

DIPLOMARBEIT

**EXPOSITIONS- UND MIGRATIONSANALYSE
DER UMWELTKONTAMINANTE BLEI**

EINGEREICHT VON

BENJAMIN MICHAEL FALLY

ZUR ERLANGUNG DES AKADEMISCHEN GRADES

**DOKTOR DER GESAMTEN HEILKUNDE
(DR. MED. UNIV.)**

AN DER

MEDIZINISCHEN UNIVERSITÄT GRAZ

AUSGEFÜHRT AM

INSTITUT FÜR PATHOPHYSIOLOGIE UND IMMUNOLOGIE

UNTER DER ANLEITUNG VON BETREUERIN

**ASSOZ. PROF.^{IN} PRIV.-DOZ.^{IN} MAG.^A DR.^{IN} RER.NAT.
SANDRA JOHANNA WALLNER-LIEBMANN**

GRAZ, IM MÄRZ 2015

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre ehrenwörtlich, dass ich die vorliegende Diplomarbeit selbständig angefertigt und abgefasst, und jene Personen und Institutionen, die am Zustandekommen der Forschungsdaten beteiligt waren, namentlich genannt habe. Andere als die angegebenen Quellen habe ich nicht verwendet und die den benutzten Quellen wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen habe ich als solche kenntlich gemacht.

Die Arbeit an vorliegender Diplomarbeit wurde gemäß den Regeln der *Good Scientific Practice* durchgeführt.

Graz, im März 2015

Benjamin Fally eh.

DANKSAGUNGEN

HERZLICHEN DANK AN

Assoz. Prof. Dr. Michael Murkovic, Technische Universität Graz, Institut für Biochemie, für das Bereitstellen von essentiellen Fakten und Informationen betreffend diese Arbeit.

Mag.^a Margrit Smolnik, Landschafts-Apotheke Graz, die mir Informationen bezüglich pharmazeutischer Gläser zukommen ließ.

Univ. Prof. i.R. Dr. Konrad Eberlein, Universität Graz, Institut für Kunstgeschichte, der mich an die verschiedenen Arten von Gläsern heranführte, mit olfaktorischen sowie gustatorischen Überraschungen.

Sen.Scientist Dipl.-Ing.ⁱⁿ Dr.ⁱⁿ Regina Riedl, Medizinische Universität Graz, Institut für Informatik, Statistik und Dokumentation, für die äußerst nette und geduldige Hilfe bei der statistischen Auswertung des Datenmaterials.

Meinen Zweitbetreuer *Dipl.-Ing. Dr.techn. Helmar Wiltsche*, Technische Universität Graz, Institut für Analytische Chemie und Lebensmittelchemie, der mir im Labor stets mit Rat und Tat zur Seite stand und ohne den die Durchführung der Arbeit im Labor keineswegs so reibungslos ablaufen hätte können, wie sie es im Endeffekt tat.

Die akademischen Danksagungen möchte ich mit meiner wertgeschätzten Erstbetreuerin *Assoz. Prof.ⁱⁿ Priv- Doz.ⁱⁿ Mag.^a Dr.ⁱⁿ rer.nat. Sandra Wallner-Liebmann*, Medizinische Universität Graz, Institut für Pathophysiologie und Immunologie, beenden, durch die ich erst auf dieses Thema gekommen bin, die mir ständig mit Ratschlägen zur Seite stand, mir großes Verständnis in einer der schwersten Zeiten meines Lebens entgegenbrachte und mir stets mit viel Geduld entgegenkam.

DAS FAMILIÄRE DANKE

geht an alle Menschen, die mich im Laufe meines Lebens geprägt haben und denen ich zu verdanken habe, dass ich überhaupt eine Diplomarbeit abfassen habe dürfen. Ich möchte mit *Frau Elke Kollmann* beginnen, die mir die Bleikristallgläser zur Verfügung gestellt hat und mir auch im Falle eines Glasbruches nicht böse gewesen wäre. *Danke*, liebe Elke.

Meinen lieben Freundinnen und Freunden, allen voran *Melanie*, die mich oft daran erinnert, dass es eine Leichtigkeit des Seins gibt, *Stefanie*, die mir immer wieder neue Blickwinkel auf die Dinge aufzeigt, *Simone*, mit der mich eine Freundschaft seit der Schulzeit verbindet, und an alle drei, die mir schon so viel Freude bereitet haben.

Auch allen anderen, die sich angesprochen fühlen, deren Aufzählung hier den Rahmen aber vermutlich sprengen würde.

An meine lieben Studienkolleginnen und Studienkollegen, *Martina*, mit der ich schon seit Tag 0 bekannt bin, *Tom*, der mich fachlich immer wieder fordert, *Judith*, die mich oft daran erinnert, worin wahre Größe liegt und mit der ich den ersten Ball der Medizin eröffnen durfte, *Fabi*, die mich viel Coolness gelehrt hat und nicht zuletzt *Kathrin*, die sich durch gegenseitiges Verständnis einen fixen Platz in meinem Leben gesichert hat.

Aus meiner Familie geht ein *Danke* an meinen lieben Onkel *Michael*, den ich immer wieder interessiert um seine Meinung bitte, meine liebe (obwohl sie das Wort nicht gerne hört) Tante *Gudrun*, die für mich immer ein Vorbild sein wird, und meiner lieben Cousine *Gerit*, die mich mit ihrem Lachen oft genug daran erinnert hat, was im Leben wirklich zählt.

An meine lieben Verwandten aus Wien beginnend mit Tante *Edita*, die seit Beginn des Studiums hinter mir steht und ohne die so mancher Literaturkauf nicht möglich gewesen wäre.

Weiters meine liebe *Maria* und ihr Gatte *Franz*, die sich manchmal mehr Sorgen um mich machen, als ich um mich selbst. *Danke*, dass ihr so oft an mich denkt, und mir bei jeder Prüfung die Daumen gedrückt habt.

An meine *Susi*, die mich immer wieder aufgebaut hat und mir gezeigt hat, dass man im Leben nicht alles ernst nehmen muss und schon gar nicht soll. Ich danke dir für die vielen lustigen, aber auch ernsten Stunden, die wir gemeinsam verbracht haben.

Meinen Bruder *Stefan*, der mich oft auf den Boden der Tatsachen zurückholt und es schafft, den *kleinen Bruder in mir* immer wieder hervorzuholen.

Meiner verstorbenen Großmutter *Grete*, die mitten im Studium von uns schied. *Danke* für alles was du in deinem Leben für mich getan hast, auch wenn du es selbst nicht immer leicht hattest.

Und nicht zuletzt meinen lieben Eltern, meinem Vater *Johann* und meiner Mutter *Daniela*. Ohne euch zwei würden diese bereits geschriebenen als auch folgenden Zeilen hier nicht stehen. Ich brauche euch nicht zu sagen, wie unendlich dankbar ich euch dafür bin, dass ihr mir durch großen Verzicht eurerseits, das Studium der Humanmedizin erst ermöglicht habt.

Mein Dank und meine Liebe sind auch *allen* ein Leben lang gewiss.

∞DANKE∞

INHALTSVERZEICHNIS

1 Einleitung	1
1.1 Blei	2
1.2 Blei als Kontaminante	3
1.3 Das Grenzwertproblem.....	5
1.4 Blei: Pathophysiologie und Toxikologie.....	6
1.5 Die Bleiintoxikation	7
1.6 Differentialdiagnostische Überlegungen	8
1.7 Pathologien verursacht durch Blei.....	8
2 Material und Methoden	11
I) Literaturrecherche.....	11
2.1 Der Werkstoff Glas als Lebensmittelgebinde.....	11
2.2 Untersuchte Glassorten.....	12
2.2.1 Bleikristallglas	12
2.2.2 Weißglas	12
2.2.3 Braunglasgebinde	13
2.2.4 Künstlerisches Glas	13
II) Laborchemische Prüfung der Bleimigration unterschiedlicher Gläser bei 24- stündigem Standkontakt mit elektiven Flüssigkeiten	14
2.3 Gläservermessung.....	14
2.4 Versuchsablauf	17
2.5 Messmethode	18
2.5.1 Messungsablauf.....	19
2.6 Statistische Auswertung	19
3 Ergebnisse	20
I) Literaturrecherche	20
3.1 Alimentäre Bleiexposition im EU-Raum	20
3.2 Blei in Lebensmittelverpackungen	22
3.3 Grenzwerte und Pathologien	23
3.4 Pharmazeutische Glassorten	26
3.4.1 Braunglasampulle	26
3.4.2 Weißglasampulle	27
3.4.3 Weißglasinfusionsflasche	28
3.4.4 Zusammenschau	29

II) Laborchemische Ergebnisse der Bleimigration unterschiedlicher Gläser bei 24-stündigem Standkontakt mit elektiven Flüssigkeiten	31
3.5 Blindproben	31
3.5.1 Leitungswasser (5sec Wartezeit nach Aufdrehen des Hahnes)	31
3.5.2 Physiologische Kochsalzlösung (0,9%ig; aus Weißglasflasche)	32
3.5.3 Weißwein (12,5%vol; aus Buntglasflasche).....	32
3.6 Grafische Auswertung	33
3.6.1 Blindproben	33
Ausgangsmesswerte - Präexposition	33
3.6.2 Postexpositionsproben	34
Bleikristallglas	34
Weißglas	35
Braunglas	36
Künstlerisches Glas	37
3.6.3 Gesamtübersicht	38
3.7 Statistische Auswertung	39
3.7.1 Deskriptive Statistik	39
3.7.2 Bivariate ANOVA	40
3.7.3 Post-hoc Tests nach Tukey und Bonferroni	42
4 Diskussion	43
4.5 Abschlussbetrachtung.....	49
5 Unsicherheiten/Fehlerquellen	50
Literaturverzeichnis.....	I
Anhang	VI
Versuchsprotokoll.....	VI
Versuchsfrage und Arbeitshypothese	VI
Versuchsmaterial	VI
Versuchsaufbau	VII
Gläservermessung.....	VIII
Versuchsdurchführung	XII
Beschriftung der Proben:	XIV

ABKÜRZUNGEN UND DEREN ERKLÄRUNG

Übliche Abkürzungen

<i>bzw.</i>	<i>beziehungsweise</i>
<i>ca.</i>	<i>circa</i>
<i>d.h.</i>	<i>das heißt</i>
<i>etc.</i>	<i>et cetera; und so weiter</i>
<i>mind.</i>	<i>mindestens</i>
<i>s.a.</i>	<i>siehe auch</i>
<i>s.o.</i>	<i>siehe oben</i>
<i>s.u.</i>	<i>siehe unten</i>
<i>sog.</i>	<i>sogenannte/r/s</i>
<i>u.a.</i>	<i>unter anderem</i>
<i>vgl.</i>	<i>vergleiche</i>
<i>vs.</i>	<i>versus</i>
<i>z.B.</i>	<i>zum Beispiel</i>

Wissenschaftliche Abkürzungen

μg	<i>Mikrogramm</i>
<i>d</i>	<i>Tag</i>
<i>g</i>	<i>Gramm</i>
<i>kg</i>	<i>Kilogramm</i>
<i>KG</i>	<i>Körpergewicht</i>
<i>kW</i>	<i>Kilowatt</i>
<i>L</i>	<i>Liter</i>
<i>LOD</i>	<i>Limit of Detection</i>
<i>LOQ</i>	<i>Limit of Quantification</i>
<i>mg</i>	<i>Milligramm</i>
<i>MHz</i>	<i>Megahertz</i>
<i>mL</i>	<i>Milliliter</i>
<i>ng</i>	<i>Nanogramm</i>
<i>nm</i>	<i>Nanometer</i>

%vol. *Volumsprozent*
/ (Schrägstrich) *„pro“*

Gerätschaften/Institutionen/Rechtliches/Statistisches/Sonstige

AGES *Österreichische Agentur für Ernährungssicherheit*
ANOVA *Analysis Of Variance*
BGBI. *Bundesgesetzblatt*
BMD *Benchmark Dose*
BWS *Brustwirbelsäule*
EFSA *European Food Safety Authority*
EtOH *Ethanol*
FDA *Food and Drug Administration*
ICD *International Classification of Diseases*
ICP-MS *inductively coupled plasma mass spectrometry*
ICP-OES *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*
JECFA *Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives*
LA *Laserablation*
MoE *Margin of Exposure*
PET *Polyethylenterephthalat*
pH-Wert *pondus Hydrogenii - negativ dekadischer Logarithmus der Wasserstoffionen-Aktivität*
PTWI *Provisional Tolerable Weekly Intake*
TWW *Trinkwasserverordnung*
USA *United States of America*
Z *Zeile*

Chemische Symbole

Ac *Actinium*
As *Arsen*
B *Bor*
Ba *Barium*
C *Kohlenstoff*
Ca *Kalzium*

<i>Cl</i>	<i>Chlor</i>
<i>Cr</i>	<i>Chrom</i>
<i>Fe</i>	<i>Eisen</i>
<i>K</i>	<i>Kalium</i>
<i>Li</i>	<i>Lithium</i>
<i>Mg</i>	<i>Magnesium</i>
<i>Na</i>	<i>Natrium</i>
<i>O</i>	<i>Sauerstoff</i>
<i>Pb</i>	<i>Blei</i>
<i>S</i>	<i>Schwefel</i>
<i>Sb</i>	<i>Antimon</i>
<i>Si</i>	<i>Silicium</i>
<i>Ti</i>	<i>Titan</i>
<i>Zr</i>	<i>Zirconium</i>

ABBILDUNGS-, GRAFIKEN- UND TABELLENVERZEICHNIS

Abbildungen

Abbildung 1: Trendrecherche des Suchbegriffs „Blei“ durch die Google™ Trendanalyse	S. 01
--	-------

Grafiken

Grafik 3.6.1: Blindprobendarstellung für alle Flüssigkeiten	S. 33
Grafik 3.6.2.1: Postexpositions-Bleigehalt der Flüssigkeiten für Bleikristallglas nach 24h.....	S. 34
Grafik 3.6.2.2: Postexpositions-Bleigehalt der Flüssigkeiten für Weißglas nach 24h.....	S. 35
Grafik 3.6.2.3: Postexpositions-Bleigehalt der Flüssigkeiten für Braunglas nach 24h.....	S. 36
Grafik 3.6.2.4: Postexpositions-Bleigehalt der Flüssigkeiten für künstlerisches Glas nach 24h.....	S. 37
Grafik 3.6.3.1: Gesamtübersicht des Bleigehalts nach Gläsern.....	S. 38
Grafik 3.6.3.2: Gesamtübersicht des Bleigehalts nach Flüssigkeiten	S. 38

Tabellen

Tabelle 1.7: Vergleich der neuronalen Veränderungen ausgelöst durch Blei bei Kindern/Jugendlichen vs. Erwachsene.....	S. 10
Tabelle 2.3.1: Maße des bemalten, künstlerischen Glases.....	S. 15
Tabelle 2.3.2: Maße des Bleikristallglases	S. 15
Tabelle 2.3.3: Maße des Weißglases	S. 16
Tabelle 2.3.4: Maße des Braunglasgebindes	S. 16
Tabelle 3.1.1: Auflistung der Bleiexposition gereiht nach Belastungsmaß und sortiert nach Altersgruppen.....	S. 21
Tabelle 3.1.2: Bleiaufnahme gruppiert nach bestimmten Lebensmitteln	S. 21
Tabelle 3.3: Risikostratifizierung und Symptome der Bleiintoxikation	S. 24
Tabelle 3.4.1: Metalloxid-Bestandteile der Braunglasampulle aufgeschlüsselt nach den unterschiedlichen Untersuchungsmethoden	S. 26
Tabelle 3.4.2: Metalloxid-Bestandteile der Weißglasampulle aufgeschlüsselt nach den unterschiedlichen Untersuchungsmethoden	S. 27
Tabelle 3.4.3: Metalloxid-Bestandteile der Weißglasinfusionsflasche aufgeschlüsselt nach den unterschiedlichen Untersuchungsmethoden	S. 28
Tabelle 3.4.4: Aufstellung der Glassorten und darin gelagerten Medien mit jeweiligen pH-Werten des Mediums.....	S. 29
Tabelle 3.5.1: Darstellung der Blindprobenbleikonzentration für Leitungswasser	S. 31
Tabelle 3.5.2: Darstellung der Blindprobenbleikonzentration für physiologische Kochsalzlösung	S. 32
Tabelle 3.5.3: Darstellung der Blindprobenbleikonzentration für Weißwein.....	S. 32
Tabelle 3.6.1: Ausgangs-pH-Werte der Testflüssigkeiten.....	S. 33
Tabelle 3.6.2.1: Gemittelte Bleigehalte für die Flüssigkeiten nach Kontakt mit Bleikristallglas nach 24h	S. 34

Tabelle 3.6.2.2: Gemittelte Bleigehalte für die Flüssigkeiten nach Kontakt mit Weißglas nach 24h	S. 35
Tabelle 3.6.2.3: Gemittelte Bleigehalte für die Flüssigkeiten nach Kontakt mit Braunglas nach 24h	S. 36
Tabelle 3.6.2.4: Gemittelte Bleigehalte für die Flüssigkeiten nach Kontakt mit künstlerischem Glas nach 24h	S. 37
Tabelle 3.7.1: Deskriptive Gesamtstatistik der Glassorten gekreuzt mit Flüssigkeiten.....	S. 39
Tabelle 3.7.2.1: Darstellung der Levene-Testergebnisse mit unveränderten Bleigehaltwerten.....	S. 40
Tabelle 3.7.2.2: Darstellung der Levene-Testergebnisse mit wurzeltransformierten Bleigehaltwerten	S. 40
Tabelle 3.7.2.3: Deskriptive Statistik nach Durchführung der bivariaten ANOVA	S. 41
Tabelle 3.7.3: Darstellung der Post-hoc Testergebnisse	S. 42

ZUSAMMENFASSUNG

HINTERGRUND. Die Evaluierung von Lebensmittelaufbewahrungsgebinden aus unterschiedlichen Materialien ist ein aktuelles gesundheitspolitisches Thema. Die mögliche Kontamination von Nahrung mit Blei ist hier historisch und bis heute ein relevanter Schwerpunkt der Forschung. In vorliegender Arbeit wurde besonders der Werkstoff Glas als Träger möglicher Kontaminanten betrachtet. Neben einem Überblick der derzeitigen Bleibelastung von Lebensmitteln, wurde auch die Bedeutung von pH-Wert und Alkoholgehalt von Getränken hinsichtlich des Auslaugungsprozesses von Blei betreffend Gläser untersucht. **MATERIAL UND METHODEN.** I) Es wurde eine strukturierte Literaturrecherche zur Kontaminante Blei durchgeführt und ein aktueller Überblick zum Stand der Forschung und daraus abgeleiteten Richtlinien erstellt. II) Leitungswasser, Weißwein und physiologische Kochsalzlösung wurden jeweils mit einer Standzeit von 24 Stunden in 4 Glassorten (Bleikristallglas; Weißglas; bemaltes Künstlerglas; pharmazeutisches Braunglas) untersucht. Der Bleigehalt [mg/L] in den Flüssigkeitsproben wurde mittels induktiv-plasma-gekoppelter optischer Emissionsspektrometrie [inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES)] bestimmt. **ERGEBNISSE.** I) Es zeigte sich im Rahmen der Literaturrecherche, dass die Thematik der Bleimigration in vielen Arbeiten vor allem mit Bleikristallglas untersucht wurde. Weiters befindet sich die alimentäre Bleiexposition in Österreich laut Lebensmittelsicherheitsbericht unter den Grenzwerten. II) Es wurden 60 Proben analysiert. In Weißwein (pH 3,4; EtOH: 12,5%vol; $0,042 \pm 0,009$ mg/L Pb; $0,039$ - $0,045$ mg/L Pb CI^{95%}) und physiologischer Kochsalzlösung (pH 4,9; EtOH: 0,0%vol; $0,026 \pm 0,004$ mg/L Pb; $0,023$ - $0,028$ mg/L Pb CI^{95%}) wurden signifikante Bleigehalte gemessen. In Leitungswasser (pH 7,0; EtOH: 0,0%vol; $0,003 \pm 0,002$ mg/L Pb; $0,001$ - $0,006$ mg/L Pb CI^{95%}) wurde kein Blei detektiert. **CONCLUSIO.** Säuglinge, Kleinkinder und Kinder sind der größten Bleibelastung durch Lebensmittel ausgesetzt. Vor allem die Aufnahme über Luft belastet den menschlichen Körper sehr. Die vorliegende Versuchsreihe zeigt, dass sich pH-Wert und Alkoholgehalt nicht synergistisch auf die Bleimigration auswirken. Alkohol hat durch seinen neutralen pH-Wert einen protektiven Effekt. Nachdem auch andere Giftstoffe neben Blei in Glas vorkommen können, sollte dieser Umstand vor allem im Hantieren mit Glasprodukten im klinischen Alltag berücksichtigt werden. Aussagekräftige Grenzwerte für den Bleigehalt von diversen

Gegenständen, sowie für die tolerable Exposition in alimentärer Hinsicht sind schwer festzumachen. Kontinuierliche Studien sind hier von besonderer Wichtigkeit.

ABSTRACT

BACKGROUND. The evaluation of packaging materials of edibles is a current health care policy-related issue. The possible contamination with lead is a relevant focus of current scientific research. Glass as a storage material with its probable contamination with lead is highlighted in this thesis. Besides an overview of the current exposition of lead concerning edibles, an explanation of the impact of pH-value and ethanol content on the leaching process of lead out of glass into liquids is presented. **METHODS.** I) A structured literature research was conducted upon the afore mentioned issue. Furthermore an overview with regard to cut-off values was elaborated. II) Tap water, white wine and physiologic salt solution were each exposed for 24 hours to 4 types of glass (lead crystal; non-coloured gastronomy; painted Murano; pharmaceutic brown) in a laboratory setting. Measurement of lead concentration in the liquids in [mg/L] was conducted via inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). Information about the current situation of lead-contamination was gathered through literature research. **RESULTS.** I) By literature research it was shown that the majority of scientific studies were done with lead-crystal glass. Moreover food-safety reports show that lead-exposition in Austria is below the cut-off values. II) 60 samples were measured. White wine (pH 3,4; EtOH: 12,5%vol; $0,042 \pm 0,009$ mg/L Pb; 0,039-0,045mg/L Pb CI^{95%}) and physiologic salt solution (pH 4,9; EtOH: 0,0%vol; $0,026 \pm 0,004$ mg/L Pb; 0,023-0,028mg/L Pb CI^{95%}) had significant lead contents, whereas tap water (pH 7,0; EtOH: 0,0%vol; $0,003 \pm 0,002$ mg/L Pb; 0,001-0,006 Pb CI^{95%}) had not. **CONCLUSION.** Infants and children are exposed to lead to the highest degree. Airborne lead intake contributes to the highest risk of intoxication. Results show that pH-value and alcohol content influence the migration of lead, but not in a synergistic way. Alcohol, first and foremost ethanol, with its neutral pH-value, seems to be protective against leaching of lead, since the more the pH-value exceeds neutral levels the more lead migrates. With regard to the usage of glass products in everyday clinical practice and a variety of possible toxic glass ingredients besides lead, awareness of this issue is strongly advised and to be taken into consideration. Determination of cut-off-values for lead-intake is a current problem. Continuous scientific exploration of this issue is of great importance.

1 EINLEITUNG

Unter der Codierung **T 56.0** hat das Schwermetall Blei eine eigene Intoxikationskategorie in der International Classification of Diseases (kurz ICD-10).(1) In den humanmedizinischen Wissenschaften sowie in Populärmedien (vorrangig Nachrichtenmagazinen) findet es immer wieder Erwähnung und ist von toxikologischen Standpunkten aus gesehen ein gesellschaftspolitisch nicht zu vernachlässigender Giftstoff.(2)

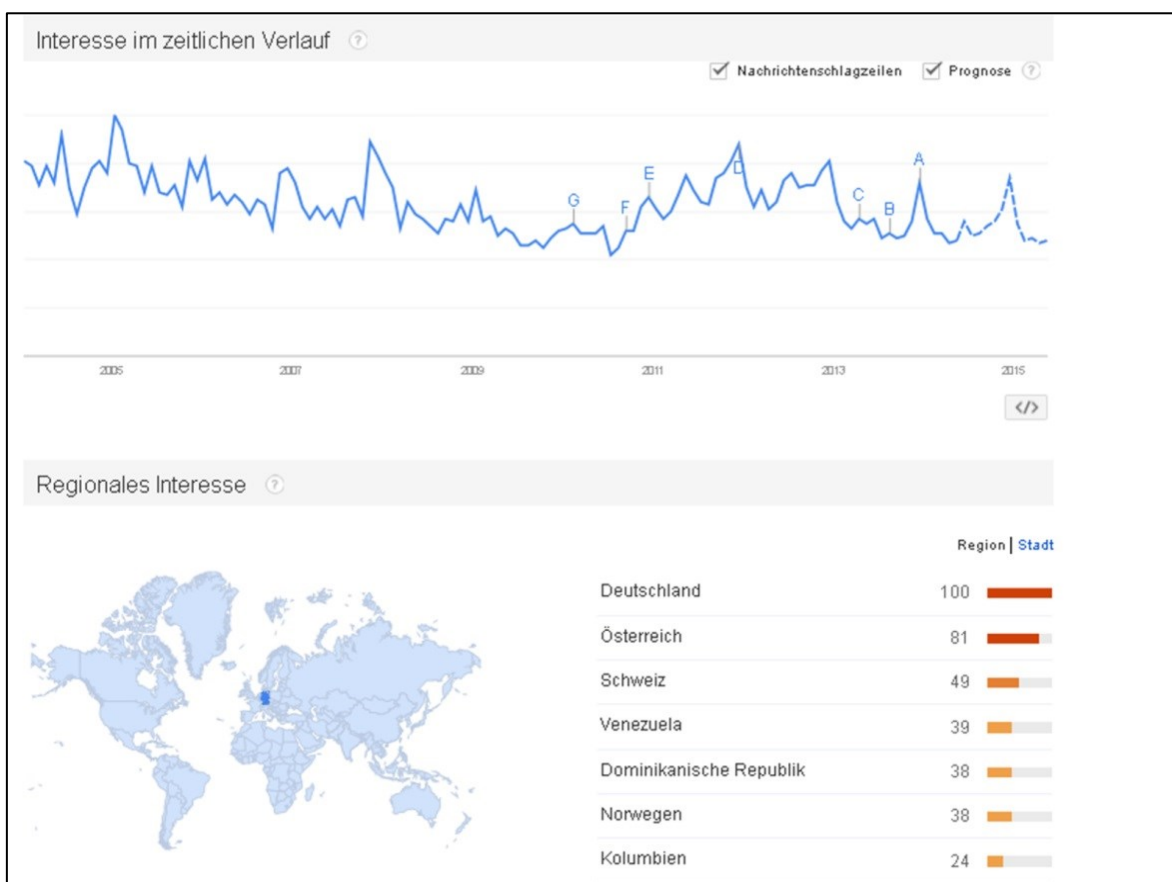


Abbildung 1: Trendrecherche des Suchbegriffs *Blei* durch die Google™ Trendanalyse

© Google™ Trends [vgl. (2)]

Wie aus obiger Abbildung zu entnehmen ist, wird nach dem Begriff „Blei“ – zumindest in Google™ und somit einer der größten Suchmaschinen des World Wide Web – nahezu konstant oft in den letzten zehn Jahren im deutschsprachigen Raum gesucht. Die Kurve gibt zwar keine absoluten Suchvolumina wieder, zeigt jedoch einen Trend und die gestrichelte Linie am Ende gibt eine Prognose. Die Werte neben der Weltkartengrafik in der unteren Abbildungsmittte geben relative Vergleichswerte zur Suchanfragenhäufigkeit,

wobei die Zahl 100 als Maximum anzusehen ist und die darunter gereihten Zahlen in Relation dazu stehen. So überrascht es nicht, dass der deutsche Terminus *Blei* vor allem in Deutschland, Österreich und der Schweiz am öftesten gesucht wird.

Die Buchstaben über der Trendkurve stehen für Zeitungsartikel, die besonders häufig gelesen wurden. Darunter Artikel wie *Millionenstrafe [...] wegen Blei im Spielzeug*(3), *Blei in Kinderschmuck*(4) und *Wasser aus Espressomaschinen stark mit Blei belastet*(5). Bereits aus diesen Titeln lässt sich erkennen, welche Rolle die Exposition und Migration dieses Stoffes im nicht-wissenschaftlichen Alltag spielt.

1.1 BLEI

Das Schwermetall Blei, lateinisch *Plumbum*, chemisches Zeichen [Pb], befindet sich in der vierten (IV) Hauptgruppe im Periodensystem der Elemente, der Kohlenstoffgruppe. Als Gruppenpartner hat Blei Kohlenstoff, Silicium, Germanium und Zinn. Bemerkenswert ist hier die chemische Verwandtschaft mit dem Kohlenstoff, der in vielen biochemischen, für die physiologische und somit gesunde Funktion des menschlichen Körpers wichtigen Molekülen vorkommt. Es wird als toxisches Spurenelement und Schwermetall bezeichnet und kommt vor allem in gebundener Form als Bleiglanz [PbS] vor.(6) Darüber hinaus ist es das häufigste der schweren Elemente und besitzt vergleichbare Vorkommenshäufigkeit mit Thallium und Uran. Neben Bleiglanz existiert es in Form weiterer mineralischer Erze, darunter Anglesit [PbSO₄], Cerussit [PbCO₃], Pyromorphit [Pb₅(PO₄)Cl] und Mimetisit [Pb₅(AsO₄)₃Cl]. Diese – und noch etwa 25 andere Bleierze – sind vor allem für den Bergbau von großem Interesse und wurden 1977 in über 50 Ländern mit einer Weltproduktion von 3,5 Millionen Tonnen abgebaut. Hauptabbauländer waren die USA, die Sowjetunion, Australien und Kanada.(7)

Die Bedeutung des Bleis ist vielfältig. Technisch wird es zur Akkumulatorenplattenherstellung, für Legierungen und Herstellung medizinisch äußerst relevanter Strahlenschutzvorrichtungen verwendet.(6) Auch in Bleihütten, Farben und Rostschutzmitteln findet es Verwendung.(8) Noch dazu kommt es in Lötmetallen, Batterien, Leitungen, Folien, Röhren und Blechen vor. Ebenso findet das hellgelbe Bleichromat [PbCrO₄] in Straßenmarkierungen Verwendung.(7) Pharmazeutisch wird es vor allem als Referenz- und Leitsubstanz für den Nachweis von Schwermetallverunreinigungen herangezogen.(6) In der pharmazeutischen Chemie wird ein absolutes Vorhandensein von Blei über sogenannte Identitätsreaktionen nachgewiesen. Dazu werden vorrangig Kaliumchromat und Kaliumiodid verwendet. Um eine quantitative

Bestimmung zu ermöglichen, verwendet man komplexometrische Titration mit Hilfe von Natriumedetat als Maßlösung. Dies findet im Rahmen der sogenannten Gehaltsbestimmung statt.(9)

1.2 BLEI ALS KONTAMINANTE

Insgesamt gestaltet sich die Betrachtung der Lebensmittelkontamination durch Blei als sehr vielschichtig. Im europäischen Lebensmittelrecht werden unter Kontaminanten Stoffe verstanden, „die nicht bewusst eingesetzt werden, sondern unabsichtlich in das Lebensmittel gelangen. Kontaminanten können aus der Umwelt (Luft, Wasser, Boden) stammen (z.B. Schwermetalle), während des Herstellungsprozesses in das Lebensmittel gelangen (z.B. aus technischen Geräten) oder auch bei der Verarbeitung im Lebensmittel direkt entstehen (z.B. Acrylamid).(10)“ Streng zu unterscheiden ist die Kontaminante von Rückständen. Dies sind „Reste von Stoffen, die während der Produktion pflanzlicher oder tierischer Lebensmittel oder während deren Lagerung bewusst und zielgerichtet eingesetzt werden.(10)“ Das Vorkommen von Blei ist mannigfaltig. Große Bedeutung hat dabei die ubiquitäre Verbindung Wasser. Aus Teil B der Parameter und Parameterwerte der Verordnung des Bundesministers für soziale Sicherheit und Generationen über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch, kurz: Trinkwasserverordnung [TWV], ergibt sich für die Bundesrepublik Österreich ein Grenzwert für Blei von $10\mu\text{g/L}$.(11) Der Text aus Anmerkung 3 dieses Dokumentes lautet: „Im Fall von Wasser gemäß § 4 Z 1 und 3 ist der Wert spätestens ab 1. Dezember 2013 einzuhalten. Der Parameterwert für Blei beträgt bis 1. Dezember 2003 $50\mu\text{g/l}$ und für den Zeitraum zwischen 1. Dezember 2003 und 1. Dezember 2013 $25\mu\text{g/l}$.(11)“ Man beachte die stete Korrektur des Grenzwertes nach unten. Daraus lässt sich die toxikologische Bedeutsamkeit erschließen.

Überhaupt nimmt Trinkwasser einen besonderen Stellenwert in der Betrachtung von Schwermetallkontamination ein, da es dem menschlichen Körper in besonders großem Umfang zugeführt wird. Dazu kommt, dass auch Getränke und Gerichte mit Trinkwasser hergestellt werden. Dadurch wird verständlich, dass die Reinheit des Trinkwassers zu jedem Zeitpunkt gegeben sein muss, um Intoxikationen vorzubeugen. Bis 1938 wurden die Haushalte in Wien durch Verlegung von Bleirohren an das Wassersystem der Stadt angeschlossen. Bis 2007 wurden die Anschlussleitungen wieder entfernt und ausgetauscht. Anzumerken ist jedoch der Umstand, dass die jeweiligen Hausinstallationen nicht ausgetauscht wurden, da dies im Verantwortungsbereich der Bewohnenden selbst liegt. Somit stellt vor allem Stagnationswasser eine Gefahr dar.(12) Hier sammelt sich Blei im

stehenden Wasser an und gelangt so durch Aufnahme von Trinkwasser oder als Teil von Getränken in gesundheitsgefährdenden Mengen in den menschlichen Körper. Schwermetalle werden durch Korrosion aus den wasserführenden Leitungen herausgelöst. So wurden beispielsweise in Berlin in den achtziger Jahren Werte bis zu 500µg/L gemessen.(13) Zu hinterfragen ist die Bedeutung des Wasserhärtegrades, da unterschiedliche Meinungen über dessen Verhinderungs- bzw. Begünstigungspotenz des Korrosionsprozesses existieren (vgl. Kapitel 4).(12, 13)

Aber auch in diversen anderen Lebensmitteln spielt die Verunreinigung mit Blei eine Rolle. So erfolgt die Kontamination vorrangig über Staubbiederschlag auf dem Weg Luft-Pflanze. Diese Pflanzen werden von Nutztieren aufgenommen und somit gelangt der Giftstoff beispielsweise in Fleisch und Innereien.(14) Diesen Effekt der Übertragung über ein Zwischenglied, in diesem Fall die Fresspflanze, nennt man Carry-Over-Effekt.(8) Von größter Beachtungswichtigkeit ist der Umstand, dass es eine Korrelation zwischen Anbauort, Transportstrecken und -wegen, sowie Verkaufsort und Bleikontamination zu geben scheint. Je mehr Industrie und Verkehr in Nähe des Anbaugebiets, je verkehrsnaher der Verkauf (z.B. Straßenmärkte) und je länger die Verweil- bzw. Liegezeit, desto höher die Bleiverschmutzung.(14, 15) Dies lässt sich auch durch den Umstand erklären, dass die Kontamination mit Blei vor allem über Müll, Abluft und Abwasser erfolgt, wobei man in der Luft eben Bleistaub und im Wasser Bleischwebstoffe vorfindet.(8) Bei Fischen sammelt sich Blei vor allem in der Leber an, wobei Richtwerte von 1990 nur selten überschritten wurden. Gravierender ist die Anreicherung von Blei in Muscheln.(16) Bei Getreidesorten, die für die Brotherstellung verwendet werden, darunter vor allem Roggen und Weizen, sammelt sich die Kontaminante über den Boden und die Luft in den Nutzpflanzen. Korrelierend mit den Bleirestriktionen in Treibstoffen ging auch der Bleigehalt in deutschen Getreidesorten dementsprechend zurück, wobei es hierzu auch gegenteilige Berichte gibt, die keinen konzentrationsenkenden Effekt nachweisen konnten.(17) Hauptverantwortlich für die toxische Wirkung der Benzinabgase aus Kraftfahrzeugmotoren war bzw. ist Bleitetraethyl, welches durch seine hohe Lipophilie durch die Haut resorbiert wird.(18) Die genaue Toxikologie wird weiter unten besprochen.

Prädestiniert für eine Bleikontamination sind Lebensmittel mit wachsiger und/oder rauer Oberfläche, sowie tierische Leberteile, Nieren und Knochenpartien.(8) Aber auch in Kartoffeln, Obst, Milch, Hühnereiern, Speisepilzen, Gewürzen, Kräutern, Teepflanzen, Bier und nicht zuletzt Wein lässt sich Blei jeweils in Spuren nachweisen.(15, 19-26) Interessant ist hierbei, dass sich der Bleigehalt durch Gärprozesse verringert.(26)

Da organische Säuren, wie z.B. Essigsäure, Blei in Gegenwart von Luft unter der Bildung von Bleiacetat $[Pb(OAc)_2]$ lösen können, müssen Lagerungsgefäße von insbesondere Wein, Fruchtsäften und Getränken im Allgemeinen bleifrei sein.(7) Vor allem dieser Umstand ist für die Ausführung der vorliegenden wissenschaftlichen Arbeit von besonderem Interesse.

1.3 DAS GRENZWERTPROBLEM

Die Festlegung eines Grenz- bzw. Schwellenwertes gestaltet sich nach wie vor kompliziert. So heißt es: „Die Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA) hat im April 2010 eine neue toxikologische Bewertung von Blei vorgenommen. Danach kann der bisherige PTWI (*provisional tolerable weekly intake*) von $25\mu\text{g}/\text{kg}$ Körpergewicht nicht länger aufrecht erhalten [sic] werden.“ Sehr interessant ist auch „Ein neuer Richtwert konnte aufgrund eines uneindeutigen Schwellenwertes, unterhalb dessen keine nachteiligen Auswirkungen auftreten, nicht festgelegt werden.“(8) Die gesundheitsgefährdende Einschätzung von Blei ist nach wie vor nicht eindeutig. Grenzwerte und Werte für die wöchentlich tolerierbare Aufnahme werden stetig korrigiert, wobei diese Korrektur vornehmlich in Richtung einer Minimierung abläuft.

Vorsichtig muss jedoch mit der Interpretation und Anwendung der oben genannten Korrekturen umgegangen werden. Das Schwermetall Blei befindet sich in einer Konzentration von etwa 14ppm in der Erdkruste und kann somit als ubiquitär angesehen werden.(27) Die wenigsten Bleiverschmutzungen liegen tatsächlich über den gesetzlich festgelegten Grenzwerten, jedoch ist die Verzehr- bzw. Konsumationsmenge und die sich dadurch ergebende Summierung der Konzentration von Bedeutung. Dieser Effekt hat bei flüssigen Lebensmitteln, darunter vorrangig Trinkwasser, Bier und Wein, den größten Einfluss. Eine besondere Rolle in dieser Betrachtung nimmt Muttermilch ein, da die Resorptionsrate von Schwermetallen bei Säuglingen um 50% liegt, bei Erwachsenen hingegen nur bei 5-10%.(18, 28) Daraus ergibt sich auch der weiter unten genannte Bedeutungsunterschied der Bleiintoxikation zwischen Säuglingen, Kindern, Jugendlichen und Erwachsenen.

1.4 BLEI: PATHOPHYSIOLOGIE UND TOXIKOLOGIE

Die pathophysiologischen und toxikologischen Wirkmechanismen von Blei sind umfassend beforscht. Schwerwiegende Schädigungen werden durch hohe Blutplasmaspiegel vor allem in der Hämoglobinsynthese hervorgerufen. Dort wirkt es selektiv auf die δ -Aminolävulinsäure-Dehydratase. Die hohe Affinität wird vor allem über Ausstattung des Enzyms mit 3 Cystein-Resten erklärt. Da es darüber hinaus vorrangig mit Enzymen interagiert, die Calcium und Zink binden, gibt es neben dem blutbildenden System noch die glatte Muskulatur, das motorische Nervensystem und die Nieren als Hauptangriffspunkte. Anzumerken ist die chemische Ähnlichkeit von Blei und Calcium. Dadurch ist die Einlagerung in Knochengewebe besonders erleichtert. Gerade diese Gewebsaffinität bildet den toxikokinetischen Ankerpunkt. Durch lange Bleiaufnahme lagert es sich beständig als Bleidepot in der Knochenmatrix ab, wo es so lange akkumuliert, bis es im Sinne einer Gleichgewichtseinstellung wieder ins Blutplasma übertritt, von wo aus es sich im ganzen Körper verteilen kann. Dies geschieht vor allem über die Bindung an Erythrozyten. Die Halbwertszeit für Blei im Blut beträgt circa 20 Tage, für das Bleidepot im Knochen wird eine Halbwertszeit von 25 Jahren angenommen.(18)

Mit steigender Bleikonzentration im Blut, die üblicherweise in [$\mu\text{g/L}$] angegeben wird, verändern sich auch die Symptome. Durch die 3 Angriffspunkte des Bleis in der Häm-Synthese, nämlich

- δ -Aminolävulinsäure-Dehydratase
 - Koproporphyrinogen-Decarboxylase
 - Ferro-Chelatase
- alle nach (18)

erklärt sich die Akkumulation der Enzym-Edukte im Harn. Diese sind der obigen Aufzählung in der Reihenfolge entsprechend:

- δ -Aminolävulinsäure
 - Koproporphyrinogen III
 - Protoporphyrin
- alle nach (18)

δ -Aminolävulinsäure ist der am schnellsten ansteigende Marker, wohingegen Koproporphyrinogen III die Skleren, die Haut und den Harn gelb bis braun verfärbt.

Die Hemmung des Eiseneinbaus in das Häm-Molekül durch Inhibition der Ferro-Chelatase führt zur Bleianämie, die sich im Laborbefund als hypochrome, mikrozytäre Anämie und im mikroskopischen Blutbefund als Anisocytose und basophile Tüpfelung der Erythrozyten äußert.(18, 29) Diese Form der Anämie wird zu den sideroblastischen Anämien gerechnet.(29) Neben der Ansammlung des Protoporphyrins im Stuhl, kommt es zu erhöhter Photosensibilität, die zu Hautbrennen, -jucken und -schmerzen nach UV-Lichtexposition führt.(30)

Durch die Enzymhemmung am motorischen Nervensystem entsteht die Bleilähmung, die vorrangig das Versorgungsgebiet des Nervus Radialis betrifft. Die Beeinträchtigung der glatten Muskulatur führt zur intestinalen Bleikolik. Diese tritt plötzlich auf, ist heftig im Charakter und hat ihr Punctum Maximum meist periumbilikal.(31) Bei der Inspektion fallen vor allem die Bleiblässe, durch Störung der mikrozirkulationsassoziierten, glatten Muskulatur ausgelöst, sowie der Bleisaum um die Zahnhäse, der als Ablagerung in den subpapillären Plexus gewertet wird, auf. Weiters kommt es zu Anorexie, Kopfschmerzen und Zeichen der Polyneuropathie.(18)

1.5 DIE BLEIINTOXIKATION

Es gilt 3 Intoxikationsstufen zu unterscheiden. Man grenzt eine akute Bleiintoxikation von einer chronischen ab. Die akute tritt nur bei Aufnahme hoher Einzeldosen und ohne bereits vorhandene Bleidepots auf, wohingegen sich die chronische über einen längeren Zeitraum entwickelt und prinzipiell als besser beforscht betrachtet werden muss. Die dritte Form der Intoxikation bildet die Vergiftung mit Bleitetraethyl, das eine Sonderrolle einnimmt. Durch seine bereits erwähnte Lipophilie ist es vom anorganischen Blei abzugrenzen und äußert sich auch in anderen Symptomen. Hier steht die Wirkung im zentralen Nervensystem im Vordergrund, die sich vor allem in einer Degeneration äußert. Besonders wichtig ist es, an dieser Stelle zu erwähnen, dass bei dieser Intoxikationsform die Therapie mit Chelatbildnern, die bei der akuten sowieso chronischen als Therapiestandard erachtet wird, wirkungslos ist. Dies wird auf Triethylblei zurückgeführt, welches durch oxidative Spaltungsvorgänge im menschlichen Körper aus Bleitetraethyl entsteht und das toxische Agens darstellt.(18)

Neben jenen gibt es aber auch die Möglichkeit der Entwicklung eines vasogenen Hirnödems, das durch die durch Blei verursachte gesteigerte Permeabilität der Gefäße entsteht. Delirante Zustände, epilepsieähnliche Krämpfe und aber auch Lähmungen sind Anzeichen. Die Lähmungen können vor allem durch Axonuntergang, der durch Blei

provoziert wird, erklärt werden.(32) Zu genannten zentralnervösen Symptomen gesellt sich auch die Beeinflussung des Geruchssinns, da Blei die Geruchsrezeptoren schädigt.(33) Äußerst interessant ist der Umstand, dass Blei im Stande ist, die Löslichkeit von Urat in der Gelenksflüssigkeit herabzusetzen, und so zur Bildung von Mikrotophi beitragen kann, die in weiterer Folge für Gichtanfälle verantwortlich sind.(34)

1.6 DIFFERENTIALDIAGNOSTISCHE ÜBERLEGUNGEN

Differentialdiagnostisch kommen zahlreiche andere Krankheitsbilder in Betracht, was die Abgrenzung der Bleiintoxikation gegenüber anderen Pathologien schwer macht. Genannt seien an dieser Stelle nur ein paar Beispiele:

- Magen-Darm-Ulkus
- Gallenerkrankungen
- Mesenterialinfarkt
- Reizmagen, Reizdarm
- Myokardinfarkt, bes. Hinterwandinfarkt
- Basale Pneumonie, Pleuritis
- Akute Porphyrrie und akute hepatische Porphyrrie
- Ketoazidotisches Koma
- BWS-Störungen

nach (31, 35)

1.7 PATHOLOGIEN VERURSACHT DURCH BLEI

Bereits im Jahr 1992 fand man heraus, dass sich die vermehrte Aufnahme von Blei negativ auf die Lernfähigkeit von Kindern auswirkt, da es neuronale Strukturen, die an der Gedächtnisbildung und am Lernprozess beteiligt sind, schädigt.(36) Zentralnervöse morphologische Veränderungen, die bei der kindlichen Blei-Enzephalopathie auftreten, sind Ödeme, Vakuolisierung, Hämorrhagie und reaktive Gliazellveränderungen. Sowohl in In-Vitro als auch in In-Vivo Tests wurde festgestellt, dass die akute Exposition von Blei Mikrogliazellen aktiviert und zur Ausschüttung von Zytochemokinen anregt, was wiederum zum Absterben von benachbarten Neuronen führt.(37) Darüber hinaus vermutet man, dass das Schwermetall sich ebenso negativ auf die Netzbildung im zentralen Nervensystem auswirkt.(38) Dies könnte durch den oben erwähnten Prozess zu erklären sein.

Im Gegensatz zu der Blei-Enzephalopathie bei Kindern, die im Allgemeinen als gut beschrieben betrachtet wird, fehlen hier für Erwachsene noch genauere Daten. Bis dato ist bekannt, dass weder die Blut-Blei-Konzentration mit der Schwere enzephalopathischer Symptome korreliert, noch davon ausgegangen werden kann, diese mit einer Chelatortherapie zu mindern. Peripherneuropathische Symptome zeigen zwar Besserung, zentralnervöse, definitive morphologische Änderungen jedoch nicht. In der Magnetresonanztomographie erkennbare und einer chronischen, kumulativen Bleivergiftung zurechenbare morphologische Veränderungen sind Schäden der weißen Substanz subkortikal sowie zerebellär und eine Diffusionsveränderung in der Frontalregion des Telencephalons.(39)

Dem Schwermetall werden auch östrogenähnliche Effekte und die Eigenschaft mit Östrogenrezeptoren interagieren zu können nachgesagt. Eine ätiologische Rolle in der Entstehung von Brustkrebs wird angedacht.(40) Darüber hinaus muss auch bei Patientinnen und Patienten mit unspezifischen Symptomen, wie etwa Obstipation, die in der Anamnese einen Gebrauch von traditionell medizinischen Produkten schildern, an eine Bleiintoxikation gedacht werden.(41)

Folgende Tabelle gibt eine zusammengefasste Kurzübersicht über die toxikologischen Auswirkungen von Blei auf das menschliche Zentralnervensystem:

Kinder/Jugendliche	Erwachsene
Ödeme	Subkortikale Schäden
Vakuolisierung	Zerebelläre Schäden
Hämorrhagie	Frontale Diffusionsveränderungen
Gliazellveränderungen	

Tabelle 1.7: Vergleich der neuronalen Veränderungen ausgelöst durch Blei bei Kindern/Jugendlichen vs. Erwachsene [nach (36), (37), (38), (39)].

Auch in den Geschichtsbüchern findet Blei Erwähnung. So kann man einige der 1830 auf französischen Kriegsschiffen aufgetretenen Massenerkrankungen auf erhöhte Bleiaufnahme zurückführen. In dem Schiff waren Wasserleitungen aus Blei installiert, das mitgenommene Trinkwasser war mit Zitronensäure versetzt, um gleichzeitig der Vitamin-C-Mangelkrankheit Skorbut vorbeugen zu können. 1845 starben Mitglieder einer Expedition an einer Bleivergiftung, die durch fehlgelötete Konservennahrung ausgelöst wurde.(8)

Für das Abfassen der hier vorliegenden Arbeit sind vor allem die oben genannten Sachverhalte von größtem Interesse. Es scheint einen Zusammenhang zwischen dem pH-Wert (Zitronensaft) und der Initiation des Übertrittsprozesses im Allgemeinen und im Speziellen der Menge des in die Flüssigkeit (Wasser) übergetretenen Bleis zu geben. Auf dem Kriegsschiff von 1830 waren es Bleiwasserleitungen. Für den Menschen im Alltag und das tägliche Leben sind solche Entitäten heutzutage nicht mehr von derart großer Bedeutung. Vielmehr stellt sich die Frage, wie es sich mit Gegenständen des täglichen Gebrauchs, die eventuell mit Blei versetzt sind, verhält, wenn man diese einem sauren Milieu aussetzt.

2 MATERIAL UND METHODEN

D) LITERATURRECHERCHE

Für die Literaturrecherche wurden folgende Datenbanken verwendet: PubMed-NCBI; ScienceDirect; Google™ Scholar; Bibliothekdatenbanken der Karl-Franzens-Universität Graz, der medizinischen Universität Graz; österreichisches Rechtsinformationssystem RIS; Bundesministerium für Gesundheit; österreichische Agentur für Ernährungssicherheit AGES; deutsches Bundesinstitut für Risikobewertung; Weltgesundheitsorganisation WHO; Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit EFSA.

2.1 DER WERKSTOFF GLAS ALS LEBENSMITTELGEBINDE

Glas im Allgemeinen besteht zu einem gewissen Prozentsatz aus Siliciumdioxid und bedeutet eine amorphe (d. h. ohne Kristallisation erstarrte), metastabile Schmelze. Es hat keine Schmelztemperatur, sondern einen Erweichungsbereich und besitzt keine bevorzugte Spaltungsrichtung. Die Färbung und andere Spezialeigenschaften von Gläsern ergeben sich durch die Beimischung von diversen (Metall-)Oxiden zu oben genanntem Siliciumdioxid.(42) Für die Ausfertigung dieser Arbeit steht nicht der Chemismus des Bleiübertritts von Glas in darin aufbewahrte Flüssigkeiten im Vordergrund, sondern – wie bereits oben erwähnt – vielmehr die Quantität und die damit verbundenen toxikologischen und medizinischen Auswirkungen desselben.

Für die Durchführung werden anfangs 5 Glassorten herangezogen. Diese sind handgefertigtes Bleikristallglas, handelsübliches und in der Gastronomie verwendetes Weißglas, pharmazeutisches Braunglas, künstlerisch bemaltes Kelchglas aus der Gegend Murano und laboratorisches Borosilicatglas. Im nächsten Teil sollen diese Glassorten kurz beschrieben und erklärt werden.

2.2 UNTERSUCHTE GLASSORTEN

2.2.1 BLEIKRISTALLGLAS

Bleikristallglas fällt unter die Werkstoffgruppe *silikatische Werkstoffe* und enthält im Schnitt 60% Siliciumdioxid, 1% Boroxid, 24% Bleioxid, 1% Bariumoxid, 1% Natriumoxid und 13% Kaliumoxid. Durch das Bleioxid erhält das Glas einen anderen Brechungsindex im Vergleich zu herkömmlichen Glassorten und eignet sich deshalb besonders für den glasfachmännischen Schliff. Besonders ist die Nachbehandlung des Bleikristallglases. Durch Aufbringung einer Mischung von Schwefelsäure und Flusssäure auf der Glasoberfläche soll Blei von dieser losgelöst und somit dem Übertritt in Lebensmittel vorgebeugt werden.(43) Es wird sowohl als Wirtschaftsglas als auch als Luxusglas betitelt.(44, 45) Eine feine Unterteilung ergibt sich durch den Bleioxidgehalt im Ausgangsglasmaterial. In der Nomenklatur gibt es die Begriffe *Pressbleikristallglas* (mind. 18% Bleioxid), *Hochbleikristallglas* (mind. 30% Bleioxid) und *einfaches Kristallglas* (weniger als 24% Bleioxid). Ab 65% Gehalt an Bleioxid ist das Glas als Schutz vor radioaktiver Strahlung geeignet. Man sieht hier, dass es vielfältige Einsatz- und Verwendungsmöglichkeiten besitzt. Darunter nicht zuletzt in Karaffen- oder Trinkglasform, sondern auch als Ziergegenstand wie z.B. Kerzenhalter, Vasen und Schalen. Wichtig ist, dass dem Bleikristallglas von vornherein eine geringere chemische Beständigkeit im Vergleich zu anderen Glassorten zugerechnet wird.(45) Auf die Feststellung des absoluten Bleigehalts der für den Laborversuch verwendeten Gläser wurde verzichtet, da es um eine unvoreingenommene Bewertung des Übertritts ging.

2.2.2 WEIßGLAS

Das eingesetzte Weißglas war Kalk-Natronsilikat-Glas, welches im sichtbaren Licht einen farblosen Eindruck erweckt. Je nach Konzentration von beigemischten Oxiden, ergibt sich eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Färbung. Diese können Eisen-, Titan-, Kupfer-, Vanadium-, Chrom-, Mangan-, Kobalt- und Nickeloxide sein. Je nach Konzentration fällt der Farbeindruck stärker oder schwächer aus, was einerseits erwünscht, andererseits aber auch als nicht erstrebenswert gilt. In der wissenschaftlichen Diktion spricht man bei einem sehr geringen Anteil von Eisenoxid von *Weißglas* im eigentlichen Sinn. Dieses findet sowohl im Baubereich als auch nicht letztlich im Gastronomiebereich Verwendung.(46) In der Auflistung fehlt Blei. Wie bei jeder Produktion, ist auch bei der von Glas eine Verunreinigung nicht auszuschließen. Es ist deshalb auch Gegenstand der

Untersuchung festzustellen, ob nicht etwa unentdecktes Bleioxid in einem solchen Glas vorkommt, welches unerkannt in darin gelagerte Flüssigkeiten übertritt.

2.2.3 BRAUNGLASGEBINDE

Braunglas findet sowohl im pharmazeutischen, klinischen als auch im nicht-wissenschaftlichen Alltag große Verwendung. Sei es in Form von Flaschen, Flakons oder auch Ampullen für Medikamente. Die Braunfärbung von Glas kann dabei über das Zufügen von Kohlenstoffoxiden, Sulfurkomponenten, aber auch Eisenoxide erreicht werden, wobei durch letzteres eher eine Grünfärbung entsteht.(47) Klassifiziert werden diese Behältnisse nach der DIN- und ISO-Norm. Für genauere Informationen sei auf die jeweiligen Webpages verwiesen. Für die Untersuchung werden Braunglasflaschen der Klasse III nach der Europäischen Pharmakopöe verwendet, die ebenfalls unter Kalk-Natronsilikat-Glas fallen. Die Typeneinteilung erfolgt nach der Europäischen Pharmakopöe in drei Klassen der hydrolytischen Resistenz, gemessen an der Konzentration der von Wasser und Kontaktglas gebildeten Hydroxidionen. So gibt es Klasse I mit großer hydrolytischer Resistenz, erreicht alleinig durch die chemische Zusammensetzung des Glasmaterials, unter das z.B. Neutralglas fällt. Klasse II mit großer hydrolytischer Resistenz, gegeben durch eine bestimmte Art der Oberflächenbehandlung und zu guter Letzt Klasse III mit mittlerer hydrolytischer Resistenz.(48)

2.2.4 KÜNSTLERISCHES GLAS

Als vierte Glasart wurde ein künstlerisch bemaltes Murano-Glas verwendet. Die Geschichte des Muranoglasses selbst reicht ins Venedig des 15. Jahrhunderts zurück, wo es weltführend in der Kunst der Glasherstellung war. Man verwendete damals Quarz – meist aus Sand oder Kieselsteinen – als Silicaquelle und Pflanzenasche als Stabilisator. Letztere wurde sogar aus Ägypten, Spanien und Syrien importiert. Durch Zusatz von Manganoxid erreichte man schon damals eine Entfärbung der durch Eisenoxid entstandenen Grünfärbung. Der Gegenstand, der durch exzellente Farbfreiheit und Klarheit sprichwörtlich glänzte, wurde als *Cristallo* bezeichnet, aus dem sich nach und nach der heute noch verwendete Begriff *Kristallglas* gebildet hat. Bald entwickelte man in Murano das *Lattimo*, eine opak-milchige Glassorte. Für diesen Prozess verwendete man damals ein Gemisch aus Zinn, Kalk und nicht zuletzt Blei. Diese Mischung wurde bis ins 19. Jahrhundert verwendet.(49) Die genaue chemische Zusammensetzung der für die Untersuchung verwendeten Gläser ist unbekannt, der Hauptbestandteil kann jedoch als Siliciumdioxid angenommen werden. Die Bemalung ist rot und an der Außenseite zu

finden. Fragestellung ist hier, ob durch aus entfernten Regionen angekauft Glas, eine Gesundheitsgefährdung besteht.

Als bleifreies Kontrollglas wurde Boro-Silikat-Glas verwendet.

Für Abbildungen aller verwendeten Glassorten siehe Anhang Seiten VIII bis XII

II) LABORCHEMISCHE PRÜFUNG DER BLEIMIGRATION UNTERSCHIEDLICHER GLÄSER BEI 24-STÜNDIGEM STANDKONTAKT MIT ELEKTIVEN FLÜSSIGKEITEN

Der übergeordnete Hintergrund des Laborversuchs war zum einen eine Reevaluation der bisher bekannten Fakten der Bleimigration aus Glas, zum anderen die Bildung einer Grundlage zur Formulierung weiterer Hypothesen und sich daraus ergebenden Konsequenzen.

2.3 GLÄSERVERMESSUNG

Im Vorfeld der Untersuchungsreihe wurde die Kontaktfläche der Flüssigkeit mit den Gläsern berechnet und die Gläserauswahl mit dem Ziel einer vergleichbaren Dimension getroffen. Als Ausgangsglas wurde das aus der Gegend Murano stammende bemalte Glas verwendet, das der Errechnung der Zielkontaktfläche diente. Die Berechnung der Zielkontaktfläche war mitunter einer der essentiellsten Punkte dieser Laborreihe, da an der Kontaktfläche der Übertrittsprozess von Blei in die Flüssigkeit stattfindet. Wäre diese nicht bei allen Gläsern gleich groß gewesen, wären die Ergebnisse nicht miteinander vergleichbar. Im Folgenden werden die mathematischen Berechnungen dargestellt, aus denen sich auch die Eigenschaften der Gläser wie Glasdicke, Glashöhe etc. herauslesen lassen.

Bemaltes Künstlerisches Glas*Ausgangsglas*

Kelchform	<i>Kegel</i>
Glasdicke	0,10
Gesamthöhe	15,00
Kelchhöhe=Kegelhöhe	8,00
Kegelhöhe	3
Gemessener Umfang	24,50
Errechneter Radius aus gemessenem Umfang	3,90
Korrigierter Radius	3,80
Korrigierter Umfang	23,87
Korrigierter Durchmesser	7,60
Kelchbasisradius	3,80
Kelchseitenlänge=Kegelmantellinie	4,84
Manteloberfläche= KONTAKTFLÄCHE	57,78
Füllvolumen (mL)	45,35

Tabelle 2.3.1: Maße des bemalten, künstlerischen Glases (alle Zahlen in cm, cm² bzw. cm³).**Bleikristallglas**

Kelchform	<i>Kegel</i>
Glasdicke	0,20
Gesamthöhe	20,00
Kelchhöhe	13,45
Gemessene Zielfüllhöhe	8,50
Gemessener Umfang bei Zielfüllhöhe	14,50
Errechneter Radius aus Zielfüllhöhenumfang	2,31
Korrigierter Radius bei Zielfüllhöhe	2,11
Korrigierter Umfang	13,24
Errechneter Durchmesser	4,22
Kegelbasisradius	2,11
Kelchseitenlänge=Kegelmantellinie	8,76
Kegelgrundfläche	13,99
Zielkontaktfläche	57,99
Füllvolumen (mL)	39,54

Tabelle 2.3.2: Maße des Bleikristallglases (alle Zahlen in cm, cm² bzw. cm³).

Weißglas

Kelchform	<i>Kugelsegment</i>
Glasdicke	0,10
Gesamthöhe	19,30
Kelchhöhe	10,00
Errechnete Zielfüllhöhe	2,37
Gemessener Umfang	25,00
Errechneter Radius	3,98
Korrigierter Radius	3,88
Korrigierter Umfang	24,37
Kugelsegmentradius	3,88
Zielkontaktfläche	57,78
Füllvolumen (mL)	54,53

Tabelle 2.3.3: Maße des Weißglases (alle Zahlen in cm, cm² bzw. cm³).

Braunglasgebinde

Kelchform	<i>Zylinder</i>
Glasdicke	0,10
Gesamthöhe	13,00
Kelchhöhe	11,00
Errechnete Zielfüllhöhe	1,81
Gemessener Umfang	18,50
Errechneter Radius	2,94
Korrigierter Radius	2,84
Korrigierter Umfang	17,87
Zylindergrundfläche	25,42
Korrigierter Durchmesser	5,69
Errechnete Zielmanteloberfläche	32,36
Zielkontaktfläche	57,78
Füllvolumen (mL)	46,03

Tabelle 2.3.4: Maße des Braunglasgebundes (alle Zahlen in cm, cm² bzw. cm³).

2.4 VERSUCHSABLAUF

Drei Arten von Flüssigkeiten wurden für die Versuchsdurchführung gewählt: Leitungswasser, Weißwein und physiologische Kochsalzlösung. Das Leitungswasser stammte direkt aus der Stadt Graz, dem Standort der Versuchsdurchführung. Die Trinkwassergewinnung erfolgte nach einer Abrinnphase aus dem Wasserhahn von 5 Sekunden. Der Weißwein stammte aus dem Großhandel und wurde in Buntglasflaschen gelagert, er enthielt 12,5%vol. an Ethanol bzw. Trinkalkohol. Die physiologische Kochsalzlösung war 0,9%ig, stammte aus dem pharmazeutischen Handel und wurde in Weißglasflaschen gelagert.

Die Laborreihe wurde in einem akademischen Laboratorium zur Sommerzeit durchgeführt. Die Versuchsbedingungen waren somit standardisiert und konstant. Als Durchführungsplatz wurde eine Arbeitsfläche ohne Sonnenbestrahlung gewählt, um thermische Einflüsse durch Erwärmung auszuschließen. Die Glassorten wurden zu je drei Gläsern einer Sorte in insgesamt fünf Reihen aufgestellt (s.a. Anhang). Vor dem ersten und nach jedem einzelnen Durchgang wurden die Gläser bei 85°C in einem Laborgeschrirrpüler gereinigt. Beim Reinigungsvorgang wurde ein basisches Reinigungspulver verwendet, um gleiche Oberflächenbedingungen für jeden Durchgang zu erreichen. Je Spalte wurde eine Flüssigkeit allen 5 Glassorten gleichzeitig ausgesetzt. Die drei Flüssigkeiten wurden simultan allen Glastypen exponiert. Die Standzeit betrug 24 Stunden. Insgesamt wurden 5 Durchgänge zu je 24 Stunden durchgeführt, während derer alle Glassorten mit Deckgläsern zugedeckt waren, um Verunreinigungen durch zirkulierende Staubpartikel zu vermeiden.

Die Dauer von 24 Stunden wurde gewählt, da es die optimale Basis zum Vergleich mit anderen Studien, die in dieser Richtung ausgelegt sind, schuf und auch die Sättigungsprozesse des Übertritts von Blei (s.u.) im geeignetsten Maße miteinbezog. Zu Beginn wurden den Ausgangsflüssigkeiten präexpositionelle Proben entnommen. Nach jedem Durchgang wurden die Proben in Plastikröhrchen abgefüllt und bis zur Auswertung in einem Kühlschrank aufbewahrt, um vor allem der Nachgärung des Weißweins Einhalt zu gebieten, die Gläser wiederum nach oben beschriebenem Prozess gereinigt und erneut befüllt.

2.5 MESSMETHODE

Vermessen wurden die Proben mit *optischer Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppeltem Plasma*, besser bekannt unter dem Namen *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*, kurz: ICP-OES. Diese Methode wird sehr oft zur Analyse von Flüssigkeiten herangezogen, vor allem für jene, in denen Feststoffe gelöst sind. Das Analyseprinzip basiert auf Farbspektren, die charakteristischerweise von dem jeweiligen chemischen Element, dessen Konzentration bzw. Vorkommen es zu untersuchen gilt, emittiert werden. Das Farbspektrum ist über die Wellenlänge des emittierten Lichtes definiert und in etwa im Rahmen von 10^5 - 10^6 proportional zur Konzentration in der untersuchten Flüssigkeit. Zu den größten Stärken der Messmethode zählen die große Vermessungsbandbreite, niedrige Detektionslimits, sowie nur gering vorkommende Interferenzeffekte. Die Erkennungsgrenze wird im *sub-part-per-billion* bis zum 0,1 *part-per-million*-Bereich angenommen. Wenn ein Wasserstandard verwendet wird, liegt die Genauigkeit bei nur 10%, ist mit einem gut geeichten und geeigneten für gelöste Feststoffe jedoch bei 0,2-0,5% anzusehen.(50) Für vorliegende Arbeit wird als Standard eine Bleilösung *Pb 220,353 mg/L* verwendet.

Die Vorrichtung besteht aus einem Probenaufnahmesystem, einer Plasmafackel, einer Energiequelle für diese, einem Widerstandsregler, sowie einem optischen Vermessungssystem, welches die Wellenlänge auswertet, und einer EDV-Einheit, die via Kalibrationskurven (Emissionsintensität grafisch aufgetragen gegen Konzentration) auf die Konzentration zurückrechnet. Unter Plasma versteht man hier ein teilweise ionisiertes Gas, welches bei hohen Temperaturen und unter atmosphärischem Druck entsteht. Es wird durch einen Radiofrequenzgenerator, der bei 0,5kW bis 2,0kW und 27MHz bis 40MHz arbeitet, generiert. Seine Form wird in einem dreischichtigen-konzentrischen Quarzzylinder aufrechterhalten, während in den äußeren Schichten die Kühlung desselben von statten geht. Im innersten Tunnel befindet sich meist Argongas. Um den Tunnel herum ist eine Kupferspirale angebracht, welche an den oben genannten Radiofrequenzgenerator angeschlossen ist. Durch Einbringung eines Funkens, entstehen Ursprungselektronen, die Argon anregen und die Bildung von Argon-Kationen und freien Elektronen fördern. Durch die Kupferspirale entsteht ein elektromagnetisches Feld, welches diese geladenen Teilchen beschleunigt. Diese regen wiederum Argon-Atome an und lösen eine Kettenreaktion aus, die schließlich zu einer hochenergetischen Umwandlung des Argongases zu Plasma führt. Durch ein Rohrgeflecht wird die zu vermessende Probe als flüssiges Aerosol in das Plasma

selbst eingeführt, wobei die Flüssigkeitskügelchen selbst nicht größer als 10µm werden. Bei Kontakt der beiden Medien kommt es zur Vaporisation, chemische Bindungen werden aufgespalten und einzelne Atome, darunter Ionen, werden frei. Durch Kollisionen mit vor allem freien Elektronen, werden diese Atome angeregt, wobei Schalelektronen in kernfernere Orbitale wechseln, bei der Rückkehr in das Ausgangsorbital jedoch eine elektromagnetische Energie – in Form von bestimmt gefärbtem Licht – abgeben, das von der optischen Messeinheit erfasst wird. Bei genügend großer Energie, die vor allem durch Kollisionen mit anderen Teilchen entsteht, kann ein Elektron aus einer Schale herausgeschlagen werden; es kommt zur Ionisation. Diese, vereint mit Atomisierung und Anregung, sind die Grundprinzipien der ICP-OES, welche zur Emittierung eines Lichts führen. Die Wellenlänge desselben lässt auf ein bestimmtes chemisches Element rückschließen, die Intensität auf die Konzentration.(50, 51)

2.5.1 MESSUNGSABLAUF

Die zuvor in Plastikröhrchen in einem Kühlschrank aufbewahrten Proben wurden in Kunststoffeprouvetten überführt und anschließend einzeln mit oben erklärter Messmethode analysiert.

2.6 STATISTISCHE AUSWERTUNG

Die Messwerte wurden mittels IBM® SPSS Statistics 22 ausgewertet. Die Rohdaten wurden sortiert und der Störfaktor gegeben durch den Kohlenstoffanteil des Ethanol des Weißweins wurde aus den Blindproben heraus gemittelt und dann gleichermaßen von allen Postexpositionsproben des Weins abgezogen. Die Messwerte wurden mittels bivariater ANOVA ausgewertet. Die Zielgröße war der Bleigehalt [mg/L] nach Exposition, Nebengrößen waren Glassorte und Flüssigkeit.

3 ERGEBNISSE

I) LITERATURRECHERCHE

3.1 ALIMENTÄRE BLEIEXPOSITION IM EU-RAUM

Im Jahr 2010 veröffentlichte die European Food Safety Authority (EFSA) einen Bericht über alimentäre Bleiexposition. Dort wurden Lebensmittel nach dem *FoodEx version 1 food classification system* gruppiert und betrachtet. Durch aufwändige statistische Methoden, die unter anderem Verdünnungsunterschiede in einzelnen Lebensmitteln berücksichtigte und Werte durch Umrechnungen statistisch vergleichbar machte, wurde der Bleigehalt der Lebensmittel analysiert. Untersuchte Populationen wurden dem Alter nach in Gruppen eingeteilt. Die Daten stammten aus den jeweiligen EU-Ländern, die mit verschiedenen Bestimmungsmethoden arbeiteten. Für die betrachteten Populationsgruppen zeigte sich insgesamt, dass Lebensmittel aus den Bereichen

1. Getreide/Korn	für	Jugendliche
2. Milch/Milchprodukte	für	Säuglinge
3. Nicht-alkoholische Getränke	für	Ältere Erwachsene
4. Gemüse und Gemüseverarbeitungen	für	Ältere Erwachsene
5. Alkoholische Getränke	für	Erwachsene

die größte Bleibelastung insgesamt (gereiht nach Bleigehalt von 1. bis 5.) aufwiesen. Rechter Hand die dadurch am meisten belastete Gruppe. Für die Populationsgruppen wurde die durchschnittliche tägliche Bleiaufnahme über alle Lebensmittel betrachtet ermittelt. So ergaben sich für Säuglinge Werte von 0,83-0,91 $\mu\text{g Pb/kg KG/d}$, für Kleinkinder 1,00-1,54 $\mu\text{g Pb/kg KG/d}$, für Kinder 1,12-2,01 $\mu\text{g Pb/kg/d}$, für Jugendliche 0,34-0,79 $\mu\text{g Pb/kg KG/d}$, für junge bis Erwachsene mittleren Alters Werte von 0,40-0,59 $\mu\text{g Pb/kg KG/d}$ und für ältere Personen 0,38-0,56 $\mu\text{g Pb/kg KG/d}$. Über alle Gruppen wurden Durchschnittswerte von 0,28-1,77 $\mu\text{g Pb/kg/d}$ ermittelt.(52)

Spezifische Lebensmittel nahmen folgenden Platz ein:

Altersgruppe	Lebensmittel nach Bleiexposition gereiht		
	Platz 1	Platz 2	Platz 3
Säuglinge	Leitungswasser	Joghurt	Fruchtpüree
Kleinkinder	Leitungswasser	Kartoffel/-produkte	Joghurt
Kinder	Brot/Semmeln	Leitungswasser	Fruchtsaft
Jugendliche	Brot/Semmeln	Leitungswasser	Kartoffel/-produkte
Erwachsene	Brot/Semmeln	Bier	Teegetränke
Ältere Erwachsene	Teegetränke	Brot/Semmeln	Bier

Tabelle 3.1.1: Auflistung der Bleiexposition gereiht nach Belastungsausmaß und sortiert nach Altersgruppen.

adaptiert nach: European Food Safety Authority. Lead dietary exposure in the European population. EFSA Journal. 2012;10(7). DOI:10.2903/j.efsa.2012.2831. S. 46-52.

Auch das Bundesinstitut für Risikobewertung untersuchte diverse Lebensmittel auf den Bleigehalt und die damit verbundene, tägliche alimentäre Aufnahme.

Lebensmittelhauptgruppe	Pb-Aufnahme [µg Pb/kg KG pro Tag]	
	DurchschnittsverzehrerIn	VielverzehrerIn
Gesamt	0,53	0,72
Fleisch	0,04	0,09
Fisch	0,01	0,02
Obst, Nüsse, Kakao	0,08	0,20
Gemüse	0,09	0,18
Getränke	0,13	0,23
Getreide	0,08	0,15
Ei	0,00	0,01
Ölsaaten, Öle	0,01	0,01
Milchprodukte	0,07	0,19

Tabelle 3.1.2: Bleiaufnahme gruppiert nach bestimmten Lebensmitteln. Werte in [µg Pb/kg KG pro Tag].

adaptiert nach: Blume K, Lindtner O, Heinemeyer G, Schneider K, Schwarz M. Aufnahme von Umweltkontaminanten über Lebensmittel. Fachgruppe Expositionsschätzung und -standardisierung. Bundesinstitut für Risikobewertung. 2010. Report Nr./ISBN: 3-938163-70-4

Tabelle 3.1.2 lässt erkennen, dass Getränke den größten Anteil an der alimentären Bleiexposition haben.

3.2 BLEI IN LEBENSMITTELVERPACKUNGEN

In Abschnitt 189.240 der verbotenen Substanzen für Speisen, die den Menschen betreffen, ausgeschrieben von der US-Behörde *U.S.-Food and Drug Administration* aus dem Jahr 1995, revidiert im April 2014, wird ersichtlich, dass Blei, welches damals als Lötmetall für die Herstellung von Essenskonserven verwendet wurde, strikt zumindest für die Herstellung von Konserven verboten wurde. Ebenso wurde in selber Ausschreibung, die Verwendung von Blei-Zinn-Überzügen von Korken für Weinflaschen, die das Eindringen von Sauerstoff verhindern sollen, als ungeeignet und somit verboten erörtert.(53)

Es steht außer Frage, dass abgepackte Nahrungsmittel für den Menschen im Laufe des letzten und derzeitigen Jahrhunderts, einen sehr großen Benefit bezüglich Verfügbarkeit, Witterungsbeständigkeit, Lagerbarkeit und nicht zuletzt Haltbarkeit von selben gebracht haben. Der Faktor, der hierbei aber am meisten ins Gewicht fällt, ist der der Sauberkeit der Lebensmittel, die hygienische Ausgangsbedingungen für den Verzehr schafft. Die Wissenschaft entdeckt in letzter Zeit immer mehr den Vorgang der Migration von Giftstoffen aus Verpackungen in darin aufbewahrte Lebensmittel, wohingegen es im Vergleich zu anderen medizinischen Themen noch relativ wenige Studien, geschweige denn Meta-Analysen, gibt.(54)

In Deutschland untersuchte man 125 Flaschen verschiedener Marken und Werkstoffen, in denen Wasser aufbewahrt wurde. Verglichen wurden Glasflaschen und PET(-Polyethylenterephthalat)-Flaschen. Es zeigte sich, dass das Wasser aus den Glasflaschen im Schnitt 40mal so viel Blei enthielt, als jenes aus den Plastikflaschen, wobei sich im Wasser, das in den PET-Flaschen gelagert wurde, im Schnitt 8,5ng Pb/L gefunden haben.(55)

Studien mit Papier und Pappverpackungen, die nach Auflösung in Salpetersäure mittels *inductively coupled plasma mass spectrometry* (ICP-MS) vermessen wurden, zeigten für Blei betreffend Papier Werte von 0,28–0,35µg Pb/g und für Pappe 0,67–0,99µg Pb/g.(56)

Die Gefahr, die von Glas für Lebensmittel betreffend Bleikontamination ausgeht, wird eher als gering eingeschätzt, da Blei selten in Glassorten, die länger mit Lebensmitteln in Kontakt kommen, vorkommt.(57) Darüber hinaus wird Blei nicht mehr für das Bedrucken

von Lebensmittelverpackungen eingesetzt und stellt auch hierbei keine Gefahr mehr dar.(58)

Inwieweit die Bedingungen des Bleiverbots für Lebensmittelverpackungen und Drucksorten, die mit Lebensmitteln in Kontakt kommen, auch wirklich eingehalten werden, ist natürlich nicht einzuschätzen, es kann aber auf Grund der oben angeführten Ergebnisse davon ausgegangen werden, dass Blei in Bezug auf Lebensmittelverpackungen eine nur mehr untergeordnete Rolle spielt, wobei andere Giftstoffe derzeit viel mehr in der wissenschaftlichen Diskussion Platz gefunden haben. Auf eine Ausführung wird an dieser Stelle verzichtet. Natürlich kann nicht pauschal veranschlagt werden, dass von Lebensmittelverpackungen keine Gefahr mehr bezüglich Bleikontamination ausgeht. An dieser Stelle soll aber postuliert werden, dass Glasprodukte nach wie vor mit besonderer Sorgfalt in Hinblick auf Kontaminationsmöglichkeit betreffend Blei betrachtet werden sollen.

3.3 GRENZWERTE UND PATHOLOGIEN

Es sei der Verlauf der diversen Grenzwerte für Blei, insofern darstellbar, genannt. Wie schon in der Einleitung erwähnt, sieht es so aus, als wäre der Grenzwert für Blei in den meisten Richtungen stets nach unten korrigiert worden. Der Gemeinsame FAO/WHO-Sachverständigenausschuss für Lebensmittelzusatzstoffe (JECFA) setzte so etwa bis 2011 den Grenzwert, den sog. Provisional Tolerable Weekly Intake (PTWI), bei $25\mu\text{g Pb/kg KG}$ an, zog diesen Wert aber wieder zurück, da er als zu neurotoxisch – v.a. für Kinder – angesehen wurde.(59) Bereits sehr geringe Bleiexposition verursachte bei ebendiesen neurologische, Lern- sowie IQ-Defizite.(60) Weiters stellte man einen direkten Zusammenhang zwischen Bleiaufnahme und Abnahme des IQ, sowie Zunahme des systolischen Blutdruckes bei Erwachsenen fest. Da man keine Dosisgrenze, ab der die schädigenden Einflüsse von Blei zu wirken beginnen, festmachen konnte, existiert zur Zeit kein gültiger PTWI für selbiges.(59) Stattdessen will man nun eine neue Art von Grenzwert, den sog. Margin of Exposure (MoE), populär machen. Dies ist ein definierter Wert, bei dem eine geringfügige Aufnahme eines Giftstoffes bereits negative Auswirkungen zeigt. Dieser MoE-Wert wird über standardisierte Benchmarks errechnet, den sog. BMDs (Benchmark Doses). Hierfür verwendet man ein Konfidenzintervall, von denen das untere (1-seitig; 95%ig) als BMDL bezeichnet wird. Der Vorteil dieses Wertes gegenüber anderen Toxizitätsbestimmungen ist, dass er eine genauere Quantifizierung zulässt. Darüber hinaus gibt es für jeden einzelnen nachteiligen Effekt einen eigenen

BMDL. So liegt der BMDL für die Zunahme des systolischen Blutdruckes um 1% bei 1,50µg Pb/kg KG/d und für die Zunahme der Prävalenz einer chronischen Nierenerkrankung um 10% bei 0,64µg Pb/kg KG/d.(61, 62) Aus selbem Report geht hervor, dass die Gruppe der 14-18jährigen einer tendenziell höheren Bleibelastung exponiert ist, als ältere Generationen.(62)

An dieser Stelle sei die Risikocharakteristik des Bleis erwähnt(63):

Blutbleikonzentration	Symptome	Klassifikation	Möglich ab Aufnahme von
80µg/dL	-anhaltende Obstipation -Anämie -Koliken -Neurologische Defizite	Manifeste Bleiintoxikation	3-5mg/d
40-50µg/dL	-Müdigkeit -Cephalea -beginnende Anämie	Subklinische Bleiintoxikation	-

Tabelle 3.3: Risikostratifizierung und Symptome der Bleiintoxikation.

© Blei und Cadmium aus Keramik. Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR), 2004.[12 S.]. Abgerufen unter: http://www.bfr.bund.de/cm/343/blei_und_cadmium_aus_keramik.pdf. Abgerufen am: 23. April 2014

Betreffend Kinder kann festgestellt werden, dass bis zum Verschwinden von Blei aus Kraftfahrzeugtreibstoffen, gerade ebendieser einen großen Teil zur infantilen Bleiintoxikation beigetragen hat. Bleitetraethyl (vgl. Kapitel 1.5) wurde das erste Mal 1922 verwendet. Vor allem über die Atemwege wurde dieses in den Körper aufgenommen. Im Jahr 2002 haben ca. 50 Staaten der Verwendung von Blei in Treibstoffen entsagt.(64) Sogar menschliche Feten werden von Blei beeinträchtigt, was voraussetzt, dass der Giftstoff plazentagängig sein muss. Vor allem durch physiologische Demineralisierungszustände des Skeletts, darunter Schwangerschaft und Laktation, aber auch in pathologischen, vornehmlich Osteoporose, wird das in selbem mit einer Halbwertszeit von bis zu 30 Jahren gespeicherte Blei wieder ins Blut abgegeben, wo es eine Halbwertszeit von ca. 30 Tagen besitzt.(52)

Wie eingangs in Kapitel 1 schon angedeutet, bahnt sich Blei vor allem über die Atemwege den schnellsten Weg in den Kreislauf, von wo aus es sich in die speichernden Knochenstrukturen verteilt. Wichtig ist aber zu wissen, dass der Weg über den Gastrointestinaltrakt anders aussieht, als jener über die Atemwege. Blei wird über die resorbierenden Schleimhäute aufgenommen und über die Pfortader zur Leber transportiert, dort wird es über die Exkretion über Gallenflüssigkeit teilweise daran gehindert sich weiter im Blutkreislauf zu verteilen, tritt aber – wieder nur zu gewissen Teilen – in den enterohepatischen Kreislauf ein. Es wird über die Gallenflüssigkeit ins Duodenum ausgeschieden und sogleich wieder über die Schleimhaut aufgenommen. Der Kreislauf beginnt hier erneut.(65) Es stellen sich also, wie bei jedem toxikologischen Ablauf, zwei Parallelkreisläufe ein: ein Zirkulationsweg im Blut, ein anderer über den Gallekreislauf. Über ersteren gelingt die Elimination über die Niere, über zweiteren über die Fäzes. Über selbe Wege wird es kontinuierlich ausgeschieden. Die Ausscheidungsgeschwindigkeit dieser Eliminationswege ist aber äußerst langsam, sodass über selbe nur geringgradige Aufnahmen des Schwermetalls ausgeglichen werden können. Dies lässt erahnen, warum es derzeit so schwer fällt sich auf einen vernünftigen Grenzwert betreffend die Aufnahme zu einigen bzw. warum es immer wieder Bestrebungen gibt selben zu erörtern und nicht zuletzt auch neue Benchmarks einzuführen, wie den oben erwähnten Margin of Exposure. Es ist einfach nicht festzumachen wie schnell sich ein menschlicher Organismus des Giftstoffes entledigt. Interindividuelle Unterschiede bedingen die Unvorhersagbarkeit in der Medizin und sind ein Grundstein ärztlichen Handelns. Auf die Exposition durch Glasmaterial zurückkommend kann nun ergänzt werden, dass vor allem der gastrointestinale Weg des Bleis von Interesse ist. Betrachtet man die Daten der EFSA (s.o.)

genauer, lässt sich erkennen, dass eben gerade Säuglinge, Kleinkinder und Kinder durch diesen Weg höheren Bleidosen ausgesetzt sind, als Erwachsene.

3.4 PHARMAZEUTISCHE GLASSORTEN

Bei der Thematik *Glasmaterial* bleibend, soll nun kurz ein Abriss über im klinischen Alltag verwendetes Glasmaterial gegeben werden. Im Rahmen der Abfassung einer Dissertation (66) aus Deutschland, wurden mehrere pharmazeutische Glassorten chemisch auf ihre Bestandteile mittels Laser-Ablation-Inductively-Coupled-Plasma-Mass-Spectrometry (LA-ICP-MS) untersucht. Untersucht wurden unter anderem Medikamentenampullen sowie eine Glasinfusionsflasche. Die Glasampullen bestanden zum einen aus Braunglas, zum anderen aus Weißglas. Die Infusionsflasche bestand wiederum aus Weißglas. Für die Glassorten zeigte sich in der Dissertation folgendes Bild:

3.4.1 BRAUNGLASAMPULLE (NACH (66))

Oxid	LA - ICP - MS $\lambda = 1064 \text{ nm}$		LA - ICP - MS $\lambda = 266 \text{ nm}$		ICP - MS nach Aufschluß	
	Gehalt [g/100g]		Gehalt [g/100g]		Gehalt [g/100g]	
SiO ₂	69,98	±3,454	65,54	±0,455	70,20	±2,355
K ₂ O	0,81	±0,139	1,20	±0,231	1,47	±0,81
Na ₂ O	6,46	±1,278	7,22	±0,788	6,537	±1,278
Al ₂ O ₃	6,32	±2,818	5,82	±0,232	1,10	±0,042
CaO	0,97	±0,250	0,43	±0,250	< 0,157	
BaO	2,02	±0,084	1,22	±0,101	2,95	±0,026
MgO	0,03	±0,056	0,04	±0,095	0,007	±0,007
B ₂ O ₃	10,58	±0,194	9,20	±0,179	11,09	±0,059
Li ₂ O	< 0,00053		< 0,0010		< 0,00016	
TiO ₂	2,12	±2,875	3,90	±0,013	0,103	±0,005
Fe ₂ O ₃	0,45	±0,603	0,55	±0,011	0,775	±0,104
Sb ₂ O ₃	< 0,00009		< 0,00007		< 0,0011	
ZrO ₂	0,04	±0,002	0,05	±0,020	0,07	±0,024

Tabelle 3.4.1: Metalloxid-Bestandteile der Braunglasampulle aufgeschlüsselt nach den unterschiedlichen Untersuchungsmethoden.

© und nach: Schmidt T. Identifizierung und Untersuchung pharmazeutischer Gläser durch Laser-Ablation-ICP-MS [Dissertation]. Berlin: Humboldt-Universität zu Berlin; 2001. Abgerufen unter: <http://edoc.hu-berlin.de/dissertationen/schmidt-torsten-2001-11-09/HTML/front.html#front>, Abgerufen am: 16. Jänner 2015.

3.4.2 WEIßGLASAMPULLE (NACH (66))

Oxid	LA - ICP - MS $\lambda = 1064 \text{ nm}$		LA - ICP - MS $\lambda = 266 \text{ nm}$		ICP - MS nach Aufschluß	
	Gehalt [g/100g]		Gehalt [g/100g]		Gehalt [g/100g]	
SiO ₂	74,69	±1,501	76,18	±0,645	74,84	±0,607
K ₂ O	0,09	±0,087	0,11	±0,248	0,09	±0,023
Na ₂ O	6,84	±0,388	5,81	±0,864	6,80	±0,185
Al ₂ O ₃	7,48	±0,528	5,29	±0,314	0,55	±0,091
CaO	1,77	±0,136	1,23	±0,237	1,25	±0,234
BaO	0,50	±0,083	0,50	±0,117	0,44	±0,017
MgO	0,02	±0,100	0,03	±0,095	< 0,0006	
B ₂ O ₃	11,38	±0,224	11,15	±0,386	10,76	±0,015
Li ₂ O	< 0,00053		< 0,0010		< 0,00016	
TiO ₂	0,03	±0,001	0,05	±0,018	0,041	±0,005
Fe ₂ O ₃	0,01	±0,005	0,03	±0,002	0,038	±0,008
Sb ₂ O ₃	< 0,00009		< 0,00007		< 0,0011	
ZrO ₂	0,03	±0,002	0,01	±0,007	0,04	± 0,029

Tabelle 3.4.2: Metalloxid-Bestandteile der Weißglasampulle aufgeschlüsselt nach den unterschiedlichen Untersuchungsmethoden.

© und nach: Schmidt T. Identifizierung und Untersuchung pharmazeutischer Gläser durch Laser-Ablation-ICP-MS [Dissertation]. Berlin: Humboldt-Universität zu Berlin; 2001. Abgerufen unter: <http://edoc.hu-berlin.de/dissertationen/schmidt-torsten-2001-11-09/HTML/front.html#front>, Abgerufen am: 16. Jänner 2015.

3.4.3 WEIßGLASINFUSIONSFLASCHE (NACH (66))

Oxid	LA - ICP - MS $\lambda = 1064 \text{ nm}$		LA - ICP - MS $\lambda = 266 \text{ nm}$		ICP - MS nach Aufschluß	
	Gehalt [g/100g]		Gehalt [g/100g]		Gehalt [g/100g]	
SiO ₂	68,14	±1,171	68,43	±0,741	68,098	±0,380
K ₂ O	2,51	±0,086	2,33	±0,222	2,16	±0,175
Na ₂ O	8,76	±0,240	6,97	±0,797	4,375	±0,010
Al ₂ O ₃	6,46	±0,319	6,60	±0,418	0,85	±0,063
CaO	0,54	±0,068	0,46	±0,248	< 0,157	
BaO	1,89	±0,103	1,68	±0,119	1,611	±0,026
MgO	0,01	±0,100	0,01	±0,096	0,003	±0,005
B ₂ O ₃	13,86	±0,335	13,50	±0,407	15,88	±0,024
Li ₂ O	< 0,00053		< 0,0010		0,007	±0,003
TiO ₂	0,04	±0,001	0,04	±0,018	0,21	±0,018
Fe ₂ O ₃	0,02	±0,004	0,02	±0,002	0,14	±0,010
Sb ₂ O ₃	< 0,00009		< 0,00007		0,08	±0,023
ZrO ₂	0,02	±0,001	0,02	±0,007	0,148	±0,023

Tabelle 3.4.3: Metalloxid-Bestandteile der Weißglasinfusionsflasche aufgeschlüsselt nach den unterschiedlichen Untersuchungsmethoden.

© und nach: Schmidt T. Identifizierung und Untersuchung pharmazeutischer Gläser durch Laser-Ablation-ICP-MS [Dissertation]. Berlin: Humboldt-Universität zu Berlin; 2001. Abgerufen unter: <http://edoc.hu-berlin.de/dissertationen/schmidt-torsten-2001-11-09/HTML/front.html#front>, Abgerufen am: 16. Jänner 2015.

Allen drei Glassorten ist der große Gehalt an Siliciumdioxid gemeinsam, was nicht weiter überrascht. Für alle ist jedoch ein recht großer Anteil an Aluminiumoxid [Al₂O₃] auffallend (siehe obige Tabellen). Anhand des in dieser Arbeit bewiesenen Effekts von physiologischer Kochsalzlösung mit einem pH-Wert von durchschnittlich 4,9 auf Auslaugung von Blei aus Bleikristallglas (siehe Kapitel 3), muss damit gerechnet werden, dass auch andere Oxide, die in den Behältnissen vorkommen, in denen derlei Flüssigkeiten aufbewahrt werden, von der Behältnisinnenoberfläche in jene migrieren. Gesprochen von den aus (66) beispielhaft herangezogenen Glasbehältnissen, sei folgende Aufstellung geboten:

3.4.4 ZUSAMMENSCHAU

Gegenstand	Gelagertes Medium	pH-Wert
Braunglasampulle	Narkotikum	5-6
Weißglasampulle	Glucoselösung	3,5-5,5
Weißglasinfusionsflasche	Physlg. Kochsalzlösung	4,9

Tabelle 3.4.4: Aufstellung der Glassorten und darin gelagerten Medien mit jeweiligen pH-Werten des Mediums.

nach: Schmidt T. Identifizierung und Untersuchung pharmazeutischer Gläser durch Laser-Ablation-ICP-MS [Dissertation]. Berlin: Humboldt-Universität zu Berlin; 2001. Abgerufen unter: <http://edoc.hu-berlin.de/dissertationen/schmidt-torsten-2001-11-09/HTML/front.html#front>, Abgerufen am: 16. Jänner 2015.

Die oben genannten pH-Werte wurden für das Narkotikum, sowie für die Glucoselösung aus pharmazeutischen Fachinformationen gewonnen (67, 68), der pH-Wert für die physiologische Kochsalzlösung aus hier vorliegender Arbeit entnommen. Es fällt nun auf, dass es sich bei allen drei Flüssigkeiten um Medien handelt, die über pH-Werte verfügen, die allesamt in den sauren Bereich fallen. Wie bereits erarbeitet, stellt sich dem lagernden Gefäß ein zur Migration von potentiellen Giftstoffen geeignetes Lagerungsmedium gegenüber. Im Falle einer Weißglasinfusionsflasche sind laut (66) 2,51g Kalium pro 100g Glas enthalten. Im Sinne der biochemischen Expertise ist weithin bekannt, dass sich die physiologischen Plasmalevels von Kalium nur in engem Rahmen bewegen [je nach auswertendem Labor und Klinik werden andere Werte kolportiert; im Allgemeinen kann aber von Werten zwischen 3,5-5,5mmol/L bzw. 137-215mg/L ausgegangen werden(69)]. Wenn man nun annimmt, dass eine Weißglasinfusionsflasche ein Leergewicht von 100g hätte (und dieses dürfte bei den durchschnittlichen Infusionsflaschen überschritten werden) und vergleicht dies mit den Ergebnissen der Laborreihe, dass Bleioxid bei einem pH-Wert von 4,9 zu übertreten beginnt, kann überlegt werden, dass dieser Umstand auch auf Kaliumoxid umgelegt werden kann. Inwieweit dies bei eventueller Anwendung solcher Lösungen in Hinblick auf Elektrolytentgleisungen zu beachten ist, sollte in anders gestalteten Laborreihen weiter untersucht werden. Angemerkt sei hier natürlich, dass der absolute Bleioxidgehalt der Bleikristallgläser, die für die in hier vorliegender Arbeit durchgeführte Laborreihe verwendet wurden, nicht bekannt war und somit nicht gesagt werden kann, zu welchem Prozentsatz das Bleioxid aus den Gläsern herausgelöst wurde. Der Mechanismus an sich sollte aber bei im Klinikalltag verwendeten Glasprodukten im Sinne einer Umstandsanalogie für alle Metalloxide keineswegs vernachlässigt werden. Es sei an dieser Stelle noch einmal an den recht großen Aluminiumgehalt der drei gläsernen Aufbewahrungsgegenstände (vgl. Tabellen 3.4.1 bis 3.4.3) erinnert.

Es mutet interessant an, dass in der Europäischen Pharmakopöe (48) die Behältnisse aus Glas für die Lagerung von Pharmaka nach dem Grad der hydrolytischen Resistenz eingeteilt werden. Für die Feststellung derselben wird Wasser verwendet.(48) In Anbetracht dessen, dass die meisten medizinischen Verabreichungen im klinischen Alltag aber saures Milieu aufweisen (siehe u.a. Tabelle 3.4.4), muss überlegt werden, inwieweit dieses Vorgehen als geeignet betrachtet werden kann. Wasser an sich kommt zwar in den meisten Zubereitungen vor, im klinischen Alltag ist selbiges in der solitären Reinform aber so gut wie nicht im Einsatz.

II) LABORCHEMISCHE ERGEBNISSE DER BLEIMIGRATION UNTERSCHIEDLICHER GLÄSER BEI 24-STÜNDIGEM STANDKONTAKT MIT ELEKTIVEN FLÜSSIGKEITEN

Grenzwerte der Auffindung (Limits of Detection) der ICP-OES:

Limit of Detection [LOD]: 0,006mg/L

Limit of Quantification [LOQ]: 0,020mg/L

Dies bedeutet, dass Messwerte, die über 0,020 mg/L liegen, mit nur minimaler Wahrscheinlichkeit als falsch-negativangenommen werden können.

Zu Beginn der Laborreihe wurde jeder Flüssigkeit eine Blindprobe entnommen. Dabei wurden 40mL direkt aus dem Aufbewahrungsgefäß, ohne diese durch irgendwelche Manipulation oder Lagerung zu verändern, übertragen. Von Bedeutung ist hierbei, dass der Weißwein in einer Buntglasflasche bei Raumtemperatur, die physiologische Kochsalzlösung wiederum in einer Weißglasflasche gelagert wurden.

3.5 BLINDPROBEN

Je Flüssigkeit wurden 4 gesplittete Blindproben vermessen, die Ergebnisse wie folgt:

3.5.1 LEITUNGSWASSER (5SEC WARTEZEIT NACH AUFDREHEN DES HAHNES)

Flüssigkeit	pH-Wert	Probenbezeichnung	Bleikonzentration [mg/L]
Leitungswasser	7	AL1	0,001
Leitungswasser	7	AL2	0,001
Leitungswasser	7	AL3	0
Leitungswasser	7	AL4	0

Tabelle 3.5.1: Darstellung der Blindprobenbleikonzentration für Leitungswasser.

Für die weitere Auswertung wurde der pH-Wert des Leitungswassers auf 7 gemittelt. Aus obiger Tabelle lässt sich bereits erkennen, dass im Leitungswasser ohne Exposition, praktisch kein Blei vorhanden ist.

3.5.2 PHYSIOLOGISCHE KOCHSALZLÖSUNG (0,9%IG; AUS WEIßGLASFLASCHE)

Flüssigkeit	pH-Wert	Probenbezeichnung	Bleikonzentration [mg/L]
Physlg. Kochsalzlösung	5	AY1	0
Physlg. Kochsalzlösung	4,5	AY2	0,003
Physlg. Kochsalzlösung	5	AY3	0
Physlg. Kochsalzlösung	5	AY4	0

Tabelle 3.5.2: Darstellung der Blindprobenbleikonzentration für physiologische Kochsalzlösung.

Aufbewahrt wurde diese Flüssigkeit vor Abfüllen in die Blindprobencontainer in einer Weißglasflasche. Auch hier wird ersichtlich, dass sich kein Blei in der Ausgangsflüssigkeit befand. Der pH-Wert wurde analog zum Leitungswasser gemittelt, sodass für den weiteren Verlauf ein Wert von 4,9 angenommen wurde.

3.5.3 WEIßWEIN (12,5%VOL; AUS BUNTGLASFLASCHE)

Flüssigkeit	pH-Wert	Probenbezeichnung	Bleikonzentration [mg/L]
Weißwein	3	AW1	0,003
Weißwein	3,5	AW2	0
Weißwein	3,5	AW3	0
Weißwein	3,5	AW4	0,001

Tabelle 3.5.3: Darstellung der Blindprobenbleikonzentration für Weißwein.

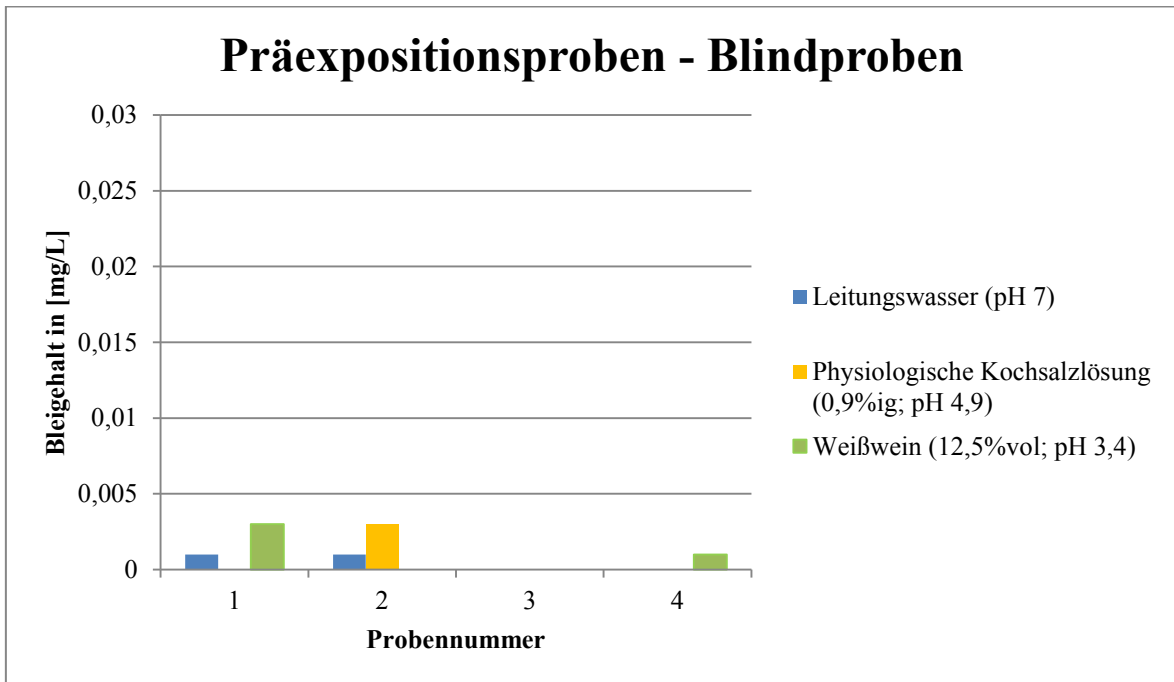
Der Wein wurde direkt aus Buntglasflaschen abgefüllt. Zu erwähnen ist, dass sich durch den Kohlenstoff des Ethanols ein Störsignal in der Auswertung per ICP-OES (Erläuterung siehe Kapitel 2) ergab. Diese Überlagerung aus den Blindproben wurde gemittelt und vor statistischer Auswertung derselben von allen Weißweinproben abgezogen, sodass sich der echte Bleigehalt in den Messerwerten widerspiegelte.

Für den Wein ergab sich präexpositionell wiederum, dass keine Bleibelastung vorlag. Der pH-Wert wurde auf 3,4 gemittelt.

Abschließend sei erwähnt, dass die pH-Werte der Flüssigkeiten vor jedem Abfüllen erneut gemessen und als gleichbleibend beurteilt wurden.

3.6 GRAFISCHE AUSWERTUNG

3.6.1 BLINDPROBEN



Grafik 3.6.1: Blindprobendarstellung für alle Flüssigkeiten.

AUSGANGSMESSWERTE - PRÄEXPOSITION

Flüssigkeit	Gemittelter pH-Wert
Leitungswasser	7
Physiologische Kochsalzlösung (0,9%ig)	4,9
Weißwein (12,5%vol)	3,4

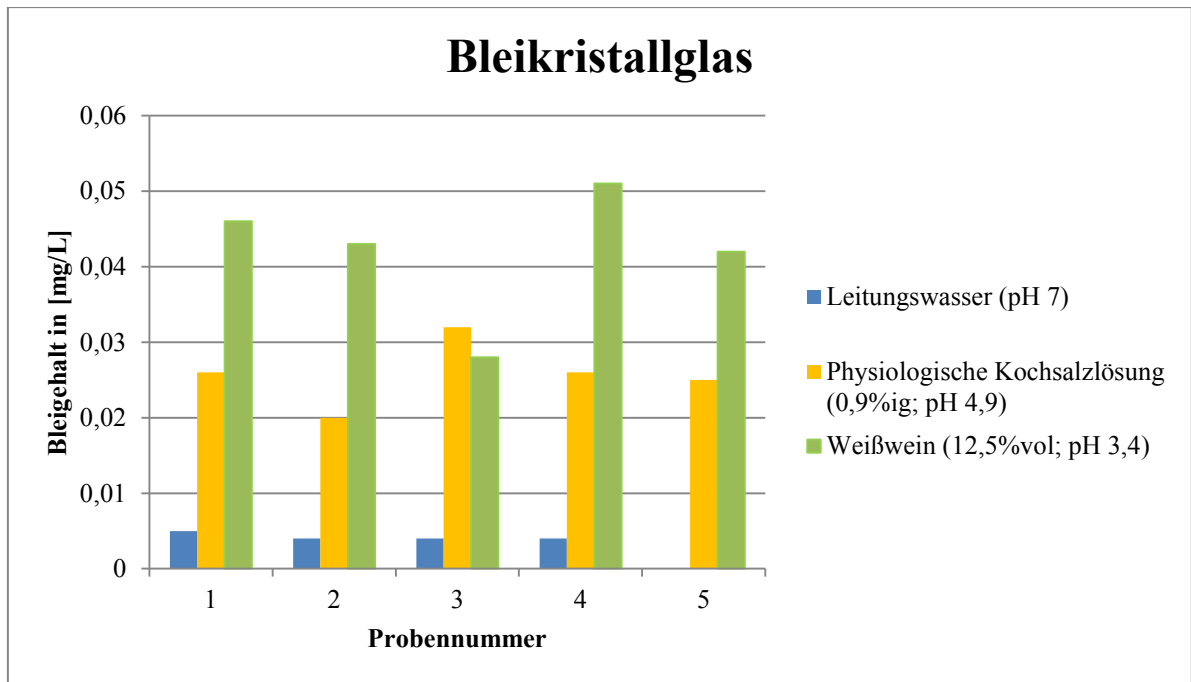
Tabelle 3.6.1: Ausgangs-pH-Werte der Testflüssigkeiten.

Aus obiger Grafik lässt sich erkennen, dass in keiner der Präexpositionsproben Blei aufzufinden war.

3.6.2 POSTEXPOSITIONSPROBEN

Jede vermessene Probe ist 24h – dem in Kapitel 2 beschriebenen Versuchsablauf folgend – in den jeweiligen Gläsern verweilt. Die Postexpositionsproben wurden hierbei nicht wie bei den Blindproben aus einer Ausgangsprobe gesplittet, sondern einzeln in Eprouvetten für die Auswertung abgefüllt.

BLEIKRISTALLGLAS

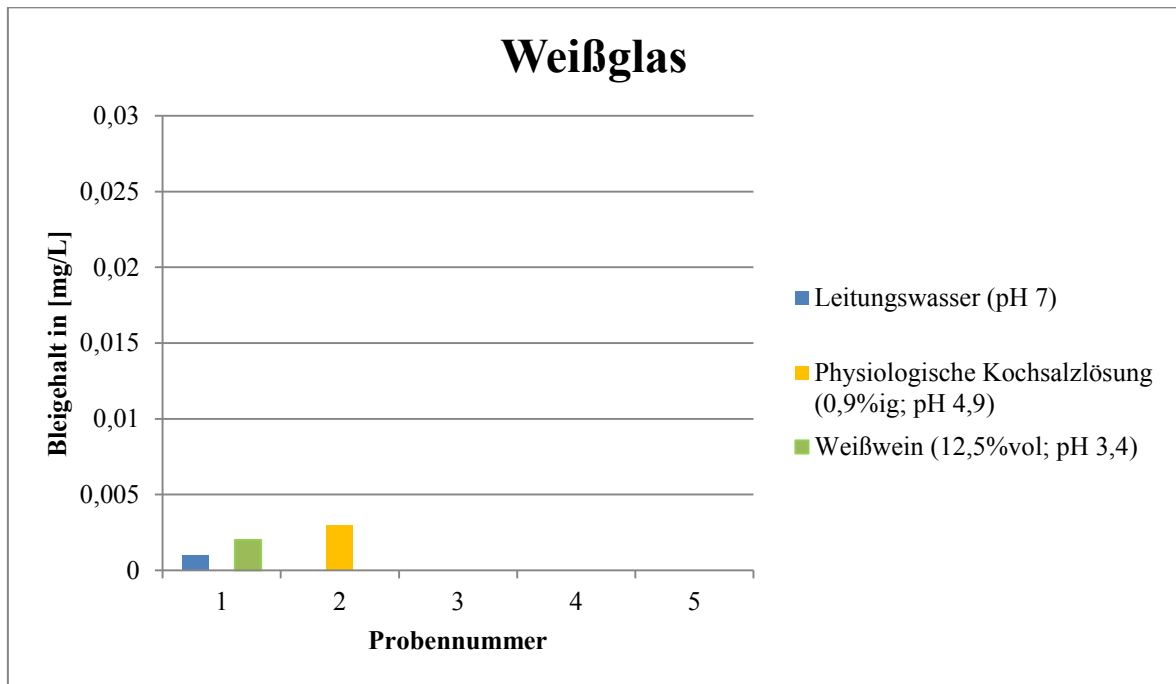


Grafik 3.6.2.1: Postexpositions-Bleigehalt der Flüssigkeiten für Bleikristallglas nach 24h.

Flüssigkeit	pH-Wert	Alkoholgehalt [%vol.]	Gemittelter Bleigehalt [mg/L]
Leitungswasser	7	0	0,003
Physlg. Kochsalzlösung	4,9	0	0,025
Weißwein	3,4	12,5	0,042

Tabelle 3.6.2.1: Gemittelte Bleigehalte für die Flüssigkeiten nach Kontakt mit Bleikristallglas nach 24h.

WEIßGLAS



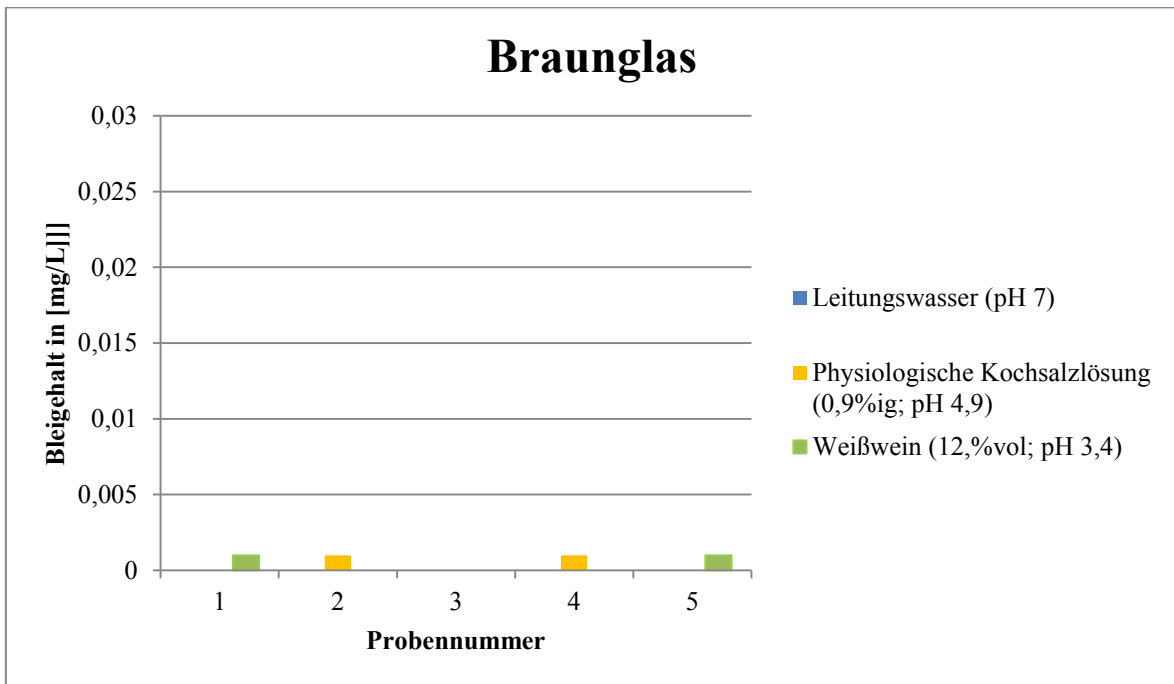
Grafik 3.6.2.2: Postexpositions-Bleigehalt der Flüssigkeiten für Weißglas nach 24h.

Flüssigkeit	pH-Wert	Alkoholgehalt [%vol.]	Gemittelter Bleigehalt [mg/L]
Leitungswasser	7	0	0,000
Physlg. Kochsalzlösung	4,9	0	0,001
Weißwein	3,4	12,5	0,000

Tabelle 3.6.2.2: Gemittelte Bleigehalte für die Flüssigkeiten nach Kontakt mit Weißglas nach 24h.

Aus den angeführten Datensätzen lässt sich erkennen, dass aus dem Weißglas kein Blei in die Flüssigkeiten migriert ist.

BRAUNGLAS



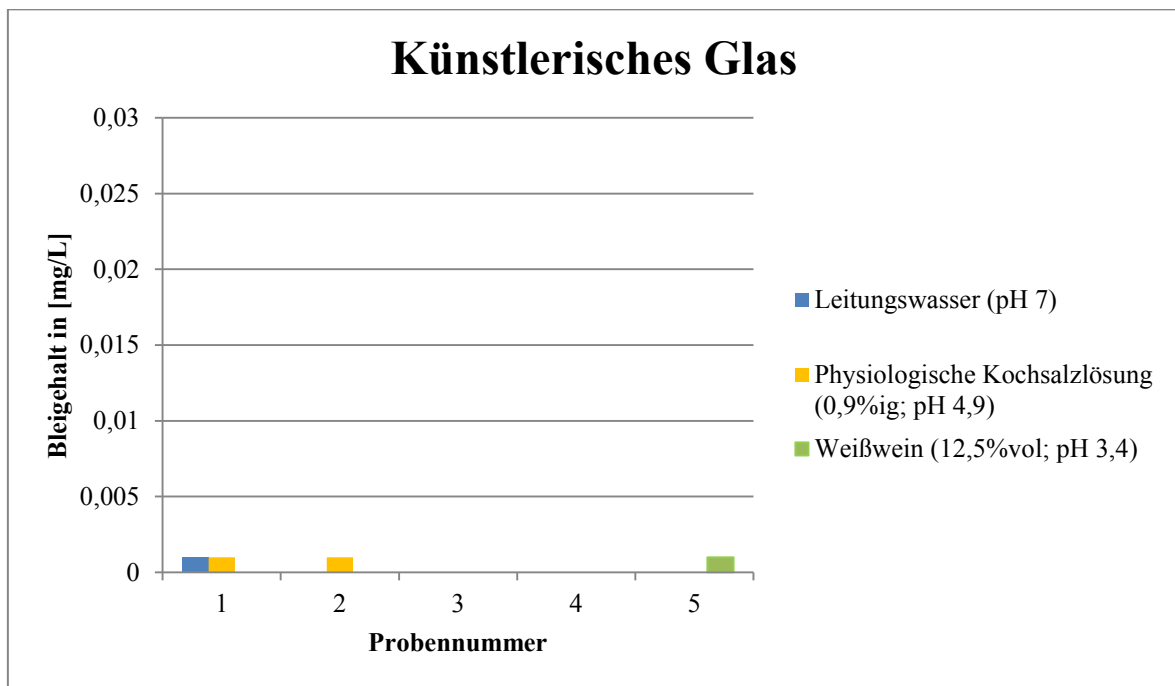
Grafik 3.6.2.3: Postexpositions-Bleigehalt der Flüssigkeiten für Braunglas nach 24h.

Flüssigkeit	pH-Wert	Alkoholgehalt [%vol.]	Gemittelter Bleigehalt [mg/L]
Leitungswasser	7	0	0,000
Physlg. Kochsalzlösung	4,9	0	0,000
Weißwein	3,4	12,5	0,000

Tabelle 3.6.2.3: Gemittelte Bleigehalte für die Flüssigkeiten nach Kontakt mit Braunglas nach 24h.

Auch hieraus lässt sich wiederum erkennen, dass in die Flüssigkeiten ausgehend von Braunglas kein Blei übergetreten ist.

KÜNSTLERISCHES GLAS



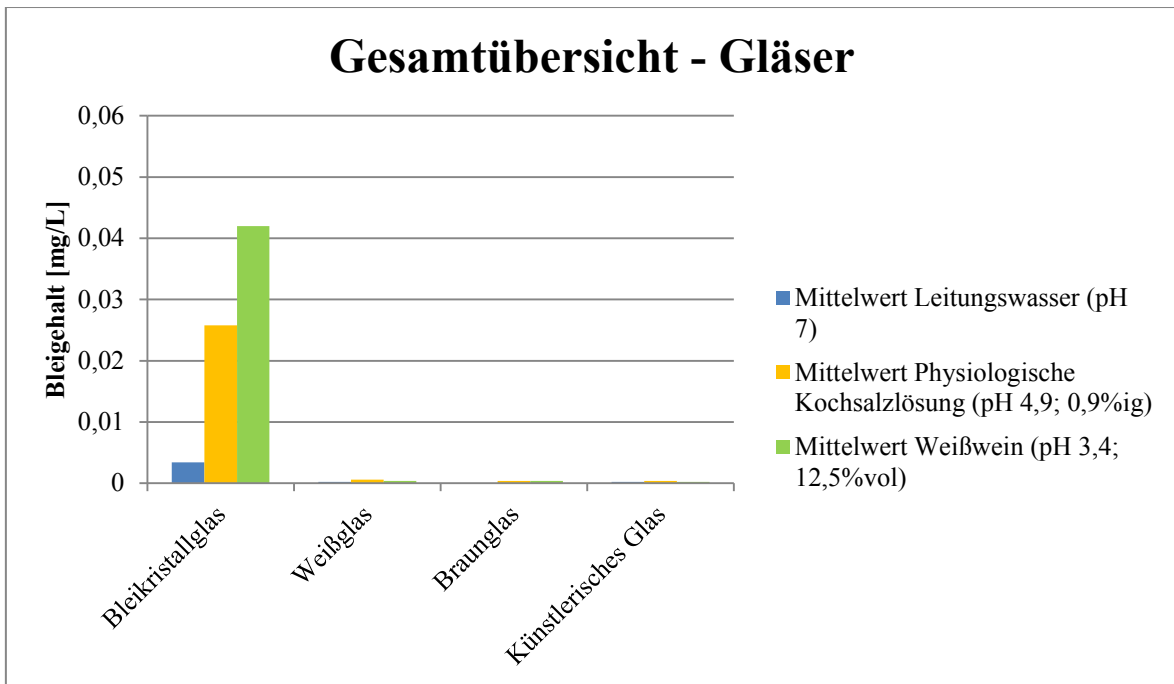
Grafik 3.6.2.4: Postexpositions-Bleigehalt der Flüssigkeiten für künstlerisches Glas nach 24h.

Flüssigkeit	pH-Wert	Alkoholgehalt [%vol.]	Gemittelter Bleigehalt [mg/L]
Leitungswasser	7	0	0,000
Physlg. Kochsalzlösung	4,9	0	0,000
Weißwein	3,4	12,5	0,000

Tabelle 3.6.2.4: Gemittelte Bleigehalte für die Flüssigkeiten nach Kontakt mit künstlerischem Glas nach 24h.

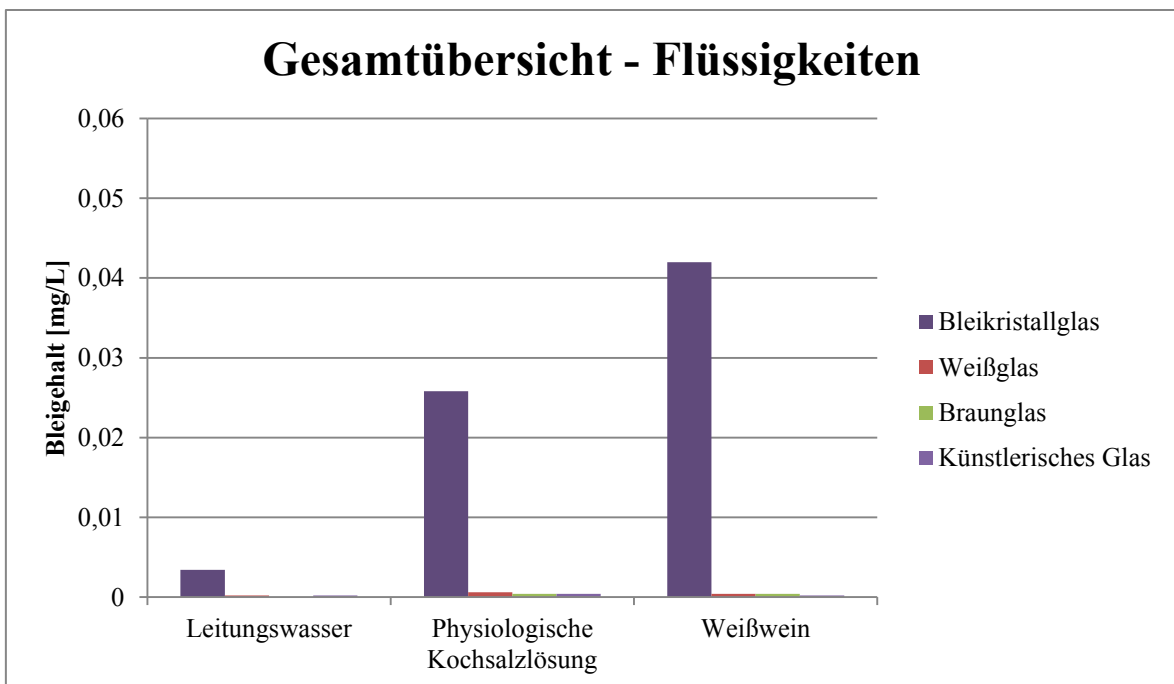
Auch vom künstlerischen, bemalten Glas ist kein Blei in die Flüssigkeiten übergetreten.

3.6.3 GESAMTÜBERSICHT



Grafik 3.6.3.1: Gesamtübersicht des Bleigehalts nach Gläsern.

Aus Grafik 3.6.3.1 lässt sich einwandfrei erkennen, dass allein vom Glas der Sorte *Bleikristallglas* Blei in die Flüssigkeiten *Weißwein* und *physiologische Kochsalzlösung* übergetreten sind. Dies lässt sich ebenso aus Grafik 3.6.3.2 herauslesen.



Grafik 3.6.3.2: Gesamtübersicht des Bleigehalts nach Flüssigkeiten.

3.7 STATISTISCHE AUSWERTUNG

3.7.1 DESKRIPTIVE STATISTIK

Abhängige Variable: Bleigehalt in [mg/L]

Bezeichnung des Glasmaterials	Bezeichnung der Flüssigkeit	Mittelwert	Standardabweichung	Werteanzahl
Bleikristallglas	Leitungswasser	,00340	,001949	5
	Weißwein	,04200	,008573	5
	Physiologische Kochsalzlösung	,02580	,004266	5
	Gesamtsumme	,02373	,017194	15
Weißglas	Leitungswasser	,00020	,000447	5
	Weißwein	,00040	,000894	5
	Physiologische Kochsalzlösung	,00060	,001342	5
	Gesamtsumme	,00040	,000910	15
Braunglas	Leitungswasser	,00000	,000000	5
	Weißwein	,00040	,000548	5
	Physiologische Kochsalzlösung	,00040	,000548	5
	Gesamtsumme	,00027	,000458	15
Künstl. Glas	Leitungswasser	,00020	,000447	5
	Weißwein	,00020	,000447	5
	Physiologische Kochsalzlösung	,00040	,000548	5
	Gesamtsumme	,00027	,000458	15
Gesamtsumme	Leitungswasser	,00095	,001731	20
	Weißwein	,01075	,018932	20
	Physiologische Kochsalzlösung	,00680	,011446	20
	Gesamtsumme	,00617	,013231	60

Tabelle 3.7.1: Deskriptive Gesamtstatistik der Glassorten gekreuzt mit Flüssigkeiten.

3.7.2 BIVARIATE ANOVA

Die Vortestung der Daten mittels Levene-Test ergab bei unveränderten Werten für den Bleigehalt folgendes Ergebnis:

Levene-Test auf Gleichheit der Fehlervarianzen

Abhängige Variable: Bleigehalt in [mg/L]

F	df1	df2	Signifikanz
3,181	11	48	,003

Tabelle 3.7.2.1: Darstellung der Levene-Testergebnisse mit unveränderten Bleigehaltswerten.

Es ist ersichtlich, dass eine Durchführung der bivariaten ANOVA auf Grund des gegebenen Signifikanzwertes nicht bzw. nur mit Vorbehalt möglich war. Deshalb wurde die Variable des Bleigehalts wurzeltransformiert und eine erneute Levene-Testung durchgeführt:

Levene-Test auf Gleichheit der Fehlervarianzen

Abhängige Variable: wurzeltransformierter Bleigehalt

F	df1	df2	Signifikanz
1,390	11	48	,209

Tabelle 3.7.2.2: Darstellung der Levene-Testergebnisse mit wurzeltransformierten Bleigehaltswerten.

Hier zeigte sich nun ein zur Durchführung der bivariaten ANOVA geeignetes Signifikanzverhalten. Die Ergebnisse der mit den wurzeltransformierten Variablen durchgeführten bivariaten ANOVA wurden rückgerechnet und kamen zum selben Ergebnis wie die Durchführung selbiger mit nicht-wurzeltransformierten Werten. Die Durchführung trotz signifikanter Levene-Vortestung mit unveränderten Werten für den Bleigehalt kann somit als valide angesehen werden.

Die bivariate ANOVA führte zu folgenden deskriptiven Ergebnissen:

Abhängige Variable: Bleigehalt in [mg/L]

Bezeichnung des Glasmaterials	Bezeichnung der Flüssigkeit	Mittelwert	Standardfehler	95 % Konfidenzintervall	
				Untergrenze	Obergrenze
Bleikristallglas	Leitungswasser	,003	,001	,001	,006
	Weißwein	,042	,001	,039	,045
	Physiologische Kochsalzlösung	,026	,001	,023	,028
Weißglas	Leitungswasser	,000	,001	-,002	,003
	Weißwein	,000	,001	-,002	,003
	Physiologische Kochsalzlösung	,001	,001	-,002	,003
Braunglas	Leitungswasser	,000	,001	-,003	,003
	Weißwein	,000	,001	-,002	,003
	Physiologische Kochsalzlösung	,000	,001	-,002	,003
Künstl. Glas	Leitungswasser	,000	,001	-,002	,003
	Weißwein	,000	,001	-,002	,003
	Physiologische Kochsalzlösung	,000	,001	-,002	,003

Tabelle 3.7.2.3: Deskriptive Statistik nach Durchführung der bivariaten ANOVA.

An Tabelle 3.7.2.3 lassen sich die wichtigsten Parameter des Bleigehalts in statistischer Hinsicht erkennen.

3.7.3 POST-HOC TESTS NACH TUKEY UND BONFERRONI

Abhängige Variable: Bleigehalt in [mg/L]

	Bezeichnung des Glasmaterials	Bezeichnung des Glasmaterials	Mittelwertdiff.	Standardfehler	Sig.	95 % CI	
						Untergrenz.	Obergrenz.
Tukey- HSD	Bleikristallglas	Weißglas	,02333*	,001052	,000	,02053	,02613
		Braunglas	,02347*	,001052	,000	,02067	,02627
		Künstl. Glas	,02347*	,001052	,000	,02067	,02627
	Weißglas	Bleikristallglas	-,02333*	,001052	,000	-,02613	-,02053
		Braunglas	,00013	,001052	,999	-,00267	,00293
		Künstl. Glas	,00013	,001052	,999	-,00267	,00293
	Braunglas	Bleikristallglas	-,02347*	,001052	,000	-,02627	-,02067
		Weißglas	-,00013	,001052	,999	-,00293	,00267
		Künstl. Glas	,00000	,001052	1,000	-,00280	,00280
	Künstl. Glas	Bleikristallglas	-,02347*	,001052	,000	-,02627	-,02067
		Weißglas	-,00013	,001052	,999	-,00293	,00267
		Braunglas	,00000	,001052	1,000	-,00280	,00280
Bonferroni	Bleikristallglas	Weißglas	,02333*	,001052	,000	,02044	,02623
		Braunglas	,02347*	,001052	,000	,02057	,02636
		Künstl. Glas	,02347*	,001052	,000	,02057	,02636
	Weißglas	Bleikristallglas	-,02333*	,001052	,000	-,02623	-,02044
		Braunglas	,00013	,001052	1,000	-,00276	,00303
		Künstl. Glas	,00013	,001052	1,000	-,00276	,00303
	Braunglas	Bleikristallglas	-,02347*	,001052	,000	-,02636	-,02057
		Weißglas	-,00013	,001052	1,000	-,00303	,00276
		Künstl. Glas	,00000	,001052	1,000	-,00290	,00290
	Künstl. Glas	Bleikristallglas	-,02347*	,001052	,000	-,02636	-,02057
		Weißglas	-,00013	,001052	1,000	-,00303	,00276
		Braunglas	,00000	,001052	1,000	-,00290	,00290

Tabelle 3.7.3: Darstellung der Post-hoc Testergebnisse.

Die Unterschiede zwischen Bleikristallglas und den anderen Glassorten waren signifikant, wobei sich die als nicht-unterschiedlich erhobenen Beziehungen zwischen den anderen Glassorten hinsichtlich der Bleimigration gleichfalls als signifikant bezeichnen lassen (der Unterschied war laut Post-Hoc Tests nicht signifikant; somit war die Gleichheit der Beziehungen signifikant). Somit konnte festgestellt werden, dass sich die hier untersuchten Glassorten *Weißglas*, *Braunglas*, *Künstlerisches Glas* im Migrationsverhalten nicht voneinander unterscheiden haben.

4 DISKUSSION

Die vorliegende Arbeit zeigt die aktuelle Bedeutung der Kontaminante Blei für den Gesundheitswert von Nahrungsmitteln in Abhängigkeit des Aufbewahrungsgebindes. Die vorgestellte Untersuchungsreihe ergibt eine deutliche Migration von Blei aus Bleikristallglas nach einer 24-Stunden Standzeit von Weißwein und physiologischer Kochsalzlösung. Der Einfluss von unterschiedlichen pH-Werten und Alkoholgehalten auf die oben beschriebene Migration wurde in diversen Arbeiten untersucht. Auch die Thematik der Grenzwertkorrekturen findet in Prüfberichten stete Erwähnung. So auch in dem 2013 veröffentlichten Bericht der Österreichischen Agentur für Gesundheit und Ernährungssicherheit GmbH AGES. Auch hier wird die von der EFSA vorgeschlagene Einführung eines Margin of Exposure erwähnt.(70) Aber nicht nur bezüglich Lebensmittel, sondern auch Aufbewahrungsgebilde, scheint die wissenschaftliche Meinung betreffend Bleigehalt noch nicht final. An dieser Stelle seien Grenzwerte bezüglich Bleigehalts für Küchengeschirr und Lebensmittelbehältnisse von 1988 aus Deutschland angeführt, auch hier vollzog sich ein Sinneswandel. Es ist die Rede von gefärbtem Steingut, Steinzeug, Töpferware und Porzellan mit Aufglasurdekoration. Genau für diese Glasuren gibt es spezielle Grenzwerte, die 1988 korrigiert wurden. So wurde der Wert für Verpackungsbehältnisse von 2,5mg/L Pb auf 1,5mg/L Pb herunterkorrigiert.(71) Laut §29 des Österreichischen Lebensmittelgesetzes von 1975, BGBl. Nr.86, zuletzt geändert durch das Bundesgesetz BGBl. Nr.756/1992, wird in Anlage 1 verordnet, dass der Höchstwert für Blei bezüglich Gegenstände „zum Kochen oder Backen, zum Verpacken oder Lagern mit einem Füllvolumen größer als 3 Liter“ bei 1,5mg Pb/L liegt.

In Bezug auf Trinkgläser, die im weitesten Sinn zum Inventar des Küchengeschirrs gehören, ist der Umstand, dass Blei als Flussmittel für niedrig temperierte Brennverfahren verwendet wird, besonders wichtig. Bei Porzellan und Küchengeschirr werden die Brennvorgänge bei viel höheren Temperaturen abgewickelt, wobei das Färben von Gläsern bei Temperaturen von um 200°C stattfindet. Hier findet Blei Einsatz. Beim Trinkvorgang berühren die Lippen und Mundschleimhaut etwaige Bemalungen außen am Glas. Ist noch dazu eine Benetzung mit einem sauren Getränk gegeben, könnte man ein Herauslösen von Blei annehmen.(71) In der berichteten Laborreihe wurde die Außenseite jedoch nicht berührt. Dieser Umstand könnte eine Erklärung für den fehlenden Bleigehalt in den vermessen Proben des künstlerischen Glases sein. Für weitere Untersuchungen wäre es jedoch interessant zu wissen, wie es sich mit diesem Umstand verhält, wenn keine

Bemalung angebracht ist, sondern stattdessen eine Schichte gefärbten Glases mit einer Schichte klaren Glases verbunden wird, wobei die klare Glasseite zur Flüssigkeit hinweist.

Im Jahr 1996 wurde eine Studie mit gefärbter Küchenkeramikware durchgeführt. Man verwendete 4%ige Essigsäure, sowie 1%ige Zitronen- und Milchsäure, und kam zu dem Ergebnis, dass die Elemente Blei, Cadmium und Zink zu übertreten begannen. Blei in einem Fall zu $610\mu\text{g Pb/mL}$ (mL!). In den ersten Versuchsreihen lagen die Ergebnisse über dem von der US-Amerikanischen Lebensmittelüberwachungs- und Arzneimittelzulassungsbehörde [Food and Drug Administration (*FDA*)] Grenzwert des damaligen Jahres von $3\mu\text{g/mL}$ für Blei. Sogar nach 20 aufeinanderfolgenden Durchgängen, von je 24h Verweildauer, lag die Konzentration noch über dem Grenzwert.(72) Wichtig ist, dass die Studie auch mit Lebensmitteln durchgeführt wurde, darunter u.a. Orangensaft und laktosearme Milch.

Im Jahr 1994 wurde die Kinetik des Bleiübertritts aus bleigläsernen Weidekantern untersucht und dabei festgestellt, dass bei Erstgebrauch eines solchen mehr Blei in Flüssigkeiten übertritt als bei späterem. Dies korreliert auch mit der in selber Arbeit untersuchten und bestätigten Theorie, dass das sog. *plumbum leaching* (zu Deutsch: *Bleiauslaugung*) selbstlimitierend, im Sinne einer exponentiellen Funktion, die auf Abstand zwischen Flüssigkeits-Oberflächenkontakt und Strecke in der Flüssigkeit selbst beruht, abläuft.(73) Inhaltlich weitergeführt bedeutet dies, dass eine gewisse Sättigung des Übertritts stattfindet, wobei in glasnahen Flüssigkeitsabschnitten Blei übertritt, dieser Prozess sich aber exponentiell verlangsamt, wobei die Verlangsamung (exponentiell mathematische Faktoren nun außen vorgelassen) direkt proportional zur bereits übergetretenen Menge Blei steht. Dieser Effekt ist in weiterer Linie interessant, da sich durch die Durchmischung, die den allgemein bekannten Gesetzen der Entropie und somit Thermodynamik folgt, das Blei in der Flüssigkeit zu verteilen beginnt, die glasnahe Konzentration somit wieder abnimmt und der oben erklärte Prozess weiter abläuft. So wurden nach 2 Monaten Lagerung Konzentrationen von $1410\mu\text{g/L}$ Blei gemessen.(73) Ein anderer Versuchsaufbau arbeitete ebenfalls mit bleikristallinen Weidekantern. Hier wurden weißer Portwein, ein synthetisch hergestelltes alkoholisches Getränk und 4%ige Essigsäure gegeneinander verglichen. Man untersuchte 23 Dekanter von 14 Herstellern innerhalb einer 10tägigen Untersuchungszeit. Bei einem Durchschnitts pH-Wert von 2,2 erreichte die 4%ige Essigsäure die höchste Konzentration von durchschnittlich $814\pm 646\mu\text{g Pb/L}$. Die großen Streuungen ergeben sich durch das Untersuchen von vielen verschiedenartigen Dekantern. In jener Arbeit wurde auch die kalifornische Proposition 65

erwähnt, die einen Grenzwert für die Zufuhr von Blei bei 0,5µg Pb/d setzte. Laut dieser Studie würde dieser Wert, bei einem Konsum von ca. 60mL stärker alkoholhaltigem Wein, der 24h in den Dekantern gelagert wurde, von 4 bis 60µg Pb/L reichen und dem gerade erwähnten gesetzlichen Wert somit dem 8 bis 120-fachen entsprechen. Weiters zeigte sich dort, dass der oben erwähnte Sättigungsprozess nach ca. 2 Tagen abgeschlossen ist und die Bleikonzentration danach nur mehr unwesentlich steigt.(74) Hier kann angeführt werden, dass sich dies mit den Ergebnissen der hier vorliegenden Arbeit durchaus deckt, da hier nach 24h, bei einem Alkoholgehalt von 12,5%vol. in Summe 210±45µg Pb/L an Blei in die Flüssigkeit migriert sind. Dies lässt sich durch die relative Ähnlichkeit der pH-Werte erklären, wobei in (74) der pH-Wert 2,2 gegen in vorliegender Arbeit von 3,4 für Weißwein steht. Auch die niedrigeren Bleigehalte für die physiologische Kochsalzlösung und das quasi nicht vorhandene Blei bei einem pH von 7 für Leitungswasser decken sich mit den Ergebnissen aus (74). Verglichen mit der Kochsalzlösung von 0,9%, die einen Alkoholgehalt von 0,0%vol aufweist, muss von der Annahme ausgegangen werden, dass der Alkoholgehalt keinen Einfluss auf die Migration von Blei hat, sehr wohl aber der pH-Wert. Ethanol kann in diesem Fall als lösendes Agens ausgeschlossen werden, da in der physiologischen Kochsalzlösung kein Alkohol zu finden ist, sehr wohl aber Bleiwerte von in Summe 129±20µg Pb/L bei Bleikristallglas. Dies deckt sich wiederum ebenso mit den Ergebnissen aus (74), da hier die 4%ige Essigsäurelösung, folglich frei von Alkohol, den höchsten Leachingeffekt erzielte (s.o.).

Eine weitere Studie arbeitete mit bleikristallinen Weingläsern. Im Rahmen dieser durchaus aufwändig gestalteten Versuchsreihe wurde zu 15 definierten Zeitpunkten die Bleikonzentration in der Flüssigkeit gemessen. Man verglich 4%ige Essigsäure mit raumtemperiertem Wein. Es stellte sich heraus, dass die Konzentration nach einer Minute ca. 30% der nach 24h gemessenen Konzentration entsprach. Unterschiede in Bezug auf Temperatur des Weines in Verbindung mit Quantität des Bleiübertritts ließen sich nicht feststellen. Hier wurde wiederum postuliert, dass der Übertritt in Wein geringer ausfiel, als der in Essigsäure. Weiters wurde festgestellt, dass die Bleiauslaugung einer gewissen Gesetzmäßigkeit folgt, die mathematisch als $1/L^2$ definiert werden kann, wobei das L für die Zahl der bereits durchgeführten Durchgänge steht.(75) Der Wein in dieser Studie hatte einen pH-Wert von 3,14, was dem Versuchswein der hier vorliegenden Arbeit von 3,4 sehr nahe kommt. Gemessen wurden 358ng Pb/mL, die 358µg Pb/L entsprechen und sich den 210±45µg Pb/L annähern. Auch hier wurde festgestellt, dass Essigsäure mit einem

pH-Wert von 2,39 stärker auslaugend agiert als der Weißwein.(75) Das schwächere Auslaugungspotenzial des Weines wird einerseits auf den höheren pH-Wert des Weines ($pH_{\text{Weißwein}} - pH_{\text{Essigsäure}}$ gibt 0,75) als auch auf nicht zuletzt den Ethanolgehalt zurückgeführt. Kombiniert mit den Feststellungen von oben, dass Ethanol als lösendes Agens ausgeschlossen werden kann (s.o.), kann nun sogar davon ausgegangen werden, dass ein höherer Alkoholgehalt einen protektiven Wert für die Flüssigkeit bildet, da dieser den pH-Wert steigen lässt. 90%iger, unvergällter Ethanol besitzt – den Kenntnissen der Chemie folgend – einen pH-Wert im neutralen Bereich (d.h. um 7 herum). Somit kann angenommen werden, dass eine Durchmischung von eher saureren Flüssigkeiten mit Ethanol eine Anhebung des pH-Werts bedingt und sich somit bremsend auf den Übertritt von Blei aus Glas in Flüssigkeiten auswirkt. Am besten ist dies zu sehen am fehlenden Übertritt von Blei aus Glas in Leitungswasser, welches bei der hier vorliegenden Laborreihe einen pH-Wert von 7 hatte.

In einem anderen Setting erarbeitete man Ergebnisse, die eher auf den alltäglichen Gebrauch von Gläsern abzielten. So untersuchte man im Jahr 2000 Bleikristallglasware mit wiederum 4%iger Essigsäure, einem colahaltigen Getränk, Whisky und Weißwein. Für das colahaltige Getränk kam man auf Bleikonzentrationen von durchschnittlich $14,5\mu\text{g}$ pro 350mL. Äußerst bemerkenswert ist hierbei, dass man hier meinte, dass der Übertritt von Blei in Weißwein stärker ist, als derselbe in Essigsäure, was den Ergebnissen der in (74) genannten Studie widerspricht. Bezüglich des geringeren Übertritts nach steigender Wiederholungsanzahl kam man zum selben Ergebnis, dass weniger Blei übertritt, je öfter der Kontakt stattgefunden hat.(76) Im Unterschied zu hier vorliegender Arbeit, wird in (76) eine Verweilzeit von nur 3h verwendet, was die Ergebnisse nicht ohne Weiteres vergleichbar macht und auf einen Vergleich an dieser Stelle verzichtet wird.

Ein sich näher dem neutralen Bereich befindlicher pH-Wert führt also, wie oben festgestellt, zu einer geringeren Bleiauslaugung. Leitungswasser mit oben erwähntem pH-Wert von 7 sollte nun eine geringere Gefahr darstellen als bisher angenommen. Der Verweilzeitraum von 24h im Glas, kombiniert mit konstanten Temperaturen und gleicher Kontaktfläche für alle Proben kann mit Stagnationswasser in Wasserleitungen verglichen werden. Es muss diesbezüglich aber eine Unterscheidung getroffen werden. Wasser fungiert zwischen zwei Metallen wie ein Elektrolyt, das einen Korrosionsprozess einleitet. Es ist dies ein Wechseln von Oxidation und Reduktion, die das Metall in einen chemisch stabileren Zustand überführen soll, auch wenn die funktionellen und teilweise auch optischen Ergebnisse nicht einem Optimum entsprechen mögen. Genau dies findet in

Wasserleitungen statt. Vor allem weiches Wasser ist arm an gelösten Kationen, die einem Korrosionsprozess auf Grund der positiven Ladung entgegenwirken würden. Darunter fallen etwa Magnesium und Calcium. Natrium- und chlorreiches Wasser hingegen beschleunigen den Korrosionsprozess. Durch selben werden Bestandteile des Metalls, aus dem die Wasserleitung besteht, aus dieser herausgelöst. Anschließend verweilen sie im Wasser und werden von den Konsumierenden aufgenommen. Sowohl ein hoher als auch ein niedriger pH-Wert beschleunigen den Korrosionsprozess. Interessanterweise auch eine hohe Durchflussrate, Sauerstoff und gelöstes CO₂.(77)

Im Jahre 1992 wurde ein Median des Bleigehalts im Trinkwasser von New York von 4µg/L gemessen. Bis 2003 ging er auf 1,5µg/L zurück. 10,2% von untersuchten Orten in den USA hatten in der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts Bleikonzentrationen im Trinkwasser von über 15µg/L, die aber in 83% der Fälle auf unter 15µg/L reduziert werden konnten, indem das Wasser für eine volle Minute laufen gelassen wurde.(60) Verglichen mit den Blindproben aus der Laborreihe bezüglich des Leitungswassers kann angemerkt werden, dass sogar bereits nach fünfsekündigem Laufenlassen keine nennenswerte Menge Blei gemessen werden konnte. In die gerade erwähnte Untersuchung wurden 10.000 US-amerikanische Wohnsitze miteinbezogen. Hier wird auch erwähnt, dass es bis zum Erscheinungsjahr der Arbeit im Jahre 2005, in den USA keine eindeutige statistische Aufarbeitung der Bleiexposition bei Kindern gegeben hat.(60) Sich vor Augen führend, dass dies erst 10 Jahre her ist, kombiniert mit dem Wissen über die stete Korrektur der Grenzwerte nach unten aus Kapitel 1 (siehe aber auch weiter unten), muss an dieser Stelle festgehalten werden, dass die Umweltkontaminante Blei keineswegs zu verharmlosen ist und auf keinen Fall ein Problem der Vergangenheit bzw. alten Zeit darstellt.

Die Fragestellung der Gefährlichkeit kann von Leitungswasser und Getränken auf Lebensmittel im Allgemeinen erweitert werden. Lebensmittel stellen den größten Anteil an der Exposition von Blei im Allgemeinen dar.(52, 62) In Österreich bleibt der Weg der hauptsächlich alimentären Bleiaufnahme je nach Geschlecht und Altersgruppe überraschenderweise gleich. Es sind hier *Wurst- und Fleischwaren*, die den größten Anteil liefern.(70) Das deutsche Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) führte im Jahr 2010 eine umfangreiche, die Aufnahme von Umweltkontaminanten über Lebensmittel betreffende Recherche und Studie durch. Man unterschied zwischen Durchschnitts- und Vielverzehrerinnen und -verzehrern. Untersucht wurden flüssige und feste Lebensmittel, die in Hauptgruppen (Fleisch, Fisch, Gemüse, Getreide etc.) zusammengefasst wurden. Insgesamt kam man auf eine durchschnittliche tägliche Aufnahme von Blei mit 0,53µg

Pb/kg KG für die/den Durchschnitts- und 0,72µg Pb/kg KG für die/den Vielverzehrerin/-verzehrer. Die mit Abstand größte Exposition fand durch Getränke statt (siehe Tabelle). Gruppenmäßig führen sich vegetarisch ernährende Personen die Liste der am meisten bleiexponierten Personen an, da unter dieser Personengruppe vor allem Lebensmittel aus den Bereichen „Obst, Gemüse, Nüsse, Kakao“ verzehrt werden.(62) Unter der/dem Durchschnittsverzehrerin/-verzehrer werden arithmetische Mittel einer bestimmten Lebensmittelgruppe verstanden. Für die/den Vielverzehrerin/-verzehrer wurde das 95. Perzentil herangenommen. So überschritten im Jahre 2008 die Lebensmittel Reis, Spinat und Zwiebel die damalige Höchstgrenze für Blei. Wobei Reis, Weißwein und Rotwein als Lebensmittel mit eher geringem, dagegen Rindernieren, Muscheltiere und Hai als Lebensmittel mit höherer Bleikonzentration gelten.(62) An dieser Stelle sei das Augenmerk nochmals auf Getränke gelegt, die wie in oben gezeigter Tabelle, den größten Beitrag zur täglichen Bleibelastung leisten.

Es lässt sich aus oben erwähntem Report (62) erkennen, dass in erster Linie leitungswasserabhängige Getränke („Wasser“, „Kaffegetränk“, „Teegetränk“) den größten Beitrag zur Einbringung von Blei in den Körper leisten. Es versteht sich nun von selbst, dass bleihaltige Wasserrohre auf jeden Fall zu vermeiden sind, da der Konsum von Wasser für den menschlichen Körper einen vitalen Faktor darstellt. Kombiniert mit dem bereits erarbeiteten Wissen bezüglich Resorptionsrate, Verteilung und Speicherung im Körper, muss gesagt werden, dass jedwede Aufnahme kontaminierten Wassers zu vermeiden ist. Die Verwendung von Glasflaschen, deren Grundgerüst mit Bleioxid versetzt ist, existiert im Handel nicht (davon kann zumindest ausgegangen werden), jedoch sollte auch die Verwendung von PET-Flaschen mit Vorsicht betrachtet werden, wobei an dieser Stelle auf genauere Ausführungen dieses Sachverhaltes verzichtet wird.

4.5 ABSCHLUSSBETRACHTUNG

Der Giftstoff Blei befindet sich in sehr vielen Gegenständen des täglichen Gebrauchs und ist auch von großer Bedeutung wenn es um Lebensmittel geht. Bezüglich der eingangs angedachten Wechselwirkung zwischen pH-Wert, Alkoholgehalt und Bleimigration aus dem Aufbewahrungsgebilde Glas, kann dieser nun noch einmal mehr als gegeben angesehen werden. Als neuer Wissensgewinn dieser Arbeit kann die Beschreibung des Leaching-Prozesses ausgelöst durch physiologische Kochsalzlösung betrachtet werden, die für den klinischen Alltag nicht unwesentlich ist. Da der Vorgang von Blei auf andere chemische Stoffe übertragbar ist, sollte auch die Toxikokinetik und Toxikodynamik anderer potentieller Giftstoffe nicht außer Acht gelassen werden.

Betreffend die Exposition durch Trinkgläser kann veranschlagt werden, dass die Belastung durch Blei je nach Glassorte unterschiedlich ausfällt. Ist Blei im Trinkglas vorhanden, kommt es wiederum auf den prozentuellen Gehalt an. Von selben geht je nach Machart eine Belastung aus, die je nach *Konsumfrequenz, konsumierter Menge, Bleioxidgehalt des Glases, konsumierter Flüssigkeit (pH-Wert), Kontaktfläche und Kontaktzeit* variiert. Alles in allem muss konkludiert werden, dass die Bleibelastung bei Trinkvorgängen, die sich in normalzeitigem Rahmen abspielen, nicht wesentlich ins Gewicht fällt. Entscheidendster Faktor ist jedoch die Verweilzeit der Trinkflüssigkeiten im jeweiligen Aufbewahrungsgefäß und dessen prozentueller Bleigehalt im Machmaterial.

Neben Getränken, deren pH-Wert stark vom neutralen Bereich abweicht, sind es auch Flüssigkeiten des täglichen klinischen Gebrauchs, die Blei aus bleihaltigen Gläsern herauslösen. In Analogie muss dieser Sachverhalt auch für andere Inhaltsstoffe von Aufbewahrungsgegenständen als gegeben angenommen und in der täglichen ärztlichen Praxis berücksichtigt werden.

5 UNSICHERHEITEN/FEHLERQUELLEN

Betreffend die Laborarbeit kann angeführt werden, dass durch standardisierte Versuchsbedingungen (siehe Kapitel 2) versucht wurde, Fehler hintanzuhalten. Mögliche Misstände ergaben sich durch den Umstand, dass die Bleikristallgläser von Hand gefertigt wurden, und somit unterschiedliche Fassungsvermögen aufwiesen, daraus resultierten während der Versuchsreihe unterschiedliche Füllhöhen (vom Glasstand aus gemessen), was aber nach genauer Betrachtung, keinen Einfluss auf die Kontaktfläche gehabt hat, da das Paraboloid (vereinfacht als Kegel angenommen), zu jederzeit das gleiche Volumen hatte und die Füllhöhe – von der Kegelspitze aus gemessen – stets gleich war. Natürlich gab es auch bei der Auswertungsmethode Fehlerquellen, die nicht auszuschalten waren, durch die statistische Auswertung sollten diese aber ausgeräumt sein. Durch Faktoren wie ständige Kühlung der Flüssigkeiten während des Beobachtungszeitraums, Vermessen von Blindproben, um den Ausgangsbleigehalt festzustellen, und nicht zuletzt die Sorgfalt betreffend die Äquivalenz der Kontaktoberfläche, wurden verzerrende Faktoren ausgeschaltet.

Darüber hinaus war ein wichtiges Kriterium, dass der absolute Bleigehalt der Glassorten im Vorhinein nicht bestimmt wurde. Dies erklärt sich dadurch, dass vielmehr die Bleiexposition durch das Verwenden bestimmter Glassorten im Mittelpunkt der Untersuchung stand und weniger der stochastische Chemismus dahinter. Deshalb wurde auf den aufwändigen Prozess des Zermahlens der Gläser mit anschließender Bleioxidbestimmung verzichtet. Um die Versuchsreihe abzurunden wäre es natürlich möglich, den Versuchsablauf um diese Punkte zu erweitern.

Bei der statistischen Auswertung kam hinzu, dass die Levene-Testung mit unveränderten Variablen signifikant war, somit auf den ersten Blick ungeeignet für eine bivariate ANOVA. Durch Umrechnung in Quadratwurzelwerte gelang die Ausschaltung der Signifikanz. Rückrechnung nach der Auswertung ergab vergleichbare Werte wie die Durchführung ohne Quadratwurzeltransformation und ließ somit die Ausführung der bivariaten ANOVA zu.

LITERATURVERZEICHNIS

1. International Classification Of Diseases (ICD)-10. World Health Organization. Abgerufen unter: <http://www.dimdi.de/static/de/klassi/icd-10-who/kodesuche/onlinefassungen/htmlamtl2013/block-t51-t65.htm>, Abgerufen am: 22. April 2014.
2. Abbildung Trendabfrage "Blei". Google Inc. Mountain View, USA: Trendanalyse des Suchbegriffes "Blei". 2014. Heruntergeladen unter: <http://www.google.at/trends/explore#q=blei>. Heruntergeladen am: 27. Mai 2014.
3. Millionenstrafe für Mattel wegen Blei im Spielzeug. Deutsche Presse-Agentur; 2009. Abgerufen unter: http://www.focus.de/finanzen/news/spielwaren-millionenstrafe-fuer-mattel-wegen-blei-im-spielzeug_aid_405839.html, Abgerufen am: 16. Juni 2014.
4. Blei in Kinderschmuck. ORF - Österreichischer Rundfunk; 2011. Abgerufen unter: <http://help.orf.at/stories/1673829/>, Abgerufen am: 16. Juni 2014.
5. Wasser aus Espressomaschinen stark mit Blei belastet. Hamburger Abendblatt; 2013. Abgerufen unter: <http://www.abendblatt.de/ratgeber/wissen/article122454880/Wasser-aus-Espressomaschinen-stark-mit-Blei-belastet.html>, Abgerufen am: 16. Juni 2014.
6. Martin J. Allgemeine und pharmazeutische Chemie. 1. Auflage. Stuttgart: Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH; 2006. S.417-425.
7. Greenwood NN, Earnshaw A. Chemie der Elemente. 1. korrigierter Nachdruck der 1. Auflage. Auflage. Weinheim; Basel; Cambridge; New York: Pergamon Press; 1990. S.473-517.
8. Baltes W, Matissek R. Unerwünschte Stoffe, Kontaminanten und Prozesskontaminanten in Lebensmitteln. In: Baltes W, Matissek R. Lebensmittelchemie. 7. Auflage. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg; 2011. S.314.
9. Martin J. Blei und anorganische Verbindungen des Bleis. In: Martin J. Allgemeine und pharmazeutische Chemie. 1. Auflage. Stuttgart: Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH; 2006. S.425.
10. Gelbert J. Das europäische Lebensmittelrecht. In: Baltes W, Matissek R. Lebensmittelchemie. 7. Auflage. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg; 2011. S.574.
11. Bundeskanzleramt der Republik Österreich. Verordnung des Bundesministers für soziale Sicherheit und Generationen über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung - TWV). Anhang I - Parameter und Parameterwerte - Teil B. BGBl. II Nr. 304/2001. Österreich: 2014. Abgerufen unter: <https://www.ris.bka.gv.at/GeltendeFassung.wxe?Abfrage=Bundesnormen&Gesetzesnummer=20001483>, Abgerufen am: 30. Juni 2014.
12. Wiener Wasser. Blei im Trinkwasser. 2014. Abgerufen unter: <https://www.wien.gv.at/wienwasser/qualitaet/blei.html>, Abgerufen am: 01. Juli 2014.
13. Trinkwasser. In: KATALYSE Institut für angewandte Umweltforschung. Chemie in Lebensmitteln. 44. Auflage. Köln: Zweitausendeins; 1990. S.325-62.
14. Blei im Fleisch und Innereien. In: KATALYSE Institut für angewandte Umweltforschung. Chemie in Lebensmitteln. 44. Auflage. Köln: Zweitausendeins; 1990. S.30.
15. Obst. In: KATALYSE Institut für angewandte Umweltforschung. Chemie in Lebensmitteln. 44. Auflage. Köln: Zweitausendeins; 1990. S.165-8.

16. Fisch - Blei und Cadmium. In: KATALYSE Institut für angewandte Umweltforschung. Chemie in Lebensmitteln. 44. Auflage. Köln: Zweitausendeins; 1990. S.64-5.
17. Getreide, Brot und Reis. In: KATALYSE Institut für angewandte Umweltforschung. Chemie in Lebensmitteln. 44. Auflage. Köln: Zweitausendeins; 1990. S.97-110.
18. Dekant W, Vamvakas S. Wichtige Gifte und Vergiftungen. In: Aktories K, Förstermann U, Hofmann FB, Starke K. Allgemeine und spezielle Pharmakologie und Toxikologie. 10. Auflage. München: Elsevier GmbH; 2009. S.1041-3.
19. Kartoffeln, Gemüse und Wildgemüse. In: KATALYSE Institut für angewandte Umweltforschung. Chemie in Lebensmitteln. 44. Auflage. Köln: Zweitausendeins; 1990. S.118-45.
20. Milch. In: KATALYSE Institut für angewandte Umweltforschung. Chemie in Lebensmitteln. 44. Auflage. Köln: Zweitausendeins; 1990. S.193.
21. Eier. In: KATALYSE Institut für angewandte Umweltforschung. Chemie in Lebensmitteln. 44. Auflage. Köln: Zweitausendeins; 1990. S.219-20.
22. Speisepilze. In: KATALYSE Institut für angewandte Umweltforschung. Chemie in Lebensmitteln. 44. Auflage. Köln: Zweitausendeins; 1990. S.227.
23. Gewürze, Küchenkräuter und Salz. In: KATALYSE Institut für angewandte Umweltforschung. Chemie in Lebensmitteln. 44. Auflage. Köln: Zweitausendeins; 1990. S.293-4.
24. Kräutertees. In: KATALYSE Institut für angewandte Umweltforschung. Chemie in Lebensmitteln. 44. Auflage. Köln: Zweitausendeins; 1990. S.392-4.
25. Bier. In: KATALYSE Institut für angewandte Umweltforschung. Chemie in Lebensmitteln. 44. Auflage. Köln: Zweitausendeins; 1990. S.431.
26. Schwermetalle im Wein. In: KATALYSE Institut für angewandte Umweltforschung. Chemie in Lebensmitteln. 44. Auflage. Köln: Zweitausendeins; 1990. S.446-8.
27. Barbalace KL. Periodic Table of Elements - Lead - Pb. 1995-2014. Abgerufen unter: <http://EnvironmentalChemistry.com/yogi/periodic/Pb.html>, Abgerufen am: 30. Juni 2014.
28. Muttermilch. In: KATALYSE Institut für angewandte Umweltforschung. Chemie in Lebensmitteln. 44. Auflage. Köln: Zweitausendeins; 1990. S.309-11.
29. Böll B, Dickerhoff R, Herling M, Klein F. Blut und blutbildende Organe. In: Renz-Polster H, Krautzig S. Basislehrbuch Innere Medizin. 5. Auflage. München: Elsevier GmbH; 2013. S.279.
30. Silbernagl S, Lang F. Stoffwechsel. In: Silbernagl S, Lang F. Taschenatlas Pathophysiologie. 3. Auflage. Stuttgart, New York: Georg Thieme Verlag KG; 2009. S.276-7.
31. Brüning A, Homann N, Preuss R, Wellhöner P. Leber, Galle, Pankreas. In: Renz-Polster H, Krautzig S. Basislehrbuch Innere Medizin. 5. Auflage. München: Elsevier GmbH; 2013. S.661.
32. Silbernagl S, Lang F. Nervensystem, Muskel, Sinne. In: Silbernagl S, Lang F. Taschenatlas Pathophysiologie. 3. Auflage. Stuttgart, New York: Georg Thieme Verlag KG; 2009. S.328.
33. Silbernagl S, Lang F. Nervensystem, Muskel, Sinne. In: Silbernagl S, Lang F. Taschenatlas Pathophysiologie. 3. Auflage. Stuttgart, New York: Georg Thieme Verlag KG; 2009. S.352.

34. Silbernagl S, Lang F. Stoffwechsel. In: Silbernagl S, Lang F. Taschenatlas Pathophysiologie. 3. Auflage. Stuttgart, New York: Georg Thieme Verlag KG; 2009. S.268.
35. Herold G, und Mitarbeiter. Stoffwechselkrankheiten. In: Herold G, und Mitarbeiter. Innere Medizin. Auflage. Köln: Gerd Herold; 2012. S.679.
36. Feldman RG, White RF. Lead neurotoxicity and disorders of learning. *Journal of child neurology*. 1992;7(4):S.354-9.
37. Kumawat KL, Kaushik DK, Goswami P, Basu A. Acute exposure to lead acetate activates microglia and induces subsequent bystander neuronal death via caspase-3 activation. *Neurotoxicology*. 2014;41:S.143-53. DOI:10.1016/j.neuro.2014.02.002.
38. Winder C, Garten LL, Lewis PD. The morphological effects of lead on the developing central nervous system. *Neuropathology and applied neurobiology*. 1983;9(2):S.87-108.
39. de Souza A, Narvencar KP, Desai PK, D'Costa Z, Nilajkar G. Adult lead encephalopathy. *Neurological research*. 2013;35(1):S.54-8. DOI:10.1179/1743132812Y.0000000115.
40. Mohammadi M, Riyahi Bakhtiari A, Khodabandeh S. Concentration of cd, pb, hg, and se in different parts of human breast cancer tissues. *Journal of toxicology*. 2014;2014:S.1-5. DOI:10.1155/2014/413870.
41. Gupta N, Goswami B, Singh N, Koner BC, Garg R. Lead poisoning associated with Ayurvedic drug presenting as intestinal obstruction: a case report. *Clinica chimica acta; international journal of clinical chemistry*. 2011;412(1-2):S.213-4. DOI:10.1016/j.cca.2010.10.007.
42. Martin J. Silicium und Verbindungen des Siliciums. In: Martin J. Allgemeine und pharmazeutische Chemie. 1. Auflage. Stuttgart: Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH; 2006. S.423.
43. Frede W. Taschenbuch für Lebensmittelchemiker: Lebensmittel, Bedarfsgegenstände, Kosmetika, Futtermittel. 2. Auflage. Berlin: Springer Berlin Heidelberg New York; 2006. S.888.
44. Feßmann J, Orth H. Angewandte Chemie und Umwelttechnik für Ingenieure. 2. Auflage. Landsberg: ecomed; 2002. S.53.
45. Material Archiv. Bleikristallglas. 2014. Abgerufen unter: <http://www.materialarchiv.ch/detail/653/Bleikristallglas#/detail/653/bleikristallglas-in-bearbeitung>, Abgerufen am: 07. November 2014.
46. Schneider J, Schula S. Baunetz Wissen Glas. Technische Universität Darmstadt; 2015. Abgerufen unter: http://www.baunetzwissen.de/glossarbegriffe/Glas_Weissglas_51647.html, Abgerufen am: 07. Jänner 2014.
47. Helmenstine A. Colored Glass Chemistry. about.com; 2014. Abgerufen unter: <http://chemistry.about.com/cs/inorganic/a/aa032503a.htm>, Abgerufen am: 16. Jänner 2015.
48. Glasbehältnisse zur pharmazeutischen Verwendung. In: Europäische Pharmakopöe, Ausgabe 7, Nachtrag 6, Grundwerk 2011. 7. Auflage; 2011. S.507.
49. Verità M. Secrets and Innovations of Venetian Glass between the 15th and 17th centuries: raw materials, glass melting and artefacts. *Atti Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali*. 2013/2014;172(1).
50. Olesik JW. ICP-OES - Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy. In: Brundle C, Evans CAj, Wilson S. Encyclopedia of Materials Characterization: Surfaces, Interfaces, Thin Films. 1. Auflage. Stoneham, Greenwich: Butterworth-Heinemann, An Imprint of Elsevier - Manning Publications Co.; 1992. S.633-5.

51. Wang T. Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. In: Cazes J. Ewing's Analytical Instrumentation Handbook. 3. Auflage. Boca Raton: CRC Press, Imprint of Taylor and Francis Group; 2004. S.57-74.
52. European Food Safety Authority. Lead dietary exposure in the European population. EFSA Journal. 2012;10(7). DOI:10.2903/j.efsa.2012.2831.
53. U.S. Food And Drug Administration. Food and Drugs - Chapter 1 - Food And Drug Administration Department Of Health And Human Services - Subchapter B - Food For Human Consumption - Part 189 Substances Prohibited From Use In Human Food. 1995, Revised April 2014. Abgerufen unter: <http://www.accessdata.fda.gov/scripts/cdrh/cfdocs/cfCFR/CFRSearch.cfm?CFRPart=189&showFR=1>, Abgerufen am: 08. Februar 2015.
54. Luz C. Our Food: Packaging & Public Health. Environ Health Perspect. 2012;120(6):S.232-7. DOI:10.1289/ehp.120-a232.
55. Shotyk W, Krachler M. Lead in Bottled Waters: Contamination from Glass and Comparison with Pristine Groundwater. Environ Sci Technol. 2007;41(10):S.3508–13. DOI:10.1021/es062964h.
56. Skrzydlewska E., Balcerzak M, Vanhaecke F. Determination of chromium, cadmium and lead in food-packaging materials by axial inductively coupled plasma time-of-flight mass spectrometry. Analytica Chimica Acta. 2003;479(2):S.191-202. DOI:10.1016/S0003-2670(02)01527-1
57. Glass Packaging. In: Robertson GL. Food Packaging: Principles and Practice. 3. Auflage. Boca Raton: CRC Press - Taylor and Francis Group; 2013. S.636.
58. Ink Components. In: Robertson GL. Food Packaging: Principles and Practice. 3. Auflage. Boca Raton: CRC Press - Taylor and Francis Group; 2013. S.251.
59. Lead. Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives - JECFA; 2011. Abgerufen unter: <http://apps.who.int/food-additives-contaminants-jecfa-database/chemical.aspx?chemID=3511>, Abgerufen am: 04. November 2014.
60. Maas R, Patch S, Morgan D, Pandolfo T. Reducing lead exposure from drinking water: recent history and current status. Public Health Reports. 2005 May-Jun;120(3):S.316-21.
61. Benchmark Dose (BMD) Methodology. United States Environmental Protection Agency (EPA); 2012. Abgerufen unter: http://www.epa.gov/ncea/bmds/bmds_training/methodology/intro.htm, Abgerufen am: 04. November 2014.
62. Blume K, Lindtner O, Heinemeyer G, Schneider K, Schwarz M. Aufnahme von Umweltkontaminanten über Lebensmittel. Fachgruppe Expositionsschätzung und -standardisierung. Bundesinstitut für Risikobewertung. 2010. Report Nr./ISBN: 3-938163-70-4.
63. Blei und Cadmium aus Keramik. Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR), 2004.[12 S.]. Abgerufen unter: http://www.bfr.bund.de/cm/343/blei_und_cadmium_aus_keramik.pdf. Abgerufen am: 23. April 2014.
64. Landrigan P. The worldwide problem of lead in petrol. Bulletin of the World Health Organization. 2002;80(10):S.768.
65. Robbins SL. Pathology. 3. Auflage. Philadelphia: W. B. Saunders Company; 1967. S.460-461.
66. Schmidt T. Identifizierung und Untersuchung pharmazeutischer Gläser durch Laser-Ablation-ICP-MS [Dissertation]. Berlin: Humboldt-Universität zu Berlin; 2001. Abgerufen unter: <http://edoc.hu-berlin.de/dissertationen/schmidt-torsten-2001-11-09/HTML/front.html#front>, Abgerufen am: 16. Jänner 2015.

67. Pharmazeutische Fachinformation. Glucose 40. 2015. Abgerufen unter: <http://www.pharmazie.com/graphic/A/07/0-16907.pdf>, Abgerufen am: 7. Februar 2015.
68. Pharmazeutische Fachinformation. Gewacalm 10mg-Ampullen2015.
69. Hübl W. KALIUM Referenzbereiche ("Normalbereiche") Plasma/Serum. Med4You Webpage; 2002. Abgerufen unter: http://www.med4you.at/laborbefunde/referenzwerte/refb_kalium.htm, Abgerufen am: 7. Februar 2015.
70. Mischek D. Aufnahme von Blei über Lebensmittel: AGES Österreichische Agentur für Gesundheit und Ernährungssicherheit GmbH; 2013.
71. Küchengeräte und -geschirr. In: KATALYSE Institut für angewandte Umweltforschung. Chemie in Lebensmitteln. 44. Auflage. Köln: Zweitausendeins; 1990. S.472-9.
72. Sheets RW. Extraction of lead, cadmium and zinc from overglaze decorations on ceramic dinnerware by acidic and basic food substances. Science of The Total Environment. 1997;197(1-3):S.167-75. DOI:10.1016/S0048-9697(97)05431-4.
73. Barbee SJ, Constantine LA. Release of lead from crystal decanters under conditions of normal use. Food and Chemical Toxicology. 1994;32(3):S.285-8. DOI:10.1016/0278-6915(94)90202-X.
74. Appel BR, Kahlon JK, Ferguson J, Quattrone AJ, Book SA. Potential Lead Exposures from Lead Crystal Decanters. American Journal of Public Health. 1992;82(12):S.1671-3.
75. Hight SC. Lead migration from lead crystal wine glasses. Food Additives & Contaminants. 1996;13(7):S.747-65. DOI:10.1080/02652039609374463.
76. Guadagnino E, Gambaro M, Gramiccioni L, Denaro M, Feliciani R, Baldini M, et al. Estimation of lead intake from crystalware under conditions of consumer use. Food Additives & Contaminants. 2000;17(3):S.205-18. DOI:10.1080/026520300283469.
77. Oram B. Drinking Water Issues Corrosive Water (Lead, Copper, Aluminum, Zinc and More). B.F. Environmental Consultants Inc.; 2001. Abgerufen unter: <http://www.water-research.net/index.php/drinking-water-issues-corrosive-water-lead-copper-aluminum-zinc-and-more>, Abgerufen am: 04. Februar 2015.

ANHANG

VERSUCHSPROTOKOLL

VERSUCHSFRAGE UND ARBEITSHYPOTHESE

Dieses Laborexperiment beschäftigt sich mit der Frage, ob es einen Zusammenhang zwischen den Eigenschaften von sich in Glas befindlichen Flüssigkeiten, dem verwendeten Glasmaterial und dem Bleiübertritt von diesen Gläsern in jene gibt.

Die Arbeitshypothese und der Grund für die Durchführung dieses Versuchs ist die Annahme, dass es einen Unterschied zwischen verschiedenen Glassorten und dem Ausmaß des Bleiübertritts bezogen auf selbe in Verbindung mit verschiedenen Flüssigkeiten gibt. Besonderes Augenmerk wird auf den pH-Wert gelegt.

VERSUCHSMATERIAL

Für die Durchführung des Versuches wurde ein eigener Aufbau kreiert. 5 Glassorten, davon je 3 Stück, werden mit abwechselnd 3 Flüssigkeiten gefüllt.

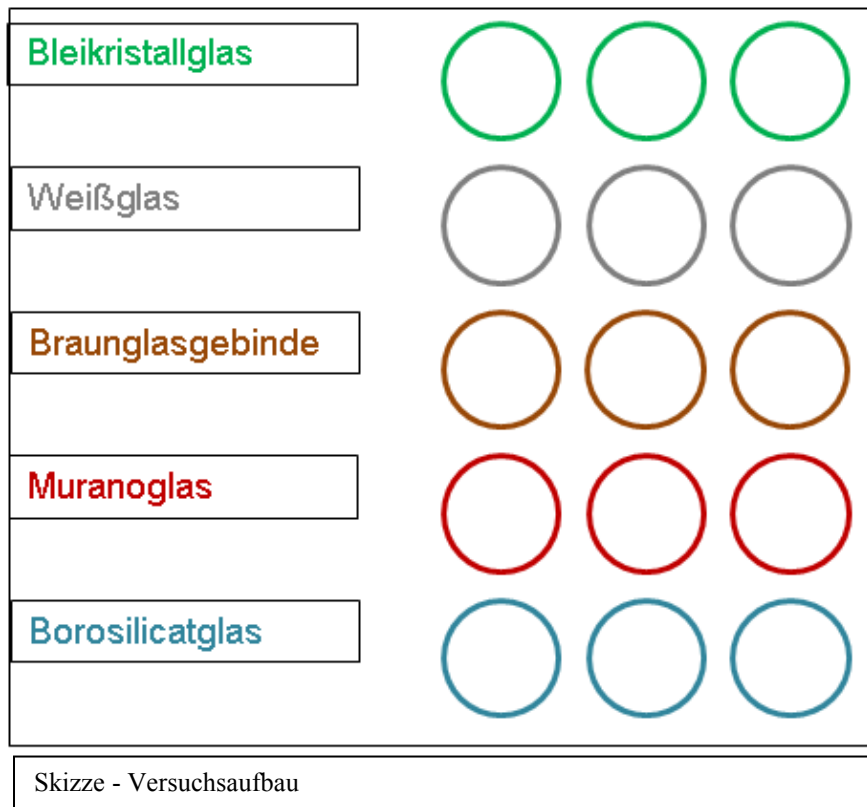
Unter den *Glassorten* befinden sich:

- Bleikristallglas (in Form von Bleikristallsektgläsern)
- Weißglas (in Form von Gastronomieweingläsern)
- Braunglasgebinde (in Form von Apothekerglasfläschchen)
- Rot bestrichenes Künstlerglas
- Borosilicatglas

Folgende *Flüssigkeiten* kommen zum Einsatz:

- Handelsüblicher Weißwein
- Leitungswasser
- Physiologische Kochsalzlösung

VERSUCHSAUFBAU



Die 15 Gläser werden in 5 getrennten Reihen aufgestellt, wobei sich in einer Reihe 3 Gläser derselben Glassorte befinden.

GLÄSERVERMESSUNG

Als Referenzglas dient das künstlerische Glas aus der Gegend Murano, da es das kleinste Volumen zum Befüllen aufweist. Über die bekannten mathematischen Formeln wurde die Kontaktfläche berechnet und dann für die anderen Gläser unter Annahme vereinfachter geometrischer Körper zurückgerechnet.

Künstlerisches Glas	Ausgangsglas
Kelchform	<i>Kegel</i>
Glasdicke	0,10
Gesamthöhe	15,00
Kelchhöhe=Kegelhöhe	8,00
Kegelhöhe	3
Gemessener Umfang	24,50
Errechneter Radius aus gemessenem Umfang	3,90
Korrigierter Radius	3,80
Korrigierter Umfang	23,87
Korrigierter Durchmesser	7,60
Kelchbasisradius	3,80
Kelchseitenlänge=Kegelmantellinie	4,84
Manteloberfläche= KONTAKTFLÄCHE	57,78
Füllvolumen (mL)	45,35



Bleikristallglas

Kelchform	<i>Kegel</i>
Glasdicke	0,20
Gesamthöhe	20,00
Kelchhöhe	13,45
Gemessene Zielfüllhöhe	8,50
Gemessener Umfang bei Zielfüllhöhe	14,50
Errechneter Radius aus Zielfüllhöhenumfang	2,31
Korrigierter Radius bei Zielfüllhöhe	2,11
Korrigierter Umfang	13,24
Errechneter Durchmesser	4,22
Kegelbasisradius	2,11
Kelchseitenlänge=Kegelmantellinie	8,76
Kegelgrundfläche	13,99
Zielkontaktfläche	57,99
Füllvolumen (mL)	39,54



Weißglas

Kelchform	<i>Kugelsegment</i>
Glasdicke	0,10
Gesamthöhe	19,30
Kelchhöhe	10,00
Errechnete Zielfüllhöhe	2,37
Gemessener Umfang	25,00
Errechneter Radius	3,98
Korrigierter Radius	3,88
Korrigierter Umfang	24,37
Kugelsegmentradius	3,88
Zielkontaktfläche	57,78
Füllvolumen (mL)	54,53



Braunglasgebinde

Kelchform	<i>Zylinder</i>
Glasdicke	0,10
Gesamthöhe	13,00
Kelchhöhe	11,00
Errechnete Zielfüllhöhe	1,81
Gemessener Umfang	18,50
Errechneter Radius	2,94
Korrigierter Radius	2,84
Korrigierter Umfang	17,87
Zylindergrundfläche	25,42
Korrigierter Durchmesser	5,69
Errechnete Zielmanteloberfläche	32,36
Zielkontaktfläche	57,78
Füllvolumen (mL)	46,03



Boro-Silicat-Zylinderglas

Kelchform	Zylinder
Glasdicke	0,20
Gesamthöhe	11,50
Kelchhöhe	10,00
Errechnete Zielfüllhöhe	1,74
Gemessener Umfang	19,40
Errechneter Radius	3,09
Korrigierter Radius	2,89
Korrigierter Umfang	18,14
Zylindergrundfläche	26,20
Korrigierter Durchmesser	5,78
Errechnete Zielmanteloberfläche	31,58
Zielkontaktfläche	57,78
Füllvolumen (mL)	45,60



VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

Die Ausgangsbedingungen des Versuchs werden für alle 5 Durchgänge (siehe unten) standardisiert. Die Durchführung erfolgt in einem analytischen Labor, deshalb ist die Raumtemperatur von vornherein standardisiert. Die Standposition der Gläser wird nicht weiter verändert und mit Vorzug wird ein sonnenlichtgeschützter Platz im Durchführungsraum gewählt, da die Untersuchung im Sommer durchgeführt wird und Erwärmungseinflüsse ausgeschaltet werden sollen.

Um statistisch korrekt arbeiten zu können und einen Vergleichswert zu haben, werden den Ausgangsflüssigkeiten je 5 Proben entnommen, bevor diese abgefüllt werden. Diese insgesamt 15 Proben werden auf pH-Wert mittels auf 0,5 pH-Werteinheiten geeichten pH-Teststreifen vermessen.

Die Gläser werden vor dem Start der Versuchsdurchführung in einer Geschirrspülmaschine gewaschen, um gleiche Verhältnisse an der Glasoberfläche zu schaffen. Anschließend wird je eine Flüssigkeit in jede Glassorte abgefüllt. Die 3 Flüssigkeiten werden also immer zeitgleich vermessen. Die Flüssigkeiten werden 24h in den Gläsern belassen und danach in Proberöhrchen abgefüllt und bis zur Fertigstellung der Versuchsreihe in einem Kühlschrank gelagert. Anschließend werden die Gläser wieder gespült und der Vorgang insgesamt 4 Mal wiederholt, bis 5 Durchgänge erreicht sind.

Am Ende der Versuchsreihe werden alle Proben simultan mittels ICP-OES-Autosampler-Messung auf Bleigehalt vermessen.

BESCHRIFTUNG DER PROBEN:

Kürzel:

Blindprobe:	A
Bleikristallglas:	P
Weißglas:	D
Braunglasgebinde:	B
Künstl. Glas:	M
Borosilicatglas:	S
Wein:	W
Leitungswasser:	L
Physiologische Kochsalzlösung:	Y

Es handelt sich um insgesamt 87 zu untersuchende Proben. Darunter 12 Ausgangsproben (je 5 pro Flüssigkeit) und 75 Postexpositionsproben.

Die Beschriftung geschieht wie folgt:

Blindprobe Wein:	AW1-AW5
Blindprobe Leitungswasser:	AL1-AL5
Blindprobe Physiologische Kochsalzlösung:	AY1-AY5
Postexposition Bleikristall/Wein:	PW1-PW5
Postexposition Weißglas/Wein:	DW1-DW5
Postexposition Braunglas/Wein:	BW1-BW5
Postexposition Künstl Glas/Wein:	MW1-MW5
Postexposition Borosilicatglas/Wein:	SW1-SW5
Postexposition Bleikristall/Leitungswasser:	PL1-PL5
Postexposition Weißglas/Leitungswasser:	DL1-DL5
Postexposition Braunglas/Leitungswasser:	BL1-BL5
Postexposition Künstl. Glas/Leitungswasser:	ML1-ML5
Postexposition Borosilicatglas/Leitungswasser:	SL1-SL5

Postexposition Bleikristall/Phys.Kochsalzlösung: PY1-PY5
 Postexposition Weißglas/Phys. Kochsalzlösung: DY1-DY5
 Postexposition Braunglas/Phys. Kochsalzlösung: BY1-BY5
 Postexposition Künstl Glas/ Phys. Kochsalzlösung: MY1-MY5
 Postexposition Borosilicatglas/ Phys. Kochsalzlösung: SY1-SY5

	Wein	Leitungswasser	Phys. Kochsalzlösung
Blindprobe	AW1-AW5	AL1-AL5	AY1-AY5
Bleikristallglas	PW1-PW5	PL1-PL5	PY1-PY5
Weißglas	DW1-DW5	DL1-DL5	DY1-DY5
Braunglas	BW1-BW5	BL1-BL5	BY1-BY5
Künstl Glas	MW1-MW5	ML1-ML5	MY1-MY5
Borosilicatglas	SW1-SW5	SL1-SL5	SY1-SY5

∞ FIN ∞