

B. Brunner
A. Stolle

Blei-, Cadmium- und Quecksilbereintrag durch Gewürze und Gewürzzubereitung in Wurstwaren

Lead-, cadmium- and mercury-carry-over to meat products by spices and condiments

Zusammenfassung 50 Gewürze und 19 Gewürzzubereitungen wurden mittels flammenloser Atomabsorptionsspektrometrie auf ihren

Eingegangen: 3. Dezember 1994
Akzeptiert: 31. Januar 1994

B. Brunner · Prof. Dr. A. Stolle (✉)
Institut für Hygiene und Technologie der
Lebensmittel tierischen Ursprungs
Veterinärstraße 13
80539 München

Blei- und Cadmiumgehalt sowie mittels Kaltdampftechnik und nachfolgender Amalgamierung auf ihren Quecksilbergehalt untersucht. Im Mittel wurden hierbei 0,470 mg Blei, 0,080 mg Cadmium und 0,005 mg Quecksilber pro kg Würzmittel gefunden. Anhand von Modellrechnungen wurde ein nur geringer Blei-, Cadmium- und Quecksilbereintrag über Würzmittel in die Wurstsorten Fleischwurst, Leberwurst und Mettwurst aufgezeigt.

Summary The lead and cadmium contents of 50 spices and 19 condiments were investigated by means of flameless atomic absorption spectrophotometry. Mercury contents were determined by cold vapor

atomic absorption method including amalgamation. The mean concentrations of lead, cadmium, and mercury were 0.470 mg/kg, 0.080 mg/kg, and 0.005 mg/kg, respectively. By using the detected levels of these three heavy metals in model calculations only a small carry-over of lead, cadmium, and mercury in meat products by spices and condiments can be assumed.

Schlüsselwörter Blei – Cadmium – Quecksilber – Gewürze – Gewürzzubereitungen – Wurstwaren

Key words Lead – cadmium – mercury – spices – condiments – meat products

Einleitung

Im Ernährungsbericht 1992 (4) werden neben den Organochlorverbindungen Schwermetalle nach wie vor als bedeutendste Kontaminanten in Lebensmitteln genannt. In dieser Gruppe von Schadstoffen sind bei Lebensmitteln vor allem Blei, Cadmium und Quecksilber wegen ihrer langen Verweildauer im menschlichen Organismus von toxikologischer Bedeutung. Während Hauptnahrungsmittel wie beispielsweise Fleisch und Getreide regelmäßig durch die amtliche Lebensmittelüberwachung und im Rahmen von Monitoringprogrammen auf ihren Schwermetallgehalt untersucht werden, finden sich über Lebensmittel, die lediglich in geringen Mengen verzehrt werden, nur sporadisch Daten (1, 2, 3 und 6). So stammen die letzten Untersuchungen über den Blei- und Cadmiumgehalt von Gewürzzubereitungen aus dem Jahre 1976 (2),

über die Quecksilbergehalte von Gewürzzubereitungen konnten keine Angaben gefunden werden. Dies war Anlaß, stichprobenhaft Gewürze und Gewürzzubereitungen erneut auf ihren Gehalt an den genannten Schwermetallen zu untersuchen.

Material und Methode

Untersuchungsmaterial

Insgesamt wurden 50 Gewürze und 19 Gewürzzubereitungen untersucht. In erster Linie handelte es sich dabei um Würzmittel, die bei der Herstellung von Fleischwaren verwendet werden. Alle 19 untersuchten Gewürzzubereitungen waren zur Herstellung von Wurstwaren bestimmt. Sie enthielten neben Gewürzen andere den Geschmack beeinflussende Zutaten wie Geschmacksverstärker und

werden in einer Menge von 3–5 g/kg dem Wurstbrät zugegeben. Die untersuchten Naturgewürze setzten sich aus 25 Fruchtgewürzen (10 Pfeffer, 5 Piment, 5 Paprika, 4 Kümmel, 1 Koriander), 7 Blattgewürzen (4 Majoran, 2 Petersilie, 1 Lorbeerblätter), 11 Samen- und Blütengewürzen (4 Senfkörner, 2 Kardamom, 2 Macis, 2 Muskat, 1 Nelken) sowie 7 sonstigen Gewürzen (3 Curry, 3 Zwiebelpulver, 1 Ingwer) zusammen. Die Gewürzzubereitung Curry wurde vereinfachend unter die sonstigen Gewürze eingereiht.

Die meisten Proben wurden von Firmen zur Verfügung gestellt, die auch Metzgereien und industrielle Fleischverarbeitungsbetriebe mit Gewürzen und Gewürzzubereitungen beliefern. Aus dem Einzelhandel stammten lediglich die drei untersuchten Currys und drei der vier untersuchten Kümmelproben. Curry wurde in die Untersuchung einbezogen, da diese Gewürzzubereitung nach anderen Untersuchungen (1, 3) hohe Gehalte an Blei aufweisen soll.

Probenvorbereitung

Die Gewürze wurden soweit erforderlich in einem für diesen Zweck konstruierten Zerhacker mit Titanmessern vorzerkleinert und in einer Achatkugelmühle fein vermahlen. Jeweils ca. 250 mg der homogenisierten Proben wurden im geschlossenen System bei + 140 °C über 8 bis 12 Stunden mit 2 ml 65 %iger Salpetersäure (MERCK Nr. 250) aufgeschlossen. Vor der Zugabe erfolgte eine Subboiling-Destillation der verwendeten Salpetersäure mittels ACIDEST-Quarzglas-Säuredestille (HERAEUS Nr. 0970 3000). Alle Proben wurden jeweils im Doppelansatz aufgeschlossen, jeder Aufschluß wurde zweimal vermessen.

Blei- und Cadmiummessungen

Die Messung der Blei- und Cadmiumgehalte erfolgte mittels elektrothermischer Atomabsorptionsspektrometrie und Standardaddition. Hierzu fanden ein Atomabsorptionsspektrometer AAS 2380, eine Graphitrohrküvette HGA 400 und ein Autosampler AS 40 (alle PERKIN-ELMER) Verwendung. Als Lichtquellen dienten eine Blei-Hohlkathodenlampe (ISTC WL-36039) und eine elektrodenlose Entladungslampe für Cadmium (PERKIN-EL-

MER N066-1217). Die Durchführung der Blei- und Cadmiummessungen erfolgte unter Berücksichtigung des „STPF“-Konzeptes („Stabilized Temperature Platform Furnace“). Im Rahmen dieses Konzeptes wurden pyrolytisch beschichtete Graphitrohre mit L'vov-Plattformen und ein Matrixmodifier bestehend aus 0,15 % Pd(NO₃)₂ (MERCK Nr. 1.07289) und 0,10 % Mg(NO₃)₂ (MERCK Nr. 1.05813) verwendet. Dieses Vorgehen gewährleistete, daß die Atomisierung der Proben erst dann erfolgte, wenn sich der Graphitofen im thermischen Gleichgewicht befand (9).

Quecksilbermessungen

Die Bestimmung der Quecksilbergehalte erfolgte mit Hilfe der Kaltdampftechnik und nachfolgender Amalgamierung im Batch-Verfahren gegen wässrige Standards. Hierzu wurden das Atomabsorptionsspektrometer AAS 2380 in Kombination mit einem Quecksilber/Hydridsystem MHS 20 mit Amalgamzusatz (alle PERKIN-ELMER) verwendet. Als Lichtquelle diente eine elektrodenlose Entladungslampe für Quecksilber (PERKIN-ELMER 303-6244). Als Reduktionsmittel wurde 10 %ige Zinnchloridlösung verwendet.

Verifikation der Meßergebnisse

Die Ergebnisse wurden anhand des Referenzmaterials „Peach leaves“ vom National Institute of Standards and Technology (USA) verifiziert. In Tabelle 1 sind die Anzahl der mit dem Referenzmaterial durchgeführten Messungen sowie die Mittelwerte und Standardabweichungen der eigenen Messungen aufgeführt. Dem sind die zertifizierten Gehalte und ihr 95 % Vertrauensbereich gegenübergestellt. Es besteht eine gute Übereinstimmung zwischen zertifizierten und gefundenen Werten.

Ergebnisse

Bleigehalte

In Abbildung 1 sind die Bleigehalte der nach Gewürzsorten und Gewürzgruppen geordneten Proben dargestellt. Als Anhaltspunkt für eine vergleichende Bewertung der

Tabelle 1 Verifikation der Meßwerte anhand des NIST-Referenzmaterials „Peach leaves“

Element	Anzahl der Messungen	Mittelwerte (mg/kg) ¹⁾	Standardabweichung ¹⁾	zertifizierte Werte (mg/kg)
Blei	35	0,873	0,05	0,87 ± 0,03
Cadmium	47	0,026	0,004	0,026 ± 0,003
Quecksilber	31	0,027	0,004	0,031 ± 0,007

¹⁾ Ergebnisse der eigenen Messungen

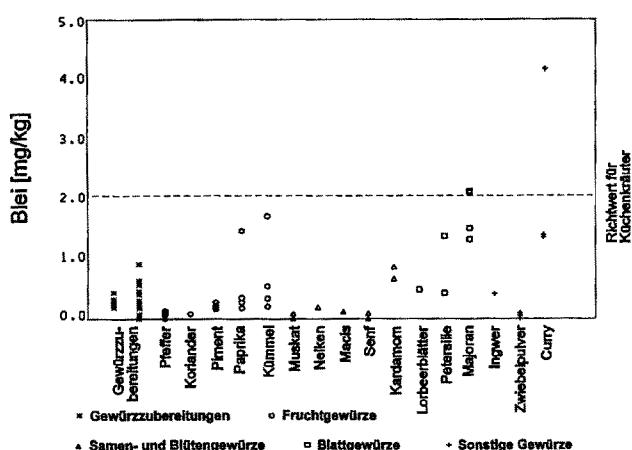


Abb. 1 Bleigehalte von Gewürzen und Gewürzzubereitungen

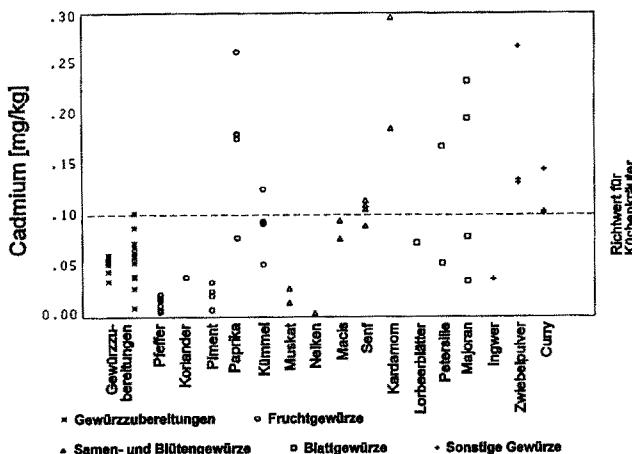


Abb. 2 Cadmiumgehalte von Gewürzen und Gewürzzubereitungen

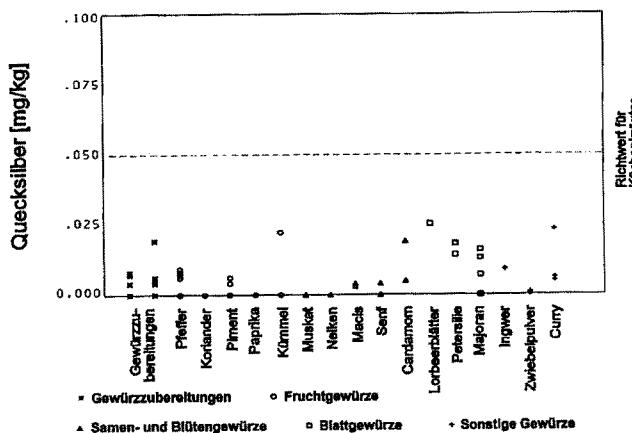


Abb. 3 Quecksilbergehalte von Gewürzen und Gewürzzubereitungen

gefundenen Schwermetallgehalte ist in den Abbildungen 1, 2 und 3 der Richtwert der Zentralen Erfassungs- und Bewertungsstelle für Umweltchemikalien (ZEBS) des Bundesgesundheitsamtes für Küchenkräuter eingetragen, da für Gewürze bislang ein entsprechender Richtwert nicht vorliegt (8). Dieser Richtwert bezieht sich allerdings auf das Frischgewicht von Küchenkräutern. Da die untersuchten Gewürze und Gewürzzubereitungen alle getrocknet waren, würde der Richtwert bezogen auf die Trockenmasse bei einem durchschnittlichen Wassergehalt von 80 % beim Fünffachen der hier dargestellten Konzentration liegen.

Im Mittel konnte in den 69 untersuchten Proben 0,47 mg/kg Blei nachgewiesen werden. Sechs der 69 Würzmittel wiesen Bleigehalte von unter 0,02 mg pro kg auf und lagen somit unter der Bestimmungsgrenze des verwendeten Nachweissystems. Die untersuchten Gewürzzubereitungen, Fruchtgewürze, Samen- und Blütengewürze, sowie Ingwer und Zwiebelpulver wiesen abgesehen von je einer Paprika- und Kümmelprobe Bleigehalte von unter 1 mg/kg auf. Die am stärksten belastete Gewürzgruppe waren die Blattgewürze mit durchschnittlich 1,3 mg Blei pro kg. Unter den einzelnen Gewürzen waren Curry und Majoran mit 2,3 bzw. 1,8 mg/kg am höchsten kontaminiert. Den höchsten gemessenen Bleigehalt wies mit 4,2 mg Blei pro kg eine Curryprobe auf. Sie stammte aus einem Einzelhandelsgeschäft, in dem asiatische Spezialitäten verkauft werden. Zwei Majoranproben überschritten den einfachen Richtwert für Küchenkräuter, eine Curryprobe überschritt den doppelten Richtwert.

Cadmiumgehalte

In Relation zum ZEBS-Richtwert für Küchenkräuter waren die untersuchten Würzmittel höher mit Cadmium als mit Blei belastet (Abb. 2). Je eine Probe Kardamom, Zwiebelpulver, Paprika und Majoran überschritten den doppelten Richtwert für Küchenkräuter, 17 weitere Proben überschritten den einfachen Richtwert.

Im Mittel wurde 0,08 mg/kg Cadmium in den untersuchten Proben gefunden. Die nachgewiesenen Cadmiumgehalte bewegten sich zwischen 0,3 mg/kg bei einer Kardamomprobe und 0,004 mg/kg bei den Nelken. Die durchschnittlich am stärksten belasteten Gewürze waren Kardamom, Zwiebelpulver und Paprika. Kardamom enthielt im Mittel 0,24 mg/kg Cadmium, Zwiebelpulver und Paprika je 0,18 mg/kg. Am geringsten belastet waren Nelken, Pfeffer, Muskat und Piment.

Quecksilbergehalte

In den untersuchten Gewürzen und Gewürzzubereitungen konnten nur geringe Mengen Quecksilber nachgewiesen werden (Abb. 3). Die ermittelten Quecksilbergehalte bewegten sich zwischen 0,004 mg/kg und 0,025 mg/kg. Sechs Gewürzzubereitungen und 23 Naturgewürze wiesen weniger als 0,004 mg Quecksilber/kg auf und lagen somit

Tabelle 2 Schwermetalleinträge durch Würzmittel in Wurstwaren (μg Schwermetall/kg Wurst)

	bei Verwendung von Naturgewürzen			bei Verwendung von Gewürzzubereitungen		
	Blei	Cadmium	Quecksilber	Blei	Cadmium	Quecksilber
\bar{x}	1,83	0,43	0,022	1,13	0,24	0,016
min	1,52	0,29	0,015	0,86	0,24	0,020
max	2,36	0,50	0,030	1,65	0,23	0,012
s	0,46	0,12	0,008	0,46	0,008	0,004

\bar{x} = arithmetisches Mittel

min = Minimum

max = Maximum

s = Standardabweichung

unter der Bestimmungsgrenze der verwendeten Untersuchungsmethode. Den höchsten Quecksilbergehalt unter allen Proben hatten mit 0,025 mg/kg die Lorbeerblätter. Vergleicht man die Gewürzgruppen miteinander, so konnten in den Blattgewürzen durchschnittlich die höchsten Quecksilberkonzentrationen gefunden werden. Sie lagen in dieser Gruppe bei 0,013 mg Quecksilber/kg Gewürz. Die übrigen Gewürzgruppen wiesen Quecksilbergehalte von deutlich weniger als 0,010 mg/kg auf.

Modellrechnungen

Um die Bedeutung der gefundenen Schwermetallgehalte für die Herstellung von Wurstwaren zu veranschaulichen, wurde modellhaft anhand von Standardrezepturen der Blei-, Cadmium- und Quecksilbereintrag über Gewürze und Gewürzzubereitungen in die Wurstsorten Fleischwurst, Leberwurst und Mettwurst berechnet (Deutsches Lebensmittelbuch – Leitsätze für Fleisch und Fleischerzeugnisse (5) Nr. 2.222.2, 2.2312.1 und 2.212.2). Zugrunde gelegt wurden hierbei die in den eigenen Untersuchungen gefundenen Schwermetallkonzentrationen bzw. bei mehreren untersuchten Proben einer Sorte von Würzmitteln deren arithmetische Mittelwerte.

Bleieintrag in Wurstwaren

Bei Verwendung von Naturgewürzen werden pro kg Wurst zwischen 1,5 und 2,4 μg Blei eingetragen (Tab. 2). Dabei ist die Kontamination von Leberwurst (2,36 $\mu\text{g}/\text{kg}$) wegen des relativ höheren Bleigehaltes des verwendeten Majoran deutlich höher als die von Fleisch- und Mettwurst (1,61 bzw. 1,52 $\mu\text{g}/\text{kg}$). Im Vergleich dazu lässt sich der Bleieintrag in Leberwurst bei Verwendung von Gewürzzubereitungen um 30 % auf 1,6 $\mu\text{g}/\text{kg}$, bei den anderen beiden Wurstsorten um nahezu die Hälfte auf jeweils 0,86 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Wurst reduzieren. Nach diesen Berechnungen stammen somit ca. 2 bis 5 % des von der ZEBS 1990 veröffentlichten, mittleren Bleigehalts von Wurst-

waren (46 $\mu\text{g}/\text{kg}$) aus Gewürzen und Gewürzzubereitungen (7).

Cadmiumeintrag in Wurstwaren

Verwendet man zur Herstellung von Wurstwaren Naturgewürze, so ist anhand der im Rahmen der eigenen Messungen bestimmten Gehalte ein Cadmiumeintrag über Gewürze von 0,3 bis 0,5 μg pro kg Wurst zu erwarten (Tab. 2). Die bei Cadmium im Vergleich zur Leberwurst (0,29 $\mu\text{g}/\text{kg}$) deutlich höhere Kontamination von Fleisch- und Mettwurst (0,50 bzw. 0,49 $\mu\text{g}/\text{kg}$) ist in erster Linie auf den Cadmiumgehalt des verwendeten Paprika zurückzuführen. Gegenüber den mit Naturgewürzen hergestellten Wurstwaren lässt sich der Cadmiumeintrag in die drei Modellwürste durch die Verwendung von Gewürzzubereitungen bei Fleischwurst um 53 % auf 0,24 $\mu\text{g}/\text{kg}$, bei Leberwurst um 15 % auf ebenfalls 0,24 $\mu\text{g}/\text{kg}$ und bei Mettwurst um 53 % auf 0,23 $\mu\text{g}/\text{kg}$ verringern. Legt man den von der ZEBS 1984 veröffentlichten, durchschnittlichen Gehalt von 18,6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Cadmium in Wurstwaren zugrunde, so stammen nach unseren Modellrechnungen ca. 1 bis 3 % dieses Cadmiums aus den verwendeten Würzmitteln (10).

Quecksilbereintrag in Wurstwaren

Stellt man die drei genannten Wurstsorten unter Verwendung von Naturgewürzen her, so werden zwischen 0,015 und 0,030 μg Quecksilber pro kg Wurst über die Gewürze eingetragen (Tab. 2). Bei Verwendung von Gewürzzubereitungen liegt der Carry-over zwischen 0,012 und 0,020 μg Quecksilber je kg Wurst und ist somit auch hier niedriger als bei Gebrauch von Naturgewürzen. Durch die Verwendung von Gewürzzubereitungen anstelle von Naturgewürzen lässt sich der Quecksilbereintrag über Würzmittel in die Wurstsorten Fleischwurst und Mettwurst um 5 % bzw. 20 % reduzieren, der Carry-over in die feine Leberwurst sogar um 47 %. Bezieht man den errechneten Quecksilbereintrag auf den 1984 von der ZEBS veröffentlichten mittleren Quecksilbergehalt von Wurstwaren (10,6

$\mu\text{g}/\text{kg}$), so stammen in etwa 0,1 bis 0,3 % des in den Wurstwaren enthaltenen Quecksilbers aus Würzmitteln (10).

Diskussion

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die nachgewiesenen Blei-, Cadmium- und Quecksilberkonzentrationen angesichts der geringen Anteile der Gewürze in der aufgenommenen Nahrung als weitgehend unbedenklich einzustufen sind. So müßten beispielsweise 840 g des am höchsten mit Blei belasteten Curry oder 1,8 kg des am höchsten mit Cadmium belasteten Kardamom pro Woche verzehrt werden, um die 1972 von der WHO/FAO vorgeschlagenen „provisional tolerable weekly intake“-Werte (11) für Blei bzw. Cadmium aufzunehmen.

Vergleicht man die untersuchten Gewürze und Gewürzzubereitungen, so lassen sich relativ hohe Bleigehalte in Curry und in Blattgewürzen, relativ hohe Cadmiumgehalte in Kardamom, Paprika und Zwiebelpulver ermitteln. Sehr geringe durchschnittliche Bleigehalte ($< 0,100 \text{ mg}/\text{kg}$) wiesen Muskat, Senf, Zwiebelpulver, Koriander und Pfeffer auf, sehr geringe mittlere Cadmiumgehalte ($< 0,025 \text{ mg}/\text{kg}$) konnten in Nelken, Pfeffer, Muskat und Piment gefunden werden. Alle in den untersuchten Proben gefundenen Quecksilbergehalte bewegten sich in einem sehr niedrigen Konzentrationsbereich. Der höchste gefundene Quecksilbergehalt ($0,025 \text{ mg}/\text{kg}$) in den getrockneten Würzmittelproben lag bei der Hälfte des auf das Frischgewicht bezogenen ZEBS-Richtwertes für Küchenkräuter. Bezieht man die Richtwerte für Küchenkräuter, die in den Abb. 1, 2 und 3 dargestellt sind, bei einem durchschnittlichen Wassergehalt von 80 % auf die Trockenmasse, so hätte keine der untersuchten Proben diese auf die Trockenmasse bezogenen Richtwerte überschritten.

Die in der Literatur (1, 2) festgestellten Blei- und Cadmiumgehalte von einzelnen Gewürzsorten lagen in den meisten Fällen über den in den eigenen Untersuchungen gefundenen Werten. Die Untersuchungen einer anderen Autorengruppe (6) zeigten dagegen in etwa gleiche Gehalte an Blei, aber meist niedrigere Cadmiumkonzentrationen und abgesehen vom Kümmel höhere Quecksilberwerte. Eine tendenzielle Zu- oder Abnahme der Blei- oder Cadmiumgehalte von Gewürzen innerhalb der letzten 20 Jahre läßt sich demnach beim Vergleich mit Literaturdaten (1, 2, 6) nicht erkennen. Die Gegenüberstellung der Quecksilbergehalte von Naturgewürzen deutet jedoch einen Trend zur Verringerung an (6).

Mit Hilfe der oben dargestellten Modellrechnungen läßt sich zeigen, daß bei der Herstellung von Wurstwaren nur ein geringer Teil des darin enthaltenen Bleis und Cadmiums über die verwendeten Gewürze eingetragen wird. Der errechnete Carry-over betrug 0,86 bis 1,65 μg Blei, 0,23 bis 0,50 μg Cadmium und 0,01 bis 0,03 μg Quecksilber pro kg Wurst und lag somit um den Faktor 100 bis 1000 unterhalb der von der ZEBS in Wurstwaren festgestellten Gehalte der drei untersuchten Schwermetalle (7, 10). Bei Verwendung von Gewürzmischungen anstelle von Naturgewürzen läßt sich eine deutlich verringerte Kontamination von Wurstwaren mit Blei und Cadmium über Würzmittel erkennen.

Ein Vergleich der Schwermetallkontamination durch Würzmittel mit den von der ZEBS aufgestellten Richtwerten für Blei, Cadmium und Quecksilber in Wurstwaren (8) zeigt, daß der in den Modellrechnungen ermittelte Eintrag dieser unerwünschten Stoffe um mindestens das 100fache unter den ZEBS-Richtwerten liegt. Eine gesundheitliche Gefährdung der Verbraucher durch einen Übergang dieser Schwermetalle von Würzmitteln über Wurstwaren auf den Menschen ist deshalb nicht anzunehmen.

Literatur

1. Bielig HJ, Dreyer H, Askar A (1977) Blei- und Cadmiumgehalt von Gewürzen. Dt Lebensmitt Rundschau 73:43–44
2. Boppel B (1976) Blei- und Cadmiumgehalt von Lebensmitteln 1. Blei- und Cadmiumgehalte von Gewürzen und Kochsalz. Z Lebensm Unters Forsch 160:299–302
3. Chizzola R (1990) Schwermetallgehalte in Gewürzen und Teedrogen aus österreichischem Anbau: Blei und Cadmium. Ernährung Nutrition 14:733–734
4. Deutsche Gesellschaft für Ernährung (1992) Ernährungsbericht 1992. Henrich, Frankfurt
5. Deutsche Lebensmittelbuch-Kommission (1994) Deutsches Lebensmittelbuch – Leitsätze '94: Leitsätze für Fleisch und Fleischerzeugnisse. Bundesanzeiger Verlagsges, Köln, 1992, S 49–150
6. Hecht H (1978) Spurenelemente in Gewürzen I. Die toxischen Elemente Blei, Cadmium und Quecksilber. Fleischwirtschaft 58:849–854
7. Müller J, Weigert P (1990) Bleigehalte in und auf Lebensmitteln. ZEBS-Hefte 2/1990, Bundesgesundheitsamt, Berlin
8. NN (1994) Richtwerte für Schadstoffe in Lebensmitteln. Bundesgesundhbl 37:210–211
9. Schlemmer G, Welz B (1984) Matrixmodifikation: eine wichtige Komponente des STPF-Konzeptes. Angewandte Atomspektroskopie, Heft 31
10. Weigert P, Müller J, Klein H, Zufelde KP, Hillebrand J (1984) Arsen, Blei, Cadmium und Quecksilber in und auf Lebensmitteln. ZEBS-Hefte 1/1984, Bundesgesundheitsamt, Berlin
11. World Health Organization (1972) Evaluation of certain food additives and contaminants mercury, lead and cadmium. WHO, Genf, Techn Rep Ser No. 505