



Kanton Zürich
Gesundheitsdirektion
Kantonales Labor Zürich

Reber Stephan und Pacciarelli Bruno
Fehrenstrasse 15, Postfach 1471
8032 Zürich
+41 43 244 71 00
www.klzh.ch

Quecksilber-Spezies in land- wirtschaftlichen Produkten der Schweiz

Version 2.0
18.03.2016





Zusammenfassung	2
Zielsetzung	3
Einleitung / Ausgangslage	4
Gesetzliche Grundlagen	4
Material und Methoden	6
Probenbeschreibung	6
Prüfverfahren	7
Ergebnisse	11
Gesamtquecksilber	11
Quecksilberspezies	12
Ergebnisse nach Produktkategorien	14
Diskussion / Fazit	19



Zusammenfassung

Im Auftrag des BLV wurde eine in unserem Labor entwickelte Analysenmethode zur Bestimmung von anorganischem Quecksilber und Methylquecksilber um weitere zwei relevante organische Verbindungen (Ethylquecksilber und Phenylquecksilber) erweitert und für die Bestimmung von tiefen Gehalten in pflanzlichen Produkten optimiert.

Mit der modifizierten Methode wurden Daten zur Belastung von Knollen-, Wurzel-, Stängel- und Blattgemüse sowie Getreide und Wildpilzen mit Quecksilber sowie organischen Quecksilberverbindungen ermittelt. Um einen Überblick über die Quecksilberbelastung in landwirtschaftlichen Produkten und Wildpilzen aus verschiedenen Schweizer Regionen zu erhalten, wurden Proben durch fünf Kantonale Laboratorien (Luzern, Solothurn, Wallis, Tessin, Zürich) aus der Primärproduktion gezogen. Wildpilze (Steinpilze) wurden in verschiedenen Waldgebieten gesammelt.

In Karotten, Weisskohl, Weizen, Kartoffeln, Lauch und Randen lag der Gesamtquecksilbergehalt an der oder unter der Bestimmungsgrenze von 0.0005 mg/kg resp. 0.001 mg/kg. Knollensellerie enthielt in zwei von fünf Proben nachweisbare Gesamtquecksilbergehalte knapp über der Bestimmungsgrenze im Bereich von 0.0005 – 0.001 mg/kg. Ebenfalls je eine Probe Endivie und Kopfsalat enthielt Quecksilber im gleichen Konzentrationsbereich. Aufgrund der sehr tiefen Gehalte konnten die einzelnen Quecksilberverbindungen nicht ermittelt werden.

Die untersuchten Steinpilzproben enthielten Gesamtquecksilber zwischen 0.19 – 0.38 mg/kg. Die Speziationsanalytik zeigte, dass Quecksilber zum überwiegenden Teil als anorganische und damit weniger toxische Form vorlag. Der Methylquecksilber-Gehalt lag im Bereich von 0.003 – 0.008 mg/kg.

Ausser in den Steinpilzen (Gesamtquecksilber 0.19 – 0.38 mg/kg) konnten in den untersuchten Produkten keine relevanten Quecksilbergehalte gefunden werden. Quecksilbergehalte in Wildpilzen stuft das BLV ab 0.4 mg/kg (bezogen auf das Frischgewicht) als möglicherweise gesundheitsgefährdend ein.



Zielsetzung

Im Auftrag des BLV sollten Daten zur Belastung von Knollen-, Wurzel-, Stängel- und Blattgemüse sowie Getreide und Wildpilzen mit anorganischem Quecksilber sowie organischen Quecksilberverbindungen erhoben werden. Dabei waren die Gehalte für Gesamtquecksilber, anorganisches Quecksilber sowie Methylquecksilber quantitativ zu erfassen. Für Ethyl- sowie Phenylquecksilber war mindestens eine qualitative Aussage über die Anwesenheit dieser Substanzen genügend (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1: Anforderungen an Analysenparameter

Abk.	Bezeichnung	Quantifizierung	Bestimmungsgrenze ¹	Methode
Hg(tot)	Gesamtgehalt	Quantitativ	1 µg/kg	DMA
Hg(anorg)	anorganisches Hg	Quantitativ	1 µg/kg	LC-ICP-MS
Hg(Met)	Methylquecksilber	Quantitativ	1 µg/kg	LC-ICP-MS
Hg(Et)	Ethylquecksilber	Qualitativ	1 µg/kg	LC-ICP-MS
Hg(Phe)	Phenylquecksilber	Qualitativ	1 µg/kg	LC-ICP-MS

Es sollte ein Überblick über die Belastung landwirtschaftlicher Produkte sowie Wildpilzen aus der Primärproduktion in verschiedenen Schweizer Regionen gemäss Tabelle 2 erhalten werden. Je Matrix sollten fünf Proben untersucht werden, die aus Böden stammten, die nicht bekanntermassen mit Quecksilber belastet waren. Die Rückverfolgbarkeit der Proben musste bis zum Anbaubetrieb resp. für Steinpilze bis zum Waldgebiet gewährleistet sein.

Tabelle 2: vorgegebene Produkte

Produkte
Weisskohl
Kartoffeln
Randen
Karotten
Knollensellerie
Lauch
Endivie
Kopfsalat
Weizen
Steinpilze

Zur Durchführung der Analysen sollte eine in unserem Labor bereits entwickelte Analyse-methode zur Bestimmung von anorganischem Quecksilber und Methylquecksilber um die beiden Parameter Ethylquecksilber und Phenylquecksilber ergänzt und für die Bestimmung von tiefen Gehalten in pflanzlichen Produkten optimiert und validiert werden.

¹ wenn möglich (sofern technisch mit zur Verfügung stehenden Mitteln erreichbar)



Einleitung / Ausgangslage

Quecksilber kommt ubiquitär vor und gelangt aus unterschiedlichen Quellen wie Industrie, Goldgewinnung, Verbrennung, Vulkanismus, etc. in die Umwelt. Mikroorganismen (Plankton, Algen) und biochemische Prozesse können anorganische Quecksilberverbindungen methylieren oder in andere organische Formen umwandeln. Durch Bioakkumulation werden hohe Gehalte an Methylquecksilber vor allem in Raubfischen am Ende der Nahrungskette nachgewiesen. Phenylquecksilber wurde früher als Pestizid (Blattspritzmittel und Beizmittel) eingesetzt. Ethylquecksilber wiederum entsteht unter anderem beim Abbau von Thiomersal, das teilweise auch in Impfstoffen als Konservierungsmittel Verwendung findet.

Quecksilberverbindungen gelten als hoch toxisch. Organische Quecksilberverbindungen können schnell auch durch die Haut in den Körper aufgenommen werden. Anorganisches Quecksilber wird vom Körper rascher wieder ausgeschieden als organische Quecksilberspezies, die zudem die Plazenta- und die Hirnschranke überwinden und so Föten schädigen können.

Während die provisorisch festgelegte tolerierbare wöchentliche Aufnahmemenge für anorganisches Quecksilber bei 0.004 mg/kg Körpergewicht / Woche liegt, ist sie für Methylquecksilber ca. um den Faktor 3 tiefer (siehe Tabelle 3).

Tabelle 3: relevante Quecksilberspezies in Lebensmitteln (Quelle: EFSA Journal 2012; 10 (12): 2985)

Gruppe	Spezies	PTWI [mg/kg KG Wo]
Anorganisches Quecksilber	Hg ⁰ , Hg ⁺ , Hg ²⁺	0.004 (JECFA, 2011)
Organische Quecksilberverbindungen	Methylquecksilber	0.0016 (JECFA, 2007) 0.0013 (CONTAM, 2012)
	Ethylquecksilber, Phenylquecksilber	-

Gesetzliche Grundlagen

In der Fremd- und Inhaltsstoffverordnung FIV vom 26. Juni 1995 (Stand am 1. Oktober 2015) sind in der Liste 1 "Liste der zugelassenen Höchstkonzentrationen für Pflanzenschutzmittel, Vorratsschutzmittel sowie Regulatoren für die Pflanzenentwicklung" Grenzwerte für Quecksilberverbindungen in verschiedenen Lebensmitteln mit Verweis auf die Verordnung EG 149/2008 definiert. Für die meisten Lebensmittel gilt ein Höchstwert von 0.01 mg/kg², für Ölsaaten und Ölfrüchte, Tees, Kaffee, Kräutertees, Kakao, Johannisbrot, Hopfen und Gewürze ein um den Faktor 2 höherer Höchstwert von 0.02 mg/kg.

In der Liste 2 "Liste der zugelassenen Höchstkonzentrationen für Metalle und Metalloide" ist ein Grenzwert von 0.5 mg/kg für Zuchtpilze (bezogen auf Trockenmasse) enthalten. Für Gemüse und Getreide sind jedoch keine Grenzwerte festgelegt. Geht man davon aus, dass

² indicates lower limit of analytical determination



die Trockenmasse in Pilzen ca. 10 % beträgt, so würde dies einem Grenzwert von ca. 0.05 mg/kg im Frischprodukt entsprechen. Die Höchstkonzentrationen der Liste 2 beziehen sich, wenn in der Liste nicht anders angegeben, auf die gut gewaschenen oder gereinigten (Staub, Erde) verzehrbaren Anteile des Lebensmittels.

Das BLV bewertet in einer Stellungnahme zu Quecksilber in Wildpilzen vom 18.12.2014 Quecksilbergehalte über 0.4 mg/kg (bezogen auf Frischgewicht) so, dass eine Gesundheitsgefährdung nicht ausgeschlossen werden kann.

In einer Bewertung von Quecksilber und Methylquecksilber in Lebensmitteln durch die EFSA (EFSA Journal 2012; 10 (12): 2985) werden Gesamtquecksilbergehalte für verschiedene Getreide- und Gemüseprodukte für das 95 % Perzentil von max. 0.01 mg/kg angegeben.



Material und Methoden

Probenbeschreibung

Durch fünf kantonale Laboratorien und einen Pilzkontrolleur aus dem Kanton Graubünden wurden insgesamt 47 Proben erhoben und im Kantonalen Labor Zürich auf den Gesamtgehalt an Quecksilber sowie auf die vier definierten Quecksilberspezies untersucht (siehe Anhang 1). Gemäss den Angaben auf den Erhebungsrapporten wurden die Proben aus folgenden Kantonen gezogen (Tabelle 4):

Tabelle 4: Analyisierte Proben nach Regionen

Region / Kanton	Probenerhebung durch	Anzahl Proben
Luzern	Dienststelle Lebensmittelkontrolle und Verbraucherschutz, Luzern	8
Tessin	Laboratorio cantonale, Bellinzona	6
Wallis	Service de la consommation et affaires vétérinaires, Sion	10
Solothurn	Kantonale Lebensmittelkontrolle, Solothurn	9
Aargau	Kant. Labor Zürich	1
Zürich	Kant. Labor Zürich	12
Graubünden	Pilzkontrolleur Graubünden	1
Total		47

Für die Untersuchung wurden folgende Gemüse, Getreide und Wildpilzarten ausgewählt:

Tabelle 5: Analyisierte Probenarten

Produkt	Anzahl Proben	Produkt	Anzahl Proben
Karotten	5	Weizen	3
Knollensellerie	5	Steinpilze	3
Endivie	5	Kartoffeln	5
Kopfsalat	5	Lauch	5
Weisskohl	5	Randen	6
Total			47

Gemäss Rückmeldungen der Probenehmer war die Erhebung von Weizenproben schwierig, da je nach Topographie und Klima nur wenig Weizen angebaut wird. Aus den Kantonen TI und LU konnten keine Weizenproben organisiert werden.

Infolge der ausserordentlich trockenen Witterung in der zweiten Jahreshälfte 2015 konnten Steinpilze nur in höheren Lagen gefunden werden. Steinpilze aus den Kantonen Solothurn, Luzern und Zürich waren nicht erhältlich. Fehlende Proben aus den Kantonen Luzern, Tessin und Solothurn wurden durch Probenahmen im Kanton Zürich an unterschiedlichen Standorten ergänzt. Die Probe aus dem Kanton Aargau wurde aus einem Hofladen im Kanton Zürich an der Kantongrenze erhoben.



Prüfverfahren

Probenvorbereitung

Die Probenvorbereitung richtete sich nach den Anforderungen der Liste 2 der FIV vom 26. Juni 1995 (Stand am 21. Oktober 2014). Die Höchstkonzentrationen beziehen sich darin auf die gut gewaschenen oder gereinigten (Staub, Erde) verzehrbaren Anteile des Lebensmittels. Da Karotten und Kartoffeln sowohl mit als auch ohne Schale konsumiert werden, wurden die beiden Gemüse in zwei Teilproben unterteilt und mit resp. ohne Schale zur Messung aufgearbeitet.

Bei Vorversuchen zeigte sich, dass die Probenvorbereitung bezüglich Homogenität auf die Ergebnisse einen wesentlichen Einfluss hat. Daher wurden besondere Massnahmen getroffen um die Repräsentativität der Proben gemäss den Anforderungen der FIV zu gewährleisten. Nach dem waschen oder Reinigen und teilweise Rüsten resp. Schälen wurden die Gemüse und die Steinpilze in $0.5 - 1 \text{ cm}^3$ grosse Würfel geschnitten und bei -40 °C tiefgefroren. Die noch tiefgefrorene Ware wurde anschliessend mit einer Messermühle gemahlen (Cryomilling). Die detaillierten Angaben dazu befinden sich im Anhang 2.

Bestimmung des Gesamtquecksilbergehaltes

Die Analysen wurden mit zwei komplementären Analysemethoden durchgeführt. Durch den Einsatz eines Direktquecksilberanalysators (DMA) wurde ein Summenparameter für alle vorliegenden Oxidationsstufen und Quecksilberverbindungen generiert, der als Richtwert beim chromatographischen Verfahren zur Bestimmung der einzelnen Quecksilberspezies diene.

Messprinzip

Ein Aliquot der homogenisierten Proben wurde in ein Quarzschiffchen eingewogen und direkt zur Analyse mit dem Direktquecksilberanalysator, ohne weitere Probenvorbereitung, eingesetzt. Das Quarzschiffchen wurde dabei in den Aufschlussofen des Messgerätes eingeführt und die Probe im Sauerstoffstrom mit einem Temperaturprogramm bei 700 °C vollständig verascht. Die entstehenden Gase wurden über einen Katalysator auf eine Amalgamatoreinheit geleitet, wo das Quecksilber selektiv gebunden wurde. Durch Ausheizen des Amalgamators wurde das Quecksilber wieder freigesetzt und als Kaltdampf bei 254 nm detektiert.

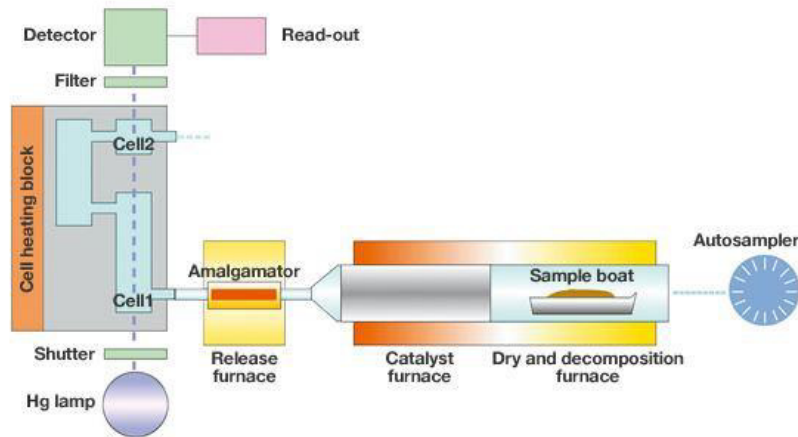


Abbildung 1: Quecksilberbestimmung mit Direktquecksilberanalysator DMA³

Methodenoptimierung

Die Analysenmethode, welche üblicherweise für Messungen im ppm-Bereich eingesetzt wird, musste für die Messung von tiefen Quecksilbergehalten um 1 µg/kg optimiert und entsprechend angepasst werden. Einerseits wurde die Einwaage erhöht, andererseits mussten Massnahmen getroffen werden, um Verschleppungen von Quecksilberspuren durch wiederverwendetes Material zu verhindern.

Validierung

Für die Matrices Karotte, Lauch, Weisskohl, Kartoffeln, Knollensellerie, Weizen und Pilze wurden die Validierungskennndaten der Methode bestimmt. Dazu wurden zu den einzelnen Matrices verschiedene Mengen an Quecksilber im erwarteten Messbereich addiert und daraus die Linearität, Nachweis- und Bestimmungsgrenze, sowie die Richtigkeit und Messunsicherheit ermittelt. Die Untergrenze des Messbereichs der Methode war nicht primär von der Bestimmungsgrenze der Methode abhängig sondern von der maximalen Quecksilberbelastung der gereinigten Quarzschiffchen. Sie wurde daher so angesetzt, dass der Einfluss des Restquecksilbergehaltes 10 % des Messergebnisses nicht überschreitet. Durch den Einsatz verschiedener zertifizierter Referenzmaterialien und durch die Teilnahme an einem internationalen Ringversuch (FAPAS) konnte zusätzlich die Richtigkeit und die Vergleichbarkeit gegenüber anderen Laboratorien gezeigt werden.

³ Quelle: <http://eecalabs.seas.wustl.edu/Hg.aspx>, abgerufen am 02.02.2016

Bestimmung der Quecksilber-Spezies

Zur Bestimmung der einzelnen Quecksilberspezies wurde eine bereits bestehende Methode zur Bestimmung von anorganischem Quecksilber und Methylquecksilber in Raubfischen um die Parameter Ethylquecksilber und Phenylquecksilber erweitert und die Empfindlichkeit der Methode gesteigert, so dass eine Bestimmungsgrenze zwischen 1 und 2 µg/kg bezogen auf die Proben erreicht werden konnte. Anschliessend wurde die Methode für die Bestimmung der vier Quecksilber-Spezies in landwirtschaftlichen Produkten validiert.

Prinzip

Die zu bestimmenden Quecksilberspezies werden aus homogenisiertem Probenmaterial mit einer Cysteinlösung extrahiert. Dabei wird mit Cystein ein Komplex gebildet, der nach Abtrennung der Probenmatrix auf einer C-18 Säule (Reversed Phase) chromatographiert werden kann. Die Quecksilberspezies werden massenspektrometrisch über m/z von 202 nachgewiesen.

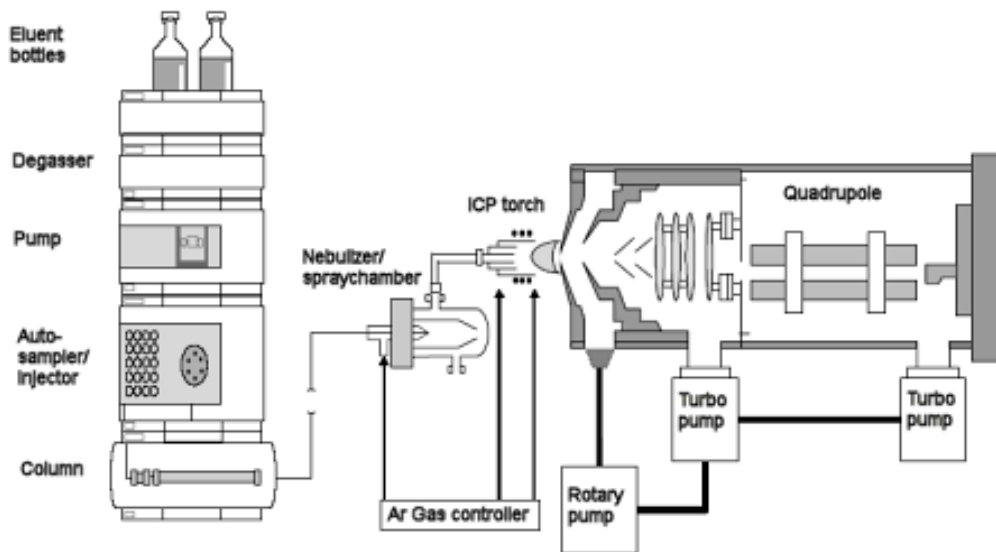


Abbildung 2: LC-ICP-MS System (Quelle <http://www.speciation.net>, abgerufen am 02.02.2016)

Methodenoptimierung

Damit neben anorganischem Quecksilber und Methylquecksilber auch die beiden unpolaren Verbindungen Ethyl- sowie Phenylquecksilber chromatographiert werden konnten, wurde die bestehende isokratische Analysenmethode um einen Methanol-Gradient erweitert. Das Gradientenprogramm wurde so optimiert, dass eine genügende Trennung erreicht werden konnte und gleichzeitig ein maximaler Methanolanteil von 35 % nicht überschritten wurde. Dies war notwendig, da das Injektionssystem des ICP-MS nicht für höhere Lösungsmittelanteile ausgelegt ist. Das für die Chromatographie zuerst eingesetzte L-Cysteinhydrochlorid zeigte einen hohen Restgehalt an Quecksilber. Um die erforderlichen



Nachweis- und Bestimmungsgrenzen zu erreichen wurden verschiedene Produkte auf einen tiefen Quecksilbergehalt getestet. Da die mit Cystein komplexierten Quecksilberverbindungen unter Licht- und Temperatureinfluss teilweise zu Hg^{2+} abgebaut werden, wurde sowohl die Extraktion als auch die Lagerung im Probengeber (Autosampler) des LC-ICP-MS unter Lichtausschluss durchgeführt. Die Extraktion erfolgte während 60 min in einem Schüttler (10 U/min) bei Raumtemperatur, der Probengeber wurde auf 5 °C gekühlt. Zur Überprüfung auf eventuelle Analysenverluste wurden Referenzmaterial, Spikinglösungen und am Ende jeder Analysenserie ein Kontrollstandard eingesetzt.

Validierung

Wie bei der Bestimmung des Gesamtquecksilbers wurde die Analysenmethode bezüglich der Linearität, Nachweis- und Bestimmungsgrenze, Wiederfindung, Wiederholpräzision sowie Messunsicherheit validiert. Da zertifizierte Matrixreferenzmaterialien für Ethyl- und Phenylquecksilber nicht erhältlich waren, konnte die Richtigkeit und Präzision einzig durch Aufstockung mit Standardlösungen bestimmt werden.

Ergebnisse

Die nachfolgend ausgewiesenen Ergebnisse beziehen sich auf das Frischgewicht der untersuchten Lebensmittel. Eine tabellarische Gesamtdarstellung der untersuchten Proben befindet sich im Anhang 1.

Gesamtquecksilber

Karotten und Kartoffeln wurden geschält sowie ungeschält untersucht. In beiden Varianten war kein Quecksilber bestimmbar. Ebenfalls kein Quecksilber enthielten Weisskohl, Lauch und Randen (Bestimmungsgrenze 0.0005 mg/kg) sowie Weizen (Bestimmungsgrenze 0.001 mg/kg). Knollensellerie enthielt in zwei von fünf Proben nachweisbare Gesamtquecksilbergehalte knapp über der Bestimmungsgrenze im Bereich von 0.0005 – 0.001 mg/kg. Ebenfalls je eine Probe Endivie und Kopfsalat enthielt Quecksilber im gleichen Konzentrationsbereich.

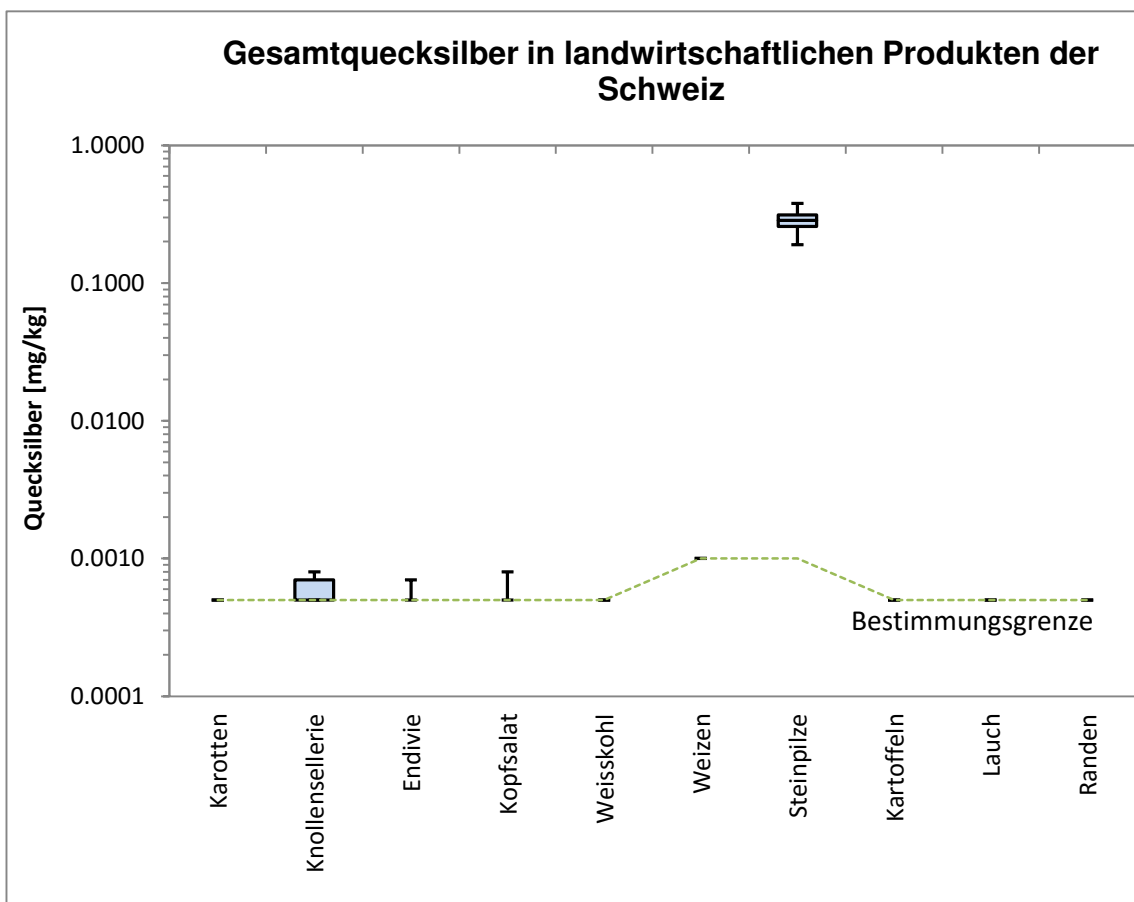


Abbildung 3: Ergebnisse Gesamtquecksilber in landwirtschaftlichen Produkten der Schweiz

Quecksilberspezies

Chromatogramme

Nachfolgend werden typische Chromatogramme der Spezies-Analytik wiedergegeben. Zu beachten ist, dass sie sich in der Skalierung der vertikalen Achse unterscheiden.

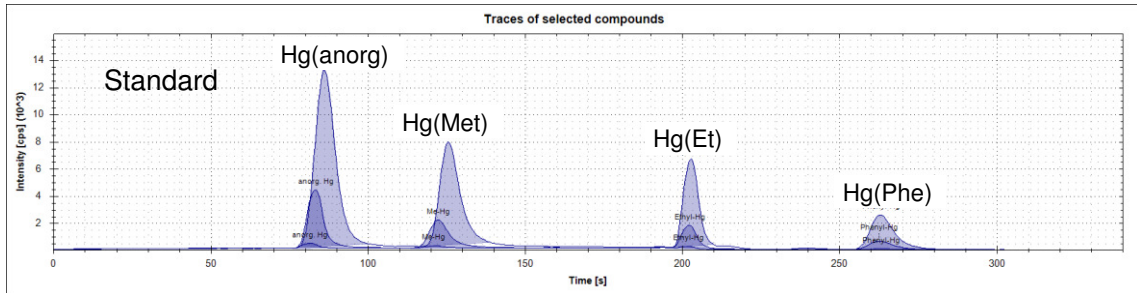


Abbildung 4: Standards Hg-Spezies je 0.05 ng/ml bis 2.0 ng/ml

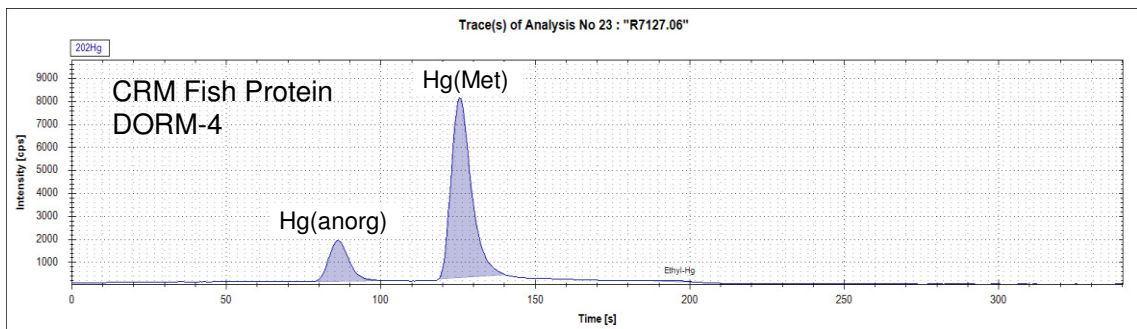


Abbildung 5: zertifiziertes Referenzmaterial DORM-4

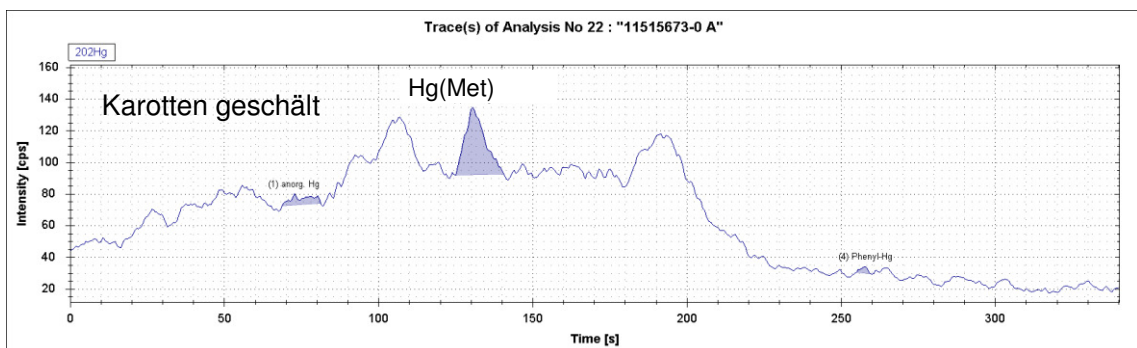


Abbildung 6: Karotten geschält mit Methylquecksilber kleiner Bestimmungsgrenze (0.002 mg/kg)

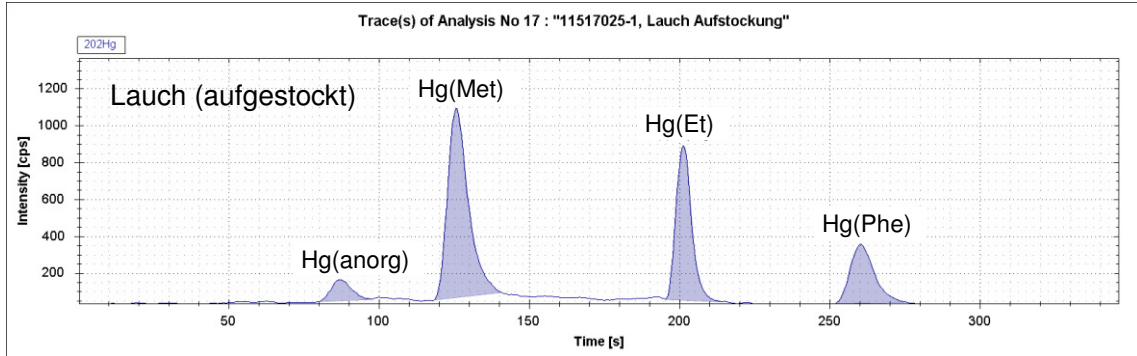


Abbildung 7: Lauch (aufgestockt mit je 25 µg/kg der organischen Hg-Spezies)

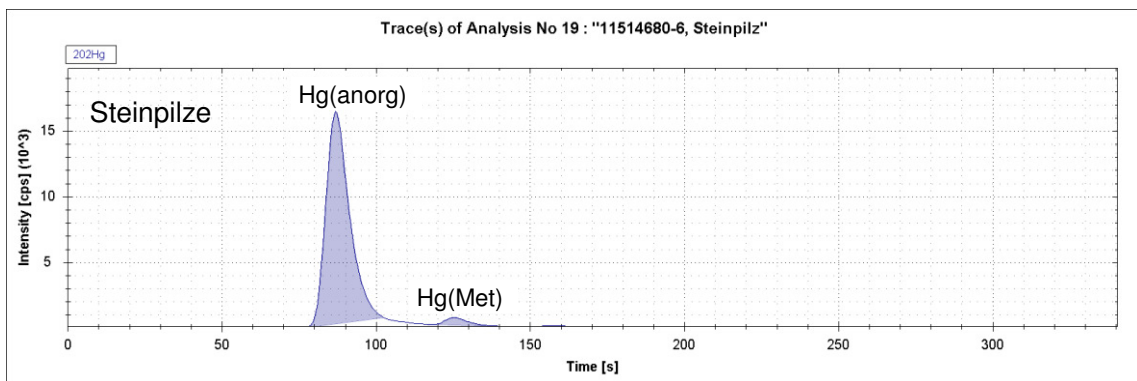


Abbildung 8: Steinpilze (anorg. Hg: 0.39 mg/kg, Met-Hg: 0.008 mg/kg)

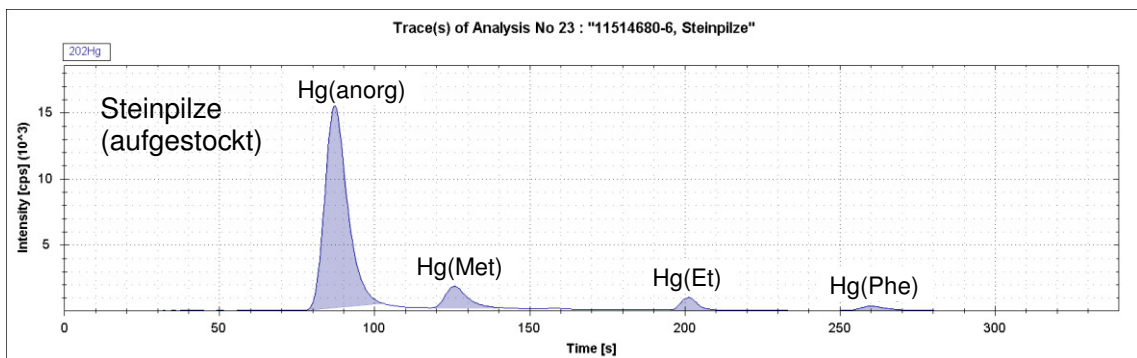


Abbildung 9: Steinpilze (aufgestockt mit je 25 µg/kg der organischen Hg-Spezies)

Einzig in Steinpilzen konnten einzelne Hg-Spezies detektiert werden. Bei den restlichen Proben lag der Gesamtquecksilbergehalt im Bereich der Bestimmungsgrenze der Methode. Entsprechend genügt die Nachweisempfindlichkeit der Methode zu Speziesbestimmung nicht, um diese zu bestimmen.

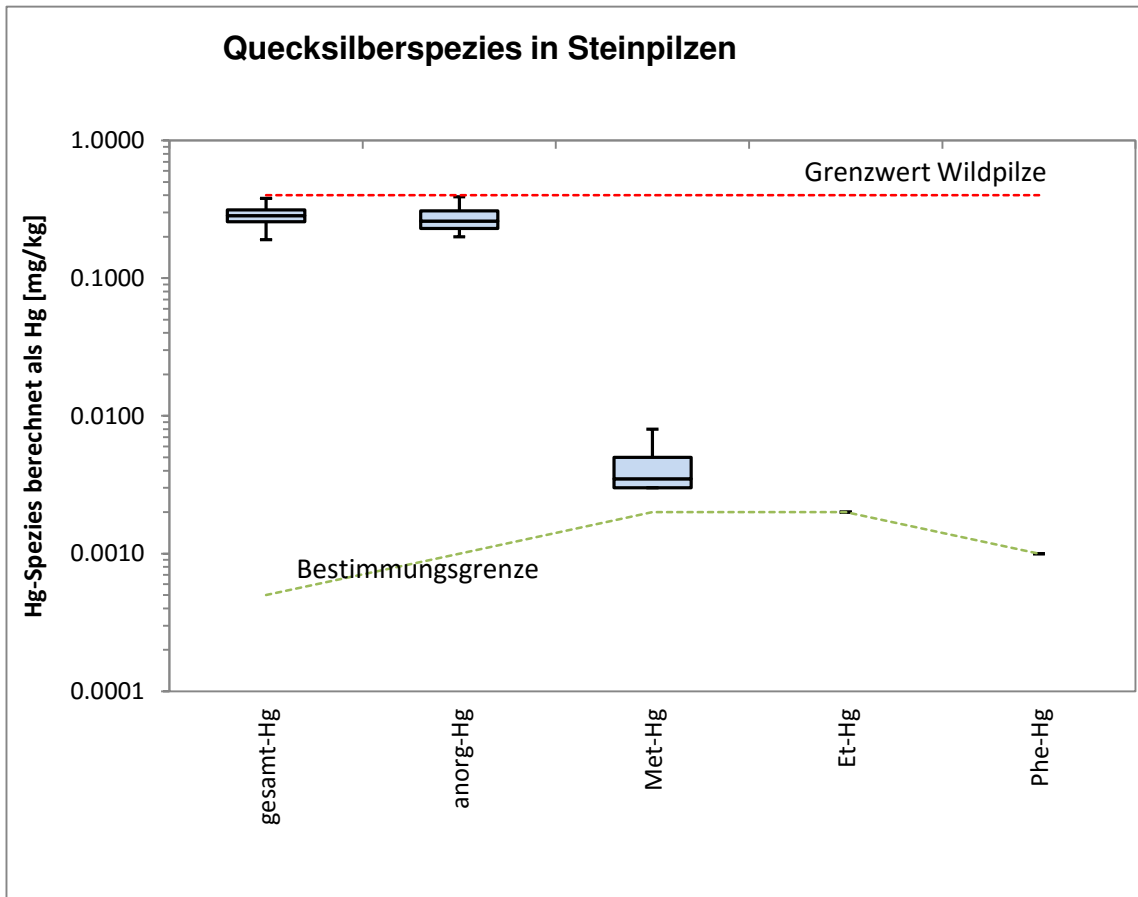


Abbildung 10: Übersicht Quecksilberspezies in Steinpilzen

Ergebnisse nach Produktkategorien

Nachfolgend werden die Ergebnisse matrixbezogen zusammengefasst. Gehalte über der Bestimmungsgrenze werden fett hervorgehoben. Die Gehalte der organischen Quecksilberspezies wurden als Quecksilber berechnet.

Tabelle 6: Ergebnisse Endivie

Protokoll-Nr.	Region	Gesamt Hg DMA [mg/kg] (±20 %)	Anorg Hg LC-ICP-MS [mg/kg] (±35 %)	Met-Hg LC-ICP-MS [mg/kg] (±20 %)	Et-Hg LC-ICP-MS [mg/kg] (±40 %)	Phe-Hg LC-ICP-MS [mg/kg] (±25 %)
11514167-4	LU	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
11514678-1	VS	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
11515132-6	ZH	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
11516940-2	SO	0.0007	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
11517024-3	ZH	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
# Proben		5	5	5	5	5
# Proben <BG ⁴		4	5	5	5	5
Maximum		0.0007	-	-	-	-

Tabelle 7: Ergebnisse Karotten geschält

Protokoll-Nr.	Region	Gesamt Hg DMA [mg/kg] (±20 %)	Anorg Hg LC-ICP-MS [mg/kg] (±35 %)	Met-Hg LC-ICP-MS [mg/kg] (±20 %)	Et-Hg LC-ICP-MS [mg/kg] (±40 %)	Phe-Hg LC-ICP-MS [mg/kg] (±25 %)
11514163-2 A	LU	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
11514452-9 A	TI	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
11514671-5 A	VS	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
11515673-0 A	ZH	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
11516938-7 A	SO	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
# Proben		5	5	5	5	5
# Proben <BG		5	5	5	5	5

Tabelle 8: Ergebnisse Karotten gerüstet, nicht geschält

Protokoll-Nr.	Region	Gesamt Hg DMA [mg/kg] (±20 %)	Anorg Hg LC-ICP-MS [mg/kg] (±35 %)	Met-Hg LC-ICP-MS [mg/kg] (±20 %)	Et-Hg LC-ICP-MS [mg/kg] (±40 %)	Phe-Hg LC-ICP-MS [mg/kg] (±25 %)
11514163-2 B	LU	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
11514452-9 B	TI	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
11514671-5 B	VS	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
11515673-0 B	ZH	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
11516938-7 B	SO	0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
# Proben		5	5	5	5	5
# Proben <BG		4	5	5	5	5
Maximum		0.0005	-	-	-	-

⁴ # Proben < BG: Anzahl Proben mit Gehalten unter der Bestimmungsgrenze

Tabelle 9: Ergebnisse Kartoffeln geschält

Protokoll-Nr.	Region	Gesamt Hg DMA [mg/kg] (±20 %)	Anorg Hg LC-ICP-MS [mg/kg] (±35 %)	Met-Hg LC-ICP-MS [mg/kg] (±20 %)	Et-Hg LC-ICP-MS [mg/kg] (±40 %)	Phe-Hg LC-ICP-MS [mg/kg] (±25 %)
11514166-6 A	LU	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
11514451-1 A	TI	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
11514676-5 A	VS	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
11515674-8 A	ZH	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
11516944-4 A	SO	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
# Proben		5	5	5	5	5
# Proben <BG		5	5	5	5	5

Tabelle 10: Ergebnisse Kartoffeln gerüstet, nicht geschält

Protokoll-Nr.	Region	Gesamt Hg DMA [mg/kg] (±20 %)	Anorg Hg LC-ICP-MS [mg/kg] (±35 %)	Met-Hg LC-ICP-MS [mg/kg] (±20 %)	Et-Hg LC-ICP-MS [mg/kg] (±40 %)	Phe-Hg LC-ICP-MS [mg/kg] (±25 %)
11514166-6 B	LU	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
11514451-1 B	TI	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
11514676-5 B	VS	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
11515674-8 B	ZH	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
11516944-4 B	SO	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
# Proben		5	5	5	5	5
# Proben <BG		5	5	5	5	5

Tabelle 11: Ergebnisse Knollensellerie

Protokoll-Nr.	Region	Gesamt Hg DMA [mg/kg] (±20 %)	Anorg Hg LC-ICP-MS [mg/kg] (±35 %)	Met-Hg LC-ICP-MS [mg/kg] (±20 %)	Et-Hg LC-ICP-MS [mg/kg] (±40 %)	Phe-Hg LC-ICP-MS [mg/kg] (±25 %)
11514161-6	LU	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
11514677-3	VS	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
11515131-8	ZH	0.0008	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
11516939-5	SO	0.0007	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
11517023-5	ZH	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
# Proben		5	5	5	5	5
# Proben <BG		3	5	5	5	5
Maximum		0.0008	-	-	-	-

Tabelle 12: Ergebnisse Kopfsalat

Protokoll-Nr.	Region	Gesamt Hg DMA [mg/kg] (±20 %)	Anorg Hg LC-ICP-MS [mg/kg] (±35 %)	Met-Hg LC-ICP-MS [mg/kg] (±20 %)	Et-Hg LC-ICP-MS [mg/kg] (±40 %)	Phe-Hg LC-ICP-MS [mg/kg] (±25 %)
11514165-8	LU	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
11514450-3	TI	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
11514670-7	VS	0.0008	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
11515130-0	ZH	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
11516941-0	SO	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
# Proben		5	5	5	5	5
# Proben <BG		4	5	5	5	5
Maximum		0.0008	-	-	-	-

Tabelle 13: Ergebnisse Lauch

Protokoll-Nr.	Region	Gesamt Hg DMA [mg/kg] (±20 %)	Anorg Hg LC-ICP-MS [mg/kg] (±35 %)	Met-Hg LC-ICP-MS [mg/kg] (±20 %)	Et-Hg LC-ICP-MS [mg/kg] (±40 %)	Phe-Hg LC-ICP-MS [mg/kg] (±25 %)
11514162-4	LU	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
11514673-1	VS	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
11515129-3	ZH	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
11516945-2	SO	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
11517025-1	AG	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
# Proben		5	5	5	5	5
# Proben <BG		4	5	5	5	5

Tabelle 14: Ergebnisse Randen

Protokoll-Nr.	Region	Gesamt Hg DMA [mg/kg] (±20 %)	Anorg Hg LC-ICP-MS [mg/kg] (±35 %)	Met-Hg LC-ICP-MS [mg/kg] (±20 %)	Et-Hg LC-ICP-MS [mg/kg] (±40 %)	Phe-Hg LC-ICP-MS [mg/kg] (±25 %)
11514160-8	LU	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
11514672-3	VS	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
11514675-7	VS	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
11515127-7	ZH	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
11516946-0	SO	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
11517026-9	ZH	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
# Proben		6	6	6	6	6
# Proben <BG		6	6	6	6	6

Tabelle 15: Ergebnisse Weizen

Protokoll-Nr.	Region	Gesamt Hg DMA [mg/kg] (±20 %)	Anorg Hg LC-ICP-MS [mg/kg] (±35 %)	Met-Hg LC-ICP-MS [mg/kg] (±20 %)	Et-Hg LC-ICP-MS [mg/kg] (±40 %)	Phe-Hg LC-ICP-MS [mg/kg] (±25 %)
11514449-6	TI	<0.001	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
11515672-2	ZH	<0.001	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
11516943-6	SO	<0.001	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
# Proben		3	3	3	3	3
# Proben <BG		3	3	3	3	3

Tabelle 16: Ergebnisse Steinpilze

Protokoll-Nr.	Region	Gesamt Hg DMA [mg/kg] (±20 %)	Anorg Hg LC-ICP-MS [mg/kg] (±35 %)	Met-Hg LC-ICP-MS [mg/kg] (±20 %)	Et-Hg LC-ICP-MS [mg/kg] (±40 %)	Phe-Hg LC-ICP-MS [mg/kg] (±25 %)
11514214-3 A	TI	0.29	0.24	0.004	<0.002	<0.001
11514214-3 B	TI	0.19	0.20	0.003	<0.002	<0.001
11514680-6	VS	0.38	0.39	0.008	<0.002	<0.001
11516129-2	GR	0.28	0.28	0.003	<0.002	<0.001
# Proben		3	3	3	3	3
# Proben <BG		0	0	0	3	3
Minimum		0.19	0.20	0.003	-	-
Maximum		0.38	0.39	0.008	-	-

Tabelle 17: Ergebnisse Weisskohl

Protokoll-Nr.	Region	Gesamt Hg DMA [mg/kg] (±20 %)	Anorg Hg LC-ICP-MS [mg/kg] (±35 %)	Met-Hg LC-ICP-MS [mg/kg] (±20 %)	Et-Hg LC-ICP-MS [mg/kg] (±40 %)	Phe-Hg LC-ICP-MS [mg/kg] (±25 %)
11514164-0	LU	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
11514453-7	TI	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
11514679-9	VS	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
11515128-5	ZH	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
11516942-8	SO	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
# Proben		5	5	5	5	5
# Proben <BG		5	5	5	5	5



Diskussion / Fazit

In Karotten, Weisskohl, Kartoffeln, Lauch und Renden lag der Gesamtquecksilbergehalt unter oder an der Bestimmungsgrenze von 0.0005 mg/kg resp. für Weizen unter der Bestimmungsgrenze von 0.001 mg/kg. Knollensellerie enthielt in zwei von fünf Proben nachweisbare Gesamtquecksilbergehalte knapp über der Bestimmungsgrenze im Bereich von 0.0005 – 0.001 mg/kg. Ebenfalls je eine Probe Endivie und Kopfsalat enthielt Quecksilber im gleichen Konzentrationsbereich. Aufgrund der sehr tiefen Gehalte konnten die einzelnen Quecksilberverbindungen nicht ermittelt werden.

Die Steinpilzproben enthielten Gesamtquecksilber zwischen 0.19 – 0.38 mg/kg. Die Speziationsanalytik zeigte, dass anders als z.B. bei Raubfischen, das Quecksilber zum überwiegenden Teil als anorganische und damit weniger toxische Form vorlag. In diesen Produkten konnte gleichzeitig Methylquecksilber im Bereich von 0.003 – 0.008 mg/kg (ca. 2 % des Gesamtquecksilbergehaltes) detektiert werden.

In den untersuchten Produkten wurden ausser in Steinpilzen keine relevanten Quecksilbergehalte gefunden. Quecksilbergehalte in Wildpilzen stuft das BLV ab 0.4 mg/kg als möglicherweise gesundheitsgefährdend ein.

Bei Weizen und Steinpilzen konnten anstelle der geplanten fünf nur je drei Proben untersucht werden.

Der Vergleich der Ergebnisse der Speziesanalytik mit der Messung des Gesamtquecksilbers zeigte, dass keine relevanten Mengen an Quecksilber in einer durch die Speziesbestimmung nicht detektierbaren Form vorlagen. In den höher belasteten Steinpilzproben wurden gute Übereinstimmungen zwischen den beiden angewendeten Analysemethoden erreicht.



Anhang 1: Ergebnisse – Hg Spezies in landwirtschaftlichen Produkten der Schweiz

18.03.2016



Kanton Zürich
Kantonales Labor Zürich
1/3

Die ausgewiesenen Ergebnisse beziehen sich auf das Frischgewicht der untersuchten Lebensmittel

Nr	Protokoll-Nr.	Ware	Bemerkungen	Probenerhebung durch	Gesamt-Hg	anorg.-Hg als Hg	Methyl-Hg als Hg	Ethyl-Hg als Hg	Phenyl-Hg als Hg
					Z3117/1308 [mg/kg]	Z3118/1509 [mg/kg]	Z3118/1509 [mg/kg]	Z3118/1509 [mg/kg]	Z3118/1509 [mg/kg]
Messunsicherheit					± 20 %	± 35 %	± 20 %	± 40 %	± 25 %
1	11514160-8	Randen	-	Kant. Lab. LU	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
2	11514161-6	Knollensellerie	-	Kant. Lab. LU	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
3	11514162-4	Lauch	-	Kant. Lab. LU	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
4	11514163-2 A	Karotten	geschält	Kant. Lab. LU	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
5	11514163-2 B	Karotten	ungeschält	Kant. Lab. LU	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
6	11514164-0	Weisskohl	-	Kant. Lab. LU	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
7	11514165-8	Kopfsalat	-	Kant. Lab. LU	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
8	11514166-6 A	Kartoffeln (Charlotte)	geschält	Kant. Lab. LU	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
9	11514166-6 B	Kartoffeln (Charlotte)	ungeschält	Kant. Lab. LU	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
10	11514167-4	Endivie	-	Kant. Lab. LU	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
11	11514214-3 A	Steinpilze	Mischprobe aller Pilze ausser Probe B	Kant. Lab. TI	0.29	0.24	0.004	<0.002	<0.001
12	11514214-3 B	Steinpilze	verdorbenes Pilz	Kant. Lab. TI	0.19	0.20	0.003	<0.002	<0.001
13	11514449-6	IPS-Weizen	-	Kant. Lab. TI	<0.001	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
14	11514450-3	Kopfsalat	-	Kant. Lab. TI	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
15	11514451-1 A	Kartoffeln	geschält	Kant. Lab. TI	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
16	11514451-1 B	Kartoffeln	ungeschält	Kant. Lab. TI	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
17	11514452-9 A	Karotten	geschält	Kant. Lab. TI	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
18	11514452-9 B	Karotten	ungeschält	Kant. Lab. TI	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
19	11514453-7	Weisskohl	-	Kant. Lab. TI	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
20	11514670-7	Laitues pommées et autres salades à feuilles	-	Kant. Lab. VS	0.0008	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
21	11514671-5 A	Carottes Bio	geschält	Kant. Lab. VS	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
22	11514671-5 B	Carottes Bio	ungeschält	Kant. Lab. VS	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
23	11514672-3	Betteraves rouges	-	Kant. Lab. VS	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
24	11514673-1	Poireaux	-	Kant. Lab. VS	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001

25	11514674-9	Ciboulette	keine Analyse, da kein spezifiziertes Produkt des Projekts	Kant. Lab. VS	-	-	-	-	-
26	11514675-7	Betteraves rouges	-	Kant. Lab. VS	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
27	11514676-5 A	Pommes de terre	geschält	Kant. Lab. VS	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
28	11514676-5 B	Pommes de terre	ungeschält	Kant. Lab. VS	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
29	11514677-3	Knollesellerie ab dem Feld	-	Kant. Lab. VS	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
30	11514678-1	Endivie ab dem Feld	einzelne verfaulte Stellen (ev. durch Transport)	Kant. Lab. VS	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
31	11514679-9	Weisskohl ab dem Feld	-	Kant. Lab. VS	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
32	11514680-6	Steinpilze, im Wald gesammelt	Qualität: verdorben, überaltert (ev. durch Transport)	Kant. Lab. VS	0.38	0.39	0.008	<0.002	<0.001
33	11515127-7	Randen	-	Kant. Lab. ZH	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
34	11515128-5	Weisskohl	-	Kant. Lab. ZH	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
35	11515129-3	Lauch	-	Kant. Lab. ZH	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
36	11515130-0	Kopfsalat	-	Kant. Lab. ZH	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
37	11515131-8	Sellerie	-	Kant. Lab. ZH	0.0008	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
38	11515132-6	Endivie	-	Kant. Lab. ZH	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
39	11515672-2	Weizen, ganze Körner	-	Kant. Lab. ZH	<0.001	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
40	11515673-0 A	Karotten	geschält	Kant. Lab. ZH	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
41	11515673-0 B	Karotten	ungeschält	Kant. Lab. ZH	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
42	11515674-8 A	Kartoffeln, Lady Christel	geschält	Kant. Lab. ZH	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
43	11515674-8 B	Kartoffeln, Lady Christel	ungeschält	Kant. Lab. ZH	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
44	11516129-2	Boletus edulis (Speisepilze)	-	Pilzkontrolleur	0.28	0.28	0.003	<0.002	<0.001
45	11516938-7 A	Karotten	geschält	Kant. Lab. SO	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
46	11516938-7 B	Karotten	ungeschält	Kant. Lab. SO	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
47	11516939-5	Knollensellerie	-	Kant. Lab. SO	0.0007	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
48	11516940-2	Endivie	-	Kant. Lab. SO	0.0007	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
49	11516941-0	Kopfsalat	-	Kant. Lab. SO	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
50	11516942-8	Weisskohl	-	Kant. Lab. SO	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
51	11516943-6	Weizen	-	Kant. Lab. SO	<0.001	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
52	11516944-4 A	Kartoffeln	geschält	Kant. Lab. SO	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
53	11516944-4 B	Kartoffeln	ungeschält	Kant. Lab. SO	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001

54	11516945-2	Lauch	-	Kant. Lab. SO	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
55	11516946-0	Randen	-	Kant. Lab. SO	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
56	11517023-5	Sellerie	-	Kant. Lab. ZH	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
57	11517024-3	Endivie	-	Kant. Lab. ZH	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
58	11517025-1	Lauch	-	Kant. Lab. ZH	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
59	11517026-9	Randen	-	Kant. Lab. ZH	<0.0005	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001



Anhang 2: Probenvorbereitung - Hg Spezies in landwirtschaftlichen Produkten der Schweiz

18.03.2016



Kanton Zürich
Kantonales Labor Zürich
1/1

Tabelle 1: Probenvorbereitung

Vorbereitung	keine	waschen	waschen, mit Bürste reinigen	schälen	rüsten	Anhaftende Partikel abwaschen	Grob zerkleinern (0.5 – 1 cm ³)	Waschwasser entfernen Salat-schleuder	tiefgefrieren 3 Tage -40°C	homogenisieren	Muster 1, Muster 2, Rückstellmuster	Bemerkungen
Karotten ^{*)}			x	x		x	x		x	x	x	*) In 2 Hälften schneiden: Teilprobe 1: ohne Schale
			x		x	x	x		x	x	x	Teilprobe 2: mit Schale
Knollensellerie			x	x		x	x		x	x	x	Wurzeln, Grün wegschneiden, Knolle rüsten
Endivie					x	x	x	x	x	x	x	Deckblätter, Strunk wegschneiden
Kopfsalat					x	x	x	x	x	x	x	Deckblätter, Strunk wegschneiden
Weisskohl					x	x	x		x	x	x	Deckblätter, Strunk wegschneiden
Weizen (Körner)										x	x	
Steinpilze					x	x	x		x	x	x	Strunk wegschneiden
Kartoffeln ^{*)}			x	x		x	x		x	x	x	*) In 2 Hälften schneiden: Teilprobe 1: ohne Schale
			x				x		x	x	x	Teilprobe 2: mit Schale
Randen			x	x		x	x		x	x	x	
Lauch		x			x	x	x		x	x	x	Längs aufschneiden