Zeitschrift: Mitteilungen aus Lebensmitteluntersuchungen und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 95 (2004)

Heft: 6

Artikel: Elementgehalt- und Isotopenverhältnis-Untersuchungen zur Ermittlung der Anbautechnik von Tomaten

Autor: Imhof, D. / Beuggert, H. / Dileme, F.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-981847

Nutzungsbedingungen

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

Conditions d'utilisation

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

Terms of use

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

Download PDF: 15.07.2025

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

Elementgehalt- und Isotopenverhältnis-Untersuchungen zur Ermittlung der Anbautechnik von Tomaten*

D. Imhof, H. Beuggert, F. Dileme, D. Enggist, W. Pohl, E. Rutschmann
Kantonales Labor Zürich, Fehrenstrasse 15, 8030 Zürich

Einleitung

Eine Vielzahl von Gemüsen und Früchten wird heute mit erdelosen Anbautechniken (Hors-Sol) in Gewächshäusern kultiviert. Ebenfalls findet die Sol-Anbautechnik Anwendung, die konventionellem Boden Nährlösungen analog der Hors-Sol-Technik zuführt. In den Beneluxländern werden bestimmte Gemüse ausschliesslich aus Hors-Sol-Kulturen produziert. In der Schweiz beträgt der Hors-Sol-Anbau ca. 12% der gesamten Gemüseproduktion. Die wichtigsten Vertreter sind Tomaten, Gurken und Peperoni. Eine Untersuchung der Energiebilanz und Umweltbelastung hat gezeigt, dass Hors-Sol-Kulturen, die wiederverwendbare Substrate und rezirkulierbare Nährlösungen verwenden, insgesamt ökologisch günstiger zu bewerten sind als traditionelle Intensivkulturen (1). Dennoch stellen die Hors-Sol-Kulturen in bezug auf die Nährstoffbelastung der Gewässer und der Abfallentsorgung ein Risiko dar. Im Vergleich zu traditionellen Kulturen im Gewächshaus sind die Erträge um durchschnittlich mindestens 10–20% höher und der Energieverbrauch um etwa 10% niedriger (1, 2). Der Einsatz von Pflanzenbehandlungsmitteln kann in der Hors-Sol-Anbautechnik im Vergleich zu den traditionellen Kulturen eingeschränkt werden, weil einige Pflanzenschutzmittel direkt der Nährlösung beigegeben werden können. Die Bekämpfung von Unkräutern entfällt vollständig (1). Eine Eigenschaft der Hors-Sol-Kultur besteht unter anderem darin, dass sich dieses Kulturverfahren an jedem beliebigen Standort reproduzieren lässt, während bei der traditionellen Kultur den unterschiedlichen Eigenschaften von Böden und Klima oft nur ungenügend Rechnung getragen werden kann (1).

Hors-Sol- und Bodenanbau-Tomaten unterscheiden sich nicht im Geschmack, der seinerseits von vielen Faktoren, wie beispielsweise dem Reifegrad, der Sorte, der

* Vortrag gehalten an der Jahresversammlung der SGLUC vom 9./10. September 2004

Witterung und den Transport- und Lagerbedingungen beeinflusst wird. Hors-Sol-Produkte sind anhand ihres äusseren Erscheinungsbildes, ihrer Beschaffenheit, ihres Zucker-, Vitamin-, Antioxidantien- und Elementgehaltes (Phosphor, Stickstoff, Schwefel, Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, Eisen, Zink, Kupfer, Mangan, Molybdän etc.) nicht von Bodenanbau-Produkten zu unterscheiden. Bezüglich der Produktequalität spielt das Anbauverfahren im Vergleich zum Einfluss der Sorten, des Klimas, der Ernteperiode und dem Reifegrad eine untergeordnete Rolle (1, 3–5).

Probenauswahl

Als Untersuchungsmaterial wurde die Rundtomate gewählt, da sie ganzjährlich auf dem Markt erhältlich ist. Eine einheitliche Sorte wurde bewusst nicht in Betracht gezogen, da auf dem Markt eine Vielzahl von Sorten wie Shirley, Durinta, Frontera, Profilo, Elegance, Ambiance etc. angeboten werden. Aus Spanien und Holland wurden neben Rundtomaten, auch noch Fleisch- und Cherrytomaten untersucht.

Tabelle 1
Zusammensetzung der Tomatenauswahl. Die Elementgehalt- und Isotopenverhältnis-Untersuchungen umfassten 93 Untersuchungen mit insgesamt 357 Tomaten. 6 à 6 bedeutet, dass 6 unabhängige Untersuchungen mit jeweils 6 Tomaten durchgeführt wurden

Anbauart	*Anbaugebiet*	*Art*	*Sorte*	*Anz. Tomaten*
Hors-Sol	Wallis	Rundtomaten	Shirley	6 à 6, 15 à 1
Hors-Sol	Thurgau	Rundtomaten	Durinta	3 à 5
Hors-Sol	Thurgau	Rundtomaten	Frontera/Profilo	3 à 5
Hors-Sol	Holland	Rundtomaten	unbekannt	3 à 6
Hors-Sol	Holland	Fleischtomaten	unbekannt	3 à 6
Hors-Sol	Holland	Cherrytomaten	unbekannt	3 à 12
Bodenanbau	Wallis	Rundtomaten	Shirley	6 à 6, 15 à 1
Bodenanbau	Spanien	Rundtomaten	unbekannt	3 à 6
Bodenanbau	Spanien	Fleischtomaten	unbekannt	3 à 6
Bodenanbau	Spanien	Cherrytomaten	unbekannt	3 à 12
Sol	Wallis	Rundtomaten	Shirley	6 à 6, 15 à 1
Sol	Thurgau	Rundtomaten	Elegance	3 à 5
Sol	Thurgau	Rundtomaten	Ambiance	3 à 5

Die Tomaten aus dem Wallis wurden vom Centre d'arboriculture et d'horticulture des fougères in Conthey zur Verfügung gestellt (6). Die untersuchten Tomaten aus dem Wallis stammten allesamt aus dem ersten Drittel des Stockes. Die Hors-Sol-Tomaten aus dem Thurgau stammten aus Stettfurt und die Sol-Tomaten aus Ellikon a. Th. (7). Die Bewässerung beider Anlagen erfolgte aus der Thur. Die Bodenanbau-Tomaten aus Spanien und die Hors-Sol-Tomaten aus Holland wurden vom Migros-Genossenschafts-Bund zur Verfügung gestellt (8).

Methodik

Die Einstellungen am ICP-Quadrupol-MS unterscheiden sich bei der Elementgehaltbestimmung grundlegend von der Isotopenverhältnisbestimmung (9, 10). In Abhängigkeit der Anwendung werden Messdaten entweder bei einer kleinen Anzahl langer oder einer grossen Anzahl kurzer Messzyklen (Sweeps) erfasst. Viele Wiederholmessungen (Replikates) mit kurzen Messzyklen werden normalerweise für präzise Isotopenverhältnisbestimmungen verwendet, um Tieffrequenzstörungen zu minimieren. Bei der Elementgehaltbestimmung ist eine erhöhte Empfindlichkeit nötig, so dass eine kleinere Anzahl Messzyklen mit längeren Integrationszeiten (Dwell Time) gewählt wurden (Abbildung 1).

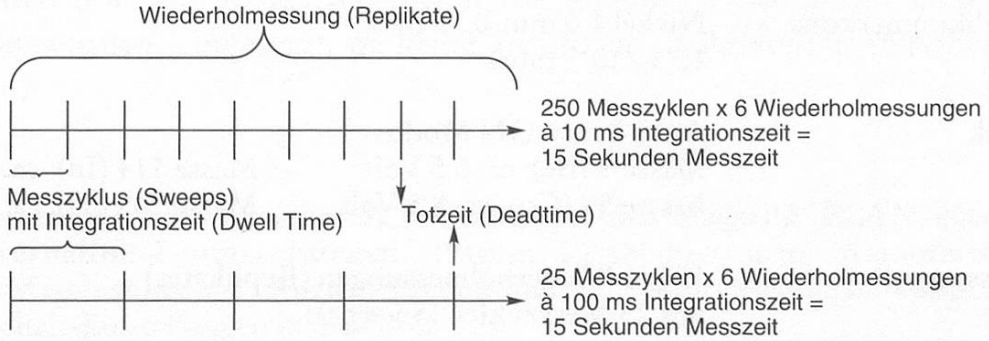

Abbildung 1 **Zur Erreichung einer reproduzierbaren Präzision wurden für die Isotopenverhältnis-Untersuchungen die oben abgebildete Messmethode gewählt.** Die untere Messmethode, die weniger auf Präzision als vielmehr auf die Empfindlichkeit (Nachweisgrenzen) ausgelegt ist, wurde für die Elementgehalt-Untersuchungen verwendet

Selbst unter optimalen Bedingungen ergeben Instabilitäten des Massenspektrometers und der Ionenoptik deutliche Einschränkungen in der Präzision der Isotopenverhältnisbestimmung. Massenabhängige Effekte (Massbias), Schwankungen beim Energieübertrag der Spule ins Plasma und den daraus resultierenden Ionisationsvorgängen, Veränderungen im Zerstäuberfluss, Ablagerungen an den Konen und in der Ionenoptik, Interferenzen und Matrixeffekte sind in der ICP-Quadrupol-MS beschrieben (11–13).

Einstellungen am ICP-Quadrupol-MS

Zur Elementgehalt- und Isotopenverhältnis-Untersuchung wurde ein ICP-Quadrupol-MS ELAN 6000 von Sciex/PE und als Zerstäubersystem eine konzentrische Glaskammer mit Meinhardzerstäuber eingesetzt.

Elementgehalt-Einstellungen – Bei der Elementgehaltbestimmung wurden für jedes Element 3 Wiederholmessungen à 20 Messzyklen gewählt. Die Integrationszeiten (Dwelltime) betrugen für Cadmium, Blei, Nickel und Cobalt 200 ms pro

Messzyklus und für die restlichen Elemente 100 ms. Die effektive Messzeit pro Element betrug dadurch 2 bzw. 4 Sekunden pro Wiederholmessung. Die Alkali- und Erdalkalielemente wurden in einer 1:10 Verdünnung in einem Messdurchgang und die restlichen in einer 1:5 Verdünnung in ebenfalls einem Messdurchgang bestimmt. Die Gesamtmesszeit betrug ca. 4–5 Minuten. Als interner Standard wurde für alle Elemente Rhodium gewählt. Die Ionenoptik musste daher im ON Modus betrieben werden. Für einige Elemente wurden Korrekturgleichungen eingesetzt (Tabelle 2).

Tabelle 2
Die Parametereinstellungen am ICP-Quadrupol-MS Sciex/PE ELAN 6000 für die Elementgehalt-Untersuchungen

Plasma	1150 Watt	
Zerstäubersystem	konzentrische Glaskammer mit Meinhardzerstäuber (14–17)	
Argonfluss	0,78 L/min	
Sampling/Skimmerkone	Nickel 1,0 mm/0,75 mm	
Vakuum	$1{,}75 \times 10^{-5}$ mbar	
Ionenoptik	Auto Lense ON Modus	
	Masse 9 (Be): ca. 6,5 Volt	Masse 114 (In): ca. 9,0 Volt
	Masse 59 (Co): ca. 8,5 Volt	Masse 205 (Tl): ca. 10,0 Volt
Einzelmessungen	150 (6 Wiederholmessungen (Replikates) mit 25 Messzyklen (Sweeps))	
Integrationszeit (Dwell Time)	200 ms: ^{59}Cobalt, $^{58/62}$Nickel, $^{111/114}$Cadmium, $^{206/208}$Blei	
	100 ms: die übrigen Elemente	
Massenauflösung	0,7 amu für alle Elemente	
Totzeit (Deadtime)	50 ns	
Auswaschzeiten	120 Sekunden	
Korrekturgleichungen	$^{64/66}$Zn:	$-0{,}035313 \times {}^{60}$Ni; $-0{,}767543 \times {}^{72}$Ge
	^{85}Rb:	$-0{,}084766 \times {}^{88}$Sr
	^{88}Sr:	$-0{,}385713 \times {}^{85}$Rb; $-1{,}504348 \times {}^{83}$Kr
	^{98}Mo:	$-0{,}110588 \times {}^{101}$Ru
	$^{111/114}$Cd:	$-0{,}026826 \times {}^{118}$Sn
	^{137}Ba:	$-0{,}000903 \times {}^{139}$La $-0{,}002825 \times {}^{140}$Ce
	$^{206/208}$Pb:	$-0{,}230074 \times {}^{202}$Hg

Isotopenverhältnis-Einstellungen – Bei der Isotopenverhältnisbestimmung wurden pro Messung jeweils nur die Isotope des entsprechenden Elementes bestimmt. Dadurch wurden je nach Isotop 600–1500 Einzelmessungen (3–5 Wiederholmessungen mit 200–500 Messzyklen) erreicht. Die Integrationszeit (Dwelltime) betrug für die Isotope $^{24/25}$Magnesium, ^{87}Strontium und ^{137}Barium 20 ms und für die restlichen 10 ms pro Messzyklus. Die effektive Messzeit pro Isotop betrug dadurch 0,6 bis 3 Sekunden pro Wiederholmessung. Die Verdünnungen wurden so gewählt, dass der Detektor für Blank, Kalibration und Proben im Pulse-Modus maximal 100000–500000 Einschläge pro Sekunde (cps) erhielt. Die Ionenoptik wurde im

Autolense OFF Modus betrieben und vor jeder Messung für das jeweilige Element optimiert. Die Spannungen an der Ionenoptik mussten vor jeder Messung neu ermittelt werden und betrugen für Magnesium ca. 6,5 Volt, für Zink, Strontium und Rubidium ca. 9,0 Volt, für Barium 9,5 Volt und für Blei ca. 10 Volt (Tabelle 3). Für die Zink-, Strontium- und Rubidium-Isotope wurden die Korrekturgleichungen der Elementgehaltbestimmung verwendet (Tabelle 2). Mit diesen Einstellungen wurden relative Standardabweichungen von ca. 0,5 % für Magnesium und ca. 1–2 % für die übrigen Isotope erreicht (Tabelle 4). Blei wies bei den Hors-Sol-Tomaten relative Standardabweichungen bis 5 % auf, was auf die geringen Gehalte zurückzuführen war. Für die Isotopenverhältnis-Untersuchungen wurde kein interner Standard zugegeben, da sich im Plasma das Ionisationsverhalten der jeweiligen Isotopenpaare entspricht. Zur Normierung der Isotopenverhältnisse wurden die entsprechenden ICP-MS-Standardlösungen, die für die Elementgehalt-Untersuchung verwendet wurden, eingesetzt, da keine zertifizierten Referenzmaterialien verfügbar waren.

Tabelle 3
Die Parametereinstellungen am ICP-Quadrupol-MS Sciex/PE ELAN 6000 für die Isotopenverhältnis-Untersuchungen. Plasma, Zerstäubersystem, Argonfluss, Konen, Vakuum, Massenauflösung, Auswaschzeiten und Korrekturgleichungen entsprechen den Elementgehalt-Einstellungen in Tabelle 2

Ionenoptik	Auto Lense OFF Modus Magnesium: ca. 6,5 Volt Zink, Strontium: ca. 9,0 Volt	 Rubidium, Barium: ca. 9,5 Volt Blei: ca. 10,0 Volt
Einzelmessungen	1500 (6 Wiederholmessungen (Replikates) mit 250 Messzyklen (Sweeps))	
Integrationszeit (Dwell Time)	20 ms: $^{24/25}$Magnesium, $^{86/87}$Strontium, ^{137}Barium 10 ms: $^{85/87}$Rubidium, ^{88}Strontium, ^{138}Barium, $^{206-208}$Blei	
Totzeit (Deadtime)	35 ns	
Verdünnungen	100000–500000 Einschläge pro Sekunde (cps)	

Tabelle 4
Standard-Isotopenverhältnisse. Die Methode lieferte Standardabweichungen (RSD) von maximal 0,5 %, gemessen über einen Zeitraum von 11 Wochen. Die Schwankungen beim Zink waren vermutlich auf Molekülstörungen zurückzuführen. Die absolute Standardabweichung ist jeweils mit den letzten Stellen des angegebenen Mittelwertes angegeben d.h. 1,740 ± 8 entspricht 1,740 ± 0,008

$^{24/25}Mg$	±	$^{64/66}Zn$	±	$^{86/88}Sr$	±	$^{87/85}Rb$	±	$^{138/137}Ba$	±	$^{206/208}Pb$	±	$^{207/208}Pb$	±
0,126	0	1,740	8	0,119	0	0,385	1	6,39	3	0,460	2	0,423	3
0,126	0	1,746	15	0,119	0	0,386	1	6,40	2	0,461	2	0,423	2
0,126	0	1,727	7	0,119	1	0,386	1	6,40	3	0,459	1	0,421	2
0,126	0	1,737	12	0,120	0	0,386	1	6,41	4	0,462	3	0,422	2
0,126	0	1,746	11	0,119	0	0,387	1	6,40	2	0,460	3	0,423	1

Probenvorbereitung

Die Voraussetzung zur empfindlichen Elementgehalt- und präzisen Isotopenverhältnisbestimmung war die Minimierung von potentiellen Kontaminationen und Interferenzen, sowie die Reduktion verschiedenster Bias (18). Die Tomatenproben wurden in Quarzgläsern in einem Mikrowellenaufschlussgerät vollständig oxidiert (19–23), um Matrixeffekte organischer Bestandteile der Tomaten im Plasma oder Massenspektrometer zu vermeiden. Bei der Probenaufarbeitung wurden jeweils 200 mg getrockneter oder 1 g frischer Tomaten mit 5 ml konzentrierter, hochreiner Salpetersäure versetzt und im Mikrowellenaufschlussgerät 5 Minuten mit 250 Watt Leistung behandelt und anschliessend der Oxidationsprozess während 8 Minuten bei 600 Watt und weitere 7 Minuten bei 350 Watt vervollständigt. Die Aufschlusstemperatur betrug maximal 200 °C und der Aufschlussdruck 45 bar. Die Tomatenproben wurden schliesslich in einer 1:10 Verdünnung für die Alkali- und Erdalkalielemente und in einer 1:5 Verdünnung für die übrigen Elemente im ICP-MS gemessen.

Dünger

Die in der Hors-Sol bzw. Sol-Anbautechnik eingesetzten Dünger (7) mussten auf ihren Mineralstoffgehalt untersucht werden, da diese Elemente nur bedingt für die quantitative Elementkonzentrations- und Isotopenverhältnisbestimmung zu verwenden waren. Dazu gehörten Phosphor, Stickstoff, Schwefel, Chlor, Bor, Selen, Magnesium, Calcium, Natrium, Kalium, Eisen, Kupfer, Mangan, Zink und Molybdän (Tabelle 5). Weitere Elemente konnten nicht nachgewiesen werden. Die Qualität der untersuchten Dünger war erstaunlich hoch.

Tabelle 5
Elementzusammensetzung der in der Hors-Sol- und Sol-Anbautechnik eingesetzten Dünger. Weitere Elemente konnten nicht nachgewiesen werden. Die Nachweisgrenzen entsprachen den technischen Möglichkeiten des ICP-MS ELAN 6000

Dünger	*Elemente*	*Dünger*	*Elemente*
Bittersalz	S, Cl, K	Magnesiumoksit	Mg, Na, S, Cl, Fe, Cu, Zn
Bor	S, Cl, K, Fe	Mangansulfat	Mn, Cl, K, Na, Fe, Zn, Se
Borsäure	B, Na, S, Cl, K, Zn	Molybdän	Mg
Eisen 6 %	Fe, Na, S, Cl, Mn, Zn, Rb	Phoskalin	Na, Mo, S, Cl, K, Fe
Kalin	K, Cl	Potanit 46 %	P, Cl, K, Se
Kalksalpeter	Zn, Cu, Cl, K, Na, Sr	Zinksulfat	Cl, K, Na, Mn, Zn, Rb
Kupfer 25 %	Cu, Na, S, Cl, Fe, Ni, Zn		Zn, S, Na, Cl, K, Fe

Elementgehalt-Untersuchungen

Die ICP-MS-Elementscreen-Analyse lieferte einen Überblick der Elemente und Isotope, die aufgrund ihrer Elementgehalte für eine Unterscheidung der Anbauarten überhaupt in Betracht gezogen werden konnten. Um ein transparentes Bild der Countsverteilung, die für die Methodenentwicklung der Isotopenverhältnis-

Bestimmung nötig war, zu erhalten, wurden die gemessenen Einschläge im Detektor (Counts pro Sekunde) in Kategorien von 0–5 unterteilt (Abbildung 2). Die ICP-MS-Elementscreen-Analyse lieferte für die konventionell angebauten Tomaten signifikante Elementgehalte bei den Schwermetallen Cadmium und Blei, den Spurenelementen Aluminium, Cobalt und Nickel, den Alkali- und Erdalkalielementen Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Magnesium, Calcium, Strontium und Barium sowie den Düngerelementen Zink, Eisen, Kupfer und Molybdän. Der Elementscreen verdeutlicht die Elementvielfalt in den Tomaten aus dem Wallis im Vergleich zu den Hors-Sol-Tomaten aus Holland oder Thurgau.

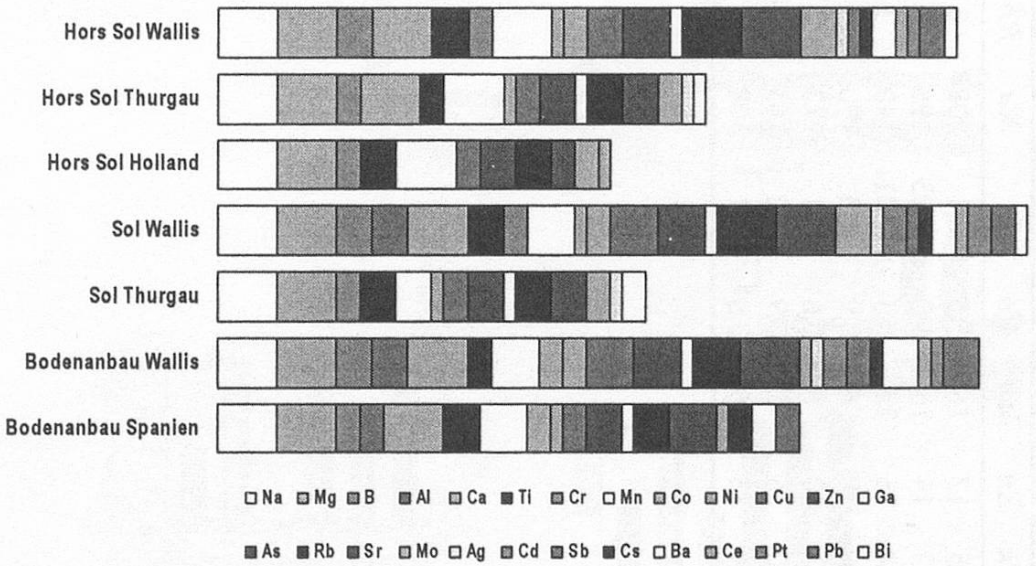

Abbildung 2 **Der Raster-Elementscreen beruhte auf der halbquantitativen Analyse von 74 Elementen. Dargestellt sind jene Elemente, die mindestens eine 3-fache Blindkonzentration aufweisen.** Raster 0=<100 cps; 1=<5000 cps; 2=5000–50000 cps; 3=50000–200000 cps; 4=200000–500000 cps; 5=>500000 cps

Ein erheblicher Vorteil der erdelosen Verfahren ist die Vermeidung der unerwünschten Aufnahme von Schwermetallen aus kontaminierten Böden. Entsprechend wurden in den Sol- und Bodenanbau-Tomaten auch deutlich höhere Blei- und Cadmiumgehalte nachgewiesen als in den erdelosen (Tabelle 6). Allerdings wiesen auch die Hors-Sol-Tomaten aus dem Wallis nachweisbare Cadmiumgehalte auf und die Sol-Tomaten aus dem Wallis enthielten im Gegensatz zum Thurgau keine Bleigehalte. Aluminium, Cobalt und Nickel finden im Dünger keine Verwendung und eignen sich daher bevorzugt zur Unterscheidung der Anbauart (Abbildung 3). Konventionell angebaute Tomaten enthielten mehr Cobalt und Nickel als Tomaten aus dem Hors-Sol-Anbau (Tabelle 6). Die Gehalte der Sol-Tomaten lagen dazwischen. Auch Nickel zeigte zum Teil ein widersprüchliches Bild. Im Natrium-, Magnesium- und Calciumgehalt waren keine offensichtlichen Konzentrations-

Tabelle 6

Elementgehalte von Rundtomaten aus Hors-Sol- (HS), Sol- (S) und Bodenanbau (B). VS=Wallis, NL=Holland, TG=Thurgau und E=Spanien. Die Werte resultierten aus Mittelwerten von 3 Proben à je 6 Tomaten (18 Tomaten)

mg/kg			*Cd*	*Pb*	*Co*	*Ni*	*Cu*	*Zn*	*Mn*	*Mo*	*Li*	*Na*	*Rb*	*Mg*	*Ca*	*Sr*	*Al*	*Ba*	*TS*
HS	VS	Rund	0,03	<0,01	<0,01	0,1	5	17	16	1,5	0,1	208	8	1253	832	5	<0,01	0,1	6,1
HS	NL	Rund	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	3	14	16	1,0	<0,05	198	5	1244	1415	1	<0,01	0,1	5,7
HS	TG	Rund	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	4	15	22	0,3	<0,01	140	3	1210	1044	4	<0,01	0,4	5,7
S	VS	Rund	0,07	<0,01	0,06	0,5	6	19	4	0,9	0,3	190	10	1190	1192	4	<0,01	0,1	5,4
S	TG	Rund	0,04	0,45	0,02	<0,01	3	10	6	0,6	0,1	213	3	1160	1516	5	<0,01	0,5	5,8
B	VS	Rund	0,09	0,17	0,09	1,0	10	26	7	0,9	0,2	163	7	1363	2396	9	2,1	1,4	5,9
B	E	Rund	0,07	0,19	0,09	0,2	4	13	25	0,8	0,1	308	5	1197	1125	5	0,5	0,2	5,6

unterschiede festzustellen. Dagegen wiesen die konventionell angebauten Tomaten einen etwas höheren Lithium- und Strontiumgehalt auf. Jedenfalls konnte aus den vorliegenden Elementgehalten nicht ohne weiteres auf die Anbautechnik geschlossen werden. Die Elementkonzentrationen stimmten nicht bei allen Elementen mit dem erwarteten Gehaltsmuster überein. Dass eine signifikante und zuverlässige Unterscheidung bzw. Zuordnung dennoch möglich war, zeigten die Berechnungen der Diskriminanzanalysen A bis U.

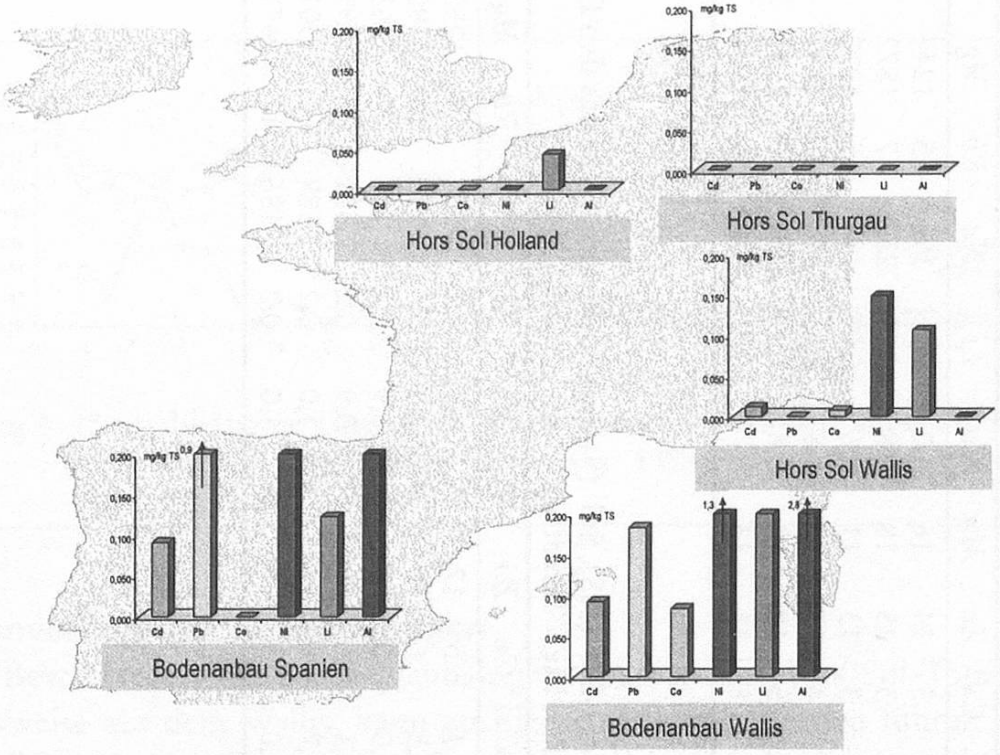

Abbildung 3 **Konventioneller und erdeloser Anbau unterscheidet sich signifikant in den Blei-, Cadmium-, Cobalt-, Nickel-, Lithium- und Aluminiumgehalten**

Tomatenarten

Rund-, Fleisch- sowie Cherrytomaten aus spanischem Boden- und holländischem Hors-Sol-Anbau unterschieden sich insbesondere im Trockengewicht (TS), aber auch im Gehalt der Elemente Lithium, Kupfer und Natrium, was besonders in den Diskriminanzanalysen I bis M zum Ausdruck kam (Abbildungen 12–14). Die Fleischtomaten wiesen einen 5- bis 10-fach höheren Nickel- und Kupfergehalt auf als die Rund- und Cherrytomaten (Tabelle 7). Die Kupfergehalte lieferten neben der Trockensubstanz in den Diskriminanzanalysen I bis M die signifikantesten Beiträge zur Unterscheidung der Tomatenart bei (Tabelle 16).

Tabelle 7

Elementgehalte der Sorten Rund-, Fleisch- und Cherrytomaten aus Hors-Sol- (HS) und Bodenanbau (B). NL = Holland, E = Spanien. Die Werte resultierten aus Mittelwerten von 3 Proben à je 6 Tomaten

mg/kg			*Cd*	*Pb*	*Co*	*Ni*	*Cu*	*Zn*	*Mn*	*Mo*	*Li*	*Na*	*Rb*	*Mg*	*Ca*	*Sr*	*Al*	*Ba*	*TS*
HS	NL	Rund	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	3	14	16	1,0	<0,05	198	5	1244	1415	1	<0,01	0,1	5,7
HS	NL	Fleisch	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	3	15	18	0,8	<0,05	237	7	1872	1623	1	<0,01	0,9	4,7
HS	NL	Cherry	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	3	13	11	0,6	<0,05	194	5	1220	771	<0,01	<0,01	0,1	7,3
B	E	Rund	0,07	0,19	0,09	0,2	4	13	25	0,8	0,1	308	5	1197	1125	5	0,5	0,2	5,6
B	E	Fleisch	0,03	<0,01	0,13	2,3	45	18	18	0,8	0,1	238	5	2636	2101	24	0,2	1,1	4,9
B	E	Cherry	0,04	<0,01	0,03	0,4	8	14	13	0,7	0,5	816	16	1925	794	4	<0,01	0,2	7,9

Tabelle 8

Elementgehalte von Walliser Rundtomaten aus Hors-Sol- (HS), Sol- (S) und Bodenanbau (B) aus den Erntejahren 1997 und 1998. Die Einzelwerte resultierten aus Mittelwerten von 3 Proben à je 6 Tomaten

Jahr	*mg/kg*		*Cd*	*Pb*	*Co*	*Ni*	*Cu*	*Zn*	*Mn*	*Mo*	*Li*	*Na*	*Rb*	*Mg*	*Ca*	*Sr*	*Al*	*Ba*	*TS*
1997	HS	VS	0,03	<0,01	<0,01	0,1	5	17	16	1,5	0,1	208	8	1253	832	5	<0,01	0,1	6,1
	S	VS	0,07	<0,01	0,06	0,5	6	19	4	0,9	0,3	190	10	1190	1192	4	<0,01	0,1	5,4
	B	VS	0,09	0,17	0,09	1,0	10	26	7	0,9	0,2	163	7	1363	2396	9	2,1	1,4	5,9
1998	HS	VS	0,05	<0,01	0,01	0,1	6	15	11	0,9	0,2	321	7	1595	1016	8	2,8	0,2	6,2
	S	VS	0,06	<0,01	0,03	0,7	6	14	9	1,0	0,2	189	7	1301	1845	7	2,9	0,5	6,0
	B	VS	0,09	0,12	0,11	1,0	15	26	11	1,0	0,2	186	11	1472	3094	10	3,7	1,7	6,1

Jahresvergleich – Aus dem Wallis standen Rundtomaten der Erntejahre 1997 und 1998 aus Hors-Sol-, Sol- und Bodenanbau zur Verfügung. Jene Elemente, die zur Unterscheidung der Anbauart beitrugen, zeigten in beiden Erntejahren vergleichbare Gehalte. Einzig der Aluminiumgehalt in den Hors-Sol- und Sol-Tomaten war im Erntejahr 1998 frappant höher (Tabelle 8). Die Düngerelemente zeigten Konzentrationsunterschiede von maximal 30 %.

Die Elementgehalte 15 unabhängiger Untersuchungen von Einzeltomaten jeweils aus konventionellem, Hors-Sol und Sol-Anbau wiesen bei allen Elementen reproduzierbare und ziemlich konstante Werte auf (Abbildung 4).

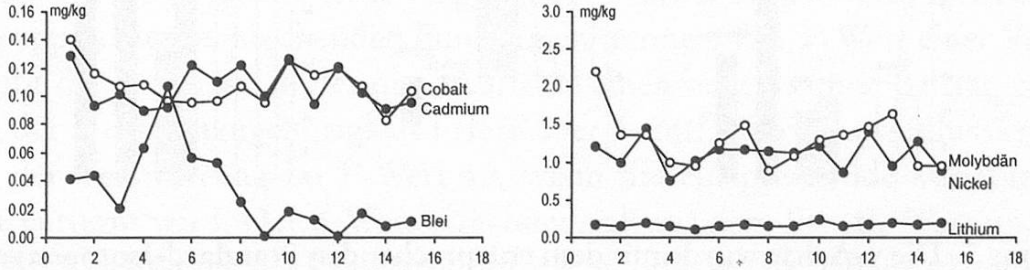

Abbildung 4 **15 unabhängige Untersuchungen von konventionell angebauten Einzeltomaten aus dem Wallis (Erntejahr 1998) zeigten keine signifikanten Elementgehalt-Unterschiede auf**

Isotopenverhältnis-Untersuchungen

Die Bewässerung mit mineralienhaltigem Wasser bei Hors-Sol-Tomaten, wie beispielsweise aus dem Wallis, kann zu Elementkonzentrationen führen, die konventionell angebauten Tomaten aus Spanien ähnlich sind. In diesen Fällen wurden die Isotopenverhältnisse jener Elemente bestimmt, die durch Bewässerung und nicht mittels Dünger in die Tomaten gelangten. Diese Einschränkung und die Tatsache, dass nicht bei allen Elementen geeignete Isotopenpaare oder genügend hohe Konzentrationen verfügbar waren, limitierte die Elementauswahl auf Strontium (Isotope 86, 88), Rubidium (85, 87) und Barium (137, 138) sowie in eingeschränktem Masse auch Magnesium (24, 25), Zink (64, 66, 68) und Blei (206, 207, 208). Andere Elemente, die nicht über Dünger in die Tomate aufgenommen werden, lagen in Hors-Sol-Tomaten in zu geringen Konzentrationen vor, um präzise Isotopenverhältnisse zu erzielen. Die Isotopenverhältnis-Unterschiede waren zwar äusserst minim, zeigten aber dennoch erstaunliche Ergebnisse. Insbesondere das $^{87/85}$Rubidium-Verhältnis war bei den Walliser Tomaten signifikant höher. Das $^{138/137}$Barium- und $^{207/208}$Blei-Verhältnis zeigte in den holländischen Tomaten deutlich niedrigere Werte als in den restlichen Regionen (Abbildung 5). Magnesium wies in allen untersuchten Tomaten identische Isotopenverhältnisse ($^{24/25}$Mg = 0,126 ± 0,001) auf, so dass diese nicht in die Diskriminanzanalysen einbezogen wurden.

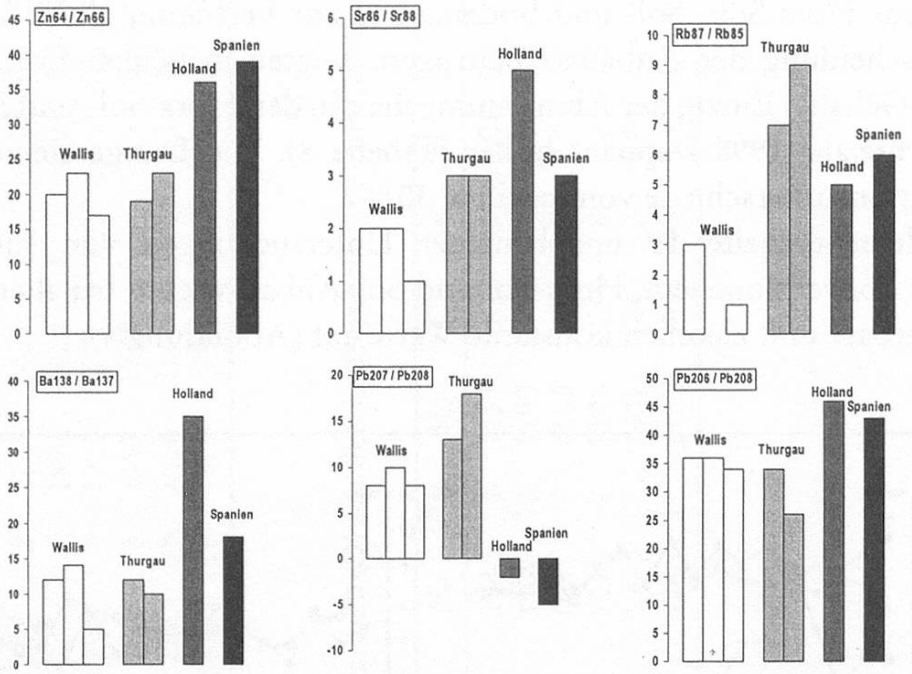

Abbildung 5 **Die y-Achse wurde mit dem entsprechenden Standard-Isotopenverhältnis auf null normiert.** Die y-Werte resultierten aus den absoluten Differenzen zu den Standard-Isotopenverhältnissen multipliziert mit 100 für Barium und mit 1000 für die anderen

Tabelle 9
Isotopenverhältnisse. Die Werte resultierten aus Mittelwerten von 3 Proben à je 6 Tomaten (18 Tomaten). Die absolute Standardabweichung ist jeweils mit der letzten Stelle des angegebenen Mittelwertes angegeben d.h. 1,755±7 entspricht 1,755±0,007. $^{24/25}$Magnesium wies bei allen Tomaten ein Isotopenverhältnis von 0,126±0,001 auf

Anbauart	*Gebiet*	$^{64/66}Zn$	$^{86/88}Sr$	$^{87/85}Rb$	$^{138/137}Ba$	$^{206/208}Pb$	$^{207/208}Pb$
Hors Sol	Wallis	1,755±7	0,118±0	0,383±2	6,52±8	0,424±4	0,430±2
Sol	Wallis	1,758±5	0,118±0	0,386±0	6,54±5	0,424±3	0,432±4
B.anbau	Wallis	1,752±6	0,119±0	0,385±2	6,45±4	0,426±4	0,430±1
Hors Sol	Thurgau	1,754±7	0,117±0	0,379±2	6,52±5	0,426±9	0,435±8
Sol	Thurgau	1,768±5	0,117±0	0,377±2	6,50±7	0,434±9	0,440±6
Hors Sol	Holland	1,771±3	0,115±0	0,381±2	6,75±7	0,414±6	0,420±4
B.anbau	Spanien	1,774±3	0,117±0	0,380±1	6,58±7	0,417±5	0,417±3
Standard	USA	1,735±9	0,120±0	0,386±1	6,40±3	0,460±2	0,422±2

Diskriminanzanalysen

Die Diskriminanzanalyse stellt ein statistisches Verfahren dar, das in Form von Linearkombinationen berechnet, welche Elementgehalte und Isotopenverhältnisse (Variablen) zwischen den Anbautechniken (definierte Gruppen) zur Unterscheidung und mit bestimmter Wahrscheinlichkeit zur Vorhersage der Gruppenzugehörigkeit verwendet werden kann. Die Diskriminanzanalyse führt das mit einer Vielzahl von

Variablen multivariate Problem auf ein bivariates zurück, indem dafür eine geeignete Linearkombination aller Variablen errechnet wird. Hinsichtlich der Berechnung ist sie der Varianzanalyse sehr ähnlich. Die Diskriminanzanalyse stellt allerdings ein deskriptives Verfahren dar, welches davon ausgeht, dass die Messwerte tatsächlich verschiedenen Gesamtheiten angehören.

Die Scatterdiagramme der Diskriminanzanalysen A bis U zeigen die Korrelationen der errechneten Funktionen (x-Achse: Root 1 und y-Achse: Root 2). Die erste Funktion (Root 1) lieferte jeweils die schärfste Gesamttrennung zwischen den Gruppen, die zweite Funktion (Root 2) die zweitschärfste. Der Begriff Root bezieht sich auf die Eigenwerte dieser Funktionen. Je grösser der standardisierte Eigenwert, desto grösser war der Beitrag der entsprechenden Variablen zur Trennung zwischen den Gruppen. Diese Koeffizienten sagen jedoch nichts darüber aus, zwischen welchen Gruppen die entsprechenden Funktionen trennen. Der F-Wert einer Variablen beschreibt das Ausmass, in der diese Variable einen bedeutsamen Beitrag zur Vorhersage der Gruppenzugehörigkeit liefert. Der F-entf.-Wert (Ausschluss) gibt den Beitrag der Veränderung im F-Wert an, wenn die entsprechende Variable in der Analyse entfernt wird. Der p-Wert errechnet sich aus dem F-entf.-Wert und ergibt unter Berücksichtigung der Freiheitsgrade die Signifikanz der entsprechenden Variablen zur Gruppentrennung an, wobei p-Werte kleiner 0,05 als signifikant gelten. Die in den Diskriminanzanalysen A bis U errechneten F-entf.-Werte, Roots und p-Werte sind in Anhang II aufgeführt.

Gruppenzugehörigkeit der Anbautechnik – Der erste Teil der Analyse umfasste als definierte Gruppen die drei Anbautechniken Hors-Sol-, Sol- und Bodenanbau und als Variablen oder Klassifizierungsmerkmale die Messdaten der Elementgehalte. Folgende Variablen wurden in den Diskriminanzanalysen A bis H verwendet: siehe Tabellen 10 und 11 auf Seite 654.

In der Diskriminanzanalyse A wurden alle verfügbaren Elementgehalte sowie die drei Tomaten- (Rund, Fleisch und Cherry) und Anbauarten (Hors-Sol, Sol, Bodenanbau) berücksichtigt (Tabelle 10). Die Scatterdiagramme in den Abbildungen 6 und 7 können zwar nicht die komplette Gesamttrennung abbilden, die graphische Darstellung der Roots 1 und 2 zeigt aber schon signifikante Gruppenzugehörigkeiten. Die p-Werte verdeutlichen, dass die Elementgehalte von Cobalt, Lithium, Rubidium, Aluminium und die Düngerelemente Zink, Mangan, Natrium und Calcium signifikante Beiträge zur Gruppentrennung beisteuerten. Insbesondere Lithium, Zink und Calcium wiesen die signifikantesten Beiträge zur Trennung auf. Zwar lieferte Blei ebenfalls eine deutlich signifikante Trennfunktion zwischen Hors-Sol und Bodenanbau (Diskriminanzanalyse E und H), die Bleiwerte des Sol-Anbau machten diesen Einfluss jedoch wieder zu nichte. Eine der spanischen Rundtomaten aus konventionellem Anbau wurde «falsch» als Sol-Anbau-Tomate klassifiziert (Tabelle 12). Die Hors-Sol- und Sol-Tomaten wurden hingegen richtig eingeteilt. Es ist allerdings nicht völlig auszuschliessen, dass diese spanische Rundtomate tatsächlich aus einem Sol-Anbaubetrieb stammt. Die Tomaten aus Spanien

Tabelle 10

Die in den Diskriminanzanalysen A–H zur Berechnung eingesetzten Elemente und Tomatenarten (R=Rund-, F=Fleisch- und C=Cherrytomaten) zur Ermittlung der Gruppenzugehörigkeiten (HS=Hors-Sol-, S=Sol- und B=Bodenanbau)

Diskriminanzanalyse			*Cd*	*Pb*	*Co*	*Ni*	*Cu*	*Zn*	*Mn*	*Mo*	*Li*	*Na*	*Rb*	*Mg*	*Ca*	*Sr*	*Al*	*Ba*
A	R-, F-, C-Tomaten	HS-, S-, B-Anbau	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
B	R-, F-, C-Tomaten	HS-, S-, B-Anbau			×			×	×		×	×	×		×		×	
C	R-Tomaten	HS-, S-, B-Anbau	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
D	R-Tomaten	HS-, S-, B-Anbau			×		×	×			×				×		×	
E	R-, F-, C-Tomaten	HS-, B-Anbau	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
F	R-, F-, C-Tomaten	HS-, B-Anbau			×					×	×						×	×
G	R-Tomaten	HS-, B-Anbau	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
H	R-Tomaten	HS-, B-Anbau		×	×		×	×							×	×	×	

Tabelle 11

Die p-Werte der Diskriminanzanalysen A–H, welche die Signifikanz der Variablen zur Gruppenzugehörigkeit angeben. p-Werte <0,05 wurden als signifikant gewertet

p-Wert	*Cd*	*Pb*	*Co*	*Ni*	*Cu*	*Zn*	*Mn*	*Mo*	*Li*	*Na*	*Rb*	*Mg*	*Ca*	*Sr*	*Al*	*Ba*
A	0,38	0,46	0,001	0,71	0,92	0,0002	0,05	0,27	0,0001	0,02	0,04	0,65	0,0001	0,95	0,031	0,27
B			0,002			0,0005	0,01		0,0002	0,01	0,005		0,0000		0,0004	
C	0,09	0,63	0,008	0,21	0,004	0,0003	0,45	0,11	0,03	0,25	0,88	0,40	0,001	0,53	0,002	0,13
D			0,0000		0,002	0,0000			0,0000				0,0000		0,01	
E	0,38	0,0000	0,003	0,89	0,42	0,14	0,70	0,007	0,0003	0,24	0,61	0,64	0,008	0,9	0,002	0,78
F		0,0000	0,0000					0,0004	0,0000				0,002		0,0000	
G	0,51	0,0000	0,0009	0,25	0,04	0,03	0,68	0,56	0,58	0,08	0,89	0,66	0,03	0,002	0,001	0,39
H		0,0000	0,0000		0,03	0,006							0,0004	0,0000	0,0001	

und Holland wurden über einen Gemüsehändler zur Untersuchung geliefert. Damit bleibt die Möglichkeit einer Falschdeklaration nicht ausgeschlossen.

Tabelle 12
Klassifizierungsmatrix der Diskriminanzanalysen A und B. Bei der Analyse A wurden von 15 Bodenanbau-Tomaten 14 richtig und eine als Solanbau-Tomate klassifiziert. Bei der Analyse B wurde diese Tomate als Hors-Sol ebenfalls falsch klassifiziert

Analyse A/B	*Prozent*	*Hors-Sol*	*Sol*	*Bodenanbau*
	korrekt	p=,44444	p=,27778	p=,27778
Hors-Sol	100	24	0	0
Sol	100	0	15	0
Bodenanbau	93	0/1	1/0	14
Gesamt	98	24/25	16/15	14

In der Analyse B wurden die aus Analyse A mit einer Signifikanz von $p<0{,}05$ ermittelten Elemente in die Berechnung einbezogen. Die Gruppentrennung fiel deutlich weniger ausgeprägt aus als in Analyse A (Abbildung 7). Die Elementgehalte von Lithium, Calcium und Aluminium zeigten die signifikantesten Beiträge zur Trennung. Die spanische Bodenanbau-Rundtomate wurde in der Analyse B zur Hors-Sol-Gruppe klassifiziert (Tabelle 12). Ansonsten ergab sich das gleiche Bild wie in Analyse A.

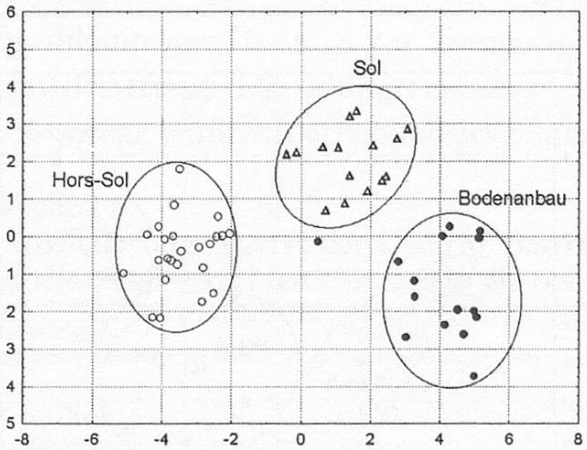

Abbildung 6 **In der Diskriminanzanalyse A wurden zur Berechnung alle verfügbaren Elementgehalte der Rund-, Fleisch und Cherrytomaten verwendet**

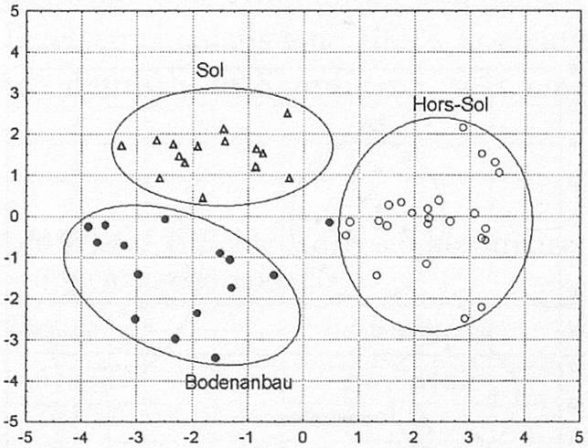

Abbildung 7 **In der Diskriminanzanalyse B wurden die signifikantesten Variablen der Analyse A eingesetzt (Cobalt, Zink, Mangan, Lithium, Natrium, Rubdium, Calcium und Aluminium)**

In den Diskriminanzanalysen C und D wurden nur noch die Elementgehalte der Rundtomaten in die Berechnungen einbezogen. Diese Auswahl wurde getroffen, weil Fleisch- und Cherrytomaten im Vergleich zu Rundtomaten unterschiedliche Trockengewichte aufweisen und der Vergleich derselben Tomatenart eine deutlichere Gruppenzugehörigkeit liefern sollte. Die Hors-Sol- und Sol-Tomaten zeigten Gruppenzugehörigkeiten, die deutlich geringere Streuungen aufwies. Die spanische Bodenanbau-Tomate wurde wiederum falsch klassifiziert. Die signifikantesten Beiträge lieferten die Elementgehalte von Cobalt, Lithium, Aluminium und wiederum der Düngerelemente Zink, Calcium sowie Kupfer. In der Analyse D wurden die zur Trennung signifikantesten Elemente ($p<0{,}05$) der Analyse C verwendet. Den signifikantesten Beitrag lieferten Cobalt, Zink, Lithium und Calcium, die zur selben Klassifizierung führte wie Analyse C.

Tabelle 13
Klassifizierungsmatrix der Diskriminanzanalysen C und D. Bei beiden Analysen wurden von 9 Bodenanbau-Tomaten 8 korrekt klassifiziert

Analyse C/D	*Prozent*	*Hors-Sol*	*Sol*	*Bodenanbau*
	korrekt	p=,42857	p=,35714	p=,21429
Hors-Sol	100	18	0	0
Sol	100	0	15	0
Bodenanbau	89	0	1	8
Gesamt	98	18	16	8

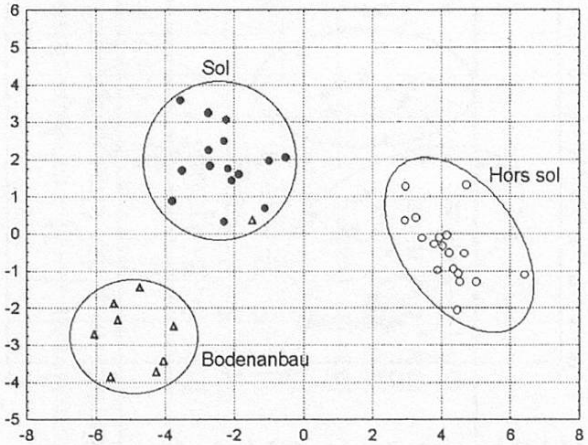

Abbildung 8 **In der Diskriminanzanalyse C wurden zur Berechnung nur die Elementgehalte der Rundtomaten verwendet**

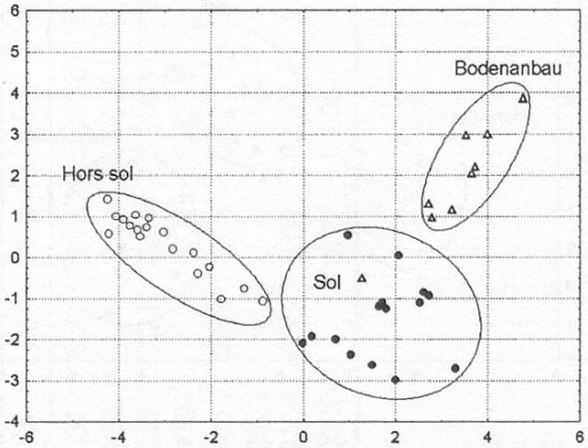

Abbildung 9 **In der Diskriminanzanalyse D wurden zur Berechnung alle signifikanten Elementgehalte der Analyse C eingesetzt (Cobalt, Zink, Kupfer, Lithium, Calcium und Aluminium)**

In der Analyse E wurden, wie schon in den Analysen zuvor, sämtliche verfügbaren Elementgehalte der Rund-, Fleisch- und Cherrytomaten zur Ermittlung der Gruppenzugehörigkeiten, die nur noch die Hors-Sol- und Bodenanbau-Techniken umfassten, berücksichtigt. Diese Auswahl wurde gewählt, weil der Sol-Anbau die Hauptmerkmale des Bodenanbaus, nämlich der Boden selbst, sowie die des Hors-Sol-Anbaus, nämlich die Zuführung des Düngers, vereint. Deshalb sind Sol-Tomaten nicht einfach von Tomaten der beiden anderen Anbautechniken zu unterscheiden. Die Diskriminanzanalysen E und F konnten nicht mehr in einem Scatterdiagramm aufgetragen werden, da sie nur zwei Gruppenzugehörigkeiten (Hors-Sol und Bodenanbau) zu klassifizieren hatten. Die signifikantesten Beiträge lieferten die Elemente Blei, Cobalt, Lithium, Aluminium, Molybdän und Calcium, was übrigens für die vier ersteren schon in der Elementgehaltbestimmung ersichtlich war (Abbildung 4). Im Gegensatz zu den Analysen zuvor, wies Blei den signifikantesten Beitrag auf. Wie schon oben diskutiert, gewinnen jetzt die Gehaltsunterschiede in den Hors-Sol- und Bodenanbau-Tomaten an Signifikanz , weil die relativ hohen Bleigehalte der Solanbau-Tomaten diesen Einfluss nicht mehr erniedrigten. Sowohl die Hors-Sol- wie auch die Bodenanbau-Tomaten wurden alle richtig klassifiziert. Die spanische Bodenanbau-Rundtomate, die in den Analysen zuvor, eine falsche Klassifizierung aufwies, wurde richtigerweise (!) dem Bodenanbau zugeordnet, weil natürlich eine Zuordnung zum Sol-Anbau nicht mehr möglich war. Die Analysen G und H berücksichtigten nur noch die Elementgehalte der Rundtomaten, wobei die Analyse H die signifikantesten Elemente der Analyse G einsetzte. Insbesondere die Elemente Blei, Cobalt, Strontium und Aluminium zeigten die signifikantesten Beiträge zur Trennung und lieferten ebenfalls eine 100 % korrekte Klassifizierung. Die Düngerelemente verloren deutlich an Signifikanz, was eine Voraussage natürlich erheblich erleichtert.

Tabelle 14
Klassifizierungsmatrix der Diskriminanzanalysen E und F. Beide Analysen klassifizierten alle 39 untersuchten Tomaten in die richtige Gruppenzugehörigkeit

Analyse E–H	*Prozent*	*Hors-Sol*	*Bodenanbau*
	korrekt	p=,61538	p=,38462
Hors-Sol	100	24	0
Bodenanbau	100	0	15
Gesamt	100	24	15

Die vier signifikantesten Elemente Blei, Cobalt, Strontium und Aluminium wurden in den Scatterdiagrammen der Abbildung 10 gegeneinander aufgetragen. Es zeigten sich zwar deutliche Gruppenzugehörigkeiten, die Streuungen waren aber insbesondere bei den Bodenanbau-Tomaten ziemlich breit. Die Diagramme zeigen, wie schwierig eine Interpretation ohne die Diskriminanzanalyse sein würde, welche gerade diese Streuungen in ihren Berechnungen mit Linearkombinationen zu minimieren vermag.

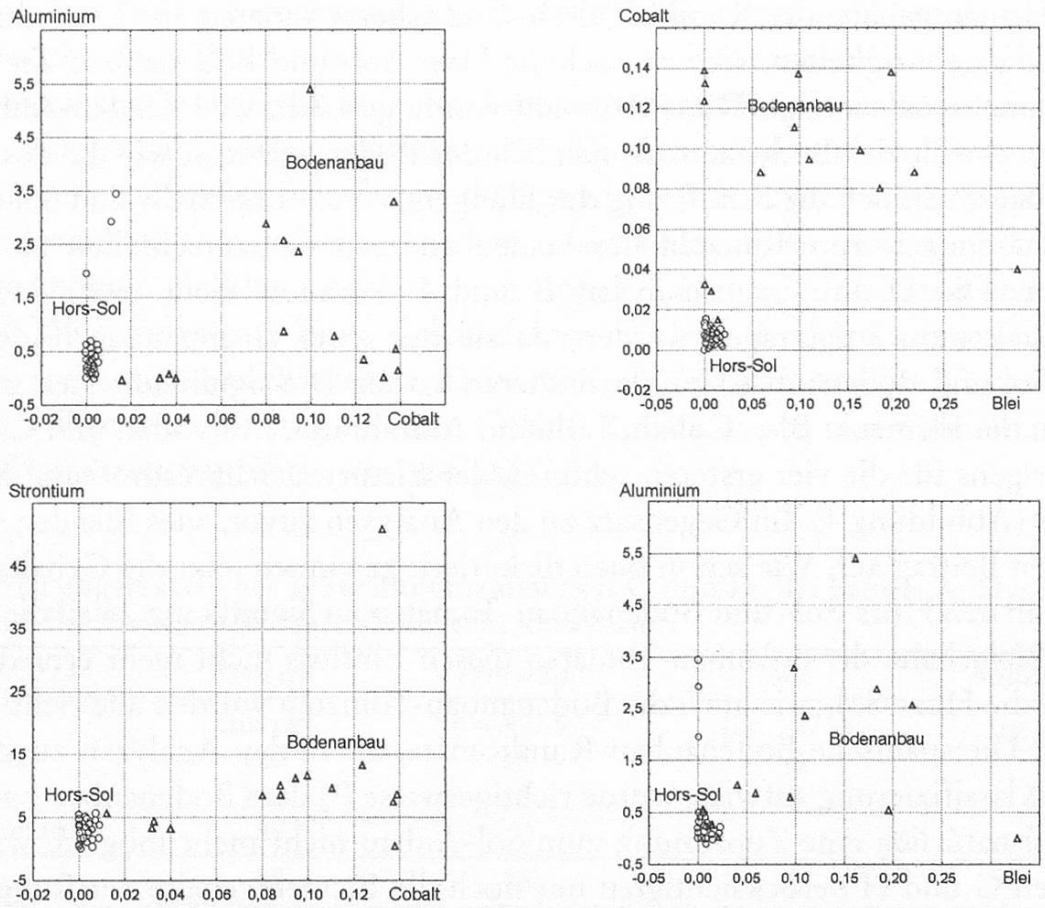

Abbildung 10 **Die Scatterdiagramme zeigen die x- und y-Auftragung der Elementgehalte von Aluminium vs. Cobalt und vs. Blei, Cobalt vs. Blei und Strontium vs. Cobalt (alle mg/kg TS).** Diese Elemente zeigten in der Diskriminanzanalyse F die signifikantesten Beiträge zur Gruppentrennung (unter Berücksichtigung aller drei Tomatenarten)

Gruppenzugehörigkeit der Tomatenarten – Der zweite Teil der Analyse untersuchte die Gruppenzugehörigkeit der Rund-, Fleisch- und Cherrytomaten. Als Variablen oder Klassifizierungsmerkmale dienten die Messdaten der Elementgehalte und der Trockensubstanz, d.h. dem Trockengewicht der Tomaten nach dem Wasserentzug. Folgende Variablen wurden in den Diskriminanzanalysen I bis M verwendet:

Tabelle 15
Die in den Diskriminanzanalysen I–K zur Berechnung eingesetzten Elementgehalte und Anbautechniken (Hors-Sol-, Sol- und Bodenanbau) zur Ermittlung der Gruppenzugehörigkeiten der Tomatenarten (Rund-, Fleisch- und Cherrytomaten)

Diskriminanzanalyse		*Cd*	*Pb*	*Co*	*Ni*	*Cu*	*Zn*	*Mn*	*Mo*	*Li*	*Na*	*Rb*	*Mg*	*Ca*	*Sr*	*Al*	*Ba*	*TS*
I	HS-, S-, B-Anbau	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	
K	HS-, S-, B-Anbau	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
L	HS-, S-, B-Anbau					×				×	×							×
M	HS-, S-, B-Anbau					×												×

Tabelle 16

Die p-Werte der Diskriminanzanalysen I–L, welche die Signifikanz der Variablen zur Gruppenzugehörigkeit angeben. p-Werte <0,05 wurden als signifikant gewertet

p-Wert	*Cd*	*Pb*	*Co*	*Ni*	*Cu*	*Zn*	*Mn*	*Mo*	*Li*	*Na*	*Rb*	*Mg*	*Ca*	*Sr*	*Al*	*Ba*	*TS*
I																	
K	0,90	0,84	0,67	0,30	0,10	0,79	0,41	0,23	0,02	0,009	0,24	0,19	0,69	0,24	0,47	0,22	0,0000
L					0,0001				0,07	0,004							0,0000

Die Diskriminanzanalyse I beinhaltete in der Berechnung die Messdaten aller verfügbaren Elementgehalte ohne Trockensubstanz. Die Trennung der drei Tomatenarten fiel insbesondere für die Fleisch- und Cherrytomaten aus Spanien nicht signifikant genug für eine eindeutige Gruppenzugehörigkeit aus (Abbildung 11).

Tabelle 17
Klassifizierungsmatrix der Diskriminanzanalysen I, K und L. In allen drei Analysen wurden die 42 Rundtomaten richtig klassifiziert. Je eine Fleisch- und eine Cherrytomate wurden fälschlicherweise als Rundtomate klassifiziert

Analyse I–L	*Prozent*	*Rund*	*Fleisch*	*Cherry*
	korrekt	p=,77778	p=,11111	p=,11111
Rund	100	42	0	0
Fleisch	83	1	5	0
Cherry	83	1	0	5
Gesamt	96	44	5	5

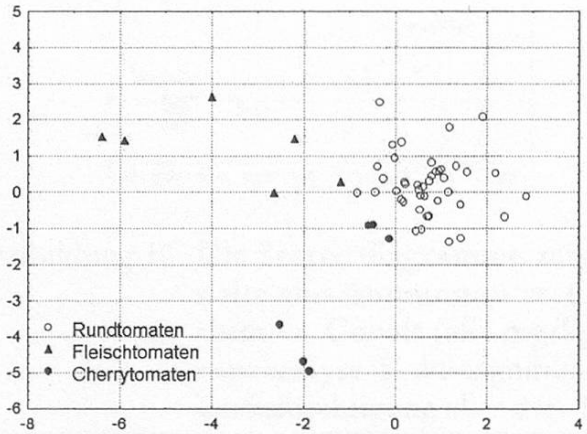

Abbildung 11 **In der Diskriminanzanalyse I wurden zur Berechnung alle verfügbaren Elementgehalte der drei Anbaumethoden verwendet.** Die Trockensubstanz wurde hingegen nicht berücksichtigt

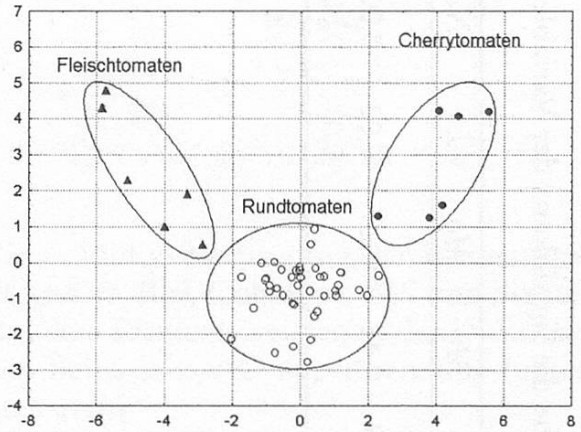

Abbildung 12 **In der Diskriminanzanlyse K wurden zur Berechnung alle Elementgehalte sowie die Trockensubstanz der drei Anbaumethoden verwendet**

In der Analyse K wurde die Trockensubstanz einbezogen, was eine deutlichere Trennung ergab und in der Klassifizierungsmatrix nur noch je eine Fleisch- und eine Cherrytomate falsch zuordnete (Tabelle 17). Die Trockensubstanz stellte klar die signifikanteste Variable zur Gruppentrennung dar. Kupfer, Natrium und Lithium lieferten ebenfalls noch einen signifikanten Beitrag zur Trennung. Diese vier Variablen ergaben in den Berechnungen der Analyse L dieselbe Klassifizierung. Insbe-

sondere die Messdaten der Trockensubstanz lieferten die signifikantesten Beiträge, was im Scatterdiagramm in Abbildung 14 deutlich ersichtlich wird.

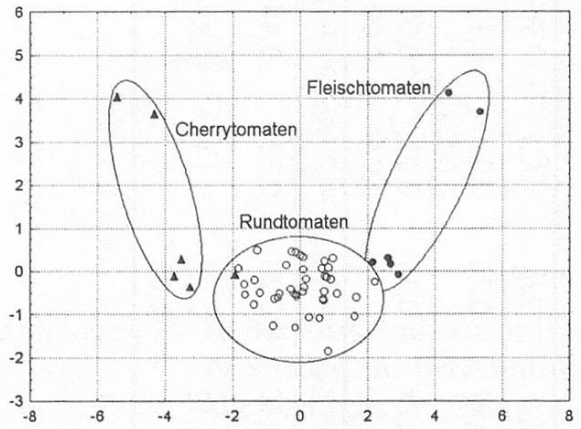

Abbildung 13 **In der Diskriminanzanlyse L wurden zur Berechnung alle signifikanten Elementgehalte der Analyse K eingesetzt (Kupfer, Lithium, Natrium und Trockensubstanz TS)**

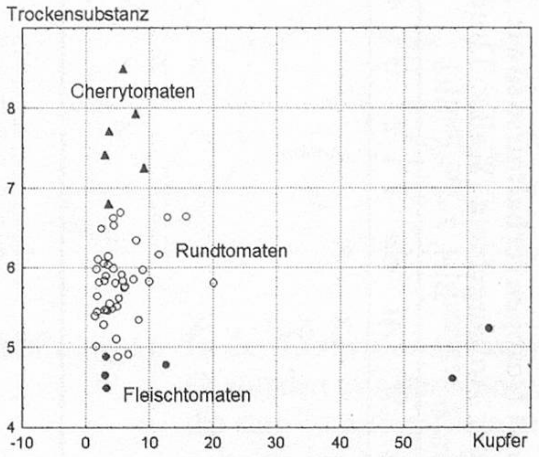

Abbildung 14 **Das Scatterdiagramm zeigt die x- und y-Auftragung des Elementgehaltes von Kupfer (mg/kg TS) und der Trockensubstanz (%)** (unter Berücksichtigung aller drei Anbaumethoden)

Gruppenzugehörigkeit der Anbaugebiete – Der dritte Teil der Analyse beinhaltete die Gruppenzugehörigkeiten der Anbaugebiete Wallis, Thurgau, Holland und Spanien und als Variablen oder Klassifizierungsmerkmale die Messdaten der Elementgehalte und Isotopenverhältnisse. Folgende Variablen wurden in die Diskriminanzanalysen N bis U einbezogen: siehe Tabellen 18 und 19 auf Seite 662.

Eine Zuordnung nach Anbaugebiet ist mit Elementgehalten nur dann sicher möglich, wenn der Mineraliengehalt der Dünger- und Bewässerungssysteme bekannt ist. Die Elementscreen-Analyse (Abbildung 1) zeigte in den Walliser Tomaten deutlich höhere Mineraliengehalte als beispielsweise in den spanischen Tomaten. Die Diskriminanzanalyse N, bei welcher die Messdaten aller Elementgehalte in der Berechnung berücksichtigt wurden, konnten nur die Tomaten aus dem Wallis richtig klassifizieren. Insbesondere die Gruppenzugehörigkeiten der beiden Anbaugebiete Thurgau und Holland konnten nicht separiert werden (Abbildung 15 und 16). Die signifikantesten Beiträge für eine sinnvolle Trennung lieferten die Elementgehalte von Cobalt, Molybdän, Lithium, Natrium und Aluminium ($p < 0{,}05$), die in der Analyse O wiederum eine korrekte Zuordnung der Walliser Tomaten ergab.

Tabelle 18

Die in den Diskriminanzanalysen N–U zur Berechnung eingesetzten Elementgehalte und Isotopenverhältnisse sowie Tomatenarten (Rund-, Fleisch- und Cherrytomaten) zur Ermittlung der Gruppenzugehörigkeiten der Anbaugebiete (Wallis, Thurgau, Holland und Spanien). 1 = $^{87/85}$Rubidium, 2 = $^{86/88}$Strontium, 3 = $^{64/66}$Zink, 4 = $^{68/66}$Zink, 5 = $^{138/137}$Barium, 6 = $^{206/208}$Blei, 7 = $^{207/208}$Blei

Disk.analyse		*Cd*	*Pb*	*Co*	*Ni*	*Cu*	*Zn*	*Mn*	*Mo*	*Li*	*Na*	*Rb*	*Mg*	*Ca*	*Sr*	*Al*	*Ba*	*1*	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*
N	R-, F-, C-Tomaten	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×							
O	R-, F-, C-Tomaten			×			×	×	×	×	×			×		×								
P	R-Tomaten	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×							
Q	R-Tomaten	×					×	×	×	×				×	×	×								
R	R-, F-, C-Tomaten	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
S	R-, F-, C-Tomaten	×									×						×	×		×				
T	R-, F-, C-Tomaten																	×	×	×	×	×	×	×
U	R-, F-, C-Tomaten																	×			×			

Tabelle 19

Die p-Werte der Diskriminanzanalysen N–U, welche die Signifikanz der Variablen zur Gruppenzugehörigkeit angeben. p-Werte <0,05 wurden als signifikant gewertet

p-Wert	*Cd*	*Pb*	*Co*	*Ni*	*Cu*	*Zn*	*Mn*	*Mo*	*Li*	*Na*	*Rb*	*Mg*	*Ca*	*Sr*	*Al*	*Ba*
N	0,44	0,30	0,005	0,51	0,34	0,002	0,002	0,0000	0,002	0,0002	0,42	0,70	0,01	0,17	0,0000	0,63
O			0,0000			0,0001	0,0002	0,0000	0,0000	0,0001			0,0008		0,0000	
P	0,05	0,67	0,07	0,83	0,12	0,01	0,04	0,0000	0,003	0,54	0,74	0,34	0,03	0,02	0,001	0,23
Q	0,0009					0,002	0,002	0,0000	0,0000				0,03	0,002	0,0001	

p-Wert	*Co*	*Li*	*Na*	*Rb*	*Sr*	*Al*	*Ba*	*$^{87/85}$Rb*	*$^{86/88}$Sr*	*$^{84/66}$Zn*	*$^{88/66}$Zn*	*$^{137/136}$Ba*	*$^{206/208}$Pb*	*$^{207/208}$Pb*
R	0,11	0,17	0,12	0,21	0,15	0,20	0,12	0,11	0,84	0,11	0,30	0,28	0,32	0,48
S	0,0001		0,001				0,02	0,0001		0,02				
T								0,02	0,19	0,18	0,12	0,07	0,13	0,87
U								0,0001				0,03		

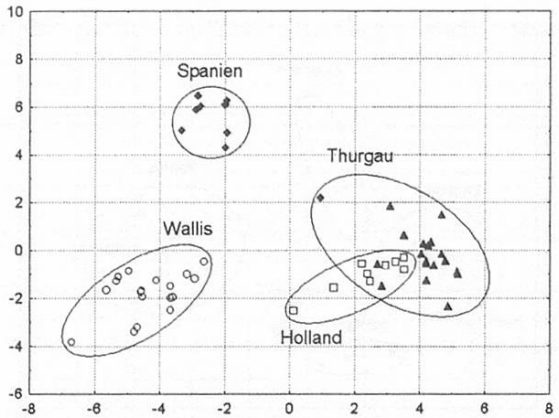

Abbildung 15 **In der Diskriminanzanlyse N wurden zur Berechnung alle verfügbaren Elementgehalte der drei Anbaumethoden verwendet.** Eine 100 % richtige Klassifizierung erfolgte nur beim Anbaugebiet Wallis

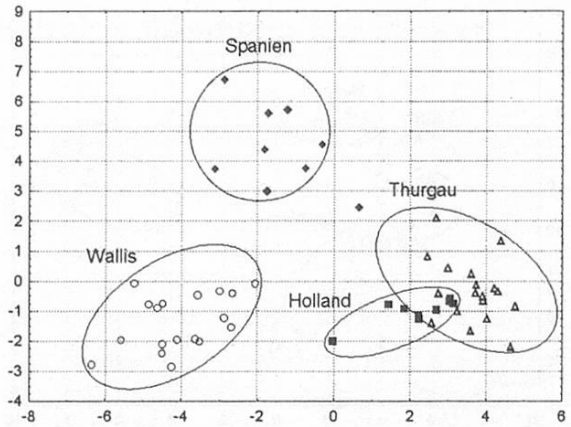

Abbildung 16 **In der Diskriminanzanlyse O wurden zur Berechnung die signifikanten Elementgehalte der Analyse N eingesetzt (Cobalt, Zink, Mangan, Molybdän, Lithium, Natrium, Calcium und Aluminium)**

Tabelle 20
Klassifizierungsmatrix der Diskriminanzanalysen N und O. In der Analyse N wurden die Tomaten aus dem Wallis, Holland und Thurgau und in der Analyse O zusätzlich Spanien korrekt klassifiziert

Analyse N/O	*Prozent*	*Wallis*	*Holland*	*Spanien*	*Thurgau*
	korrekt	p=,33333	p=,16667	p=,16667	p=,33333
Wallis	100	18	0	0	0
Holland	100/78	0	9/7	0	0/2
Spanien	89/100	0	1/0	8/9	0
Thurgau	100	0	0	0	18
Gesamt	98/96	18	10/7	8/9	18/20

In der Berechnung der Analyse P wurden nur die Rundtomaten berücksichtigt. Erstaunlicherweise wurden nun für alle vier Anbaugebiete eine korrekte Klassifizierung erreicht (Tabelle 21). Die signifikantesten Beiträge wurden von den Elementgehalten von Cadmium, Molybdän, Lithium und Aluminium geliefert. Diese Elemente, sowie Zink, Mangan, Calcium und Strontium wurden in die Analyse Q integriert (Abbildung 16), die ebenfalls die Gruppenzugehörigkeiten korrekt zuordnete.

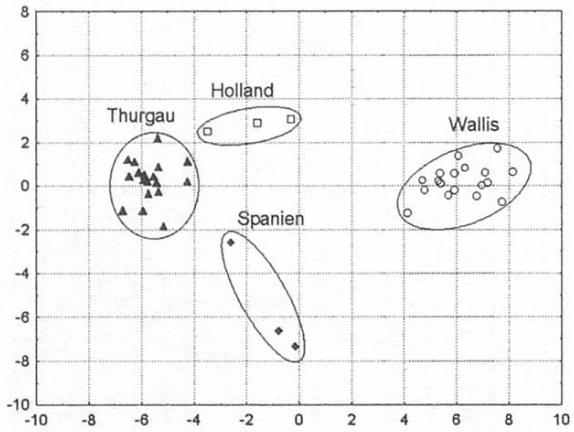

Abbildung 17 **In der Diskriminanzanlyse P wurden zur Berechnung alle Elementgehalte der Rundtomaten verwendet**

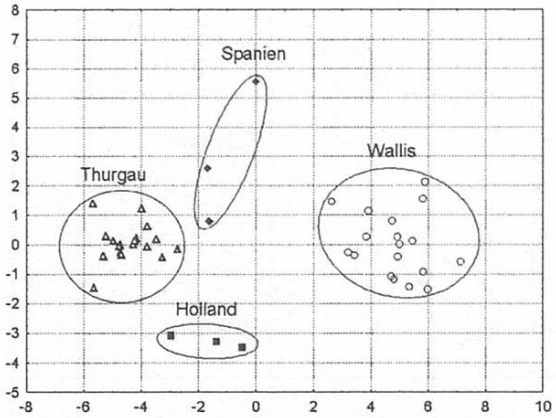

Abbildung 18 **In der Diskriminanzanlyse Q wurden zur Berechnung die signifikanten Elementgehalte der Analyse P eingesetzt (Cadmium, Mangan, Zink, Molybdän, Lithium, Strontium Calcium, und Aluminium)**

Tabelle 21
Klassifizierungsmatrix der Diskriminanzanalysen N und O. In beiden Analysen wurden die 42 Rundtomaten richtig klassifiziert

Analyse P/Q	*Prozent*	*Wallis*	*Holland*	*Spanien*	*Thurgau*
	korrekt	p=,42857	p=,07143	p=,07143	p=,42857
Wallis	100	18	0	0	0
Holland	100	0	3	0	0
Spanien	100	0	0	3	0
Thurgau	100	0	0	0	18
Gesamt	100	18	3	3	18

Die Diskriminanzanalysen R bis U berücksichtigten zusätzlich die untersuchten Isotopenverhältnisse, die normalerweise zur eigentlichen Herkunftsbestimmung verwendet werden. In der Analyse R wurden die Messdaten aller Isotopenverhältnisse und derjenigen Elemente berücksichtigt, die in den Analysen N bis Q die signifikantesten Beiträge zur Trennung lieferten. Allerdings stand hierfür nur noch ein geringer Datensatz von 18 Messungen mit je 6 Tomaten zur Verfügung. Die Resultate der Analyse R faszinierten (Abbildung 19). Die Kombination der signifikantesten Elementgehalte von Analyse N und aller Isotopenverhältnisse zeigte eine 100 % richtige Klassifizierung mit sehr hohen Eigenwerten bei den Roots 1 und 2. Die sinifikantesten Beiträge lieferten die Elementgehalte von Cobalt, Natrium und Barium sowie die Isotopenverhältnisse von Rubidium ($^{87/85}$Rb) und Zink ($^{64/66}$Zn). Diese Variablen wurden in der Analyse S verwendet, die keine so deutliche Grup-

penzugehörigkeit mehr lieferte, wie bei der Berücksichtigung aller Isotopenverhältnisse. Eine Tomate aus dem Wallis wurde falsch als holländische klassifiziert.

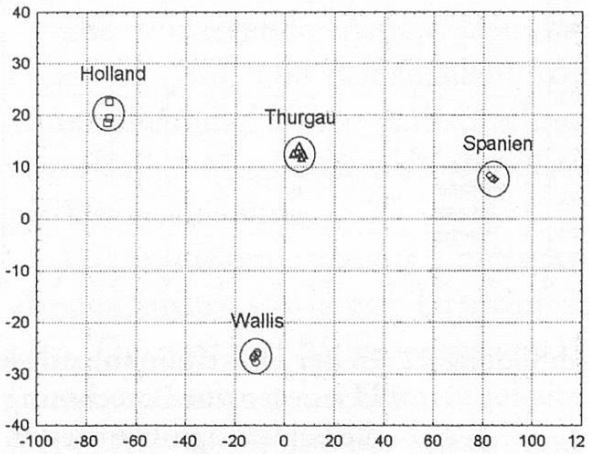

Abbildung 19 **In der Diskriminanzanlyse R wurden zur Berechnung alle Elementgehalte und Isotopenverhältnisse der Rundtomaten verwendet**

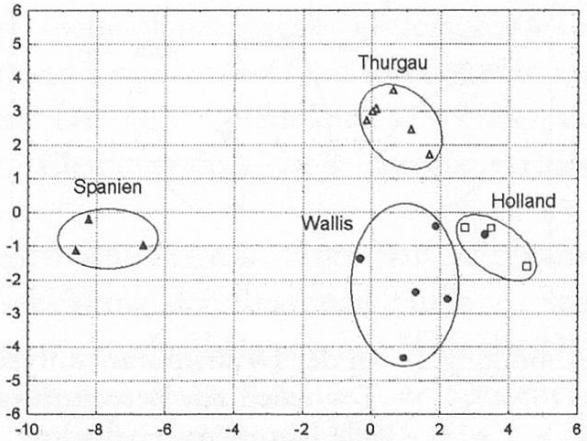

Abbildung 20 **In der Diskriminanzanlyse S wurden zur Berechnung die signifikantesten Elementgehalte und Isotopenverhältnisse der Analyse R verwendet (Cobalt, Natrium, Barium, $^{87/85}$Rubidium, $^{64/66}$Zink)**

Tabelle 22
Klassifizierungsmatrix der Diskriminanzanalysen R und S. In der Analyse R wurden alle Tomaten den richtigen Anbaugebieten zugeordnet. In der Analyse S wurde eine Tomate aus dem Wallis als holländische klassifiziert

Analyse R/S	*Prozent*	*Wallis*	*Holland*	*Spanien*	*Thurgau*
	korrekt	p=,33333	p=,16667	p=,16667	p=,33333
Wallis	100/83	6/5	0/1	0	0
Holland	100	0	3	0	0
Spanien	100	0	0	3	0
Thurgau	100	0	0	0	6
Gesamt	100/94	6/5	3/4	3	6

In den Analysen T und U wurden nur die Isotopenverhältnisse berücksichtigt. Obwohl die Klassifizierungsmatrix bei der Analyse T (Tabelle 23) eine korrekte Zuordnung erreichte, waren die Eigenwerte der Roots deutlich kleiner als in der Analyse R, die auch die Elementgehalte berücksichtigte. Die signifikantesten Beiträge lieferten die Isotopenverhältnisse $^{87/85}$Rubidium und $^{138/137}$Barium. Eine korrekte Gruppenzugehörigkeit wurde nicht mehr erreicht (Abbildung 22).

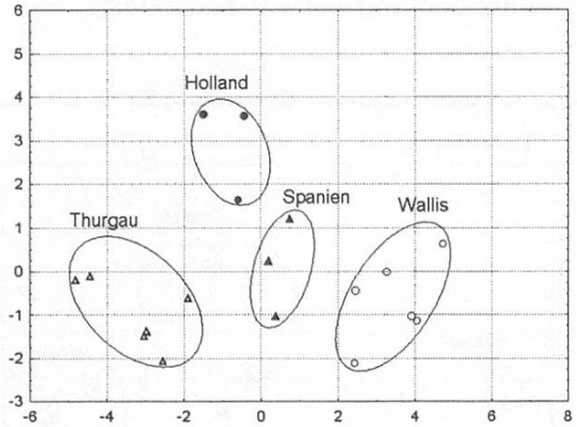

Abbildung 21 **In der Diskriminanzanlyse T wurden zur Berechnung alle Isotopenverhältnisse der Rundtomaten verwendet**

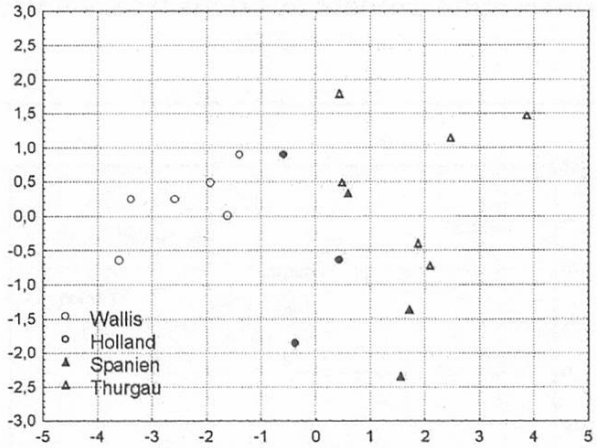

Abbildung 22 **In der Diskriminanzanlyse U wurden zur Berechnung die beiden signifikantesten Isotopenverhältnisse der Analyse T verwendet ($^{87/85}$Rubidium, $^{138/137}$Barium)**

Ausblick

Die Elementgehaltbestimmung lieferte eine beliebige Vielzahl von Zahlen, die mit einfachen Balken- oder xy-Scatterdiagrammen nicht zur erhofften Zuteilung in eine der drei Anbautechniken führte. Obwohl insbesondere für die Elemente Cadmium, Blei, Cobalt, Nickel, Lithium und Aluminium eine Zuordnung zu konventionellem und erdelosem Anbau ersichtlich war, führte erst die Diskriminanzanalyse zum Erfolg. Die Analysen ordneten nicht nur die Anbautechniken den korrekten Gruppenzugehörigkeiten zu, sondern unterschieden auch die drei untersuchten Tomatenarten Rund-, Fleisch- und Cherrytomaten sowie die vier Anbaugebiete Wallis, Thurgau, Holland und Spanien. Obwohl insgesamt 357 Tomaten untersucht worden sind, blieb für die einzelnen Kategorien eine zu kleine Anzahl Proben, so dass die Auswertung an der Grenze der Signifikanz zu bewerten ist. Die ausgewählten Anbaugebiete entsprachen zudem nicht der Marktsituation, werden doch auch Tomaten aus Italien/Sizilien, Marokko oder sogar Übersee angeboten. Betrachtet man diese Arbeit mit den gewählten Parametern als solches, demonstriert sie eindrücklich, was mit einem ICP-Quadrupol-MS und der gezielten Diskriminanzanalyse erreicht werden kann.

Zusammenfassung

Hors-Sol-Produkte haben nach wie vor den Ruf, künstlicher oder chemischer Natur zu sein. Insbesondere der Bioboom der letzten Jahre forderte eine klare Deklaration der angebotenen Gemüse. Obwohl die Angabe der Anbautechnik in

der schweizerischen Gesetzgebung nicht erforderlich ist, wären ohnehin keine analytischen oder sensorischen Methoden bekannt, die eine Unterscheidung des konventionellen und erdelosen Anbaus generell erlauben. Die Möglichkeit günstig produziertes Hors-Sol-Gemüse als teures Bio-Gemüse zu vermarkten, ist dadurch gegeben.

Die vorliegende Arbeit charakterisiert elementspezifische Unterschiede in Hors-Sol-, Sol- und Bodenanbau-Tomaten und setzt entsprechende Elemente zur Unterscheidung dieser Anbautechniken ein Die ICP-Quadrupol-MS bietet die zuverlässige Möglichkeit dieser spezifischen Elementgehalt- und Isotopenverhältnis-Unterscheidung.

Die Studie umfasste zur Unterscheidung der Anbauarten «Hors-Sol», «Sol» und «Bodenanbau» sowie zur Ursprungsunterscheidung der Regionen Holland, Spanien, Thurgau und Wallis insgesamt 357 Tomaten. Dabei lieferten mit Hilfe der Diskriminanzanalyse die Elementgehalte der Schwermetalle Cd, Pb, der Spurenelemente Al, Co, Ni und der Alkali- und Erdalkalielemente Li, Na, K, Rb, Mg, Ca, Sr, Ba sowie die Isotopenverhältnisse $^{88}Sr/^{86}Sr$, $^{87}Rb/^{85}Rb$, $^{138}Ba/^{137}Ba$ und $^{208}Pb/^{207}Pb/^{206}Pb$ Beiträge zur Unterscheidung. Andere Elemente lagen insbesondere in Hors-Sol-Tomaten in zu geringen Konzentrationen vor. Die im Dünger der Hors-Sol-Anbautechnik nachgewiesenen Elemente Mg, K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Mo wurden in der Auswertung jedoch nicht berücksichtigt.

Für 18 amtlich erhobene Rundtomaten ergab die Auswertung ein klares Ergebnis: 3 Tomaten, die als «Freiland» deklariert waren, wurden als «Hors-Sol» entlarvt und beanstandet. Eine Tomate, die als «Hors-Sol» deklariert war, wurde als «Bodenanbau» identifiziert.

Résumé

Les produits hors sol ont depuis toujours eu mauvaise réputation et le formidable essort des produits BIO de ces dernières années a favorisé la déclaration non ambiguë de la provenance des légumes offerts sur le marché. Malgré le fait que la déclaration de la technique de production ne soit pas exigée du point de vue légal en suisse, il est souhaitable que des méthodes analytiques ou sensorielles permettant de différencier une culture traditionnelle de celle hors-sol soient disponibles et cela afin d'empêcher que des légumes hors sol produits à bon marché soient vendus au prix fort sous un label BIO.

Le présent travail a consisté à rechercher des différences spécifiques permettant de distinguer les cultivations de tomates hors-sol, sol et en pleine terre. La technique choisie pour effectuer cette analyse a été l'ICP-MS car cette dernière permet non seulement de déterminer les teneurs en éléments de trace des tomates mais encore de déterminer le rapport isotopique des éléments reconnus comme discriminants (Sr, Rb, ...).

La présente étude effectuée sur 357 échantillons de tomate a poursuivi deux buts à savoir; la distinction des trois types de culture; sol, hor-sol et pleine terre ainsi que la détermination des origines géographique de 4 régions de production différentes

telles que la Hollande, l'Espagne, les cantons de Thugovie et du Valais. A l'aide d'une analyse discriminante basée sur les métaux Cd, Pb, Al, Co, Ni Li, Na, K, Rb, Mg, Ca, Sr, Ba ainsi que sur les rapports isotopiques du $^{88}Sr/^{86}Sr$, du $^{87}Rb/^{85}Rb$, du $^{138}Ba/^{137}Ba$ et du $^{208}Pb/^{207}Pb/^{206}Pb$, on a réussi à mettre en évidence des différences entre les échantillons. D'autres éléments comme le Mg, K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Mo n'ont pas été pris en considération soit qu'ils apparaissaient en trop petites concentrations, soit qu'ils étaient présents dans l'engrais utilisé lors des cultures hors-sol.

Lors de 18 prélèvements officiels de tomates, les analyses ont permis de prouver que 3 lots déclarés « Plein Champ » provenaient en fait de culture hors-sol et qu'un lot déclaré hors-sol provenait en fait de culture en pleine terre.

Summary "Element amount and isotope ratio analyses for verifying cultivation techniques of tomatoes"

Hors-sol products are often considered as artificial. Especially the growing market of organic products requires a clear declaration of the products offered on the market. Although the cultivation techniques do not have to be declared by Swiss legislation, there are no analytical or sensorial analyses known which would allow discriminating between conventional and hors-sol methods. It is therefore easy to market economically produced hors-sol vegetables as expensive organic vegetable.

The present work characterises differences in specific elements in hors-sol, sol and field-grown cultivation techniques of tomatoes and uses corresponding elements for discriminating the different techniques. The ICP-quadruple-MS provides a reliable method of the specific discrimination of the amount of elements and the isotope ratio.

The study comprises in total 357 tomato samples for the discrimination of the different cultivation techniques (hors-sol, sol and field-grown) as well as for the differentiation of origin (Netherlands, Spain, Thurgau and Wallis). The discriminate analyses of the element amounts of heavy metal Cd, Pb, of the trace elements Al, Co, Ni and of the alkali and earth alkali elements Li, Na, K, Rb, Mg, Ca, Sr, Ba as well as of the isotope ratios of $^{88}Sr/^{86}Sr$, $^{87}Rb/^{85}Rb$, $^{138}Ba/^{137}Ba$ und $^{208}Pb/^{207}Pb/^{206}Pb$ contributed to the discrimination. The concentration of other elements especially in the hors-sol tomatoes were too low for being considered. The elements which make part of the fertilisers used in the hors-sol technique (Mg, K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn and Mo) were not considered in the evaluation.

The results of 18 officially levied and analysed samples of tomatoes were clear: three tomatoes declared as field-grown were detected as hors sol and one sample declared as hors-sol could be identified as field-grown.

Key words

Tomatoes, cultivation technique, isotope ratio

Literatur

1 *Gysi Ch. und Reist A.:* Landwirtschaft Schweiz, 3 (8), 447, 453–456, 1990
2 *Savvas D. und Lenz F.:* Gartenbauwissenschaft, 60, 29, 1995
3 *Schnitzler W.H., Eichin B. und Hanke A.:* Gartenbauwissenschaft, 59 (5), 219, 1994
4 *Künsch U., Schärer H., Dürr P., Hurter J., Martinoni A., Jelmini G., Sulser H. und Seeger B.:* Gartenbauwissenschaft, 59 (1), 24, 1994
5 *Künsch U., Schärer H. und Hurter J.:* Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg., 86, 644, 1995
6 *Dank an: A. Granges und D. Pivot,* (Centre d'arboriculture et d'horticulture des Fougères, 1964 Conthey) zur Verfügungstellung und Vorbereitung der Tomaten aus dem Wallis
7 *Dank an: Ellikon und Stettfurt*
8 *Dank an: G. Giovanoli,* Migros-Genossenschafts-Bund, Limmatplatz 152, 8031 Zürich
9 *Furuta N.:* J. Anal. At. Spectrum., 6, 199, 1991
10 *Begley I.S. and Sharp B.L.:* J. Anal. At. Spectrom., in press
11 *Gillson G.R., Douglas D.J., Fulford J.E., Halligan K.W. und Tanner S.D.:* Anal. Chem., 60, 1472, 1988
12 *Vaughan M.A. und Horlick G.:* Spectrochim. Acta, Part B, 45, 11301, 1990
13 *Ross B.S. und Hieftie G.H.:* Spectrochim. Acta, Part B, 46, 1263, 1991
14 *Meinhard J.E.:* ICP-Information Newsletter, 2, 163, 1976
15 *Sun X.F., Ting B.T.G., Zeisel S.H. and Janghorbani M.:* Analyst, 112, 1223, 1987
16 *Schuette S., Vereault D., Ting B.T.G. and Janghorbani M.:* Analyst, 113, 1837, 1988
17 *Cary E.E., Wood R.J. and Schwartz R.:* Micronutr. Anal., 8, 13, 1990
18 *Friel J.K., Longerich H.P. and Jackson S.E.:* Biol. Trace Elem. Res., 37, 123, 1993
19 *Lord C.:* J. Anal. Atom. Spectrom., 6, 439, 1994
20 *Date A. and Cheung Y.:* Analyst, 112, 433, 1987
21 *Hinners T., Heithmar E., Spittler T. and Henshaw J.:* Anal. Chem. 59, 2658, 1987
22 *Campbell M. and Delves H.:* J. Anal. Atom. Spectrom., 4, 235, 1989
23 *Longerich H., Fryer B. and Strong D.:* Spectrochim. Acta, 48B, 397, 1987
24 *Kaufmann A.:* Food Additives and Contaminants, 15, 4, 437, 1998

Korrespondenzadresse: Dr. D. Imhof, Kantonales Labor Zürich, Fehrenstrasse 15, 8030 Zürich, E-Mail: daniel.imhof@uzh.ch