

Zur Bleilässigkeit von Bleikristallglas = Contribution to the migration of lead from lead crystal glasses

Autor(en): **Haldimann, M. / Zimmerli, B.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **82 (1991)**

Heft 3

PDF erstellt am: **12.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-982419>

Nutzungsbedingungen

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

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

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

Haftungsausschluss

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

Zur Bleilässigkeit von Bleikristallglas

Contribution to the Migration of Lead from Lead Crystal Glasses

M. Haldimann und B. Zimmerli
Bundesamt für Gesundheitswesen, Bern

Einleitung

Die mit der Verwendung bleiabgebender Gefässe (z.B. bleihaltige Dekorfarben und Glasuren) im Lebensmittelbereich verknüpften Gesundheitsgefahren sind seit langer Zeit bekannt. Das Bundesamt für Gesundheitswesen warnt die Bevölkerung periodisch vor den möglichen durch «Souvenir»Geschirr verursachten Gefahren (1, 2). In der Schweiz sind 1980 die entsprechenden Vorschriften in Artikel 453 der Lebensmittelverordnung verschärft worden: Beispielsweise dürfen Hohlwaren mit einem Volumen von mehr als 1,3 l nicht mehr Blei als 2,5 mg/l an 4%ige Essigsäure abgeben (24 h, 22 °C). Kürzlich hat die Gesundheitsbehörde der USA vorgeschlagen, den für Hohlwaren (Volumen >1,1 l) geltenden Migrationsgrenzwert für Blei von 2,5 mg/l auf 0,1 mg/l zu senken (3). Die erwähnten gesetzlichen Vorschriften für die Bleilässigkeit wurden vor allem im Hinblick auf Keramikgeschirr mit Bleiglasuren erlassen. Vor kurzem erregte in der Laienpresse eine amerikanische Studie über die Bleilässigkeit von Bleikristallglas (4) Aufsehen und regte auch auf wissenschaftlicher Ebene zu Diskussionen an (5, 6). In jener Studie wurde suggeriert, dass der Gebrauch von Bleikristallglas ein ernstzunehmendes Gesundheitsrisiko darstellen könnte.

Unter *Kristallglas* versteht man Glasarten mit Bariumoxid (BaO), Zinkoxid (ZnO) oder Bleioxid (PbO) anstelle von Calciumoxid (CaO) sowie Kaliumoxid (K₂O) anstelle von Natriumoxid (Na₂O). Dies bewirkt eine hohe Brillanz (Lichtbrechung) der so erhaltenen Gläser. Man unterscheidet «*Bleikristallglas*» mit einem PbO-Gehalt von mindestens 24% und «*Hochbleikristallglas*» mit einem Gehalt von mindestens 30% PbO. Im Vergleich zu gewöhnlichem Glas ist Kristall und Bleikristallglas relativ teuer. Bleikristallglas ist zwar in vielen schweizerischen Haushaltungen vorhanden, kommt jedoch nur bei speziellen Gelegenheiten zum Einsatz. In der Schweiz wird kein Bleikristall produziert. Im Jahre 1989 wurden rund 800 Tonnen Trinkgläser und 340 Tonnen andere Geschirrgegenstände aus Bleikristall importiert, vorwiegend aus Frankreich, Deutschland und Italien (aber auch aus der Tschechoslowakei). Diese Menge entspricht etwa 8% der insgesamt importierten, vergleichbaren Küchenartikel aus Glas (16).

Während über die Bleiabgabe von Keramikglasuren und Aufglasurfarben viele Untersuchungsergebnisse und Studien vorliegen, wie z.B. (7–12), sind solche über Bleikristallglas selten (4, 13–15). Dieser Umstand hat uns bewogen, entsprechende orientierende Untersuchungen an Bleikristallgläsern vorzunehmen.

Methodik

Gläser und Probematerial

Für die Versuche wurden Gläser verwendet, die entweder neu eingekauft oder noch nie gebraucht wurden. Mit Ausnahme von Glas B handelt es sich um gebräuchliche Fabrikate, die in der Schweiz erhältlich sind (Tabelle 1).

Bei der Ionenlässigkeit handelt es sich um einen Oberflächenprozess. Um vergleichende Aussagen über die Bleillässigkeit verschiedener Gläser zu machen, müssten die Berührungsflächen zwischen Aufnahmemedium (Flüssigkeit) und Glaswandung bekannt sein. Diese können durch die Betrachtung der Gläser als geometrische Körper und entsprechendes Ausmessen abgeschätzt werden (Abb. 1, Tabelle 1).

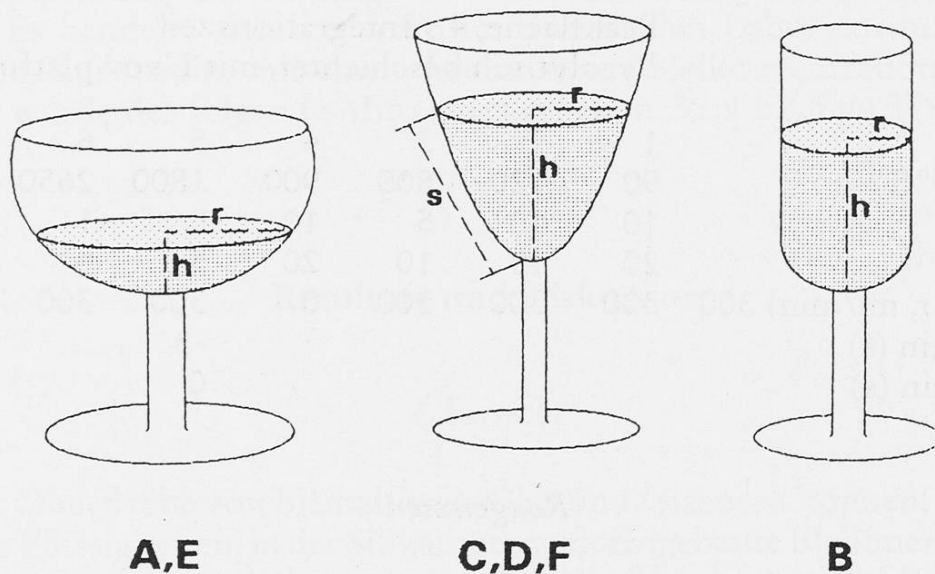


Abb. 1. Formen der verwendeten Gläser

Messung

Instrumentation

Zur Bleibestimmung wurde ein Atomabsorptionsspektrophotometer, Perkin-Elmer, Modell 5000/Zeeman eingesetzt, ausgerüstet mit der HGA-500 Graphitrohrfeneinheit und dem Probengeber AS-40. Die Messwerterfassung erfolgte

Tabelle 1. Charakterisierung und Annäherung der Berührungsfläche der untersuchten Gläser

Glastyp	Form	Herkunftsland	PbO ¹ (%)	Mantel des Körpers ² (cm ²)
A	Kugelsegment	Italien	24	$\pi(r^2 + b^2) = 53$
B	Zylinder	Südafrika	–	$2\pi rh + r^2\pi = 61$
C	Kegel	Frankreich	24	$\pi rs = 56$
D	Kegel	Frankreich	24	$\pi rs = 55$
E	Kugelsegment	Deutschland	24	$\pi(r^2 + b^2) = 59$
F	Kegel	Deutschland	24	$\pi rs = 57$

¹ Angaben des Herstellers

² Bedeutung der Symbole siehe Abbildung 1

– keine Angaben

digital, mit der Datenstation Perkin-Elmer 3600 (simultane Aufzeichnung von Mess- und Untergrundsignal).

EDL-Lampe: 10 W
 Wellenlänge: 283,3 nm
 Spaltbreite: 0,7 nm; tief
 Untergrundkorrektur: Zeeman
 Messmodus: Peakfläche, 4 s Integrationszeit
 Graphitrohr: Pyrolytisch beschichtet, mit L'vov platform

Schritt	1	2	3	4	5	6	7
Temperatur (°C)	90	120	800	900	1800	2650	20
Rampe (s)	10	10	5	10	0	1	1
Halten (s)	20	15	10	20	5	8	9
Gasstrom (Ar, ml/min)	300	300	300	0	300	300	
Magnetfeld ein (s)					-3		
Integration ein (s)					0		

Reagenzien

Der Matrixmodifikator wurde hergestellt durch Verdünnen von 3,2 ml Ammoniak 25%, Suprapur (Merck Art. Nr. 5428) und 2,9 ml Phosphorsäure, Suprapur (Merck Nr. 552) mit Reinstwasser (Nanopur) auf 250 ml. Der Bleistandard 1 g/l (Merck Art. Nr. 19776.0500) diente zur Herstellung der Bezugslösung.

Bezugslösungen: Je 500 µl Matrixmodifikator mit jeweils 500 µl 0, 20, 40, 60, 80, 100 ng Pb/ml Bleistandard

Messlösungen: 250 µl Probelösung + 250 µl Bleistandard
 0 ng Pb/ml + 500 µl Modifikatorlösung

Verfahren

Um eine eventuell externe Kontamination auszuschliessen, wurden die Gläser vor den Versuchen mit 0,2%iger Salpetersäure gewaschen, mit Reinstwasser gespült und getrocknet. Als Aufnahme­flüssigkeiten wurden Weisswein (pH-Wert 3,6) und ein Cola­getränk (pH-Wert 2,6) verwendet. Die Ausgangsbleikonzentration des Weines betrug 32 ng/ml, beim Cola­getränk war sie kleiner als 0,5 ng/ml. Während der Expositionszeit bei Raumtemperatur (22–24 °C) wurden die mit jeweils 50 ml Aufnahme­flüssigkeit gefüllten Gläser in einem Schüttelbad (Infors HT, Mod. «Aquatron») befestigt. Die schwache, exzentrische Drehbewegung führte dazu, dass die Inhalte gegen die Wandung verschoben wurden und sich somit keine lokalen Konzentrationsunterschiede ausbilden konnten. Das Schüttelbad verfügte über eine Kunststoffhaube, so dass Verdampfungsverluste auf ein Minimum beschränkt blieben.

Nach verschiedenen Kontaktzeiten wurden jeweils 250 µl Probe (Pipettentyp Eppendorf) entnommen und analysiert.

Qualitätssicherung

Zur Überprüfung der Richtigkeit wurden periodisch Kontrollproben mit­analysiert. Es handelte sich um einen im Kantonalen Laboratorium Basel-Stadt hergestellten Kunstwein, mit einer theoretischen Bleikonzentration von 50 µg/l (17). Dabei wurde der folgende Mittelwert erhalten: $52,9 \pm 3,5$ µg/l ($n = 18$).

Resultate und Diskussion

Übersicht

Aus der Oberfläche von bleihaltigem Glas und Glasuren können, insbesondere durch saure Flüssigkeiten, in das Silikatnetzwerk eingebaute Bleiionen herausgelöst werden. Untersuchungen haben gezeigt, dass die Abgabe von Blei höher ist, wenn auch der Bleigehalt im Glas höher ist (4, 13). Zurück bleibt eine gequollene «Silikagelschicht», die den weiteren Austausch erschwert. Der Austausch erfolgt somit zu Beginn des Prozesses sehr rasch, verlangsamt sich aber im weiteren Verlauf. Dies ist charakteristisch für einen diffusionsgesteuerten Austauschprozess und steht im Gegensatz zum Angriff etwa mit Flusssäure, wo ein Abbau der Glasbestandteile proportional zur Zeit erfolgt (13). Wie häufig bei diffusionskontrollierten Prozessen ist die herausgelöste Stoffmenge in einem bestimmten Zeitabschnitt ($t = 0$ bis t_1) proportional zu $t^{1/2}$ (\sqrt{t} -Gesetz) (18, 19). Zur Darstellung unserer Messresultate bedienten wir uns daher der Gleichung (1):

$$(I) \Delta c_{Pb} = \alpha \cdot t^{1/2}$$

$$\begin{aligned} \Delta c_{Pb} &= \text{Konzentrationszunahme von Blei (ng/ml)} \\ \alpha &= \text{Konstante (ng/ml/min}^{1/2}\text{)} \\ t &= \text{Zeit (min)} \end{aligned}$$

Wie die in Tabelle 1 ersichtliche Abschätzung zeigt, sind die Berührungsflächen zwischen Glaswandung und Migrationsflüssigkeit etwa gleich gross, im Mittel 57 cm^2 . Auf eine entsprechende Korrektur der Migrationswerte wurde deshalb verzichtet und für die angestellten Vergleiche nur die Konzentrationszunahmen in den Flüssigkeiten betrachtet.

Für die mit Weisswein untersuchten 12 Gläser (jeweils 2 Gläser pro Fabrikat), ergaben sich nach 3 Stunden (max. Kontaktzeit) Zunahmen der Bleikonzentrationen von 20–120 ng/ml, drei Viertel davon befanden sich im Bereich von 50–80 ng/ml. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den Resultaten von *Graziano* und *Blum* (4), die auch Bleikristallgläser aus Frankreich untersuchten und nach 3 Stunden eine mittlere Erhöhung der Bleikonzentrationen um 59 ng/ml gemessen haben. Auffällig sind die grossen Unterschiede zwischen den beiden Gläsern, identischer Fabrikate, bei D und E (Abb. 2). Dass identische Fabrikate stark differieren können, geht jedoch ebenfalls aus der Arbeit von *Graziano* und *Blum* (4) hervor.

Der zeitliche Verlauf der Bleimigration war für alle Gläser sehr ähnlich; ein rascher Anstieg in der ersten halben Stunde und danach ein merkliches Abflachen nach 3 Stunden. Auch diese Beobachtungen sind in guter Übereinstimmung mit den Resultaten von *Graziano* und *Blum* (4). Durch die Anpassung einer Kurve (Gleichung I) an die Messdaten, konnte der Verlauf angenähert beschrieben werden (Abb. 3, Tabelle 2).

Nachdem die Oberflächen der Fabrikate von Serie 1 mit 1 molarer Citronensäure (192 g/l) während 48 Stunden in Kontakt gestanden haben, war kaum mehr Bleimigration zu beobachten. Dass dies jedoch nicht zu einer dauerhaften Verarmung der Glasoberfläche an verfügbaren Bleiionen führte, zeigte die anschliessende Behandlung mit einem Geschirrspülmittel (12 h eingetaucht, zu Beginn $50 \text{ }^\circ\text{C}$, pH-Wert der Waschflüssigkeit = 8,0). Bei fast allen Gläsern war wieder ein deutlicher Anstieg der Bleimigration zu beobachten. Fabrikat E zeigte dabei sogar noch grössere Abgabewerte als das neue Glas (Abb. 2).

Die Gläser zeigen unter den gewählten experimentellen Bedingungen (50 ml Flüssigkeit, 57 cm^2 Kontaktfläche) für die Konstante α Werte im Bereich von 1 bis $10 \text{ ng/ml/min}^{1/2}$. Dabei stellt α ein Mass für die Bleilässigkeit eines Bleikristallglases dar. Ein grosses α bedeutet hohe Bleilässigkeit. Für Abschätzungen der Bleimigration in Wein aus Bleikristallgläsern mit 24% PbO (bis 180 min Kontaktzeit) scheint die Annahme eines α -Wertes von rund $5 \text{ ng/ml/min}^{1/2}$ nicht unvernünftig. In fast allen Fällen lässt sich der durch Gleichung I definierte Verlauf anwenden. Dies äussert sich durch die geringe Abweichung zwischen dem Messwert und dem für das gleiche Zeitintervall berechneten Wert. Bei Glas B könnte es sich um ein Produkt handeln, bei dem der Hersteller die Oberfläche durch eine sogenannte «Säurepolitur» vorbehandelt hat (13). *De Leacy* konnte bei seinen Untersuchungen bei ähnlichen Kontaktzeiten keinen Anstieg der Bleikonzentration nachweisen (6,

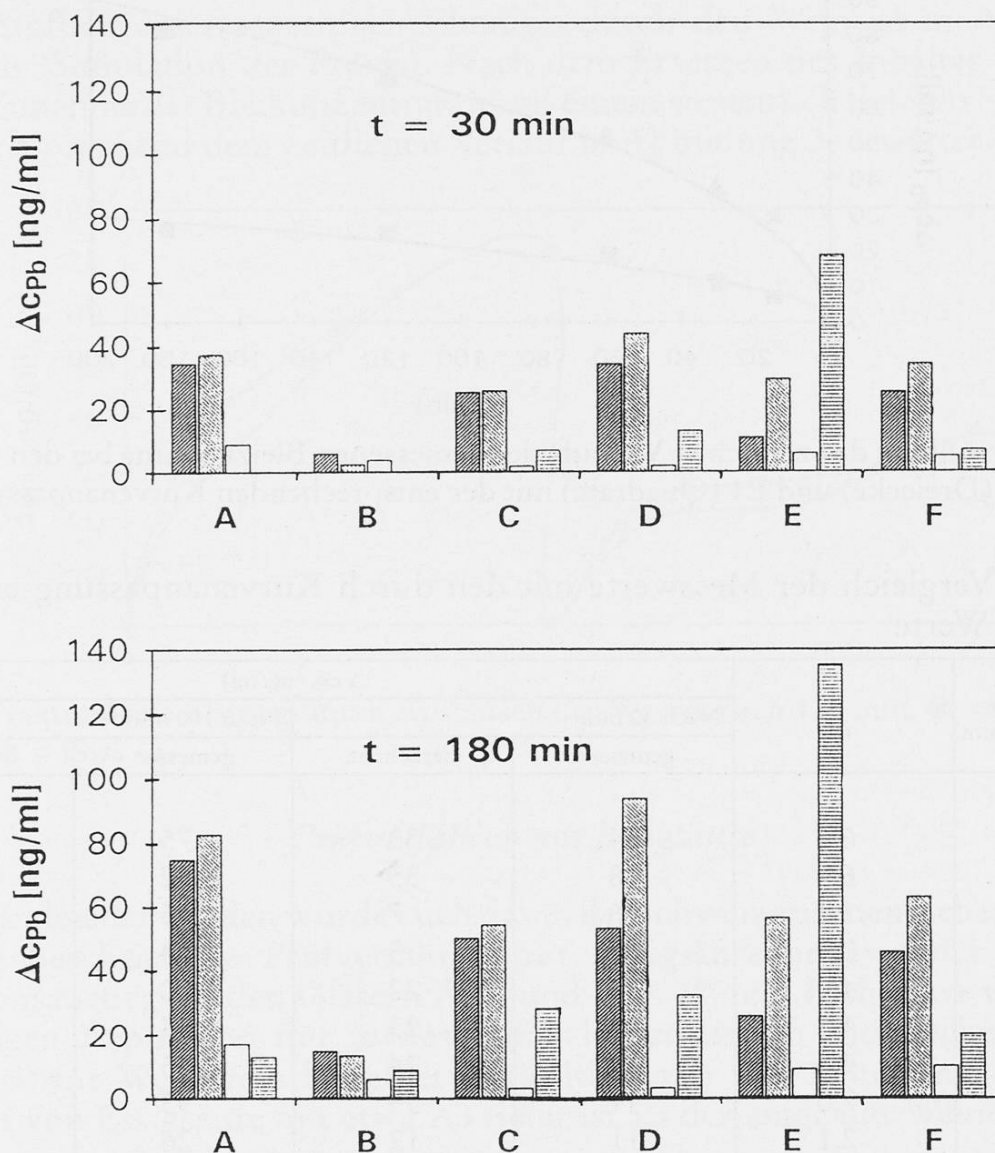


Abb. 2. Zunahme der Bleikonzentration im Weisswein. Die Serien 1 und 2 sind jeweils identische Fabrikate.

- ▨ = Serie 1 (neu) ▩ = Serie 2 (neu)
- = Serie 1 (citronensäurebehandelt)
- ▨ = Serie 1 (citronensäurebehandelt, dann mit Geschirrspülmittel)

14). Die aus diesen Arbeiten erhaltenen Resultate müssten daher auch im Zusammenhang mit dem Fabrikationsverfahren von Bleikristallglaswaren gesehen werden. Wie die Versuche mit der Citronensäurebehandlung und dem anschliessenden Waschen der Gläser gezeigt haben, ist jedoch eine künstlich verursachte Bleiverarmung der Oberfläche nicht unbedingt dauerhaft. Auch die Untersuchung der gebrauchten Gläser, welche sich nicht mehr so gut durch Gleichung 1 beschreiben lassen, ergibt einen Hinweis darauf, dass die Beanspruchung im Haushalt (mechanisch, thermisch und durch alkalische Detergenzien) allgemein zu einer leichten Erhöhung der Bleilässigkeit führen könnte.

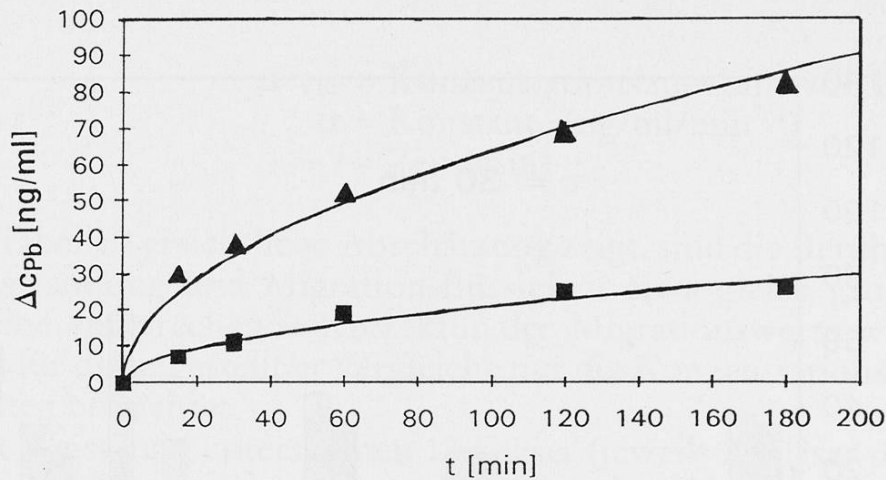


Abb. 3. Darstellung des zeitlichen Verlaufs der gemessenen Bleizunahme bei den Gläsern A1 (Dreiecke) und E1 (Quadrate) mit der entsprechenden Kurvenanpassung

Tabelle 2. Vergleich der Messwerte mit den durch Kurvenanpassung erhaltenen Werte

Glas und Aufnahmemedium	α	Δc_{pb} (ng/ml)			
		Nach 30 min		Nach 180 min	
		gemessen	berechnet	gemessen	berechnet
Weisswein:					
A1	6,0	34	33	75	80
A2	6,4	38	35	82	85
B1	1,2	6	7	15	17
B2	0,9	3	5	14	12
C1	4,0	25	22	50	53
C2	4,1	26	23	54	55
D1	4,5	34	24	53	60
D2	7,0	44	39	93	94
E1	2,1	11	12	26	28
E2	4,4	29	24	56	59
F1	3,8	25	21	45	50
F2	5,0	34	27	63	67
B (gebraucht)	3,3	26	18	35	44
E (gebraucht)	8,3	66	46	86	112
Colagetränk:					
C3	10,7	66	58	145	143
D5	8,7	48	48	115	117

Von den Fabrikaten B und E verfügten wir über Gläser, die in einem Haushalt bereits seit 13 Jahren gelegentlich im Gebrauch standen. Interessant ist hier, dass bei beiden Fabrikaten deutlich höhere Werte nachgewiesen werden konnten als bei den vergleichbaren gleichalterigen, jedoch nie verwendeten Bleikristallgläsern. Dies ist in Übereinstimmung mit dem Befund, dass die nach der Citronensäurebehandlung mit Abwaschmittel gewaschenen Gläser (Abb. 2) wiederum eine höhere Bleilässigkeit aufweisen als jene, die nie verwendet worden waren.

Der Einfluss einer repetitiven Eluation durch den Wein ist in Abbildung 4 dargestellt (Simulation der Praxis). Nach dem Ersetzen des Inhaltes erfolgte die weitere Zunahme der Bleikonzentration auf einem wesentlich tieferen Niveau. Dies durfte, entsprechend dem zeitlichen Verlauf in Abbildung 3, erwartet werden.

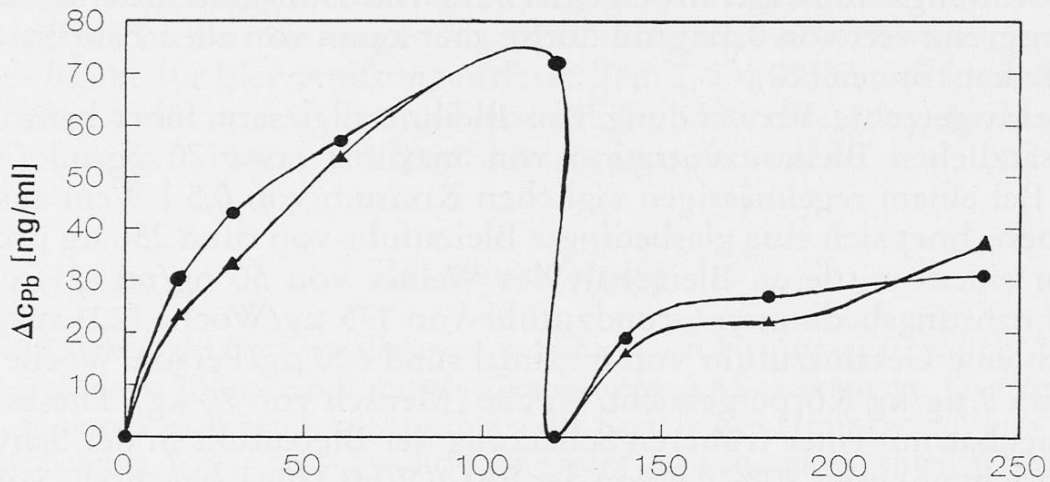


Abb. 4. Fraktionierte Bleimigration, Austausch des Weines nach 120 min, ● = Glas C, ▲ = Glas D

Prüfverfahren mit Essigsäure

Zu Vergleichszwecken wurde auch das in der schweizerischen Lebensmittelverordnung beschriebene Prüfverfahren mit Essigsäure angewendet. Der Konzentrationsanstieg bei den Gläsern A, C und D in 4%iger Essigsäure war bei einer 24stündigen Exposition nur unwesentlich höher als die entsprechenden Werte (Tabelle 3) für Weisswein bei einer Expositionszeit von 3 Stunden, obwohl der pH-Wert von Essigsäure mit etwa 2,3 tiefer ist als derjenige des Weines (pH-Wert = 3,6).

Tabelle 3. Zunahme der Bleikonzentration in 4%iger Essigsäure nach 24 Stunden

Fabrikat Glastyp	Zunahme der Bleikonzentration (ng/ml)	Volumen bis 0,5 cm unter dem Überlauf (ml)	Totalabgabe (µg Pb/24h)
A	142	300	43
C	71	145	10
D	100	130	13
F	145	190	27

Beurteilung

Die vergleichenden Messungen lassen vermuten, dass Bleikristallglas irgendwelcher Herkunft stets die derzeitigen Anforderungen der schweizerischen Lebensmittelverordnung erfüllt. Der in den USA zur Diskussion gestellte erheblich tiefere Migrationsgrenzwert von $0,1 \mu\text{g/ml}$ dürfte aber kaum von allen Fabrikaten eingehalten werden können (20).

Die praxisgerechte Verwendung von Bleikristallgläsern führt beim Wein zu einer zusätzlichen Bleikonzentration von maximal etwa 70 ng/ml (innerhalb 30 min). Bei einem regelmässigen täglichen Konsum von $0,5 \text{ l}$ Wein aus solchen Gläsern berechnet sich eine glasbedingte Bleizufuhr von rund $250 \mu\text{g}$ pro Woche. Wird von einem mittleren Bleigehalt des Weines von 50 ng/ml (21) und einer mittleren nahrungsbedingten Grundzufuhr von $175 \mu\text{g/Woche}$ (22) ausgegangen ergibt sich eine Gesamtzufuhr von maximal rund $600 \mu\text{g/Person/Woche}$ entsprechend etwa $9 \mu\text{g/kg Körpergewicht/Woche}$ (Mensch von 70 kg). Dieses Resultat ist vergleichbar mit einer früheren Schätzung der Bleizufuhr in der Schweiz (23) und entspricht nur etwa 20% der von der FAO/WHO für Erwachsene vorgeschlagenen provisorisch tolerierbaren Zufuhrmenge (aus allen Quellen) von $50 \mu\text{g/kg Körpergewicht/Woche}$ (24).

Bei der Aufbewahrung gewisser Weine (z. B. Porto) oder Branntweine in Bleikristallglaskaraffen können sich je nach Dauer (mehrere Monate bis Jahre) Bleikonzentrationen von $1\text{--}20 \mu\text{g/ml}$ ergeben (4, 6, 14). Wird als Extrem ein Bleigehalt von $10 \mu\text{g/ml}$ und eine tägliche Trinkmenge von 50 ml angenommen, ergäbe sich eine wöchentliche, rein glasbedingte Bleizufuhr, die zwar den FAO/WHO-Wert zu 100% ausschöpfen, nicht aber zu einer Gesundheitsgefährdung führen würde. Zudem würden solche Trinksitten nur Kontaktzeiten mit der Bleikristallglaskaraffe von maximal 6 Wochen erlauben und nicht wie angenommen von mehreren Monaten oder sogar Jahren!

Kinder reagieren auf Blei viel empfindlicher als Erwachsene. Die von der FAO/WHO für diese Bevölkerungsgruppe vorgeschlagene provisorisch tolerierbare Zufuhrmenge (aus allen Quellen) beträgt daher nur $25 \mu\text{g/kg Körpergewicht/Woche}$ (22). Würden Kinder im Alter von 2 bis 4 Jahren mit einem Körpergewicht von 12 bis 16 kg über einen längeren Zeitraum täglich nur $0,5 \text{ l}$ eines Colagetränkes aus einem Bleikristallglas trinken (30 min Kontaktzeit), so ergäbe sich eine glasbedingte wöchentliche Bleizufuhr von etwa $250 \mu\text{g}$. Diese Menge kommt der nach der FAO/WHO tolerierbaren Menge von $300\text{--}400 \mu\text{g}$ Blei sehr nahe bzw. würde diese, zusammen mit der in den Grundnahrungsmitteln enthaltenen Bleimenge, übersteigen. Andererseits ist es jedoch äusserst unwahrscheinlich, dass 2- bis 4jährige Kinder über mehrere Tage hinweg solche Gläser benützen.

In Anbetracht der Tatsache, dass das relativ teure Bleikristallglasgeschirr nur selten benutzt wird und unter Berücksichtigung der Ergebnisse unserer Migrationsversuche sowie den entsprechenden Modellrechnungen, ergibt sich, dass eine Gesundheitsgefährdung durch Blei aus solchem Geschirr, auch bei Kindern, praktisch ausgeschlossen werden kann. Dies trifft selbst unter der Annahme zu, dass Blei, sofern zusammen mit Wein zugeführt, im Magen-Darm-Trakt Erwachsener

doppelt so gut absorbiert wird, wie das mit der festen Nahrung zugeführte. Aus dieser Sicht erscheint die in den USA vorgeschlagene Festlegung eines Migrationsgrenzwertes für Blei von 0,1 mg/l (Hohlwaren >1,1 l) und dessen Anwendung auch für Bleikristallglasgeschirr als unverhältnismässig (3, 20).

Bleilässiges «Keramikgeschirr», das den gegenwärtigen gesetzlichen Vorschriften nicht entspricht, kann hingegen bei regelmässigem Gebrauch nach wie vor ein erhebliches Risiko für Bleivergiftungen darstellen (2, 23). Daher sollte die Kontrolle von Keramikgeschirr intensiviert und eine allfällige Herabsetzung der Migrationslimiten, z. B. für Hohlwaren (≥ 1 l) auf 1 mg/l, geprüft werden.

Zusammenfassung

Die Bleilässigkeit aus Bleikristallgläsern verschiedenen Ursprungs (6 Sorten, 24% PbO) wurde anhand eines Weissweines mittels Graphitrohr-AAS untersucht. Der Anstieg der Bleikonzentration Δc_{Pb} (ng/ml) mit zunehmender Kontaktzeit t (min) wurde bis $t = 180$ min durch die Beziehung $\Delta c_{Pb} = \alpha t^{1/2}$ beschrieben. Unter unseren experimentellen Bedingungen (50 ml Weisswein, 57 cm² Kontaktfläche) ist α (ng/ml/min^{1/2}) eine Konstante im Bereich von 1–10, typisch etwa 5 ng/ml/min^{1/2}. Mit Ausnahme der gebrauchten Gläser war die Abweichung zwischen Messwerten und berechneten Werten klein.

Trotz der Tatsache, dass der Gebrauch von Bleikristallglasgeschirr zur Bleizufuhr beiträgt, kann abgeschätzt werden, dass unter normalen Ernährungsbedingungen die nicht bestrittene FAO/WHO-Empfehlung für die Bleizufuhr bei Erwachsenen nur zu etwa 20% ausgeschöpft wird. In Anbetracht dessen, dass das relativ teure Bleikristallglasgeschirr nur bei speziellen Gelegenheiten, d. h. selten, verwendet wird, kann auch eine Gesundheitsgefährdung bei Kleinkindern (2–4 Jahre alt) ausgeschlossen werden.

Résumé

La migration de plomb à partir de verres en cristal de plomb de diverses provenances (6 sortes, 24% PbO) a été étudiée dans un vin blanc, par SAA avec four en graphite. L'augmentation de la concentration du plomb, Δc_{Pb} (ng/ml) en fonction du temps de contact, t (min), est décrite jusqu'à $t = 180$ min par la relation $\Delta c_{Pb} = \alpha t^{1/2}$. Sous les conditions appliquées dans notre étude (50 ml de vin blanc, 57 cm² de surface de contact) α (ng/ml/min^{1/2}) est une constante dans le domaine de 1–10, se situant de manière caractéristique vers 5 ng/ml/min^{1/2}. A l'exception des verres usagés, l'écart entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées est petit.

En dépit du fait que l'usage de vaisselle en cristal de plomb contribue à l'apport de plomb, on peut estimer que, dans une alimentation normale, celui-ci n'atteint qu'environ 20% des limites recommandées par la FAO/WHO en la matière, pour les adultes, limites généralement acceptées. Si l'on considère que la vaisselle en cristal de plomb, relativement chère, n'est utilisée qu'à certaines occasions, donc rarement, on peut aussi exclure un risque pour la santé des petits enfants (2–4 ans).

Summary

The migration of lead from various lead crystal glasses (from 6 different origins, 24% PbO) into white wine has been studied by graphite-furnace-AAS. The increase in lead concentration Δc_{Pb} (ng/ml) with increasing exposition time t (min) is described by the relation $\Delta c_{\text{Pb}} = \alpha t^{1/2}$ up to $t = 180$ min; α (ng/ml/min^{1/2}) being, under our experimental conditions (50 ml white wine, 57 cm² contact surface) a constant in the range of 1–10, typically about 5 ng/ml/min^{1/2}. The agreement between measured and calculated concentration values was satisfactory. However, for used glasses the agreement was less obvious.

Despite of the fact that the use of lead crystal tableware contributes to lead intake, it can be estimated that under normal dietary conditions the overall weekly lead intake reaches only about 20% of the generally accepted FAO/WHO limits for adults. Regarding the rare use of the relatively expensive lead crystal tableware even for infants (2 to 4 years old) no serious health risk has to be taken into account.

Literatur

1. *Anonym*: Vergiftungen durch aus dem Ausland mitgebrachtes Keramikgeschirr. Bulletin des Bundesamtes für Gesundheitswesen Nr. 20 vom 27. Mai 1991, S. 311.
2. *Anonym*: Jahresbericht des Kantonalen Laboratoriums Basel-Landschaft. In: Strauss, H. R., Die Durchführung der Lebensmittelkontrolle in der Schweiz im Jahre 1989. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **81**, 413 (1990).
3. *Anonymous*: FDA to propose 0,1 ppm action level for lead in holloware. Food Chemical News, April 18, 1988, pp 41–42.
4. *Graziano, J.H. and Blum, C.*: Lead exposure from lead crystal. Lancet **337**, 141–142 (1991).
5. *Zuckerman, M.A.*: Lead exposure from lead crystal. Lancet **337**, 550 (1991).
6. *de Leacy, E.A.*: Lead crystal. Lancet **337**, 858–859 (1991).
7. *Beyersdorfer, K., Hammer, J. und Soldavini, H.*: Untersuchungen zur Blei- und Cadmiumabgabe von Aufglasurfarben. Ber. Dtsch. Keram. Ges. **51**, 164–169 (1974).
8. *Hegersweiler, P.*: Untersuchungen über die Blei und Cadmiumabgabe in Geschirren. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **66**, 58–63 (1975).
9. *Dömling, H.J. und Kolb, Chr.*: Untersuchungen über die Abgabe von Blei und Cadmium aus Porzellan- und Keramikgeschirr (Teil 1 und 2). Dtsch. Lebensm. Rdsch. **73**, 239–245 (1977) und **75**, 152–156 (1979).
10. *Rieder, K. und Müller, U.*: Bleiabgabe von Souvenir-Keramikgeschirr. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **74**, 160–164 (1983).
11. *Anonymous*: Lead glazes for dinnerware. New York, International Lead Zinc Research Organization, Inc./Lead Industrie Association, Inc. 1974.
12. *Smith, J.F. and McLarne, M. (eds.)*: Proceedings. International conference on ceramic foodware safety. World Health Organization Headquarters, Geneva, November 12–14, 1974. New York, Lead Industries Association, Inc. 1974.
13. *Peters, A.*: Das chemische Verhalten von Glas und Glasdekoren: Labor und technische Reinigung, Spülmaschinenreinigung und Ionenlässigkeit. In: Lohmeyer, S., Werkstoff Glas II, Kontakt und Studium Bd. 161, S. 115–143. Expert Verlag, Ehningen bei Böblingen (BRD) 1987.
14. *de Leacy, E. A.*: Lead decanters – a health risk? Med. J. Australia. **147**, 622 (1987).

15. *Ishiwata, H., Inonue, T., Yamada, T. and Tanimura, A.*: Migration tests of lead and arsenic from crystal cut glasses made in China. *Bull. Nat. Inst. Hyg. Sci. (Tokyo)* **59** (102), 140–141 (1984).
16. *Anonym*: Jahresstatistik. Schweizerische Aussenhandelsstatistik, Band 1, S. 446. Eidgenössische Oberzolldirektion, Bern 1989.
17. *Probst-Hensch, N., Wagmann, M. und Herrmann, A.*: Monitoring Programm «Schwermetalle in Lebensmitteln». IV. Blei in Weinen auf dem Schweizer Markt. Teil A: Analytische Qualitätskontrolle. *Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg.* **82**, 159–173 (1991).
18. *Schaeffer, H. A.*: Oberflächenveränderungen und Oberflächenveredelungen von Glas, In: Lohmeyer, S., *Werkstoff Glas II, Kontakt und Studium* Bd. 161, S. 1–25. Expert Verlag, Ehningen bei Böblingen (BRD) 1987.
19. *Lehman, R. L.*: Stabilization of surface layers of lead containing glasses and glazes. In: Smith, J. F. and McLaren, M. (eds.) *Proceedings. International conference on ceramic foodware safety*, pp 46–78. World Health Organization Headquarters, Geneva, November 12–14, 1974. New York, Lead Industries Association, Inc. 1974.
20. *Anonymous*: Leaded crystal treated like ceramic ware in legislation. *Food Chemical News*, April 22 (1991), 76.
21. *Anonym*: Jahresbericht 1990 des Kantonalen Laboratoriums Basel-Stadt, S. 49–53.
22. *Knutti, R. und Zimmerli, B.*: Untersuchungen von Tagesrationen aus schweizerischen Verpflegungsbetrieben. III. Blei, Cadmium, Quecksilber, Nickel und Aluminium. *Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg.* **76**, 206–232 (1985).
23. *Zimmerli, B., Bosshard, E. und Knutti, R.*: Vorkommen und gesundheitliche Bewertung toxischer Spurenelemente in der Nahrung. *Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg.* **80**, 490–518 (1989).
24. *Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives*: Evaluation of certain food additives and contaminants. WHO Tech. Rep. Ser. No. 505. Geneva, World Health Organization 1972.
25. *Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives*: Lead (Evaluation of health risks to infants and children). In: *Toxicological evaluation of certain food additives and contaminants. International Programme on Chemical Safety (ICPS), WHO Food Additives Series 21*, pp 223–255. Cambridge, Cambridge University Press 1987.

M. Haldimann
 Dr. B. Zimmerli
 Bundesamt für Gesundheitswesen
 Abteilung Lebensmittelwissenschaft
 Sektion Lebensmittelchemie
 Postfach
 CH-3000 Bern 14