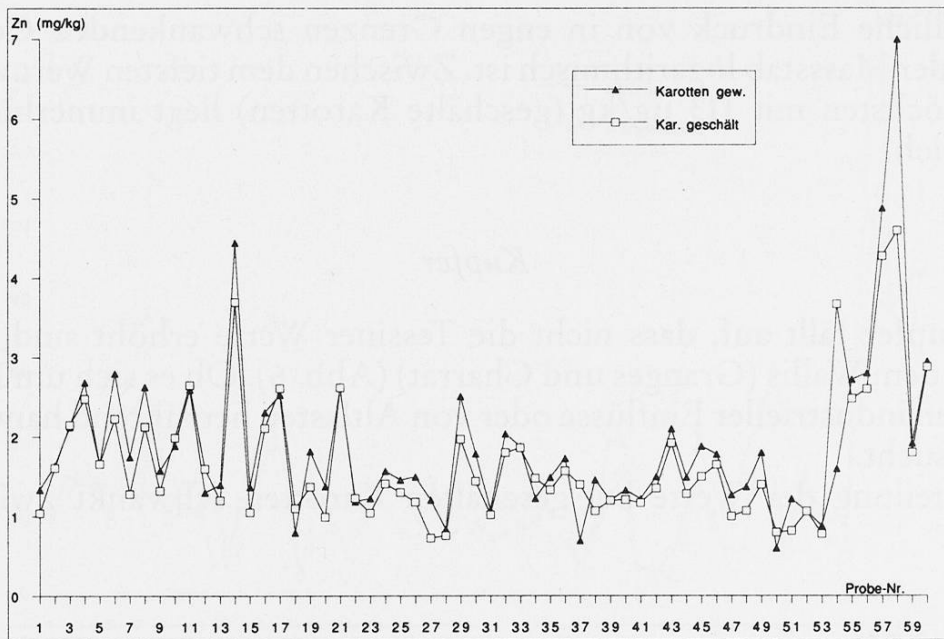


Abb. 7. Zinkgehalte in den einzelnen Karotten

Als Ergänzung zu den gefundenen Einzelwertdarstellungen sind die nachfolgenden Häufigkeitsverteilungen sehr instruktiv (siehe Abb. 8–11).

Blei

Obwohl die Karotten gut gewaschen und mittels Kleenex-Tüchern trockengerieben wurden, kann offensichtlich nicht alles, vermutlich partikulär vorhandene

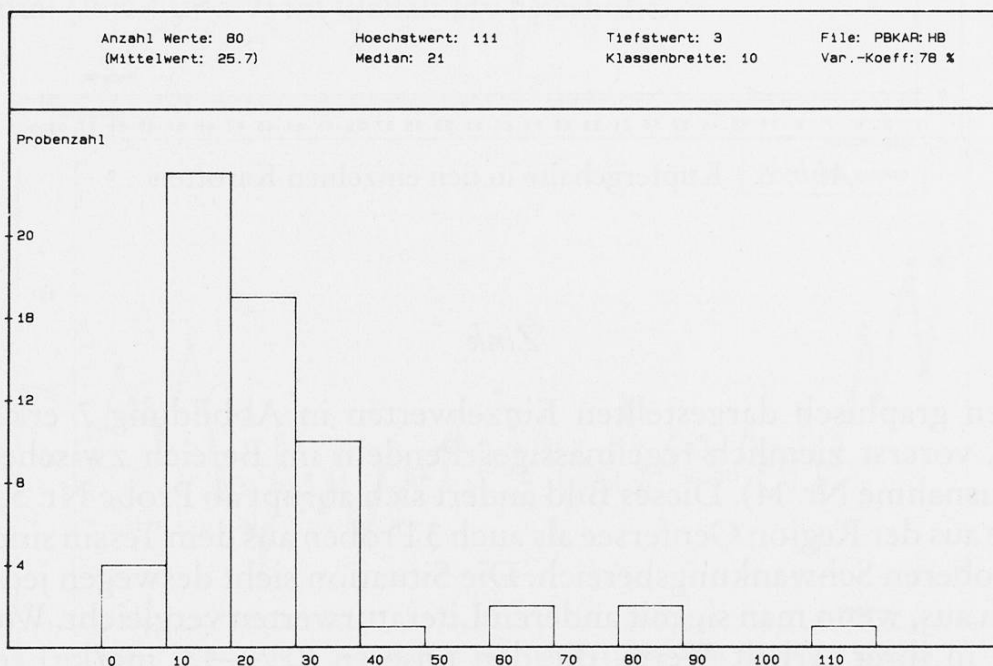


Abb. 8. Häufigkeitsverteilung der Bleigehalte in geschälten Karotten ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

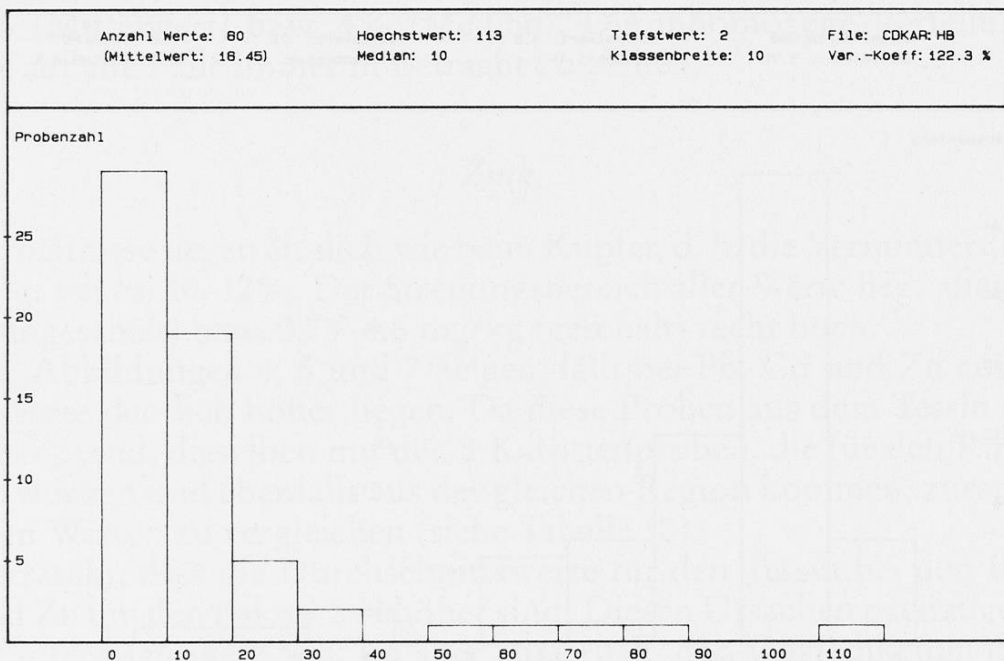


Abb. 9. Häufigkeitsverteilung der Cadmiumgehalte in geschälten Karotten ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

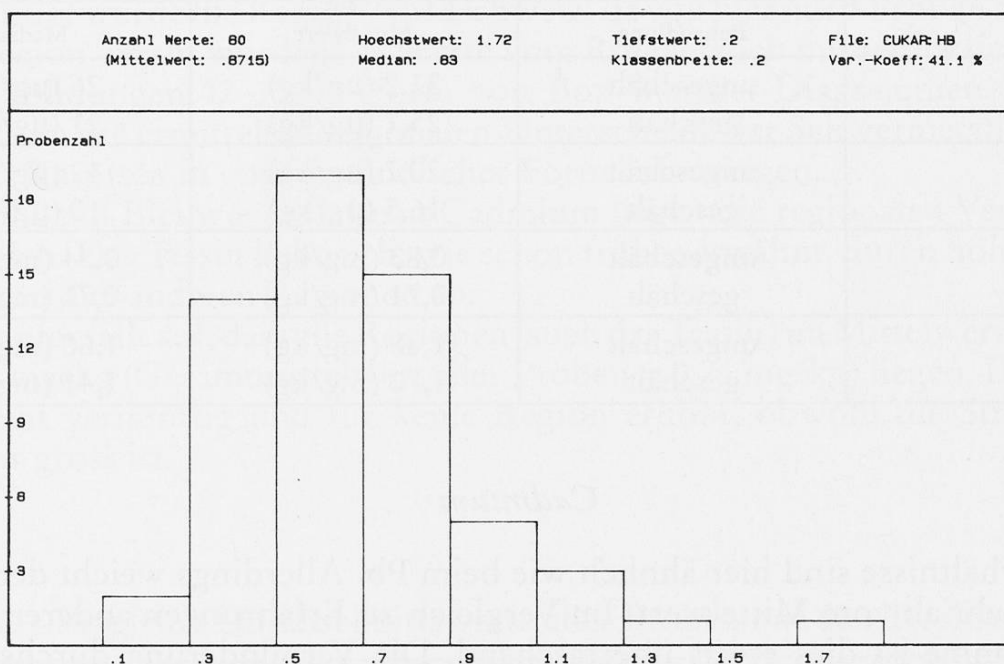


Abb. 10. Häufigkeitsverteilung der Kupfergehalte in geschälten Karotten (mg/kg)

Pb, entfernt werden. Die Verminderung durch das Schälen beträgt im Mittel ca. 20%. Der Vergleich Pb-Gehalt Mittelwert/Median weist darauf hin, dass die gefundenen Werte in der Normalverteilung recht gut liegen.

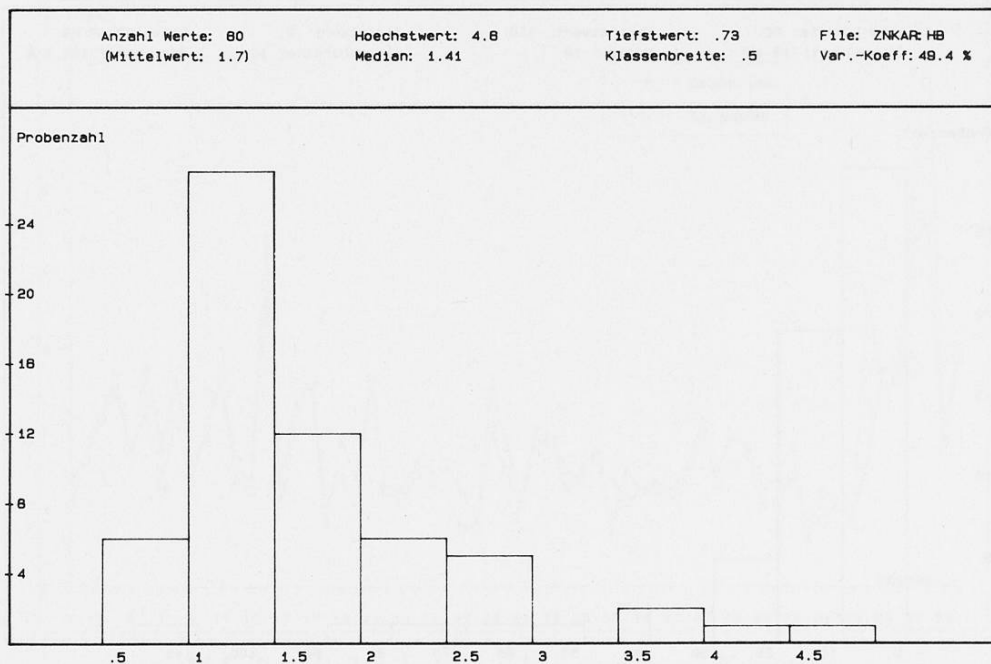


Abb. 11. Häufigkeitsverteilung der Zinkgehalte in geschälten Karotten (mg/kg)

Tabelle 9. Schwermetallgehalte in Karotten (geschält und ungeschält)

Element	Behandlung	Mittelwert	Median
Pb	ungeschält	33,2 (µg/kg)	26 (µg/kg)
	geschält	25,7 (µg/kg)	21 (µg/kg)
Cd	ungeschält	20,7 (µg/kg)	12 (µg/kg)
	geschält	16,5 (µg/kg)	10 (µg/kg)
Cu	ungeschält	0,83 (mg/kg)	0,74 (mg/kg)
	geschält	0,71 (mg/kg)	0,71 (mg/kg)
Zn	ungeschält	1,88 (mg/kg)	1,60 (mg/kg)
	geschält	1,70 (mg/kg)	1,41 (mg/kg)

Cadmium

Die Verhältnisse sind hier ähnlich wie beim Pb. Allerdings weicht der Median deutlich mehr ab vom Mittelwert. Im Vergleich zu Erfahrungen anderer Monitoringprogramme ist dies etwas überraschend. Die Verminderung durchs Schälen beträgt hier ebenfalls gut 20%.

Kupfer

Ausserordentlich erstaunlich ist hier die völlige Übereinstimmung zwischen Mittelwert und Median. Dies lässt auf eine gute Normalverteilung der Werte schliessen. Die Verminderung durchs Schälen beträgt hier je nach Betrachtungs-

weise 14% (Mittelwert) bzw. 4% (Median). Die inhomogene Verteilung in der Karotte ist auf alle Fälle immer in Betracht zu ziehen.

Zink

Die Verhältnisse liegen ähnlich wie beim Kupfer, d. h. die Verminderung durchs Schälen liegt bei ca. 10–12%. Der Streuungsbereich aller Werte liegt allerdings mit 0,60–7,0 (ungeschält) bzw. 0,73–4,6 mg/kg (geschält) recht hoch.

Wie die Abbildungen 4, 5 und 7 zeigen, fällt bei Pb, Cd und Zn auf, dass die letzten 4 Werte deutlich höher liegen. Da diese Proben aus dem Tessin stammen, war es naheliegend, dieselben mit den 3 Karottenproben, die für den Ringversuch eingesetzt wurden und ebenfalls aus der gleichen Region kommen, zusammen mit den übrigen Werten zu vergleichen (siehe Tabelle 10).

Es überrascht, dass die Durchschnittswerte für den Tessin bei den Elementen Pb, Cd und Zn um den Faktor 2–4 höher sind! Diesen Ursachen nachzugehen wäre zwar sehr interessant gewesen, lag aber ausserhalb der Möglichkeiten der vorliegenden Arbeit.

Aus oben gemachter Erfahrung liegt es auf der Hand, auch Vergleiche zwischen den verschiedenen Regionen anzustellen. Für die Elemente Blei, Cadmium, Kupfer und Zink ist diese Verteilung in den nachfolgenden Diagrammen ersichtlich. Nicht berücksichtigt wurde die Region Nordschweiz, da von hier nur 3 Proben stammten. Bei der Region Tessin wurden die Werte vom Ringversuch mitberücksichtigt.

Die Abbildungen 12–15, in Form von Box-Whisker-Diagrammen, sind sehr illustrativ, um die ermittelten regionalen Unterschiede der Schwermetallgehalte in geschälten Karotten in gut verständlicher Form aufzuzeigen.

Sowohl beim Blei wie auch beim Cadmium liegen die regionalen Verteilungen recht ähnlich. Das Tessin hebt sich, wie schon früher erwähnt, durch höhere Werte deutlich von den anderen Regionen ab.

Für Kupfer fällt auf, dass alle Regionen (auch das Tessin) im Mittelwert zwischen 0,54–0,86 mg/kg (Gesamtmittelwert aller Proben = 0,71 mg/kg) liegen. Die Verteilung scheint vernünftig und für keine Region erhöht, obwohl die Streuung im Wallis sehr gross ist.

Tabelle 10. Vergleich Durchschnittswerte aller Proben mit den Tessiner Proben

Element	\bar{x} $n = 60$	\bar{x} Ti-Proben $n = 7$
Pb	25,7 (µg/kg)	94,3 (µg/kg)
Cd	16,5 (µg/kg)	74,8 (µg/kg)
Cu	0,71 (mg/kg)	0,70 (mg/kg)
Zn	1,70 (mg/kg)	3,42 (mg/kg)

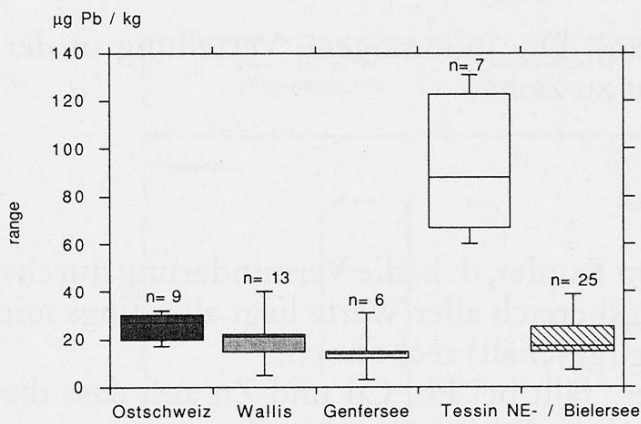


Abb. 12. Verteilung der Bleigehalte in verschiedenen Regionen

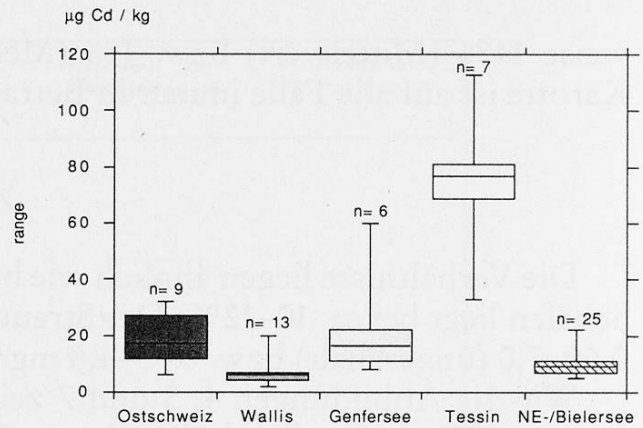


Abb. 13. Verteilung der Cadmiumgehalte in verschiedenen Regionen

Erläuterung: n = Anzahl Untersuchungen. Der gesamte Streubereich ist eingeteilt in Abschnitte zu je 25% (Quartile), wobei 50% der Werte im «Kästchen» sind. Der Strich darin zeigt die Lage des Medians.

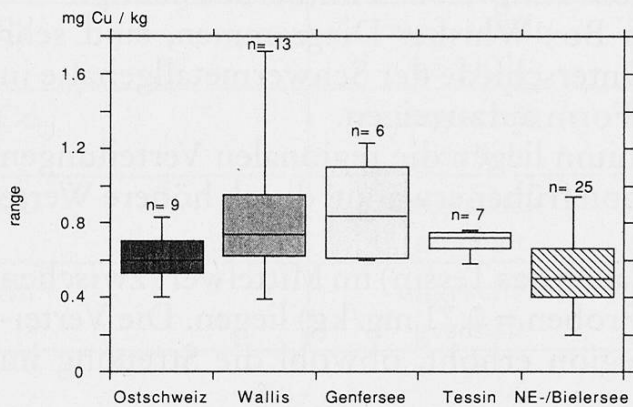


Abb. 14. Verteilung der Kupfergehalte in verschiedenen Regionen

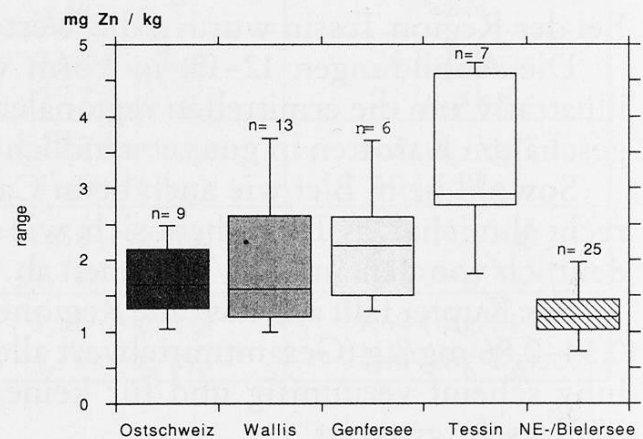


Abb. 15. Verteilung der Zinkgehalte in verschiedenen Regionen

Wie schon bei Pb und Cd fällt auch beim Zink das Tessin aus dem Rahmen. Der Mittelwert der sieben Proben selber ist zwar nur unbedeutend überhöht, dafür drücken drei Einzelwerte mit über 4 mg/kg die Streuung stark nach oben.

Diskussion

Mittlerer täglicher Karottenkonsum in der Schweiz

Um Abschätzungen über die Zufuhr von Schwermetallen durch den (berechneten) täglichen Verzehr von Karotten durchführen zu können, dienten als Grundlage der 2. und 3. Schweizerische Ernährungsbericht (4, 5).

Nach Zusammenstellung von (5) steht Gemüse beim Mittagessen an siebter und beim Abendessen an zwölfter Stelle in der Konsumationshäufigkeit. Karotten gehören zu den beliebten Gemüsen, variieren aber doch recht stark in der Häufigkeit.

Beim Mittagessen werden im Winter etwas mehr Karotten verwendet (5,9%) als im Sommer (4,7%).

Zum Abendessen werden im Winter nur noch 1,4% gegenüber 0,8% im Sommer eingenommen.

Aus der Auswertung von früheren Daten gibt (4) folgende «angenäherte Verzehrsmenge» in *kg pro Kopf und Jahr*:

Periode 1981–1983: 10,9

Periode 1985–1987: 10,2

Zufuhrabschätzungen

Die oben aufgeführten Zahlen belegen deutlich, dass Karotten als Nahrungsmittel recht beliebt sind, beträgt doch der Verzehr immerhin ca. 1/4 desjenigen von Kartoffeln; somit ist eine Bestandesaufnahme der Zufuhr an Schwermetallen recht aktuell.

Bei einer mittleren täglichen Verzehrsmenge von rund 30 g Karotten pro Person ergeben sich folgende Belastungen (siehe Tabelle 11) mit den unerwünschten Elementen Pb und Cd bzw. Aufnahmen an den essentiellen Elementen Cu und Zn:

Berücksichtigt man Regionen mit den höchsten beobachteten Werten, so steigen die maximalen Zufuhren auf folgende Werte:

Pb: 2,8 µg/d bzw. 19,8 µg/W entspricht ca. 0,7% des PTWI

Cd: 2,2 µg/d bzw. 15,7 µg/W entspricht ca. 3,1% des PTWI

Cu: bleibt gleich

Zn: steigt auf ca. 0,7% des empfohlenen DGE-Wertes

Aus dem ermittelten Datenmaterial ist ersichtlich, dass eine gesundheitliche Gefährdung durch zu hohe Aufnahme an Blei und Cadmium durch die Konsumation von Karotten nicht besteht. Aktuell könnte dies erst werden, wenn durch einseitige Ernährung zu hohe Mengen verzehrt würden. Würde dieselbe Menge von 30 Gramm (eine kleine Karotte!!!) von einem 10 kg schweren Kleinkind aufgenommen, wäre z. B. beim Cd bereits 1/5 des empfohlenen Wertes erreicht. Andererseits geben *Hans* und *Hübner* (6) in neuesten Abschätzungen für Mädchen von 4–6 Jahren bei einem unteren Körpergewicht von 13,5 kg eine durchschnittliche Verzehrsmenge von 8,6 g/d an. Dies bedeutet, dass auch für diese Konsumenten-

Tabelle 11. Abschätzung der Zufuhr von Blei, Cadmium, Kupfer und Zink durch den Verzehr von Karotten

	Element			
	Pb	Cd	Cu	Zn
Zufuhr				
Mittlere Konzentration	25,7 µg/kg	16,5 µg/kg	0,71 mg/kg	1,70 mg/kg
Mittlere Zufuhr/Tag	0,77 µg	0,5 µg	0,0213 mg	0,051 mg
Mittlere Zufuhr/Woche	5,4 µg	3,5 µg	0,149 mg	0,357 mg
PTWI-Wert FAO/WHO	3000 µg	400–500 µg		
% des PTWI-Wertes	0,2	0,7–0,9		
Empfehlung DGE (mg/d)			2–4	15
% der DGE-Empfehlung			1,1	0,3

PTWI-Wert = provisional tolerable weekly intake bezogen auf einen Menschen von 60 kg Körpergewicht.

DGE = Empfehlungen der Deutschen Gesellschaft für Ernährung.

kategorie durch diese im Normalfall aufgenommene Menge nicht von einer gesundheitlichen Gefährdung gesprochen werden kann.

Die Gefährdung von einseitiger Ernährung besteht vielmehr in einer Unterversorgung mit den essentiellen Spurenelementen. Am Beispiel der bestimmten Gehalte an Cu und Zn sieht man, dass Karotten bei den erwähnten durchschnittlichen täglichen Aufnahmen nur einen Bruchteil der empfohlenen Mengen enthalten. *Wolfram* und *Kirchgessner* (7) verweisen vor allem auf die sehr grosse Gefahr der Unterversorgung an Zn bei ausschliesslich vegetarischer Ernährung.

Vergleich mit in- und ausländischen Literaturdaten

Die Tabelle 12 beinhaltet eine Übersicht neuerer Literaturdaten. Es fällt auf, dass die Verteilung unserer Monitoring-Werte recht ähnlich liegen wie jene bei *Wolnik et al.* (8) (vergleiche Mittelwert \bar{x} und Median M).

Die älteste hier zitierte Arbeit von *Schacklette* (10) geht zwar auf 1980 zurück, liegt jedoch im Rahmen, wenn die vielen die Resultate beeinflussenden Faktoren berücksichtigt werden. *Guttormsens* (9) Arbeit von 1990 weist auf wesentlich höhere Werte in Pb und Zn hin, was möglicherweise auf die tiefen Boden-pH-Werte zurückzuführen ist (pH = 5,3–6,5). Von anderen Autoren wurde schon früher darauf verwiesen, dass die Verfügbarkeit und damit die Aufnahme durch die Pflanze durch den pH beeinflusst wird (11). Dies lässt somit auf die Möglichkeit schliessen, dass die Tessiner Werte aus diesem Grund überdurchschnittlich hoch sind (siehe Tabelle 3), lag doch der pH-Wert jener Böden bei 5,2.

Tabelle 12. Vergleich mit anderen Studien

Element		diese Arbeit	Wolnik et al. (8)	Guttormsen (9)	Schacklette (10)
Pb (µg/kg)	<i>n</i>	60	207	48	
	\bar{x}	25,7	9	94*	
	<i>M</i>	21	6,5		
Cd (µg/kg)	<i>n</i>	60	207	48	20
	\bar{x}	16,5	28	37*	18
	<i>M</i>	10	17		
Cu (mg/kg)	<i>n</i>	60	207		20
	\bar{x}	0,71	0,58		0,55
	<i>M</i>	0,71	0,54		
Zn (mg/kg)	<i>n</i>	60	207		20
	\bar{x}	1,70	2,6		2,5
	<i>M</i>	1,41	2,3		

n = Anzahl untersuchte Proben

\bar{x} = arithmetische Mittelwerte

M = Median

* Unter Annahme von 11,8% Trockensubstanz wurden *Guttormsens* Werte von Trockengewicht auf Frischsubstanz zurückgerechnet. Während *Wolnik* deutlich tiefere Bleiwerte findet als wir, sind ihre Cd- und Zn-Werte etwas höher, Cu ist dafür wieder leicht erniedrigt; Median und Mittelwert der Cu-Werte liegen bei beiden Arbeiten sehr nahe

Dank

Die Autoren sprechen ihren Dank aus: Herrn *J. Lüthy*, Leiter der Zentralstelle für Gemüsebau in Koppigen (BE), sowie den Herren *Haller* und *Masserey* von der Schweiz. Gemüseunion für die Beschaffung der Karottenproben, Herrn *M. Wagmann* vom KLBS, Herrn *J. Schlachter*, KLSG, Herrn *E. Broger*, KLTG, Frau *C. Walker* und Herrn *W. Immoos*, URK, Frau *D. Enggist* und Frau *G. Stoll* sowie Herrn *W. Pohl* und Herrn *E. Rutschmann* vom KLZH für die umfangreichen Vorbereitungen und die Ausführungen der Analysen.

Zusammenfassung

Es wurden in Zusammenarbeit mit der Schweizerischen Gemüseunion insgesamt 63 Karottenproben aus verschiedenen Regionen der Schweiz erhoben. Die Untersuchung erstreckte sich auf den Gehalt an Blei, Cadmium, Kupfer und Zink. Die Ergebnisse zeigen, dass der Gehalt durch das Schälen um ca. 20% erniedrigt wird. Die Werte liegen im Mittel (bezogen auf Karotten, frisch und geschält) bei 25,7 µg/kg für Pb; 16,5 µg/kg für Cd; 0,71 mg/kg für Cu und 1,70 mg/kg für Zn. Eine Auswertung der regional gefundenen Werte zeigt zum Teil grosse Unterschiede. Eine Erklärung ohne umfangreiche, ergänzende Untersuchung kann jedoch nur durch mutmassende Schlussfolgerungen abgegeben werden. Die aufgrund der gefundenen Werte berechnete Zufuhr von 5,4 µg/Woche für Pb und von 3,5 µg/Woche

für Cd zeigt, dass bei einem durchschnittlichen Verzehr von 30 g/Tag keine gesundheitliche Gefährdung besteht.

Résumé

En coopération avec l'Union suisse des légumes, 63 échantillons de carottes provenant de différentes régions de la Suisse ont été prélevés afin d'y doser le plomb, le cadmium, le cuivre et le zinc. Les résultats montrent que les teneurs baissent d'environ 20% lorsque l'on pèle les carottes. Les teneurs moyennes ($\mu\text{g}/\text{kg}$, poids frais, carottes pelées) sont de 25,7 pour le plomb, 16,5 pour le cadmium, 710 pour le cuivre et 1700 pour le zinc. Les résultats montrent dans quelques cas d'importantes différences entre les régions de production. Il n'est toutefois pas possible d'expliquer ces faits de manière détaillée sans recherches supplémentaires. Sur la base des valeurs trouvées, l'apport hebdomadaire en plomb est estimé à 5,4 μg /semaine et 3,5 μg /semaine en cadmium. Ceci indique qu'il n'y a pas de risque pour la santé avec une consommation moyenne de 30 g/jour.

Summary

In cooperation with the Swiss Vegetable Union, 63 samples of carrots from different regions of Switzerland were analyzed for lead, cadmium, copper and zinc. The results show that these concentrations are lowered by ca. 20% when the carrots are peeled. The mean concentrations ($\mu\text{g}/\text{kg}$, fresh weight, peeled carrots) were 25.7 for lead, 16.5 for cadmium, 710 for copper and 1700 for zinc. In some cases important differences were found between different regions. These observations cannot be fully explained without further investigations. The calculated average weekly intakes per person amounts to 5.4 μg for lead and 3.5 μg for cadmium. No health risk results from a mean daily consumption of 30 g of carrots.

Literatur

1. Knutti, R. und Zimmerli, B.: Monitoring-Programm Schwermetalle in Lebensmitteln. I. Zielsetzung, Auswahl der zu bestimmenden Elemente der zu untersuchenden Lebensmittel, Anforderungen an die Analytik. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **78**, 182–199 (1987).
2. Schormüller, J.: Handbuch der Lebensmittelchemie V/2, 321. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1968.
3. Souci, S.W., Fachmann, W. und Kraut, H.: Die Zusammensetzung der Lebensmittel. Nährwert-Tabellen 1986/87. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart 1986.
4. Erard, M. und Sieber, R.: Verbrauch und angenäherter Verzehr von Lebensmitteln in der Schweiz. In: Stähelin, H.B., Lüthy, J., Casabianca, A., Monnier, N., Müller, H.-R., Schutz, Y. und Sieber, R. Dritter Schweizerischer Ernährungsbericht, S. 31–40. Bundesamt für Gesundheitswesen, Bern 1991.
5. Ritzel, G.: Verzehrsgewohnheiten von Grundnahrungsmitteln in Haushaltungen und ihre Bedeutung. In: Aebi, H. Blumenthal, A., Bohren-Hoerni, M., Brubacher, G., Frey, U., Müller, H.P., Ritzel, G. und Stransky, M. Zweiter Schweizerischer Ernährungsbericht, S. 30–57. Hans Huber, Bern 1984.

6. *Hans, R. und Hübner, H.*: Festsetzung von Höchstmengen für Pflanzenschutzmittelrückstände in/auf Lebensmitteln. Abschätzung der Aufnahme von Rückständen über die Nahrung. Bundesgesundheitsblatt, S. 246–250, 5/92.
7. *Wolfram, G. und Kirchgessner, M.*: Spurenelemente und Ernährung, S. 103. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart 1990.
8. *Wolnik, K.A., Fricke, F.L., Capar, S.G., Meyer, M.W., Satzger, R.D., Bonnin, E. and Gaston, C.*: Elements in major raw agricultural crops in the United States. 3. Cadmium, Lead, and eleven other elements in carrots, field corn, onions, rice, spinach and tomatoes. J. Agric. Food Chem. 807–811 (1985).
9. *Guttormsen, G.*: Cadmium and lead levels in Norwegian vegetables. Norwegian J. Agric. Sciences 4, 95–101 (1990).
10. *Schacklette, H.T.*: U.S. geological survey, Professional paper 1178. U.S. Government Printing Office, Washington, DC 1980.
11. *Wichmann, G. und Knösel, D.*: Die Cadmiumaufnahme von Gemüsepflanzen in der Umgebung des Hamburger Ballungsraumes als Beispiel für die «Ist-Belastung» in einem Gartenbaugbiet. Gesunde Pflanzen 35/8, S. 226–228 (1983).

H. Beuggert, Kantonales Laboratorium Zürich, Postfach, CH-8030 Zürich (Korrespondenzadresse)

Dr. D. Andrey, Kantonales Laboratorium der Urkantone, CH-6440 Brunnen

Dr. H. Guggisberg, Kantonales Laboratorium, CH-8500 Frauenfeld

Dr. A. Herrmann, Kantonales Laboratorium, CH-4012 Basel

Dr. D. Huber, Kantonales Laboratorium, CH-9001 St. Gallen