

Vorkommen von Selen in schweizerischen Cerealien = Occurrence of selenium in Swiss cereals

Autor(en): **Haldimann, Max / Dufossé, Karin / Zimmerli, Bernhard**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **87 (1996)**

Heft 3

PDF erstellt am: **13.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-982084>

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.

Vorkommen von Selen in schweizerischen Cerealien

Occurrence of Selenium in Swiss Cereals

Key words: Selenium, Wheat, Archived wheat, Bread, Pasta, Daily intake

Max Haldimann, Karin Dufossé und Bernhard Zimmerli
Bundesamt für Gesundheitswesen, Bern

Einleitung

Mit einer mittleren Konzentration von 0,05 µg/g in der Erdkruste kommt Selen rund zehnmal seltener vor als z. B. Iod. Seine Häufigkeit ist etwa vergleichbar mit jener von Cadmium, Silber und Quecksilber. Der grösste Teil des Selens ist in sulfidischen Erzen konzentriert. Es gelangt durch Verwitterung von Gestein und Mineralien in die Böden; deren Selenkonzentrationen sind somit abhängig von der darunter liegenden geologischen Formation. Sedimentgesteine zeigen im allgemeinen höhere Selenkonzentrationen als Urgesteine. Die Pflanzenselengehalte werden durch jene der Böden und der biologischen Verfügbarkeit des Selens bestimmt. Faktoren, wie der pH-Wert, die Oxidationsstufe des Selens, organische und anorganische Begleitstoffe oder auch anthropogene Einwirkungen, sowie die Art der Pflanze können für deren Selengehalte ebenfalls eine Rolle spielen. Entsprechende Untersuchungen der in unveränderten Böden vorliegenden chemischen Formen des Selens (Speziierung) sind jedoch nicht verfügbar. Saure Böden scheinen vorwiegend schwer lösliches Selenit zu enthalten, das für die Pflanzen wenig verfügbar ist. In neutralen und alkalischen, durchlüfteten Böden kann Selenit zum besser löslichen Selenat oxidiert werden, das von den Pflanzen leichter aufgenommen wird als Selenit. Bodenmikroorganismen und Pflanzen können anorganisches Selen u.a. in Dimethylselenid überführen, welches in die Atmosphäre abgegeben wird (1–7).

Selen ist für Menschen, Säugetiere und Vögel ein lebensnotwendiges Spurenelement, möglicherweise auch für Algen. Seine biologische Bedeutung für höhere Pflanzen ist hingegen umstritten. In höheren Dosen wirkt Selen toxisch. Selenmangel wird, um ein Beispiel zu nennen, mit degenerativer Erkrankung der Muskeln in Verbindung gebracht. Die biologische Wirkung von Selen erfolgt durch selenhaltige Enzyme wie die Glutathionperoxidasen, die Zellschutzfaktoren gegen Sauerstoffradikale sind, und die Typ I Iodthyronin 5'-monodeiodinase, welche die

Umwandlung von Thyroxin zum biologisch aktiveren Hormon 3,3',5-triiodthyronin katalysiert. Die biologische Bedeutung von Selen für Säugetiere ist aber noch nicht vollumfänglich bekannt. Bei der Ratte sind z. B. 25 selenhaltige Proteine nachgewiesen worden, deren biochemische Funktionen im Detail nicht bekannt sind. Neuerdings konnte zudem gezeigt werden, dass z. B. Coxsackieviren in Mäusen mit Selenmangel zu virulenteren Stämmen mutieren können, was in optimal mit Selen versorgten Mäusen nicht beobachtet werden konnte (8–12).

Der Selenstatus der Schweizer Bevölkerung wurde anhand von Serum- sowie Tagesrationanalysen ermittelt und für die Jahre 1982–1993 als ausreichend bewertet (13–15). Bereits in diesen Studien konnte gezeigt werden, dass Cerealien wie Brot und Teigwaren wesentlich zur Selenversorgung beitragen. Die Empfehlungen der NRC (16) sind täglich 55 und 70 µg für Frauen bzw. Männer, entsprechend etwa 1 µg/kg Körpermasse/Tag. Der Selenstatus von in der Schweiz kultivierten Futtermitteln ist ebenfalls untersucht und mit Konzentrationen von $\leq 0,05$ µg/g Trockenmasse (TM) für eine optimale Tiergesundheit als nicht ausreichend eingestuft worden (17). Bereits 1989 wurde in unserem Amt damit begonnen, Weizen und Teigwaren auf Selen zu untersuchen (18, 19). Es zeigte sich aber, dass die damals verwendete Graphitrohrföfen-AAS mit Zeeman-Effekt-Untergrund-Kompensation für Selenkonzentrationen in Weizen von unter 0,1 µg/g keine gesicherten Werte lieferte. Erst mit der Einführung der Hydrid-ICP-MS mit Isotopenverdünnungskalibration konnte auch im tiefen Konzentrationsbereich (ng/g) genau und reproduzierbar gemessen werden (20).

Ziel der vorliegenden Studie war es, einerseits einen gesamtschweizerischen Überblick über das Selenvorkommen in einheimischem Weizen zu erhalten, dessen Beitrag zur Selenversorgung der Bevölkerung abzuschätzen, und andererseits diesen als Bioindikator zu benützen, um allfällige geographische Standortunterschiede deutlich zu machen. Verschiedentlich wurde z. B. speziell das Tessin infolge seiner Geologie und Tektonik sowie den eher sauren Böden als möglicherweise besonderes Selenmangelgebiet erwähnt (21, 22). Zudem sollte durch die Analyse archivierter Weizenkörner die zeitliche Entwicklung der Selenkonzentrationen von 1920–1990 verfolgt werden. Da während der letzten Jahre eine Verminderung der Importe von besonders selenreichem nordamerikanischem Weizen festzustellen ist, wurden auch die Selengehalte in Mehl und Brot aus verschiedenen Jahren gemessen. Zusätzlich sollten auch die Selenkonzentrationen in Teigwaren, Back- und Dauerbackwaren sowie von Frühstücksnahrung ermittelt und deren Beiträge zur Selenzufuhr abgeschätzt werden.

Methodik

Probenmaterial

Weizenkörner

Die Weizenproben («Brotgetreide») wurden 1989 gesamtschweizerisch durch das Bundesamt für Landwirtschaft (vormals Eidgenössische Getreideverwaltung)

bei den verschiedenen amtlichen Getreidesammelstellen erhoben ($n = 138$). Einzelne Proben stammten aus dem Jahr 1990 (Wallis, Graubünden). Die Proben wurden in den Sammelstellen üblicherweise mit einem Entnahmeautomaten gezogen. Dabei werden vom stetig durchlaufenden Getreide fortwährend Körner abgezweigt; zum Beispiel 100 g von einer Tonne. Bei den Körnern (ohne Spelze), hauptsächlich der Sorten Arina (ca. 60%) und Zenith, handelte es sich jeweils um Mischproben von verschiedenen Feldern beziehungsweise Produzenten aus einem Gebiet mit einem Radius von etwa 15 km um die Ortschaft der Sammelstelle. Bei den Proben aus den Kantonen Wallis, Tessin und Graubünden handelte es sich um reine Produzentenmuster, aber möglicherweise ebenfalls Gemische verschiedener Felder.

Alte Weizenkörner

Diese stammten aus den Jahren von 1920–1950 und wurden uns aus historischen Sammlungen verschiedener Kantonaler Landwirtschaftlicher Schulen oder ähnlichen Bildungszentren, Eidgenössischen Forschungsanstalten, Getreidemühlen und Produzenten zur Verfügung gestellt ($n = 36$). Die Erntejahre konnten zwar nicht in jedem Fall genau angegeben werden, dafür aber das Jahrzehnt, aus dem die Proben stammen. Die Proben stammten praktisch aus allen Gebieten der Schweiz (Westschweiz, Mittelland, Tessin), z. T. konnte die Region nicht genau zugeordnet werden.

Brot

Die Brotproben wurden im Rahmen des Monitoring-Programms «Schwermetalle in Lebensmitteln» gesamtschweizerisch in den Jahren 1987–89 bei den üblichen Verteilungszentren durch kantonale Laboratorien erhoben (23). Sie setzten sich aus Weiss-, Halbweiss- und Ruchbrot zusammen ($n = 57$). Die Proben von 1993 wurden ebenfalls gesamtschweizerisch beschafft (24). Im Winter 1995/96 wurden von uns weitere Brotproben bei Grossverteilern und Bäckereien in Bern und Neuchâtel eingekauft.

Mehl

Die älteren Mehlproben wurden im Zeitraum Juni 1983 bis März 1984 durch das Bundesamt für Landwirtschaft, vormals Eidg. Getreideverwaltung, gesamtschweizerisch bei Brotgetreidemühlen erhoben. Daraus wurden jeweils 3 Mischproben für Weiss-, Halbweiss- und Ruchmehl aus jeweils 20 Einzelmehlen hergestellt (25). Alle übrigen Mehlproben wurden bei Grossverteilern und in Bäckereien in Bern eingekauft.

Backwaren

Dabei handelt es sich um kommerzielle Konditoreibackwaren (mit durchschnittlich 25% Butter), die im Herbst/Winter 1995 bei Grossverteilern und in Bäckereien in Bern eingekauft wurden. Butter- ($n = 9$), Schokolade- ($n = 3$), Hasel-

nuss- ($n = 3$), Marmor- ($n = 1$), Karotten- ($n = 1$), Weinbeer- ($n = 1$) und Mandelkuchen ($n = 1$).

Dauerbackwaren

Die untersuchten Proben sind kommerzielle Dauerbackwaren (mit durchschnittlich 20% Fett), die im Herbst/Winter 1995 bei Grossverteilern in Bern eingekauft wurden. Dabei handelt es sich um Trockenbiskuits ($n = 5$), Waffeln, mit und ohne Schokolade ($n = 2$), Eiweissgebäck mit Kokosnuss ($n = 2$), Buttergebäck ($n = 4$), Nussstengel ($n = 2$) und Crackers ($n = 1$).

Teigwaren

Ein Teil der Teigwaren wurde 1988 durch das Kantonale Laboratorium Basel-Stadt bei Grossverteilern und Produzenten erhoben. Die Selengehalte dieser Proben sind z. T. bereits früher bestimmt worden (18). Zu Vergleichszwecken wurden im Winter 1995/96 neun Proben bei Grossverteilern, vorwiegend aus ausländischer Produktion, eingekauft. Insgesamt handelte es sich um Spaghetti, Nudeln, Lasagne, Hörnli, Maccaroni und Spiralen, jeweils mit oder ohne Eierzusatz.

Frühstücksnahrung

Die untersuchten 13 Proben sind verschiedenartige kommerzielle Produkte, wie gepuffter Weizen, «Cornflakes» oder andere Flocken, die im Herbst/Winter 1995 bei Grossverteilern in Bern eingekauft wurden, auf der Basis von Weizen ($n = 8$), Mais ($n = 4$) und Reis ($n = 1$).

Reis und Mais

Die Proben wurden im Jahre 1995 entweder dem Laboratorium der Urkantone von verschiedenen Zollämtern zugestellt oder bei Grossverteilern 1995/96 in Bern eingekauft. Beim Reis handelt es sich um Proben aus Indien ($n = 2$), USA ($n = 2$), Italien ($n = 2$), Thailand ($n = 2$) und Australien ($n = 1$), von Mais stammte je eine Probe aus den USA und Argentinien.

Probenvorbereitung

Weizen

Bei den Weizenkörnern wurden verschmutzte oder nicht vollständig von der Spelze befreite Körner ausgeschieden. Jeweils etwa 20–30 g Weizenkörner (bei archivierten Proben 5–10 g) wurden in einer Ultrazentrifugalmühle (Retsch) gemahlen. Siebeinsatz (0,25 mm) und Rotor bestanden aus Titan. Das Mehl war in der Feinheit vergleichbar mit handelsüblicher Ware.

Brot

Die Brotproben von 1987–89 wurden durch die Kantonalen Laboratorien Basel-Landschaft und Genf vorbereitet: Trocknen, Mahlen, Sieben (23). Bei den Proben von 1993 wurden Kruste und Krume getrennt aufbereitet (24). Zur Selenanalyse wurden diese Proben entsprechend dem früher bestimmten Massenverhältnis von Kruste zu Krume rekonstitutioniert. Von den Proben von 1995 wurde von einer Verkaufseinheit, im Normalfall 500 g, 2–3 verzehrgerechte Stücke abgeschnitten, während 16 h im Trockenschrank bei 40 °C getrocknet und anschliessend im Achatmörser fein verrieben.

Back- und Dauerbackwaren

Etwa 100 g Probe wurden in einer Petrischale im Exsikkator bei Raumtemperatur und im Vakuum (1000 Pa) über Kieselgel getrocknet. Die zum Evakuieren verwendete Teflonmembranpumpe (KNF Neuberger, HN 726.3) wurde nach 2 h abgeschaltet und danach das Trockengut für 2 Tage im Exsikkator belassen. Die getrockneten Backwaren wurden im Achatmörser fein verrieben.

Teigwaren

Diese Produkte wurden nicht weiter getrocknet, sondern nur manuell in kleine Stücke zerbrochen und als solche eingewogen.

Analytik

Die analytische Methode ist bereits früher detailliert beschrieben und eingehend validiert worden, so dass nachstehend nur Prinzipielles aufgeführt wird (20). In der Regel wurde von jeder Probe nur ein Aufschluss hergestellt.

Chemikalien und Methode

Salpetersäure suprapur[®], 65% (Merck, Darmstadt, Deutschland), Merck Multi-Elementstandard VI (30 Elemente) und ⁸²Se-Isotopenstandards mit $92,2 \pm 0,5\%$ ⁸²Se, 149 µg Se/ml in 2,6% Salpetersäure (Cambridge Isotope Laboratories, Andover MA, USA). Zu einem späteren Zeitpunkt stand für die Bestimmung von Selen in Brot (1995), Mehl (1995), Back- und Dauerbackwaren, Frühstücksnahrung, Reis und Mais ein Standard mit dem zertifizierten Anreicherungsgrad von 96,66% ⁸²Se 10,0 µg in 2,5% Salpetersäure (Spectrascan[®], Teknolab, Drøbak [Norwegen]) zur Verfügung.

200–300 mg des Probenmaterials wurden im Hochdruckverascher (Paar, Kürner, Rosenheim [Deutschland]) mit Salpetersäure 65% bei 260 °C während 90 min mineralisiert. Ein Teil der unter Zugabe von Salzsäure verdünnten Probelösung wurde mit einer bestimmten Menge eines angereicherten ⁸²Se-Isotopenstandards versetzt. Im Fliessinjektionssystem (Perkin-Elmer FIAS 200) wurde mit Natriumborhydridlösung (Sigma No. S9125) reduziert und der entstehende Selenwasserstoff mit Argon als Trägergas direkt in das Plasma des ICP-MS (ELAN 5000,

Perkin-Elmer, Überlingen [Deutschland]) eingeleitet. Die Auswertung erfolgte durch Isotopenverdünnungsanalyse anhand der gemessenen $^{78}\text{Se}/^{82}\text{Se}$ -Verhältnisse. Dabei ist ^{82}Se das angereicherte Isotop, welches der Messlösung zugegeben wird, und ^{78}Se das Referenzisotop.

Resultate

Trockenmasse

Der Wasserverlust nach dem Trocknen und die Restwassergehalte sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Dabei wurden nur diejenigen Produkte getrocknet, die in der Frischmasse einen Wassergehalt von mehr als 10% aufwiesen. Mehl war bezüglich dieses Kriteriums ein Grenzfall. Alle Konzentrationsangaben in dieser Arbeit beziehen sich auf die «Trockenmasse», wobei die noch vorhandenen Restwassergehalte vernachlässigt und die Ergebnisse nicht entsprechend umgerechnet wurden.

Tabelle 1. Trocknungsverluste und Restwassergehalte nach der Trocknung¹

Produkt	<i>n</i>	Trocknungsverlust (%)	Restwassergehalt (%)
Weizen	7	nicht getrocknet	7,1 ± 1,0
Brot	33	28,8 ± 6,1	3,7 ± 1,5
Mehl	8	7,7 ± 4,4	3,7 ± 1,4
Teigwaren	9	nicht getrocknet	1,3 ± 0,4
Backwaren	17	14,6 ± 5,5	2,8 ± 0,9
Dauerbackwaren	15	nicht getrocknet	2,6 ± 2,1
Frühstücksnahrung	13	nicht getrocknet	2,9 ± 1,2
Reis	9	nicht getrocknet	8,1 ± 0,7
Mais	6	nicht getrocknet	8,3 ± 0,7

¹ Bestimmt mit dem Mettler Infrarottrockner LP 16 bei ca. 100 °C; Arithmetische Mittelwerte ± Standardabweichungen

Analytische Qualitätssicherung

Für die analytische Qualitätssicherung wurden drei verschiedene Referenzproben mit zertifizierten Selenkonzentrationen verwendet (Tabelle 2). Nach dem 1. Qualitätssicherungsschema wurde für die Bestimmung von Weizenkörnern, Mehlproben von 1983 und Brotproben von 1988/89 das Weizenmehl BCR Nr. 189 verwendet. Dieses wurde zu Beginn einer Serie (ca. 30 Proben) und nach jeweils 10 Proben gemessen. Nach dem 2. Qualitätssicherungsschema wurde für alle übrigen Messungen zusätzlich noch das Weizenmehl ARC/CI (Agricultural Research Centre of Finland) mit einem etwas tieferem Gehalt verwendet. Die BCR und ARC/CI

Tabelle 2. Gesamtmittelwerte aller Selenbestimmungen der Qualitätskontrollproben (QS)

Kontrollschema	Referenzmaterial	<i>n</i>	Mittlere Selenkonzentration ¹ (ng/g)	Zertifizierte Konzentration ² (ng/g)
1. QS	Weizenmehl BCR 189	30 ³	125 ± 3,5	132 ± 10
2. QS	Weizenmehl BCR 189	14 (4) ⁴	127 ± 7,3	132 ± 10
2. QS	Weizenmehl ARC/CI	20 (7)	54 ± 2,4	57 ± 5,45
3. QS	Reismehl NIST (NBS) 1586	3 (3)	333 ± 6,1	400 ± 100

¹ ± Standardabweichung

² ± 95% Vertrauensintervall

³ Die Aufschlusslösungen wurden gemischt.

⁴ In Klammern Anzahl Mineralisationen.

Proben wurden jeweils zu Beginn und am Ende einer Serie (ca. 10 Proben) gemessen. Für die Messung der Reisproben wurde das Reismehl NIST (NBS) 1568 verwendet (3. Qualitätssicherungsschema). Die Mittelwerte aller Qualitätskontrollproben sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Intensitätsänderungen des analytischen Signals als Folge der Tagesoptimierung, Gerätedrift oder die Beschaffenheit der Schläuche der peristaltischen Pumpe haben bei dieser Methode praktisch keinen Einfluss auf das Resultat (Abb. 1). Ausgehend von einer einzigen Einwaage zur Mineralisation konnten in der Regel 3–4 Qualitätskontrollproben eingesetzt werden. Werden, unabhängig von der Position innerhalb einer Serie oder dem Messtag, die Mittelwerte der Selenkonzentrationen jeweils für eine bestimmte Einwaage gebildet ($n = 7$), so können diese gemäss einer Varianzanalyse für das ARC/CI Weizenmehl nicht signifikant voneinander unterschieden werden ($p = 0,74$). Die Wiederholbarkeit ($2,8 \times s$) ergibt 3,3 ng/g, entsprechend einer relativen Wiederholbarkeit von rund 6%.

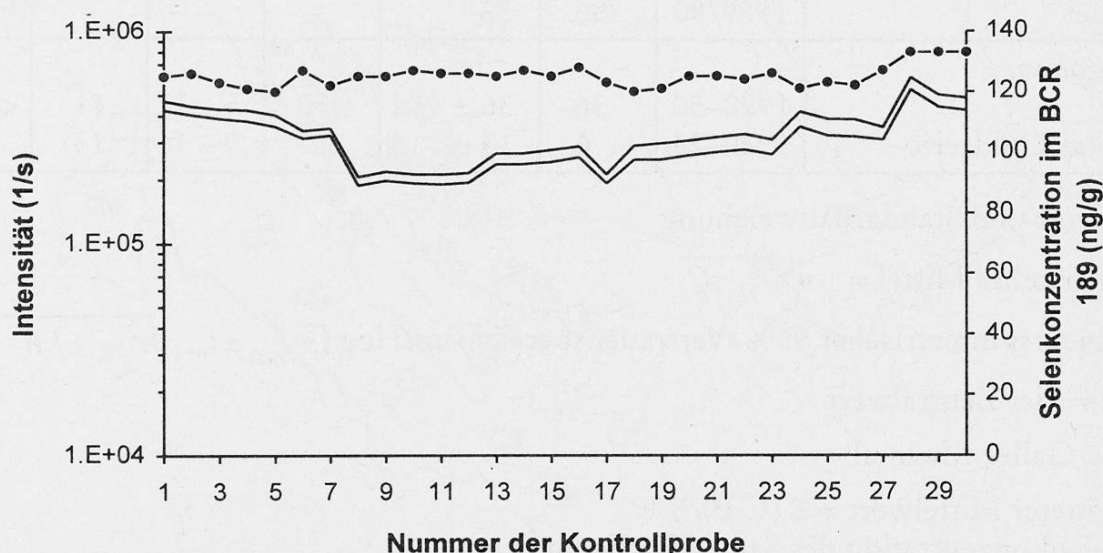


Abb. 1. Verlauf der Ionenintensitäten von ⁸²Se und ⁷⁸Se bei der Messung der Qualitätskontrollprobe BCR 189 (Sollwert 132 ± 10 ng/g) im Vergleich zur jeweils gemessenen Selenkonzentration (schwarze Punkte)

Weizen

Die geographische Verteilung der Selenkonzentrationen in Weizenkörnern zeigt von Thusis (525 ng/g) über Buchs (325 ng/g) im St. Galler Rheintal bis zum Bodensee eine beträchtliche Häufung erhöhter Werte im Bereich 70–500 ng/g (Abb. 2). Ansonsten sind vereinzelt weitere Proben mit hohen Konzentrationen von über 100 ng/g vorhanden; es lässt sich jedoch keine bestimmte Struktur der Daten erkennen. Die eher gleichmässige geographische Verteilung der Selenkonzentrationen wird auch deutlich, wenn die Hauptanbauggebiete nach Regionen aufgeschlüsselt werden. Die Mittelwerte liegen etwa in derselben Grössenordnung und die Medianwerte unterscheiden sich kaum (Tabelle 3).

Tabelle 3. Übersicht über Selenkonzentrationen in Schweizer Weizenkörnern

Weizenproben aus der Schweiz			Selenkonzentration in der Trockenmasse (ng/g)				
Region	Jahr	<i>n</i>	$\bar{x} \pm s^1$	\bar{x}_g^2	VB ³	\tilde{x}^4	Bereich
<i>bedeutend:</i>							
Westschweiz	1989	37	35 ± 38	22	16– 31	20	4–146
Nordostschweiz	1989	35	24 ± 21	17	13– 23	20	2–107
Berner Mittelland	1989	36	29 ± 22	22	16– 28	19	4– 80
Weizenanbauggebiete (total)	1989	108	29 ± 29	20	17– 24	20	2–146
<i>weniger bedeutend:</i>							
Graubünden/St. Gallen ⁵	1989/90	9	153 ± 160	106	57–195	87	32–525
Tessin	1989/90	12	38 ± 27	32	21– 47	26	16–105
Tessin, nur Coldrerio	1989	3	23	23	–	23	18– 29
Innerschweiz	1989	8	30 ± 30	19	7– 46	23	5– 92
Schweiz	1989/90	138	39 ± 59	24	20– 28	23	2–525
Gewichtet ⁶	1989/90	96	33	–	–	–	–
<i>Archivproben:</i>							
Schweiz ⁷	1920–50	36	36 ± 82	10	5– 17	11	< 1–415
Tessin, nur Coldrerio	1920–23	6	13 ± 3	12	9– 16	14	9– 16

¹ Mittelwert und Standardabweichung

² Geometrisches Mittel = $\sqrt[n]{x_1 \cdot x_2 \cdot \dots \cdot x_n}$

³ VB = nichtsymmetrischer 95%-Vertrauensbereich: $anti \log (\bar{x}_{\log xi} \pm t_{n-1} \sqrt{s^2_{\log xi} / n})$

⁴ Median oder Zentralwert

⁵ Nur St. Galler Rheintal

⁶ Gewichteter Mittelwert = $\Sigma (C \cdot P) / \Sigma P$
 C = Selenkonzentration des Sammelstellenmusters
 P = Produktionsmenge der Sammelstelle

⁷ Bei 6 Proben, in denen Se nicht nachweisbar war, wurde 0,5 ng/g als numerischer Wert eingesetzt.

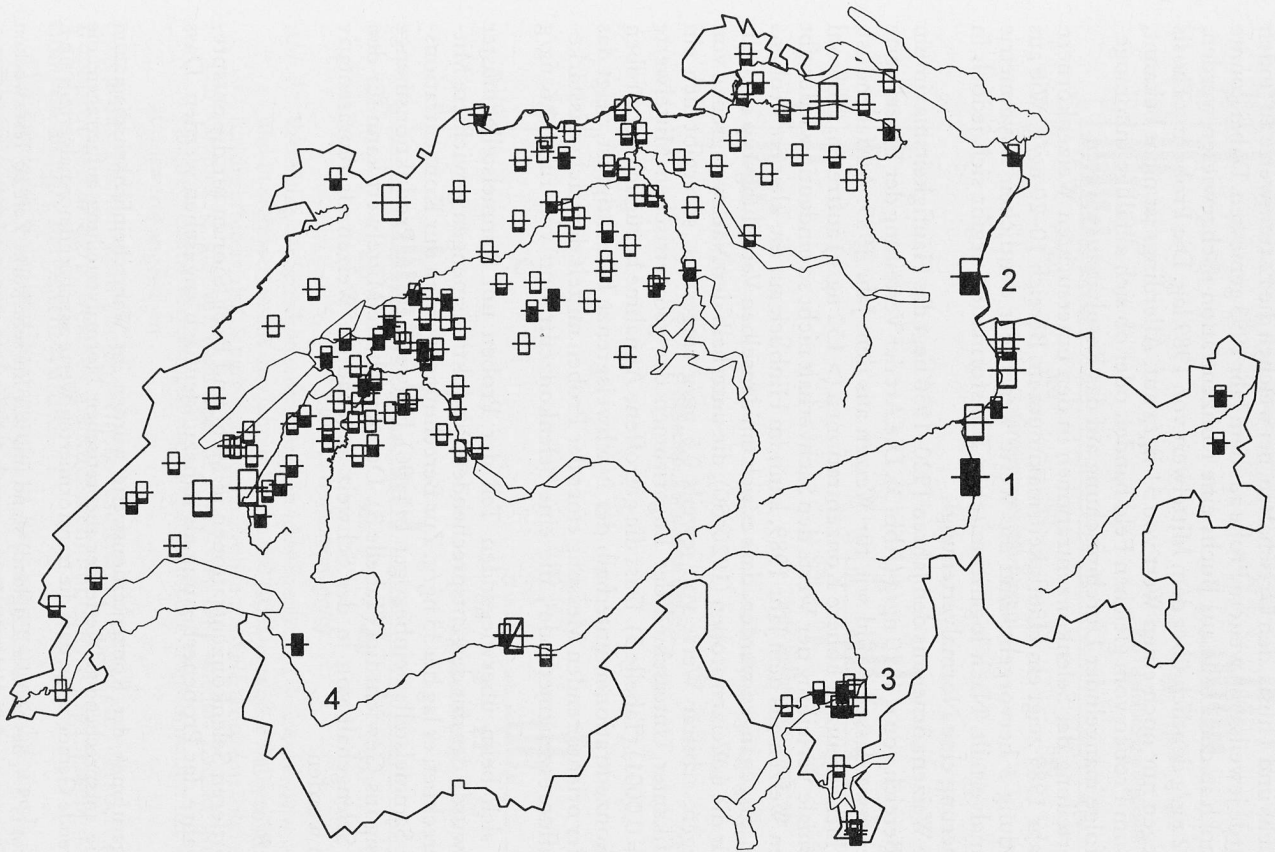


Abb. 2. Geographische Verteilung der Selenkonzentrationen in Weizenkörnern. Aus der Abstufung der schwarzen Markierung kann die Konzentration abgelesen werden, kleine Symbole bezeichnen den Bereich von 0 bis 100 ng/g, grosse Symbole jenen von 100–500 ng/g, so dass der Mittelstrich 50 ng/g, beziehungsweise 300 ng/g markiert. Punkt 1 ist der Höchstwert bei Thusis, die Punkte 2 (Buchs, St. Galler Rheintal), 3 (Magadinoebene) und 4 (Rhonetal) kennzeichnen jeweils alluviale Tiefebene

Aus Buchs und Thusis, den Ortschaften, bei welchen die Extremwerte zu finden waren, wurde jeweils eine weitere Probe aus dem Jahr 1993 gemessen. Dabei konnte aber nur noch in der Probe aus Buchs eine Konzentration nachgewiesen werden, die mit 102 ng/g deutlich über dem Mittelwert von 1989 lag. Die Probe aus Thusis wies hingegen nur noch einen Wert von 31 ng/g auf. Allerdings ist nicht bekannt, ob es sich um Proben vom gleichen Feld handelt oder ob sich allfällige Inhomogenitäten infolge mangelnder Durchmischung auf das Resultat auswirkten.

Die Verteilung der Selenkonzentrationen in den untersuchten Weizenkörnern aus dem Jahr 1989 zeigt ein Häufigkeitsmaximum im Bereich 10–20 ng/g. Wie aus der Abbildung 3 hervorgeht, sind die Werte wegen der deutlichen Asymmetrie nicht normalverteilt. Nach logarithmischer Transformation ergibt sich jedoch in guter Näherung eine Normalverteilung¹.

Für die Weizenkörner aus den Jahren 1920–1950 liegt das Häufigkeitsmaximum tiefer: im Bereich von < 1–10 ng/g (Abb. 3). Die Art der Verteilung der Einzelwerte ergibt aber etwa dasselbe Bild wie für Weizen aus dem Jahr 1989. Auffallend ist, dass auch hier vereinzelt höhere Konzentrationen (> 150 ng/g) auftreten. Obwohl die lognormale Verteilung der Werte den Sachverhalt nicht so eindeutig wiedergibt wie bei den Weizen aus dem Jahr 1989, kann im Hinblick auf die kleinere Probenzahl davon ausgegangen werden, dass es sich um denselben Verteilungstyp handelt. Werden für die 6 Weizenproben (1920–50), die unterhalb der Nachweisgrenze von 1 ng/g liegen, arbiträr Werte von jeweils 0,5 ng/g eingesetzt, so ergibt sich ein hochsignifikanter Unterschied der Logarithmen der geometrischen Mittelwerte (*t*-Test, *p* = 0,0001) (Tabelle 3). Dass die getroffene Annahme bezüglich der Proben mit Selenkonzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze berechtigt ist, zeigt das Resultat der orientierenden Messung einer der Proben mittels der nachweisstärkeren Atomfluoreszenzmethod², die eine Selenkonzentration von rund 0,6 ng/g ergab.

Da es sich beim überwiegenden Teil der Proben um Sammelstellenmuster handelte, wurde der mit den entsprechenden Produktionsmengen gewichtete Mittelwert berechnet; er lag bei 33 ng/g. Zur Berechnung wurden nur Konzentrationswerte von Sammelstellen einbezogen (*n* = 96), bei welchen die Produktionsmenge anteilmässig ins Gewicht fiel (Tabelle 3). Der gewichtete Mittelwert kann für den mittleren Selengehalt von in der Schweiz angebautem Weizen als repräsentativ angesehen werden.

Mehl und Brot

Die mittleren Selenkonzentrationen in Mehl und Brot können für die entsprechenden Jahre der Probenerhebung als nahezu identisch angesehen werden. Dass

¹ Die Logarithmen der Konzentrationswerte wurden im Wahrscheinlichkeitsdiagramm gegen die entsprechenden Werte der theoretischen Normalverteilung aufgetragen; die resultierende Gerade zeigt, dass die transformierten Werte annähernd normalverteilt sind.

² Das Gerät (PSA, Sevenoaks, England) stand uns nur für sehr kurze Zeit zu Testzwecken zur Verfügung, so dass nicht alle Proben unter 1 ng/g gemessen werden konnten.

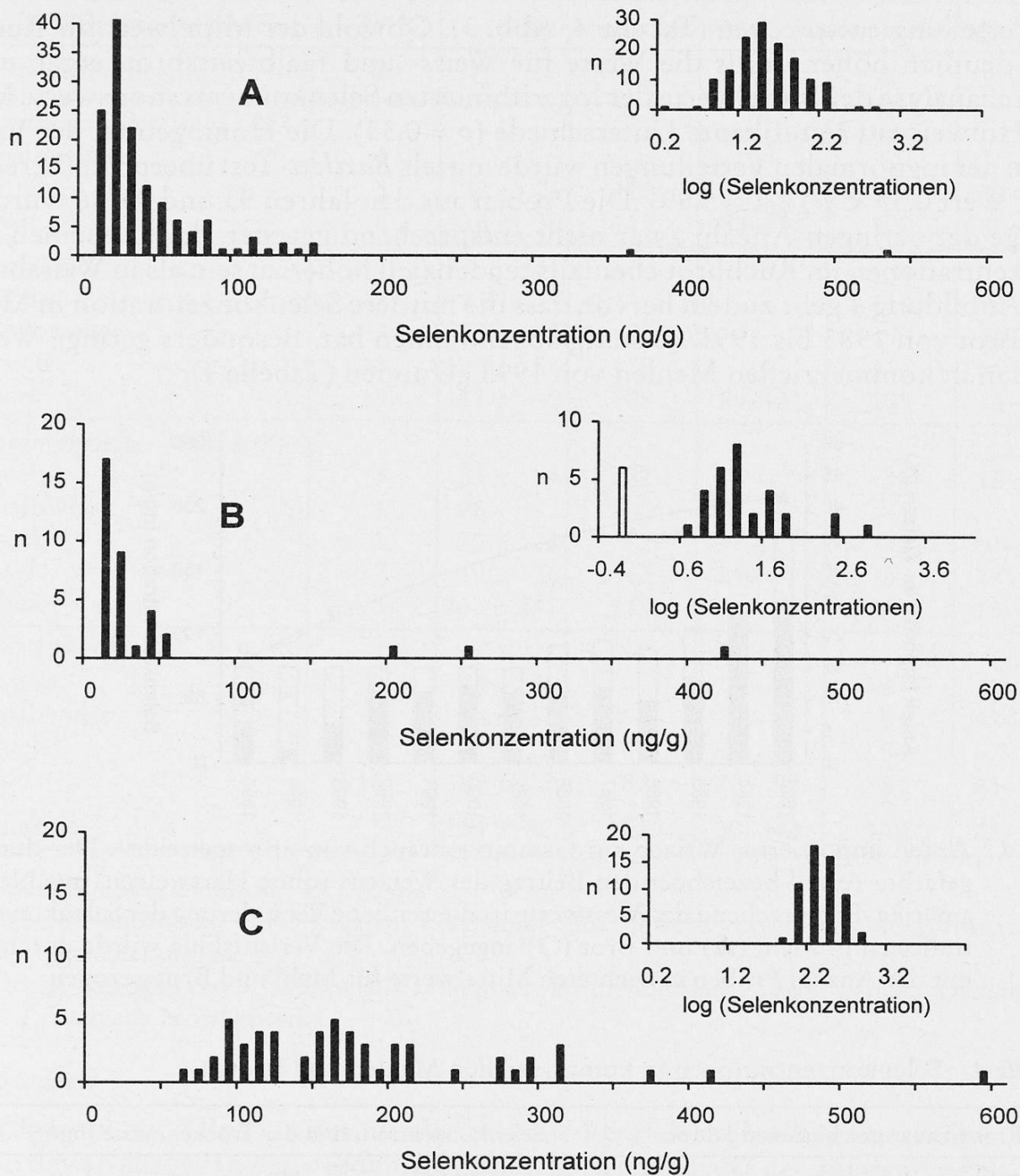


Abb. 3. Verteilung der Selenkonzentrationen in schweizerischen Weizenkörnern von 1989 (A) und in archivierten aus den Jahren 1920–1950 (B). Der weiße Balken (B) steht dabei für die arbiträr als 0,5 ng/g gesetzten 6 Proben mit Selenkonzentrationen < 1 ng/g. Graphik C gibt die Resultate für *Brote* von 1988 wieder. Zudem sind auch die entsprechenden Verteilungen nach logarithmischer Transformation der Konzentrationswerte angegeben

durch das Backen keine Selenverluste resultieren, zeigte ein Versuch mit einem Ruchbrot von 87 ng/g, welches aus Ruchmehl mit einer Ausgangsselenkonzentration von 86 ng/g hergestellt wurde.

Die mittleren Selenkonzentrationen in Brot sind generell höher als in schweizerischen Weizenkörnern, wobei aber deren Einzelwerte ebenfalls einer lognorma-

len Verteilung entsprechen (Tabelle 4, Abb. 3). Obwohl der Mittelwert für Ruchbrot deutlich höher ist als die Werte für Weiss- und Halbweissbrot, ergab eine Varianzanalyse der Mittelwerte der logarithmierten Selenkonzentrationswerte keinen Hinweis auf signifikante Unterschiede ($p = 0,33$). Die Homogenität der Varianzen der lognormalen Verteilungen wurde mittels *Bartlett*-Test überprüft (berechneter Wert $0,53 < \chi^2_{2; 0,05} = 5,99$). Die Proben aus den Jahren 93 und 95/96 wurden infolge der geringen Anzahl zwar nicht entsprechend getestet, doch scheinen die Konzentrationen im Ruchbrot ebenfalls tendenziell höher zu sein als in Weissbrot. Aus Abbildung 4 geht zudem hervor, dass die mittlere Selenkonzentration in Mehl und Brot von 1983 bis 1995/96 stetig abgenommen hat. Besonders geringe Werte wurden in kommerziellen Mehlen von 1995 gefunden (Tabelle 4).

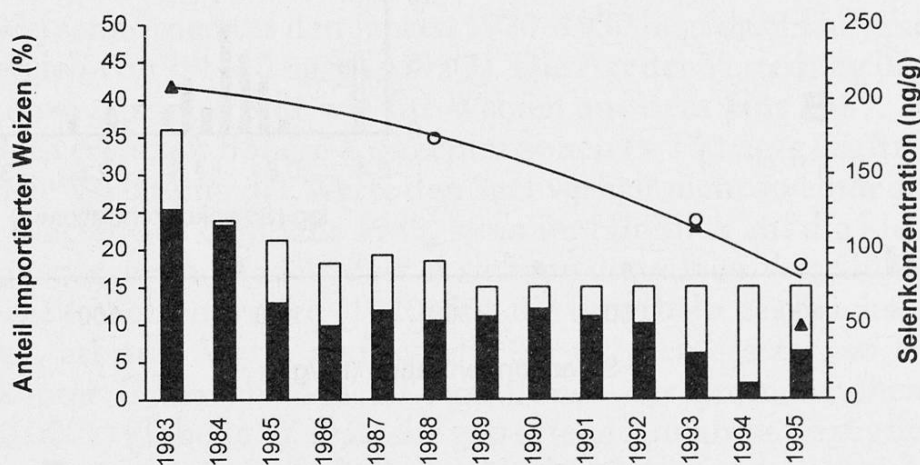


Abb. 4. Anteil importierter Weizen am Gesamtverbrauch von «Brotgetreide». Der dunkel gefärbte Anteil bezeichnet den Beitrag des Weizens (ohne Hartweizen) aus Nordamerika. Entsprechend der Messwerte ist die zeitliche Veränderung der Selenkonzentrationen in Mehl (▲) und Brot (○) angegeben. Die Verlaufslinie wurde durch die mit der Anzahl Proben gewichteten Mittelwerte für Mehl und Brot gezogen

Tabelle 4. Selenkonzentrationen in kommerziellen Mehlen und Broten

Proben aus verschiedenen Jahren		Selenkonzentration in der Trockenmasse (ng/g) ¹				
Weizenmehl oder Brot	<i>n</i>	$\bar{x} \pm s$	\bar{x}_g	VB	\bar{x}	Bereich
<i>Mehl ab Mühle 1983/84²</i>						
- weiss	M	209	-	-	-	-
- halbweiss	M	179	-	-	-	-
- ruch	M	240	-	-	-	-
<i>Total</i>	M	209	-	-	-	-
<i>Brot 1988/89</i>						
- weiss	18	163 ± 120	139	-	130	57-584
- halbweiss	19	164 ± 79	149	-	148	68-362
- ruch	20	194 ± 88	175	-	177	80-405
<i>Total</i>	57	174 ± 96	154	135-176	156	57-584

Proben aus verschiedenen Jahren		Selenkonzentration in der Trockenmasse (ng/g) ¹				
Weizenmehl oder Brot	<i>n</i>	$\bar{x} \pm s$	\bar{x}_g	VB	\bar{x}	Bereich
<i>Kommerzielles Mehl 1993</i>						
– halbweiss	1	86	–	–	–	–
– ruch	5	122 ± 26	118	–	107	90–172
<i>Total</i>	6	116 ± 36	112	83–152	100	86–172
<i>Brot 1993</i>						
– weiss	2	114	–	–	114	92–135
– halbweiss	5	89 ± 31	83	–	99	44–125
– ruch	12	129 ± 54	119	–	116	55–247
<i>Total</i>	19	117 ± 49	108	89–131	105	44–247
<i>Kommerzielles Mehl 1995</i>						
– weiss	3	23 ± 4	22	–	25	18– 25
– halbweiss	1	86	–	–	–	–
– ruch	3	73 ± 12	72	–	72	61– 86
<i>Total</i>	7	49 ± 26	42	24– 74	55	18– 86
«Biomehl» ³	3	263 ± 241	128	–	274	15–499
<i>Brot 1995/96</i>						
– weiss	2	64	–	–	64	63– 65
– halbweiss	7	94 ± 21	92	–	91	68–118
– ruch	9	91 ± 22	89	–	84	67–139
<i>Total</i>	16	89 ± 22	87	77– 98	84	63–139
«Biobrot» ³	5	134 ± 87	101	30–343	169	22–222

¹ Bedeutung der Symbole vgl. Tabelle 3.

² Die Mischproben (M) wurden hergestellt aus jeweils etwa 20 Mehlproben von Brotgetreidemöhlen.

³ Der Ausgangsweizen stammt aus biologisch kontrolliertem Anbau, gemäss Deklaration z. T. auch aus Nordamerika.

Teigwaren

Obwohl mit 9 Proben nur wenige aktuelle Vergleichsproben gemessen wurden, kann davon ausgegangen werden, dass sich die Selengehalte der Teigwaren seit 1988 nicht wesentlich verändert haben (Tabelle 5). Teigwaren, welche in der Schweiz produziert wurden, weisen im Mittel höhere Selengehalte auf als jene aus Italien oder Frankreich. Ihre Selenkonzentrationen sind angenähert normalverteilt, wobei sich die Mittelwerte der eierhaltigen Teigwaren nicht von jenen der Wasserware (nur aus Griess und Wasser hergestellt) unterscheiden (*t*-Test, *p* = 0,1). Der Vergleich der Resultate von jeweils einem bestimmten Hersteller zeigte, dass die entsprechenden Werte in den meisten Fällen von der Form (z. B. Spaghetti, Nudeln usw.) unabhängig waren.

Tabelle 5. Selenkonzentrationen in der Trockenmasse von kommerziellen Teigwaren, die in der Schweiz oder im Ausland hergestellt wurden

Teigwaren	<i>n</i>	$\bar{x} \pm s$ ($\mu\text{g/g}$)	\bar{x} ($\mu\text{g/g}$)	Bereich ($\mu\text{g/g}$)
<i>Schweizer Teigwaren 1988¹</i>				
– Wasserware	15	0,72 \pm 0,20	0,69	0,37–1,07
– Eier	12	0,88 \pm 0,26	0,79	0,55–1,29
<i>Total</i>	27	0,79 \pm 0,24	0,70	0,37–1,29
<i>Importierte Teigwaren</i>				
– Italien	4	< 0,2	< 0,2	–
<i>Schweizer Teigwaren 1995/96</i>				
<i>Total</i>	3	0,82 \pm 0,15	0,90	0,65–1,00
<i>Importierte Teigwaren</i>				
– Italien	2	0,12	0,12	0,08–0,16
– Frankreich	2	0,19	0,19	0,07–0,30
– Deutschland	1	0,15	–	–
– China	1	0,50	–	–

Back-, Dauerbackwaren und Frühstücksnahrung

Tabelle 6 gibt einen Überblick über die Resultate dieser Lebensmittelkategorie. Die mittleren Selenkonzentrationen betragen für Backwaren (Kuchen) 77 ± 18 ng/g und 37 ± 22 ng/g für Dauerbackwaren (z. B. Biskuits). Die Unterschiede gegenüber Brot können nur zum Teil mit dem verminderten Mehllanteil begründet werden: Wird für den Fettanteil (Butter) korrigiert, so ergibt sich für die Backwaren ein Wert von etwa 100 ng/g, der im Mittel gut mit Brot (1995/96) übereinstimmt. Für Dauerbackwaren ergibt sich eine auf den Mehllanteil bezogene mittlere Selenkonzentration von nur rund 50 ng/g (Tabelle 6).

Die untersuchten Butter-, Milch- und Hefebackwaren liegen mit einer mittleren Selenkonzentration von 54 ± 4 ng/g ebenfalls deutlich tiefer als die Werte für Brot. Der verminderte Mehllanteil zugunsten von Butter oder Milch kann die Differenz nur teilweise erklären.

Bei der Frühstücksnahrung zeigt sich wie erwartet ein uneinheitliches Bild (Tabelle 6). Die Produkte aus geröstetem (gepufftem) Spezialweizen weisen eine mittlere Selenkonzentration von 545 ± 134 ng/g auf. Für Produkte auf der Basis von Weizen und Mais von 28 ± 6 ng/g beziehungsweise 30 ± 17 ng/g stimmen die Konzentrationen gut mit den Werten für die entsprechenden Ausgangsmaterialien überein. Auf der Basis von Reis wurde nur ein einziges Produkt untersucht (Tabelle 6). In Tabelle 7 sind die Resultate einiger importierter Weizenkörner aufgeführt.

Tabelle 6. Selenkonzentrationen in der Trockenmasse von kommerziellen Backwaren und Dauerbackwaren sowie in Frühstücksnahrung im Vergleich zu Reis und Mais

Produkte	<i>n</i>	$\bar{x} \pm s$ (ng/g)	\bar{x} (ng/g)	Bereich (ng/g)
<i>Backwaren</i> (Kuchen) ¹	18	77 ± 18	76	47–113
<i>Dauerbackwaren</i> ²				
– Biskuits, Waffeln usw.	15	36 ± 23	32	8– 79
– Eiweissgebäck (Makronen)	2	40	40	26– 53
<i>Total</i>	17	37 ± 22	32	8– 79
<i>Butter-, Hefe- und Milchgebäcke</i> (Zopf, Weggli, Gipfeli)	6	54 ± 4	54	48– 61
<i>Frühstücksnahrung</i>				
– Weizen (Flocken usw.)	5	28 ± 6	30	19– 33
– geröstete Weizenkörner (puffed cereals)	3	545 ± 134	469	467–700
– Mais (Corn Flakes)	4	30 ± 17	37	5– 42
– Reis	1	21	–	–
<i>Total</i>	13	147 ± 233	33	5–700
<i>Reis</i>				
– Indien	2	197	197	192–201
– USA	2	194	194	164–225
– Thailand	2	40	40	40– 41
– Australien	1	26	–	–
– Italien	2	48	48	27– 68
<i>Total</i>	9	109 ± 84	68	26–225
<i>Mais</i>	6	41 ± 34	41	3– 89

¹ Der Fettanteil beträgt im Mittel 25%, auf die Restmatrix berechnet ergibt der Mittelwert 103 ng/g.

² Der Fettanteil beträgt im Mittel 20%, auf die Restmatrix berechnet ergibt der Mittelwert 46 ng/g.

Diskussion

Weizenkörner

Übersicht

Die wichtigsten schweizerischen Weizenanbaugebiete sind in Abbildung 5 dargestellt. Sie betreffen das Mittelland sowie die Ost- und Westschweiz. Der Vergleich mit unseren Messergebnissen in Abbildung 2 zeigt, dass die Herkunft unserer Proben mit den wichtigen Anbaugebieten übereinstimmt. Der mittlere Selengehalt in Weizen aus den wichtigen Anbaugebieten (Berner Mittelland, West- und Nordwestschweiz) von 29 ng/g stimmt daher mit dem, entsprechend den

Tabelle 7. Selenkonzentrationen von importiertem Weizen (Einzelproben)

Weizenproben	Weizentyp	Jahr	H-ICP-MS ¹ (ng/g)	GF-AAS ² (ng/g)
USA, Durum	Hartweizen	1989	500	520
USA	Weichweizen	1989	441	466
USA	Weichweizen	1995	576	–
USA	Weichweizen	1995	398	–
USA	Bio-Weichweizen	1995	2741	–
USA	Hartweizen	1995	797 ± 17 ³	–
Kanada,	Hartweizen	1989	1306	1620
Durum	Weichweizen	1989	503	554
Kanada	Weichweizen	1995	96	–
Saudi-Arabien	Weichweizen	1989	164	165
Saudi-Arabien	Weichweizen	1989	8	–
Frankreich				

¹ Hydrid-ICP-MS (20)

² Gemessen zur Qualitätssicherung mit Graphitrohfen-AAS mit einem Pd/Mg-Modifier (18, 69).

Produktionsmengen, gewichteten Mittelwert von 33 ng/g gut überein. Bemerkenswert ist auch die geringe Variation der geometrischen Mittel- sowie der Medianwerte der wichtigen Anbauggebiete (Tabelle 3). Der früher anhand von 71 mittels GF-AAS analysierten Proben berechnete gewichtete Mittelwert von 25 ng/g ist ebenfalls in guter Übereinstimmung mit unserem Wert (19).

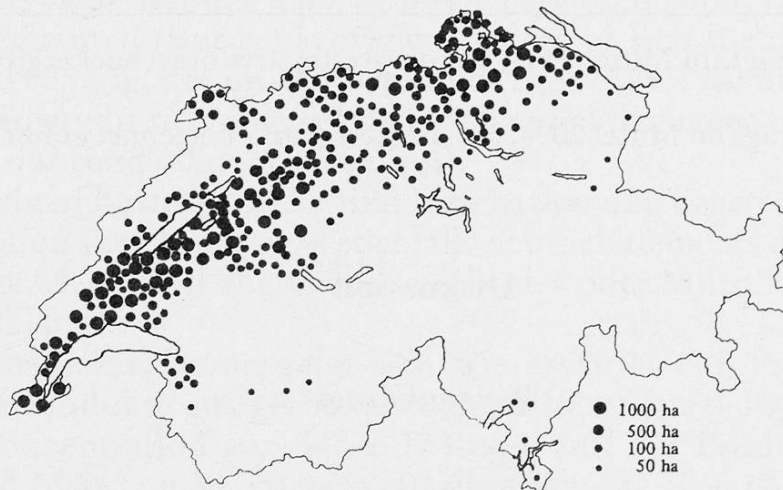


Abb. 5. Schweizerische Weizenanbauggebiete mit entsprechenden Anbauflächen

Die biologische Bedeutung von Spurenelementen findet ihren Ausdruck vermutlich auch im Verteilungstyp ihrer Konzentrationen. In dieser Weise sind essentielle Spurenelemente etwa in menschlichem Gewebe oder Pflanzen normalverteilt, während die übrigen nichtessentiellen einer lognormalen Verteilung folgen (26, 28).

Für die Selenkonzentrationen im Blutserum der erwachsenen Schweizer Bevölkerung wurde z. B. ebenfalls eine Normalverteilung gefunden (13). Physiologische Parameter hingegen, wie z. B. Blutdruck, Körpergrösse, scheinen nicht einer Normalverteilung, sondern einer lognormalen Verteilung zu folgen, was sich teilweise auch theoretisch ableiten lässt (27). Da bisher nicht gezeigt werden konnte, dass Selen auch für höhere Pflanzen lebensnotwendig ist (2), erstaunt es nicht, dass die Konzentrationen im Weizen einer lognormalen Verteilung folgen.

In einer Studie aus dem Jahr 1994 wurden Werte über das Vorkommen von Selen in Weizen aus der Romandie und dem Tessin veröffentlicht (29). Die darin dargestellte Häufigkeitsverteilung der Selenkonzentrationen scheint ebenfalls einer lognormalen Verteilung zu entsprechen, was in dieser Arbeit jedoch nicht diskutiert wurde. Beim Vergleich von Mittelwert und Median fällt auf, dass diese im allgemeinen tiefer liegen als unsere Werte (Tabelle 8). Selbst wenn nur die geographisch enger gefassten Untergruppen aus den Kantonen Fribourg und Waadt verglichen werden, bleibt eine, allerdings geringfügige, Differenz bestehen. Diese resultiert möglicherweise aus der unterschiedlichen Anzahl, Auswahl und Erhebung der Proben, wie z. B. Einzelproben gegenüber Mischproben. Tatsächlich sind die relativen Standardabweichungen in der betreffenden Studie fast doppelt so gross wie bei unseren Daten (Tabelle 8), wobei jene für die Tessiner Proben eher vergleichbar sind. Die Werte aus dem Kanton Tessin stimmen denn auch im Mittel sehr gut mit unseren Daten überein. Der Grund dafür ist vermutlich der, dass es sich bei diesen Proben in beiden Fällen um reine Produzentenmuster handelte.

Tabelle 8. Vergleich der schweizerischen Selenkonzentrationen mit Literaturdaten

Gebiet	Diese Studie				Quinche (29)			
	<i>n</i>	$\bar{x} \pm s$ (ng/g)	\tilde{x} (ng/g)	Bereich (ng/g)	<i>n</i>	$\bar{x} \pm s$ (ng/g)	\tilde{x} (ng/g)	Bereich (ng/g)
Weizen, VD	14	40 ± 46	19	6– 146	153	25 ± 44	9	1– 287
Weizen, FR	16	23 ± 16	20	4– 54	35	14 ± 12	9	4– 56
Weizen, TI	12	38 ± 27	26	16– 105	34	39 ± 38	32	5– 182
Weizen, Romandie	37	35 ± 38	20	4– 146	244	22 ± 38	9	1– 287
Weizen, Total	138	39 ± 59	23	2– 525	309	24 ± 37	–	1– 287
Brot 1992–1993	19	117 ± 49	105	44– 247	36	105 ± 31	–	28– 184
Teigwaren	27	790 ± 240	700	370–1290	12	850 ± 274	–	102–1172

Erhöhte Konzentrationen

Zur Diskussion Anlass könnten die z. T. erhöhten Selenkonzentrationen geben. Es gibt eine Reihe von nicht bekannten Faktoren, welche, neben erhöhten natürlichen Selenkonzentrationen im Boden, zu erhöhten Selengehalten des Weizens führen können. Es sind dies zum Beispiel: pH-Wert des Bodens, Art des Düngers oder industrielle Aktivitäten in der Umgebung. Nach Quinche (30) scheint hinge-

gen der Einfluss der Weizensorten Arina und Zenith, welche derzeit vorwiegend in der Schweiz angebaut werden, eine untergeordnete Rolle zu spielen.

Verschiedentlich konnte beobachtet werden, dass auf alluvialen (angeschwemmten, abgelagerten) Böden gewachsene Pflanzen erhöhte Selenkonzentrationen aufweisen (2, 31). Abbildung 2 zeigt, dass verschiedene Weizen mit hohen Gehalten ebenfalls auf alluvialen Tiefebenen gewachsen sind. Zum Beispiel im Rhonetal (Abb. 2, Punkt 4) zeigen die Proben aus Ortschaften wie Aigle (86 ng/g) und Gampel/Steg (143 ng/g) eher hohe Konzentrationen, während eine Probe aus dem nahegelegenen Visp (30 ng/g) bereits einen tieferen Wert zeigt. Auch die Proben aus dem Rheintal (Abb. 2, Punkt 2), Domat/Ems (138 ng/g), Chur (73 ng/g), Landquart (121 ng/g), Maienfeld (101 ng/g) und Buchs (340 ng/g) enthielten erhöhte Konzentrationen, dies im Gegensatz zum benachbarten Malans (32 ng/g). Ähnliche Zusammenhänge, wenn auch weniger ausgeprägt, können in der Magadinoebene beobachtet werden (Abb. 2, Punkt 3). Die gleichen Feststellungen wurden von *Quinche* auch für die Westschweiz beschrieben (29). Ein Vergleich mit Wiesenfutter ergibt, dass in einer Probe aus dem St. Galler Rheintal ebenfalls eine erhöhte Selenkonzentration gemessen wurde (17). Interessanterweise enthielten auch Karotten aus der Magadinoebene im Mittel deutlich höhere Konzentrationen an Blei, Cadmium und Zink (nicht jedoch an Kupfer) als solche aus den übrigen schweizerischen Anbaugebieten (32). Da es sich bei alluvialen Böden um «junge Böden» handelt, wären höhere Gehalte an Selen (und anderen Spurenelementen) plausibel. Allgemein gültige Schlüsse zu ziehen, ist jedoch problematisch, wie das Beispiel des nichtreproduzierbaren hohen Wertes für Weizen aus Thusis zeigt.

Dünger als Ursache höherer Selenkonzentrationen scheint ebenfalls denkbar. So sind zum Beispiel in handelsüblichem Phosphatdünger Selenkonzentrationen von bis 4 µg/g als Verunreinigung möglich (33). Aus Applikationsversuchen in Finnland ist bekannt, dass Dünger mit einem Selengehalt (in Form von Selenat) von etwa 16 µg/g bei Aufwandmengen von rund 50 g/m² einen Anstieg der Selenkonzentration im Weizen um mehr als das Zwanzigfache bewirkt (34, 35). Aus diesem Beispiel wird ersichtlich, dass bei entsprechender Phosphatdüngung eines Feldes durchaus mit Selenkonzentrationen in der Grössenordnung von 200–500 ng/g zu rechnen ist. Für die Probe aus Thusis könnte dies zutreffen, zumal die Verminderung der Konzentration nach vier Jahren etwa derjenigen entspricht, wie sie nach einmaliger Selenapplikation beobachtet werden kann (36).

Industrielle Tätigkeiten können die Selenkonzentrationen der Böden und dadurch auch jene der Pflanzen ebenfalls erhöhen (22, 37, 38). In je 6 Proben Weizenkörner mit «erhöhten» (Buchs SG, Domat/Ems, Thusis, Steg VS, Giubiasco, Villars-le-Terroir VD) und «normalen» (Hessigkofen SO, Fraubrunnen, Schwarzenburg, Breganzona, Scherz AG, Genf) Selenkonzentrationen wurden daher eine Anzahl weiterer Elemente, die auf anthropogene Einflüsse Hinweis geben könnten, bestimmt, wie z. B. Blei, Cadmium, Nickel, Arsen sowie seltene Erden. Entsprechende Zusammenhänge konnten jedoch nicht gefunden werden. Auffällig war einzig der Spitzenwert von rund 250 ng Cadmium/g in der Probe aus Giubiasco (Magadinoebene). Weizenkörner könnten auch nach der Ernte kontaminiert werden, z. B. durch direkte Rauchgastrocknung unter Verwendung von stark schwe-

felhaltigen Brennstoffen. In der Schweiz gibt es nur zwei amtliche Sammelstellen, bei denen Brotgetreide potentiell auf diese Weise getrocknet werden kann. Die entsprechenden Proben von diesen Stellen wiesen keine erhöhten Selenkonzentrationen auf.

Archivierte Weizenkörner

Der Vergleich der Selenkonzentrationen der Weizenproben aus dem Jahr 1989 mit denjenigen aus den Jahren 1920–1950 zeigt keine ausgeprägte Veränderung. Neben dem nahezu identischen Erscheinungsbild der Histogramme (Abb. 4) unterscheidet sich der arithmetische Mittelwert für die alten Proben mit 36 ng/g kaum von demjenigen der rezenten Proben mit 39 ng/g (Tabelle 3).

Die geometrischen Mittelwerte sowie die Mediane deuten demgegenüber auf eine deutliche Zunahme der mittleren Selenkonzentration schweizerischer Weizenkörner in den letzten 50–70 Jahren hin (Tabelle 3). Unterstützt wird dies durch die Tatsache, dass von den archivierten Proben 17%, jedoch 0% der rezenten Proben unter der Nachweisgrenze von 1 ng/g lagen. Auch Einzelproben, die geographisch genau zugeordnet werden können (Coldrerio TI), bestätigen die zunehmende Tendenz (Tabelle 3). Basierend auf der lognormalen Verteilung der Konzentrationswerte ergibt der *t*-Test für die entsprechenden Mittelwerte einen hochsignifikanten Unterschied ($p < 0,001$). Wird angenommen, dass sich die Selenkonzentrationen unserer Proben im Lauf der Lagerzeit nicht verändert haben³ und dass die rezenten nicht mit Selen kontaminiert waren⁴, ergibt sich für den untersuchten Zeitabschnitt ein Anstieg der mittleren Selenkonzentration schweizerischer Weizenkörner von gegen 100%.

Für die häufig geäußerten Befürchtungen, dass der Intensivgetreideanbau eine Verarmung der Böden an Selen und dadurch auch der Pflanzen bewirkt habe (62), dass Umwelteinflüsse, wie «saurer Regen», der zur Erschwerung der Oxidation des im Boden vorliegenden Selens zu Selenat führen kann (53), oder dass die Schwermetallbelastung (atmosphärischer Eintrag, Klärschlamm) die Selenbioverfügbarkeit vermindert hätte (64, 65), ergeben die vorliegenden Daten keinerlei Hinweise.

Hingegen wurde von anderen Autoren über einen zivilisatorisch bedingten Anstieg der Selenkonzentrationen in der Umwelt berichtet. Die Ergebnisse der Untersuchungen von archiviertem Erd- und Pflanzenmaterial aus einem bestimmten Gebiet in Südostengland deuten darauf hin, dass atmosphärisches Selen in Böden und Pflanzen akkumuliert wird. Für die erste Hälfte des Jahrhunderts konnte als Folge der Kohleverbrennung eine ansteigende Tendenz für dieses Phänomen beobachtet werden. Neue Energieträger und Technologien (z. B. die Entschwefelung von Heizöl) führten seit den 70er Jahren in Südostengland zu einer Abnahme der Akkumulationsrate (38, 39). Erhöhte Selenkonzentrationen in Wei-

³ Lebende Pflanzen können Dimethylselenid an die Atmosphäre abgeben (66, 67).

⁴ Die Messungen einzelner Körner mit und ohne vorgängige Spülung mit Aceton ergaben keine Hinweise auf oberflächliche Kontamination mit Selen.

zenkörnern in gewissen Gebieten Deutschlands wurden ebenfalls der Emission von fossilen Brennstoffen zugeschrieben (37). Auch in der Umgebung einer früheren Düngerefabrik (Rösten von Pyrit) konnten erhöhte Selenkonzentrationen in Pflanzen nachgewiesen werden (22).

Mehl und Brot

Die im Vergleich zu schweizerischen Weizenkörnern im Mittel hohen mittleren Selenkonzentrationen in Mehl und Brot (Tabellen 3 und 4) sind eine Folge der Beimischung von selenreichem nordamerikanischem Weizen zur Mehlherstellung (Tabellen 7 und 9). Seit 1989 ist die Quote für ausländischen Weizen für Brotgetreide auf 15% festgelegt: Wenn eine Mühle z. B. 15 t Weizen importiert, müssen ebenfalls 85 t Inlandbrotgetreide übernommen werden. In- und ausländischer Weizen werden in der Regel gemischt, jedoch sind Abweichungen von dem oben angegebenen Verhältnis im Ermessen der Mühle. Mischungen mit höherem oder tieferem Auslandweizenanteil sind somit möglich. Im Mittel ist aber zu erwarten, dass die Selenkonzentration in Mehl und Brot jenem des Importanteils entspricht.

Aus Abbildung 4 geht hervor, dass die mittleren Selenkonzentrationen von Brot in den Jahren 1983 bis 1995 gesunken sind. Dafür verantwortlich sein dürfte einerseits die sinkende Quote von importiertem und andererseits aber der ab 1989 (bei stabiler Importquote) abnehmende Anteil von selenreichem nordamerikanischem Weizen, zugunsten von solchem aus Saudi-Arabien (43).

Spurenelemente sind in der Regel nicht gleichmässig über das Endosperm und die Schalen des Korns verteilt. Durch die müllereitechnische Verarbeitung des Weizens zu Mehl kann daher eine Veränderung ihrer Konzentrationen in den erhaltenen Mehlfraktionen festgestellt werden. Beispielsweise finden sich Cadmium und Zink in Kleie und Ruchmehl in höheren Konzentrationen als in Weissmehl (25). Demgegenüber unterscheiden sich die verschiedenen Mehlfraktionen bezüglich der Selenkonzentrationen, wie Mahlversuche zeigten, nur geringfügig (40–42).

Da jeweils Mehlmischungen untersucht wurden, kann der Einfluss des Ausmahlungsgrades und der Fraktionierung anhand der vorliegenden Messwerte nicht diskutiert werden. Es besteht jedoch die Tendenz, dass Ruchmehle (Ruchbrote) geringfügig höhere Selenkonzentrationen aufweisen als Weissmehle (Tabelle 4).

Die mittlere Selenkonzentration in den Brotproben aus dem Jahr 1993 stimmt sehr gut mit dem Wert von *Quinche*, der Proben in den Jahren 92/93 erhoben hatte, überein (Tabelle 8). Die Proben aus den Jahren 1995/96 umfassen auch total 8 Proben von sogenannten «Biomehlen» und «Biobrotten». Die Resultate geben keine Hinweise bezüglich ausgeprägt unterschiedlicher Selenkonzentrationen; der Anteil Importweizen und dessen Herkunft spielt auch bei diesen Proben eine herausragende Rolle (Tabellen 4 und 7).

Mehlmischungen, welche zur Brotherstellung verwendet werden, sind nicht notwendigerweise identisch mit Backmehlen, wie sie bei Grossverteilern erhältlich sind (63). Letztere werden auch häufig überwiegend aus Weizen schweizerischen Anbaus hergestellt. Dies trifft vermutlich auch für die Weissmehlproben von 1995

zu, die Selenkonzentrationen im Bereich von schweizerischen Weizenkörnern aufweisen (Tabellen 3 und 4).

Teigwaren

Eine sehr gute Übereinstimmung ergibt sich beim Vergleich des Mittelwertes für inländische Produkte (Tabelle 5) mit dem entsprechenden Wert von *Quinche* (Tabelle 8). Die generell sehr viel höheren Selenkonzentrationen in den Schweizer Teigwaren sind dem Ausgangsmaterial Weizengriess zuzuschreiben, das ausschliesslich aus nordamerikanischem Hartweizen (Durum) hergestellt wird. Nordamerikanischer Durum enthält oftmals noch höhere Selengehalte als entsprechender Weichweizen, der dem Schweizer Brotgetreide beigemischt wird. Die tieferen Gehalte in italienischen und französischen Produkten sind die Folge der Produktion aus entsprechendem regionalem Hartweizen (Tabellen 7 und 9). Obwohl Eier mit etwa 400 ng/g (44) einen verhältnismässig hohen Selengehalt in der Trockenmasse aufweisen, ist der Einfluss des Eizusatzes auf jene der Schweizer Teigwaren gering, da sich die Gehalte in demselben Bereich befinden.

Backwaren und Frühstücksnahrung

Die mittlere, auf Mehl bezogene Selenkonzentration von Dauerbackwaren beträgt rund die Hälfte jener für Backwaren (Tabelle 6, Fussnoten 1 und 2). Dauerbackwaren weisen gegenüber anderem Gebäck eine längere Haltbarkeit auf. Neben dem Backvorgang unterscheiden sie sich auch in ihrer materialmässigen Zusammensetzung von den übrigen Backwaren. Während zum Kuchenbacken (Backwaren) offenbar ähnliches Mehl wie zur Brotherstellung verwendet wird, wird für Dauerbackwaren ein spezieller «Biskuitweizen» verwendet, der in der Schweiz praktisch nicht angebaut, sondern vorwiegend aus Ländern der EU importiert wird (68). Weitere Zutaten wie Schokolade, Nüsse oder Mandeln scheinen aufgrund unserer Daten nur einen beschränkten Beitrag zur Gesamtselenkonzentration im Gebäck zu liefern, da ansonsten Werte zu erwarten wären, die diejenigen von Mehl oder Brot übertreffen müssten.

Die mittlere Selenkonzentration von 545 ± 134 ng/g in geröstetem Weizen ist im Vergleich zu der übrigen Frühstücksnahrung herausragend (Tabelle 6). Zur Herstellung solcher Produkte werden Cerealien rasch sehr hoch erhitzt, damit das Wasser verdampft, bevor es diffundieren kann und dadurch die Partikel aufbläht. Der Ausgangsweizen muss somit spezielle Eigenschaften aufweisen, damit der gewünschte Effekt erreicht wird. Aufgrund der relativ hohen Selengehalte nehmen wir an, dass der verwendete Weizen aus Nordamerika stammt. Ansonsten ist die Selenkonzentration in Frühstücksnahrung abhängig vom Ausgangsmaterial oder vom Mischungsverhältnis, da es sich, je nach Fabrikat, um Gemische verschiedener Cerealien handelt.

Cerealien im internationalen Vergleich

In Tabelle 9 sind Selenkonzentrationen in Cerealien aus verschiedenen Ländern zusammengestellt. Grundsätzlich sind die Selengehalte in europäischem Weizen sehr viel tiefer als z. B. in importiertem nordamerikanischem. Die Resultate aus der Schweiz sind von der gleichen Grössenordnung wie die Werte für Italien, Deutschland, Frankreich oder Finnland vor 1985. In Finnland wurde ab 1985 mit Selen gedüngt, um die Selenversorgung der Bevölkerung zu verbessern. Auch in Deutschland sind die Unterschiede, trotz eines gewissen Nord-Süd-Gefälles für die Selengehalte in Bodenproben, für die einzelnen Bundesländer relativ gering. In bestimmten Regionen dürften Emissionen, primär aus Stein- und Braunkohleverbrennung von Industrierwerken, eine Rolle spielen. Die Übereinstimmung der Werte für Weizen und dessen Folgeprodukte ist in der Regel gut, jedoch finden sich in Ländern wie Grossbritannien, wo, wie in der Schweiz, offenbar der Import von Weizen aus Nordamerika einen bedeutenden Anteil ausmacht, folgerichtig auch höhere Selenkonzentrationen in Mehl und Brot als in den übrigen europäischen Ländern (45, 46).

Tabelle 9. Vergleich von Literaturdaten der Selenkonzentrationen in Cerealien (Trockenmasse)

Land (Gebiet)	Bemerkungen	Referenz	n	$\bar{x} \pm s$ (ng/g)	\bar{x} (ng/g)	Bereich (ng/g)
<i>Italien</i>						
- Brot ¹		50	12	12 ± 10	-	0- 25
- Weizen		51	9	28 ± 10	22	18- 50
- Teigwaren	mit und ohne Eier	51	11	107 ± 47	100	70-170
- Reis		52	1	23	-	-
<i>Deutschland</i>						
- Weizen ²		37	79	67	-	21-195
- Weizen		53	149	20	15	2- 91
- Brot	Vollkorn	53	9	31	30	22- 51
- Brot ¹	Weissbrot	54	8	27 ± 6	-	19- 36
- Durum		53	36	16	14	8- 51
- Teigwaren	Spaghetti	54	3	49 ± 3	-	45- 54
<i>Grossbritannien</i>						
- Mehl ³	Vollkorn	55	11	356 ± 33	-	267-566
- Brot	Vollkorn	55	3	314	-	-
<i>Finnland</i>						
- Weizen ⁴	1983 vor Se-Düngung	35	29	40 ± 20	-	10- 70
- Weizen ⁴	1988 nach Se-Düngung	35	35	190 ± 70	-	30-300
- Brot	1983	35	24	50 ± 30	-	10-110
- Brot	1988	35	24	200 ± 50	-	180-300

Land (Gebiet)	Bemerkungen	Re-ferenz	n	$\bar{x} \pm s$ (ng/g)	\bar{x} (ng/g)	Bereich (ng/g)
<i>Frankreich</i>						
- Mehl	Weissmehl	56	- ⁵	68 ± 9	-	-
- Mehl	Weissmehl	d. A. ⁶	1	11	-	-
- Brot	Weissbrot	56	- ⁵	78 ± 9	-	-
- Durum		53	5	65	76	30- 80
- Teigwaren	Spaghetti	56	- ⁵	110 ± 5	-	-
- Frühstückmais	Corn Flakes	56	- ⁵	20 ± 4	-	-
- Reis		56	- ⁵	29 ± 3	-	-
<i>USA</i>						
- Weizen		57	16	451 ± 250	480	50-850
- Mehl, Ohio	Vollkorn	58	4	45 ± 7	-	34- 61
- Mehl	Weissmehl	48	7	390 ± 110	-	-
- Brot, Ohio ¹		58	5	500 ± 90	-	310-750
- Brot		57	12	473 ± 28	475	430-510
- Teigwaren	Spaghetti	48	6	620 ± 90	-	-
- Reis		48	8	230 ± 80	-	-
- Frühstückreis	Krispies	48	11	220 ± 70	-	-
- Mais	Mehl	48	7	31 ± 26	-	-
- Frühstückmais	Corn Flakes	58	8	54 ± 13	-	21-124
<i>Kanada</i>						
- Weizen		57	8	744 ± 163	740	580-1090
- Brot ¹		59	6	860 ± 160	940	600-1000
- Durum		53	2	1250	1250	1200-1300
- Teigwaren		59	12	982 ± 257	945	650-1420
<i>China</i>						
- Weizen	0,7-5,7 µg/g Se im Boden	47	2	308	308	119- 496
- Weizen	0,4-0,5 µg/g Se im Boden	47	6	68	-	37- 113
- Teigwaren	7,0-12 µg/g Se im Boden	47	33	845	-	152-2676
- Teigwaren	0,4-0,5 µg/g Se im Boden	47	60	180	-	71- 867
- Reis	7,0-12 µg/g Se im Boden	47	100	1071	-	79-2532
- Reis	0,4-0,5 µg/g Se im Boden	47	94	113	-	26- 279
- Mais	7,0-12 µg/g Se im Boden	47	34	1483	-	121-7498
- Mais	0,4-0,5 µg/g Se im Boden	47	30	35	-	22- 105

¹ Auf Trockenmasse umgerechnet, geschätzter Wasseranteil 30%

² Höhere Werte infolge Se-Kontamination

³ Enthält importierten Weizen aus Kanada

⁴ Die Selendüngung erfolgte 1985

⁵ Anzahl Proben nicht genau bekannt: im Minimum 2, häufiger 3 oder mehr

⁶ diese Arbeit

Wie erwartet, sind die Selenkonzentrationen in den Schweizer Teigwaren vergleichbar mit den entsprechenden Werten für nordamerikanische Produkte und liegen im Bereich von Durum. Der europäische Durum verfügt über eine wesent-

lich tiefere Selenkonzentration, was wiederum die niedrigen Werte in den entsprechenden Teigwaren erklärt.

In China existieren sowohl Gebiete mit Selenmangelböden als auch solche mit hohen Konzentrationen und damit einhergehend variable Selengehalte in Nahrungspflanzen. Die Studie von Yang (47) zeigt in bemerkenswerter Weise, wie die Selenkonzentrationen in Weizen-, Reis- oder Maiskulturen, die sich im Anbau deutlich unterscheiden, vom entsprechenden Gehalt im Boden abhängig sind. Analoges gilt auch für Nordamerika, in Bundesstaaten wie z. B. Süddakota, die zu den wichtigsten Weizenanbaugebieten gehören und für den Export bedeutend sind, finden sich sehr hohe Gehalte (48).

Zufuhrabschätzungen

In Tabelle 10 sind die Beiträge von Weizenprodukten zur Selenversorgung der Bevölkerung angegeben. Gemessen an der empfohlenen täglichen Zufuhr von 70 µg für Männer beziehungsweise 55 µg für Frauen, ist der Beitrag dieser Produkte mit rund 30 µg bedeutend. Während der Beitrag von Brot gegenüber 1983 bis 1995 stetig gesunken ist, ist jener durch Teigwaren etwa konstant geblieben. Bei der hypothetischen Annahme, dass nur in der Schweiz angebauter Weizen verwendet wird, würde sich die Selenzufuhr durch Weizenprodukte um das Fünf- bis Sechsfache verringern. Diese bereits früher geäußerten (14, 49) Überlegungen verdeutlichen, dass im Hinblick auf eine optimale Selenversorgung der Bevölkerung die Beimischung von selenreichem Weizen aus Nordamerika entweder beibehalten oder andere Massnahmen getroffen werden müssten.

Tabelle 10. Zufuhrabschätzung für Selen durch Weizenprodukte

Produkt	Pro-Kopf-Konsum ¹ (g TM/Tag)		Selenzufuhr (µg/Person/Tag)			
	86-88	92-94	83/84	88/89	95/96	Fiktiv ²
Brot	91	83	17,4	14,4	7,4	2,7
Backwaren	–	21	2,0 ³	1,7 ³	2,1	0,7
Dauerbackwaren	17	21	0,8 ⁴	0,8 ⁴	0,8	0,7
Teigwaren, Inlandproduktion	20	20,5	14,9	15,8	16,8	0,7
Teigwaren, Import	4	5,5	0,7	0,8	1,1	0,2
Total	–	151	35,8	33,5	28,2	5,0

¹ Nach Literatur: 60, 61, 63; TM = Trockenmasse

² Falls keinerlei Weizenimporte aus Nordamerika erfolgen würden.

³ Angenommene Selenkonzentration 0,1 µg/g

⁴ Angenommene Selenkonzentration 0,05 µg/g

Dank

Herrn *F. Zurflüh* vom Bundesamt für Landwirtschaft danken wir für die sorgfältige Erhebung und Bereitstellung der Weizenkörner. Herrn *Dr. P. Wenk* vom Kantonalen Laboratorium Basel-Landschaft danken wir für die Brotproben. Den folgenden Personen, Schulen und Institutionen sind wir zu Dank verpflichtet, dass sie uns Weizenkörner aus historischen Sammlungen überlassen haben:

- Herrn *P. Schilperoord-Jarke*, 7492 Alvaneu Dorf
- Bühler AG, 9240 Uzwil
- École et stations agricoles cantonales de Grange-Verney, 1510 Moudon
- École et stations agricoles cantonales Marcellin, 1110 Morges
- Eidg. Landwirtschaftliche Forschungsanstalt Changins, 1260 Nyon
- Instituto agrario cantonale, Mezzana, 6583 Giumello
- Kant. Bergbauern- und Haushaltungsschule Hondrich, 3702 Hondrich
- Kant. Landwirtschaftliche Schule Oberland, 8620 Wetzikon
- Kant. Landwirtschaftliche Schule, 8808 Pfäffikon
- Landwirtschaftliche Schule, 5262 Frick
- Landwirtschaftliches Bildungszentrum Charlottenfels, 8212 Neuhausen
- Landwirtschaftliches Bildungszentrum des Kantons Zug, 6330 Cham
- Landwirtschafts- und Bäuerinnenschule, 6130 Willisau
- Ch. Luginbühl, Mühle, 3324 Hindelbank
- Pro Specie Rara, Sortenzentrale, 5742 Kölliken
- Schweizerische Geflügelzuchtschule, 3052 Zollikofen

Zusammenfassung

Die Selenkonzentration in 138 gesamtschweizerischen Weizenkörnern wurde mittels Hydrid-ICP-MS bestimmt. Die Werte sind lognormal verteilt: Median 23 ng/g, geometrischer Mittelwert 24 ng/g (Bereich: 2–525 ng/g). Für 36 archivierte Schweizer Proben (1920–1950) ergaben sich: Median 11 ng/g, geometrischer Mittelwert 10 ng/g (Bereich 0,5–415 ng/g). Die Logarithmen der geometrischen Mittelwerte unterscheiden sich hochsignifikant, was auf eine Zunahme in den letzten 50–70 Jahren hindeutet. Die Messungen an Mehl und Brot deuten auf eine Abnahme der arithmetischen Mittelwerte von rund 210 ng/g (1983/84) auf 90 ng/g (1995/96) hin (Trockenmasse). Der Beitrag von Cerealien (inkl. Teigwaren, Back- und Dauerbackwaren, Frühstücksnahrung) zur mittleren täglichen Selenzufuhr wird diskutiert. Er beträgt dank Importen von nordamerikanischem Weizen etwa 50%.

Résumé

La concentration en sélénium de 138 échantillons de blé suisse a été déterminée par la méthode d'hydrure au moyen de la spectrométrie de masse couplée au plasma par induction (ICP-MS). Les valeurs sont distribuées de manière lognormal: médiane 23 ng/g, moyenne géométrique 24 ng/g (domaine: 2–525 ng/g). L'analyse de 36 échantillons de blé archivé (1920–1950) a donné les résultats suivants: médiane 11 ng/g, moyenne géométrique 10 ng/g (domaine: 0,5–415 ng/g). Le logarithme des moyennes géométriques diffère de manière significative, ceci montre une augmentation de concentration en sélénium durant ces 50–70 dernières années. Les mesures de la farine et du pain montrent une baisse de la moyenne

arithmétique d'environ 210 ng/g (1983/84) à 90 ng/g (1995/1996) (matière sèche). La contribution des céréales (incl. pâtes, articles de boulangerie, de biscuiterie et de biscotterie, etc.) sur l'apport moyen quotidien en sélénium est discutée dans le présent travail. Environ 50% provient du blé importé de l'Amérique du Nord.

Summary

The selenium concentrations in 138 wheat samples (grain) from different parts of Switzerland were determined by hydride ICP-MS. The values fell into a lognormal distribution: median 23 ng/g, geometric mean 24 ng/g (range: 2–525 ng/g). For 36 archived Swiss samples (1920–1950) a median of 11 ng/g and a geometric mean value of 10 ng/g were obtained (range: 0.5–415 ng/g). The logarithms of the geometric means differ significantly, thus indicating an increase of the selenium concentrations in wheat. According to measurements of flour and bread samples the mean selenium concentration in dry matter was reduced from about 210 ng/g (1983/84) to 90 ng/g (1995/96). The contribution of cereals (incl. cakes, pasta, breakfast-cereals, etc.) to the mean daily dietary intake was estimated. It amounts to about 50%, owing to imported wheat from North America.

Literatur

1. *Giessel-Nielson, G., Gupta, K.C., Lamand, M. and Westermarck, T.*: Selenium in soils and plants and its importance in livestock and human nutrition. *Adv. Agronomy* **37**, 397–460 (1984).
2. *Läuchli, A.*: Selenium in plants: uptake, functions, and environmental toxicity. *Bot. Acta* **106**, 455–468 (1993).
3. *Sharma, S. and Singh, R.*: Selenium in soil, plant, and animal systems. *CRC Crit. Rev. Environm. Control.* **13**, 23–50 (1983).
4. *Ullrey, D.E.*: Selenium in the soil-plant-food chain. In: Spallholz, J.E., Martin, J.L. and Ganther, H.E. (eds.), *Selenium in biology and medicine*, p. 176–191. AVI Publishing, Westport, Conn., USA 1981.
5. *Johnson, C.M.*: Selenium in the environment. *Res. Rev.* **62**, 101–130 (1976).
6. *Girling, C.A.*: Selenium in agriculture and the environment. *Agric. Ecosystems Environm.* **11**, 37–65 (1984).
7. *Greenwood, N.N. and Earnshaw, A.*: *Chemie der Elemente*, VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim 1990.
8. *Burk, R.F. and Hill, K.E.*: Regulation of selenoproteins. *Ann. Rev. Nutr.* **13**, 65–81 (1993).
9. *Levander, O.A.*: A global view of human selenium nutrition. *Ann. Rev. Nutr.* **7**, 227–250 (1987).
10. *Behne, D., Weiss-Nowak, C., Kalcklösch, M., Westphal, C., Gessner, H. and Kyriakopoulos, A.*: Studies on the distribution and characteristics of new mammalian selenium-containing proteins. *Analyst* **120**, 823–825 (1995).
11. *Deagen, J.T., Butler, J.A., Zachara, B.A. and Whanger, P.D.*: Determination of the distribution of selenium between glutathione peroxidase, selenoprotein P and albumin in plasma. *Anal. Biochem.* **208**, 176–181 (1993).
12. *Levander, O.A., Ager, A.L. and Beck, A.*: Vitamin E and selenium: contrasting and interacting nutritional determinants of host resistance to parasitic and viral infections. *Proc. Nutr. Soc.* **54**, 475–487 (1995).

13. *Haldimann, M., Venner, T. and Zimmerli, B.*: Determination of selenium in the serum of healthy Swiss adults and correlation to dietary intake. *J. Trace Elements Med. Biol.* **10**, 31–45 (1996).
14. *Zimmerli, B., Bajo, S., Wyttenbach, A., Haldimann, M. und Sieber, R.*: Untersuchung von Tagesrationen aus schweizerischen Verpflegungsbetrieben. VII. Essentielle Spurenelemente Iod und Selen. *Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg.* **86**, 226–265 (1995).
15. *Zimmerli, B. and Wyttenbach, A.*: Selenium intake of the Swiss population. – Preliminary results. In: Nève, J. and Favier, A. (eds.), *Selenium in medicine and biology. Proceedings of the 2nd International Congress of Trace Elements in Medicine and Biology*, March 1988, Avoriaz, France, pp. 11–14. Walter de Gruyter, Berlin/New York 1989.
16. *National Research Council*: Recommended dietary allowances, 10th edition. National Academy of Science, Washington DC 1989.
17. *Stünzi, H.*: Selenmangel? Untersuchungen zum Selenstatus des Wiesenfutters. *Landwirtsch. Schw.* **2**, 437–441 (1989).
18. *Erard, M., Haldimann, M. und Zimmerli, B.*: Selenbestimmung in Getreide und Getreideprodukten mittels Graphitrohrofen-Technik und Zeeman-Effekt-Untergrundkorrektur. In: Welz, B. Hrsg.: 5. Colloquium Atomspektrometrische Spurenanalytik, S. 789–798. Bodenseewerk Perkin-Elmer GmbH, Überlingen 1989.
19. *Erard, M., Haldimann, M. und Zimmerli, B.*: Selen in Getreide und Getreideprodukten. Poster anlässlich der Jahresversammlung vom 8. und 9. September 1989 in Bad Ragaz der Schweizerischen Gesellschaft für angewandte und analytische Chemie (1989).
20. *Haldimann, M. und Zimmerli, B.*: Hydrid-ICP-MS-Bestimmung von Selen in Weizen mit Isotopenverdünnungskalibration. *Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg.* **85**, 111–131 (1994).
21. *Jäger, E.*, Universität Bern, Abteilung für Isotopen-Geologie: Persönliche Mitteilung, 1986.
22. *Quinche, J.P.*: Utilisation de la dent-de-lion *Taraxacum-officinale* comme bioindicateur du sélénium en Suisse romande et au Tessin. *Rev. Suisse Agric.* **20**, 229–232 (1988).
23. *Wenk, P., Schaub, H. und Stutz, W.*: Monitoring-Programm «Schwermetalle in Lebensmitteln». V. Blei, Cadmium, Kupfer und Zink in Brot. *Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg.* **83**, 55–70 (1992).
24. *Groux, P., Zoller, O. und Zimmerli, B.*: Ethylcarbamate in Brot und Getränken. *Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg.* **85**, 69–80 (1994).
25. *Knutti, R., Andrey, D., Beuggert, H., Erard, M., Guggisberg, H., Wirz, E. und Zimmerli, B.*: Monitoring-Programm «Schwermetalle in Lebensmitteln». III. Blei, Cadmium, Kupfer und Zink in Mahlprodukten Mehl und Kleie. *Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg.* **80**, 363–386 (1989).
26. *Liebscher, K. and Smith, H.*: Essential and nonessential trace elements. *Arch. Environ. Health* **17**, 881–890 (1968).
27. *Zhang, C.L. and Popp, F.A.*: Log-normal distribution of physiological parameters and the coherence of biological systems. *Medical Hypothesis* **43**, 11–16 (1994).
28. *Hecht, H. and Honikel, K.O.*: Assessment of data sets containing a considerable number of values below the detection limits. *Z. Lebensm.-Unters.-Forsch.* **201**, 592–597 (1995).
29. *Quinche, J.P.*: Le sélénium des blés cultivés en Suisse romande et au Tessin. *Rev. Suisse Agric.* **26**, 109–113 (1994).
30. *Quinche, J.P.*: Teneurs en quelques macro- et oligo-éléments des grains des variétés de blé d'automne Arina et Zénith. *Schweiz. Landw. Fo.* **29**, 160–176 (1990).
31. *Rosenfeld, I. and Beath, O.A.*: Selenium. Geobotany, biochemistry, toxicity, and nutrition. Academic Press, New York and London 1964.

32. *Beuggert, H., Andrey, D., Guggisberg, H., Herrmann, A. und Huber, D.*: Monitoring-Programm «Schwermetalle in Lebensmitteln». VI. Blei, Cadmium, Kupfer und Zink in Schweizer Karotten. *Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg.* **84**, 27–47 (1993).
33. *Anonym*: Schwermetalle und Fluor in Mineraldüngern. Schriftenreihe Umwelt Nr. 162, Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft, Bern, November 1991.
34. *Ylärinta, T.*: Selenium fertilization in practice in Finland. In: Nève, J., Favier, A. (eds.), Selenium in medicine and biology. In: Nève, J. and Favier, A. (eds.), Selenium in medicine and biology. Proceedings of the 2nd International Congress of Trace Elements in Medicine and Biology, March 1988, Avoriaz, France, p. 341–344. Walter de Gruyter, Berlin – New York 1988.
35. *Euroola, M., Ekholm, P., Ylinen, M., Koivistoinen, P. and Varo, P.*: Effects of selenium fertilization on the selenium content of cereal grains, flour and bread produced in Finland. *Cereal Chem.* **67**, 334–337 (1990).
36. *Stünzi, H.*: Applikation von Selen auf Dauerwiesen. 1. Wirkung von Selenit und Selenat auf verschiedene Pflanzenarten im Langzeitversuch. *Schweiz. Landw. Fo.* **27**, 191–201 (1988).
37. *Hartfiel, W. und Schulte, W.*: Selenmangel in der Bundesrepublik Deutschland (II). *Akt. Ernähr.* **13**, 77–82 (1988).
38. *Haygarth, P. M., Jones, K. C. and Harrison, A. F.*: Selenium cycling through agricultural grasslands in the UK: budgeting the role of the atmosphere. *Sci. Total Environ* **103**, 89–111 (1991).
39. *Haygarth, P. M., Cooke, A. I., Jones, K. C., Harrison, A. F. and Johnston, A. E.*: Long-term change in the biochemical cycling of atmospheric selenium: deposition to plants and soil. *J. Geophysical Res.* **98**, 16769–16776 (1993).
40. *Iskander, F.Y., Morad, M.M., Klein, D.E. and Bauer, T.L.*: Determination of protein and 11 elements in six milling fractions of two wheat varieties. *Cereal Chem.* **64**, 285–287 (1987).
41. *Ferretti, R.J. and Levander, O.A.*: Effect of milling and processing on the selenium content of grains and cereal products. *J. Agr. Food Chem.* **22**, 1049–1051 (1974).
42. *Robberecht, H.J., Deelstra, H. and Van Schoor, O.*: Effect of milling and refining on the selenium and chromium content of cereals. *Belgian J. Food Chem. Biotechnol.* **45**, 43–49 (1990).
43. *Anonym*: Schweizerische Aussenhandelsstatistik Jahresstatistik, Erster Band 1995, Eidg. Oberzolldirektion, Bern, S. 67.
44. *Haldimann, M., Dufossé, K. und Zimmerli, B.*: Unpublizierte Analysenresultate, 1996.
45. *Barclay, M.N.I. and Macpherson, A.*: Selenium content of wheat for bread making in Scotland and relationship between glutathion peroxidase (EC 1.11.1.9) levels in whole blood and bread consumption. *Br. J. Nutr.* **68**, 261–270 (1992).
46. *Mutanin, M. and Kovistoinen, P.*: The role of imported grain on the selenium intake of Finnish population in 1941–1981. *Int. J. Vit. Nutr. Res.* **53**, 102–108 (1983).
47. *Yang, G., Zhou, R., Yin, S., Gu, L., Yan, B., Liu, Y., Liu, Y. and Li, X.*: Studies of safe maximal daily dietary selenium intake in a seleniferous area in China. 1. Selenium intake and tissue selenium levels of the inhabitants. *J. Trace Elem. Electrolytes Health Dis.* **3**, 77–87 (1989).
48. *Olson, O.E. and Palmer, I.S.*: Selenium in foods purchased or produced in South Dakota. *J. Food Sci.* **49**, 446–452 (1984).
49. *Anonym*: Selenversorgung der Bevölkerung der Schweiz. Besser als im Ausland, aber vom Ausland abhängig. *BAG Bulletin Nr. 42*, 7–8 (1995).

50. *Amodio-Cocchieri, R., Arese, A., Roncioni, A. and Silvestri, G.*: Evaluation of the selenium content of the traditional Italian diet. *Int. J. Food Sci. Nutr.* **46**, 149–154 (1995).
51. *Di Giacomo, F.*: Il contenuto di seleno in alcuni tipi di frumento e di paste alimentari. *Tecnica Molitoria* **39**, 171–173 (1988).
52. *Teherani, D.K.*: Trace elements in rice. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Letters* **117**, 133–143 (1987).
53. *Brüggemann, J. und Ocker, H.*: Selengehalte in inländischem Brotgetreide. *Getreide, Mehl, Brot* **44**, 3–8 (1990).
54. *Oster, O. and Prellwitz, W.*: The daily dietary intake of West German adults. *Biol. Trace Elem. Res.* **20**, 1–14 (1989).
55. *Barclay, M. and MacPhearson, A.*: Selenium content of wheat flour used in the UK. *J. Sci. Food Agric.* **37**, 1133–1138 (1986).
56. *Simonoff, M., Hamon, C., Moretto, P., Llabador, Y. and Simonoff, G.*: Selenium in foods in France. *J. Food Compos. Anal.* **1**, 295–302 (1988).
57. *Lorenz, K.*: Selenium in wheats and commercial wheat flours. *Cereal Chem.* **55**, 295–307 (1978).
58. *Snook, J.T., Palmquist, D.L., Vivian, V.M. and Moxon, A.L.*: Selenium content of foods purchased or produced in Ohio. *J. Am. Dietet Assoc.* **87**, 744–749 (1987).
59. *Arthur, D.*: Selenium content in Canadian food. *Can. Inst. Food Sci. Technol. J.* **5**, 165–169 (1972).
60. *Schweizerischer Verband der Biscuits- und Confiseriefabrikanten*: Die schweizerische Dauerbackwarenindustrie. *Swiss Food* **17** (7/8), 8–10 (1995).
61. *Verband Schweizerischer Teigwarenfabrikanten*: Jahresstatistik 1994 der schweizerischen Teigwarenindustrie. *Swiss Food* **17** (5), 9–10 (1995).
62. *Pfannhauser, W.*: Der Versorgungsstatus mit dem essentiellen Spurenelement Selen in Österreich. *Lebensmittelchemie* **48**, 123–124 (1994).
63. *Bundesamt für Landwirtschaft, Wirtschaftliche Landesversorgung*: Persönliche Mitteilung, Februar 1996.
64. *Sabersky, A.*: Spurenelemente – Viel hilft nicht immer viel. *Öko-Test Magazin* **10**, 45–48 (1992).
65. *Minder, W.E.*: Selen – Eigenschaften und medizinische Bedeutung dieses Spurenelementes. *Der Inform. Arzt, gazette médicale* **12**, 635–647 (1991).
66. *Terry, N., Carlson, C., Raab, T. K. and Zayed, A. M.*: Rates of selenium volatilization among crop species. *J. Environ. Qual.* **21**, 341–344 (1992).
67. *Zieve, R. and Peterson, P. J.*: Volatilization of selenium from plants and soils. *Sci. Total Environ.* **32**, 197–202 (1984).
68. *Rychener, M., Bundesamt für Landwirtschaft*: Persönliche Mitteilung 1995.
69. *Haldimann, M. und Zimmerli, B.*: Nicht publizierte Resultate, 1996.

Max Haldimann
 Karin Dufossé
 Dr. Bernhard Zimmerli
 Bundesamt für Gesundheitswesen
 Abteilung Lebensmittelwissenschaft
 Sektion Lebensmittelchemie
 Postfach
 CH-3000 Bern 14