

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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 82 (1991)

Heft: 2

Artikel: Monitoring-Programm "Schwermetalle in Lebensmitteln". Teil IV, Blei in Weinen auf dem Schweizer Markt. Teil A, Analytische Qualitätskontrolle = Monitoring programme heavy metals in food. Part IV, Lead in wines on the Swiss market. Part A, Analytical qua...

Autor: Probst-Hensch, Nicole / Wagmann, M. / Herrmann, A.

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-982413>

Nutzungsbedingungen

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

Conditions d'utilisation

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

Terms of use

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

Download PDF: 26.01.2026

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

Monitoring-Programm «Schwermetalle in Lebensmitteln»

IV. Blei in Weinen auf dem Schweizer Markt Teil A: Analytische Qualitätskontrolle

Monitoring Programme Heavy Metals in Food
IV. Lead in Wines on the Swiss Market
Part A: Analytical Quality Control

Nicole Probst-Hensch

Abteilung für Sozial- und Präventivmedizin der Universität Basel, Basel

M. Wagmann und A. Herrmann

Kantonales Laboratorium Basel-Stadt, Basel

Einleitung

Anfangs 1990 wurde im Rahmen des Monitoring-Programmes «Schwermetalle in Lebensmitteln» eine gesamtschweizerische Kampagne «Blei im Wein» gestartet. Zielsetzungen eines Monitoring-Programmes sind die Zufuhrabschätzung, insbesondere von Stoffen, die im Körper akkumuliert werden, die Ermittlung von Grundgehalten eines Stoffes, deren zeitlichen Veränderung, die Erfassung spezifischer Umwelteinflüsse auf das Lebensmittel und die Erfolgskontrolle von eingeleiteten Reduktionsmassnahmen. Das toxische Schwermetall Blei gehört zu den vorrangig zu erfassenden Elementen, weil nach dem heutigen Wissensstand keine lebensnotwendige Funktion im menschlichen Organismus bekannt ist und Blei bereits in geringen Dosen die Gesundheit beeinträchtigen kann (1).

Für den Grossteil der Bevölkerung stellt Blei in Nahrungsmitteln die Hauptexpositionsquelle dar (2). Neben der Grundbelastung, der eine Bevölkerung ausgesetzt ist, kann eine Einzelperson individuellen Zusatzbelastungen, wie z. B. Alkohol, ausgesetzt sein (3). In verschiedenen epidemiologischen Studien an beruflich nicht exponierten Bevölkerungen wurde ein Zusammenhang zwischen dem Ausmass der täglich konsumierten Alkoholmenge und den Blutbleikonzentrationen festgestellt (4–9). Dabei scheint Wein nicht nur stärker als Spirituosen zur Bleibelastung der Bevölkerung beizutragen, sondern auch mehr als Bier (10). Mit einer Querschnittstudie von Weinen auf dem Schweizer Markt wollte man feststellen, welchen Beitrag der konsumierte Wein an die Bleibelastung der Bevölkerung leisten kann. Da im Kanton Basel-Stadt bereits eine Blutbleistudie durchgeführt worden

war (11), erfolgte die erste Analyse von 99 zufällig ausgewählten Weinen verschiedener Herkunft, Farbe und Verschlussart der Flaschen im August 1990 im Kantonalen Laboratorium Basel-Stadt.

Das Monitoring-Programm «Schwermetalle in Lebensmitteln» stellt strenge Anforderungen an die analytische Qualitätskontrolle. Der gesamte Aufwand für ein Monitoring-Projekt ist nur sinnvoll, wenn die aus verschiedenen Laboratorien resultierenden Resultate richtig und mit weiteren Untersuchungen, die dieser Anforderung ebenfalls genügen, vergleichbar sind (1). Ringversuche und Zusammenstellungen publizierter Konzentrationswerte für gleiche und gleichartige Proben weisen darauf hin, dass die analytischen Resultate verschiedener Laboratorien in gravierendem Ausmass voneinander abweichen können (1, 12).

Die Bestimmung des Bleigehaltes im ppb-Bereich ($\mu\text{g}/\text{kg}$) ist besonders heikel: einerseits lässt sich Blei spektroskopisch nicht so leicht wie andere Elemente erfassen (geringe Empfindlichkeit), andererseits kommt Blei ubiquitär vor, was oft zu falschen Ergebnissen führt (Kontamination der Probe). Im Rahmen der Kampagne «Blei im Wein» sind es einige hundert Weinproben, die mittels Graphitrohr-Atomabsorptionsspektroskopie gemessen werden. Da die Bleikonzentration im Wein im Bereich von 50–100 $\mu\text{g}/\text{l}$ zu erwarten ist, wurde die Anwendung einer rigorosen Qualitätskontrolle während der ganzen Kampagne angestrebt. Auch die Richtigkeit der Ergebnisse aller beteiligten Laboratorien musste überprüft werden.

Nachfolgend werden die Ergebnisse der Qualitätskontrolle der ersten Analysen aus dem Kantonalen Laboratorium Basel-Stadt und des Ringversuches zwischen 7 Laboratorien vorgestellt und diskutiert. Die Analysenresultate selbst werden nach Abschluss der gesamtschweizerischen Kampagne, zusammen mit den Messwerten weiterer analysierter Proben, publiziert werden.

Material und Methode

Die Bleigehaltsbestimmung wurde mittels Graphitrohr-Atomabsorptionsspektroskopie durchgeführt. Die direkte Bleibestimmung erfolgte mit Zeemann/3030 AAS mit L'vov-Plattform und Autosampler AS40 von Perkin Elmer bei 283,3 nm mittels externer Eichung.

Die Eichreihe wurde ausgehend von einer Bleistandardlösung A von 1 g/l hergestellt. 1 ml dieses Standards wurde ad 500 ml mit deionisiertem Wasser zu Standardlösung B ergänzt. In 6 100-ml-Messkolben wurden ca. 50 ml H_2O und 1 ml HNO_3 65% Suprapur vorgelegt. Zu den Messkolben wurden 0, 1, 2, 3, 4 oder 5 ml Standard B mit einer 1000- μl -Kolbenhubpipette zupipettiert und die Lösung mit H_2O auf 100 ml ergänzt.

Die Weinproben wurden ohne Vorbehandlung direkt zur Messung eingesetzt. Die Weinproben wurden sorgfältig mit der Kolbenhubpipette aus der Weinflasche entnommen, ohne dass die Pipettenspritze mit dem Flaschenhals in Berührung kam. Die ersten 5–10 Pipettenspritzen Wein wurden jeweils verworfen.

Als Kontrollprobe wurde ein *Kunstwein* hergestellt. 1 Liter dieses Weines enthielt 95 g Ethanol, 2 g Weinsäure, 9 g Glycerin und 1 g Saccharose. Die Bestimmung der Blindkonzentration an Blei zeigte, dass die zur Herstellung verwendeten Substanzen bleifrei waren. Durch Zugabe der Bleistandardlösung A mit einem Gehalt von 1 g/l wurde ein Sollbleigehalt von 50 mg/l erzielt. Als weitere Kontrollprobe wurde ausserdem eine Weinprobe mit einem Bleigehalt von ca. 57 mg/l als *Referenzwein* eingesetzt.

Die 40 Positionen des Autosamplers wurden mit Polyethylenproberöhrchen der Firma Elkay Products Inc. belegt. In jedem Proberöhrchen wurde 1 ml Matrix-modifier (MM) vorgelegt, eine Lösung bestehend aus 13 ml NH_3 25% Suprapur und 11,7 ml H_3PO_4 85% Suprapur und H_2O ad 1000 ml. Durch die Beigabe eines Matrixmodifiers wie Ammoniumphosphat, der im Überschuss zur Probe gegeben wird, werden alle Proben in eine gutkontrollierte Matrix überführt. Dieses Vorgehen erlaubt den Einsatz wässriger Eichlösungen, ohne das zeitaufwendige Standardadditionsverfahren anwenden zu müssen (13).

Die ersten 99 Weinproben der Kampagne wurden in 9 Messreihen analysiert. Pro Messreihe wurde jeweils zu den Proberöhrchen 1 bis 6 im Autosampler 1 ml Eichlösung in aufsteigender Konzentrationsreihenfolge zugegeben, zu den Positionen 7 bis 40 jeweils 1 ml der Proben. Mit jeder Probe wurden jeweils zwei Röhrchen belegt. Da der Bleigehalt jedes Proberöhrchens automatisch zweimal gemessen wurde, errechnete sich der Bleigehalt einer Probe demnach als Mittelwert aus vier Einzelmessungen. Entpuppte sich einer der 4 Einzelmesswerte als Ausreisserwert, d. h. er wich um mehr als 10% von jedem der anderen 3 Messwerte ab, wurde die Konzentration als Mittelwert aus nur 3 Einzelmessungen berechnet. Die Bleigehaltsbestimmung erfolgte in einem Volumen von 20 μl Eich- bzw. Probelösung. Zur Konzentrationsberechnung wurde die Fläche unter der Zeeman-Absorptionskurve berechnet. Durch die Flächenintegration wurden evtl. sich auswirkende Matrixunterschiede zwischen Eich-, Kontroll- und Probelösungen minimiert. Ausserdem werden durch die Flächenbestimmung die Schwankungen im Bleigehalt der Dampfvolke im Graphitrohr ausgeglichen, wodurch die Abweichung der Kalibrierungskurve von der Linearität minimiert wird (14).

Qualitätskontrolle

Richtigkeit

Innerhalb jeder Messreihe, die – 6 Proberöhrchen mit Eichlösungen mitgerechnet – 40 Proberöhrchen umfasste, wurde jeweils nach der Eichung und am Ende der Messreihe der Gehalt des künstlich hergestellten Weines bestimmt.

Der über 9 Messreihen bzw. 18 Proben bzw. aus 72 Einzelmessungen gefundene mittlere Bleigehalt des Kunstweines betrug $50,1 \pm 2 \mu\text{g/l}$. Da dieses Resultat sehr gut mit dem Sollwert von 50 $\mu\text{g/l}$ übereinstimmte, ist dies ein wesentlicher Hinweis

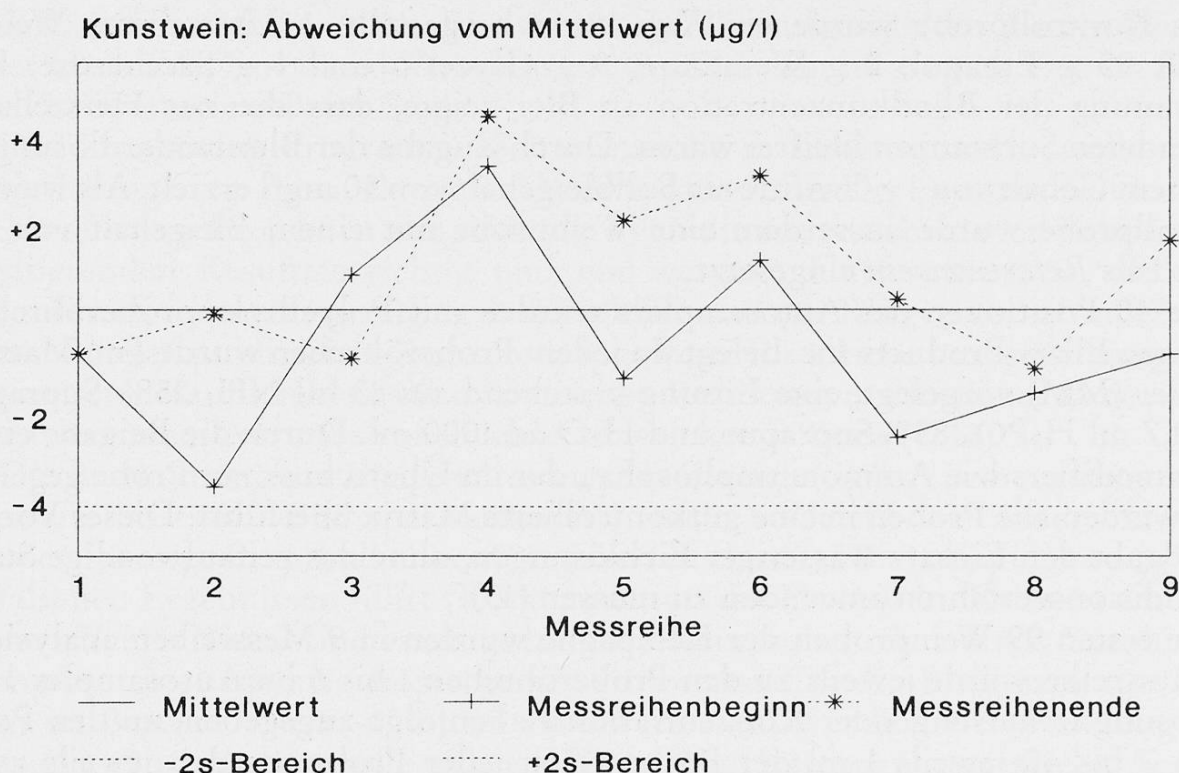


Abb. 1. Wiederholte Analyse des Kunstweines:
 Der Gehalt keiner Kunstwein-Kontrollprobe lag ausserhalb eines Grenzbereiches von ± 2 Standardabweichungen (s) um den mittleren Gehalt

für die Richtigkeit der Bestimmungen. Dies gilt unter der Annahme, dass die Bleistandardlösung tatsächlich 1 g/l enthielt und die Standardaddition von Blei zum Kunstwein korrekt erfolgte (Abb. 1).

Die Matrix des Kunstweines und der echten Weinproben stimmte zwar nicht vollständig überein, aber aufgrund der Tatsache, dass mit Matrixmodifizier gearbeitet wurde und die Flächenintegration zur Konzentrationsberechnung beigezogen wurde, ist nicht zu erwarten, dass die Messresultate grundlegend falsch sind.

Präzision

Der *Kunstwein* sowie der *Referenzwein* wurden zur Beurteilung der Präzision der Messresultate innerhalb jeder Messreihe wiederholt analysiert.

Abbildung 1 zeigt die Ergebnisse für den Kunstwein als Kontrollprobe, die innerhalb jeder Messreihe jeweils nach der Eichung und am Schluss der Messreihe analysiert wurde. Dargestellt ist, wie sich die Messresultate innerhalb einer Messreihe um den über die gesamte Messkampagne errechneten Mittelwert, der zufällig exakt dem Sollwert von $50 \mu\text{g/l}$ entsprach, verteilten. Keine Einzelbestimmung lag ausserhalb des Bereiches von ± 2 Standardabweichungen ($\pm 4 \mu\text{g/l}$) um den Mittelwert. Alle Messwerte lagen innerhalb eines Bereiches von $\pm 8\%$ um den Mittelwert. Die erzielte Präzision entsprach einem Variationskoeffizienten von 4% . Keine der

9 Messreihen produzierte systematische Ausreisserresultate. Zudem ist aus der Abbildung ersichtlich, dass die Messresultate im Verlauf der Messkampagne nicht systematisch tiefer oder höher wurden. Hingegen fällt auf, dass innerhalb jeder Messreihe, ausser einer, die Konzentration der am Ende der Messreihe bestimmten Kunstweinprobe höher lag als der direkt nach der Eichung bestimmte Gehalt. Möglicherweise kam es im Verlauf der Analyse von 40 Proberöhrchen systematisch zu einer leichten Zunahme der Messwerte. Wollte man die Problematik beheben, müsste man ihr wahrscheinlich durch häufigere Nacheichung begegnen. Da die Abweichungen marginal waren, wurde auf diese Massnahme verzichtet.

Abbildung 2 zeigt die Streuung der Standardabweichung von den jeweils drei oder vier Einzelmessungen der Kunstweinprobe um die für die gesamte Messkampagne errechnete mittlere Standardabweichung von $1,3 \mu\text{g/l}$. Gegen Ende der Messkampagne wurden die Messungen eher präziser. Vergleicht man die mittlere Streuung der vier Einzelmessungen (entsprechend $1,3 \mu\text{g/l}$; Abb. 2) mit jener der Messwerte um den mittleren Gehalt von $50 \mu\text{g/l}$ (entsprechend $2 \mu\text{g/l}$; Abb. 1), wird ersichtlich, dass mehrere Faktoren die Präzision der Messung beeinflussen. Während in der Standardabweichung von $1,3 \mu\text{g/l}$ Geräteschwankungen und Pipettierungenauigkeiten zum Ausdruck kommen, schlägt sich in der Standardabweichung von $2 \mu\text{g/l}$ zusätzlich die Schwankung innerhalb und zwischen den verschiedenen Messreihen nieder, wie sie zum Beispiel durch leichte Unterschiede in der Konzen-

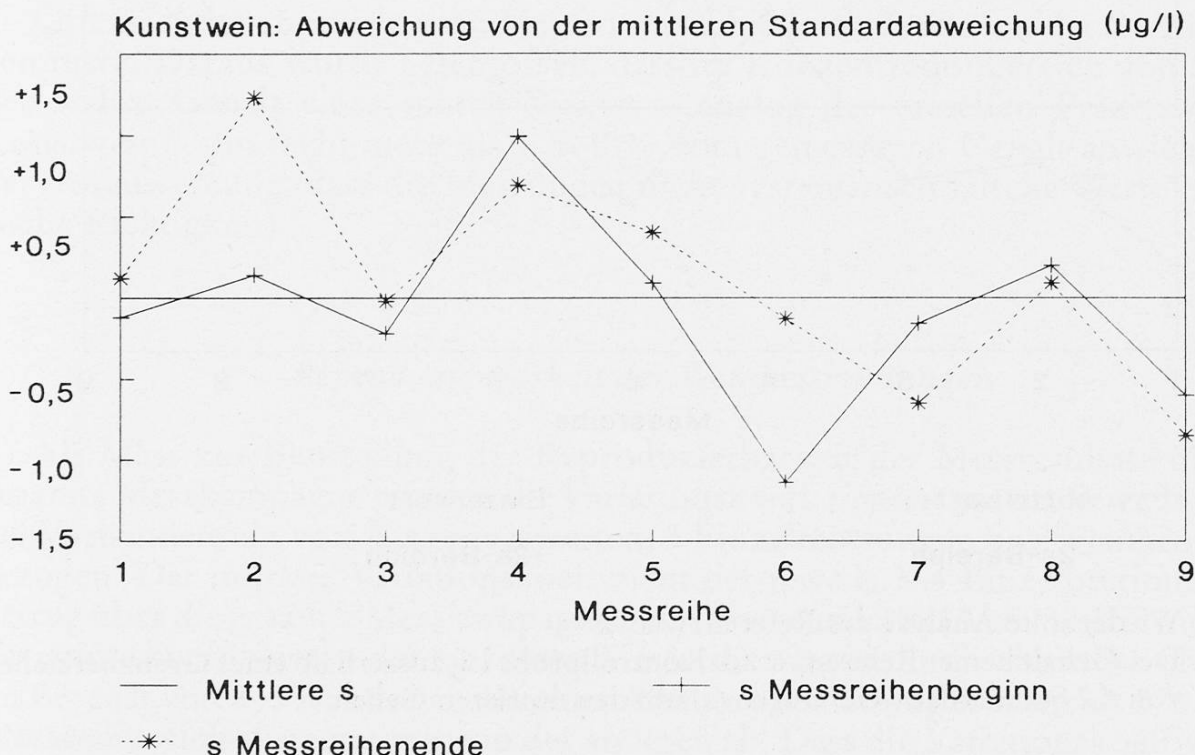


Abb. 2. Wiederholte Analyse des Kunstweines:
 In der mittleren Standardabweichung (s) von $1,3 \mu\text{g/l}$ kommen vor allem Geräteschwankungen und Pipettierungenauigkeiten zum Ausdruck

tration der immer wieder frisch hergestellten Eichlösungen zustande kommen kann.

Alle Messungenauigkeiten eingeschlossen, musste im Konzentrationsbereich von $50 \mu\text{g/l}$, also mit einer Standardabweichung von $\pm 2 \mu\text{g/l}$ gerechnet werden, entsprechend einem Variationskoeffizienten von 4 Prozent.

Da die Matrix des Kunstweines nicht vollständig der eines echten Weines entsprach, wurde als weitere Kontrollprobe zur Bestimmung der Präzision am Ende jeder Messreihe der Bleigehalt des Referenzweines bestimmt. Aus 9 analysierten Proben in 9 Messreihen, entsprechend 36 Einzelmessungen, wurde ein mittlerer Bleigehalt von $57,1 \pm 2,9 \mu\text{g/l}$ errechnet (Abb. 3). Keine Einzelmessung lag ausserhalb des Grenzbereiches von ± 2 Standardabweichungen ($5,8 \mu\text{g/l}$) um den Mittelwert. Alle Messwerte lagen somit innerhalb einer Grenze von $\pm 10\%$ um den errechneten Mittelwert. Die erzielte Präzision entsprach einem Variationskoeffizienten von 5% und lag damit nur leicht höher als die beim künstlichen Wein erzielte Präzision.

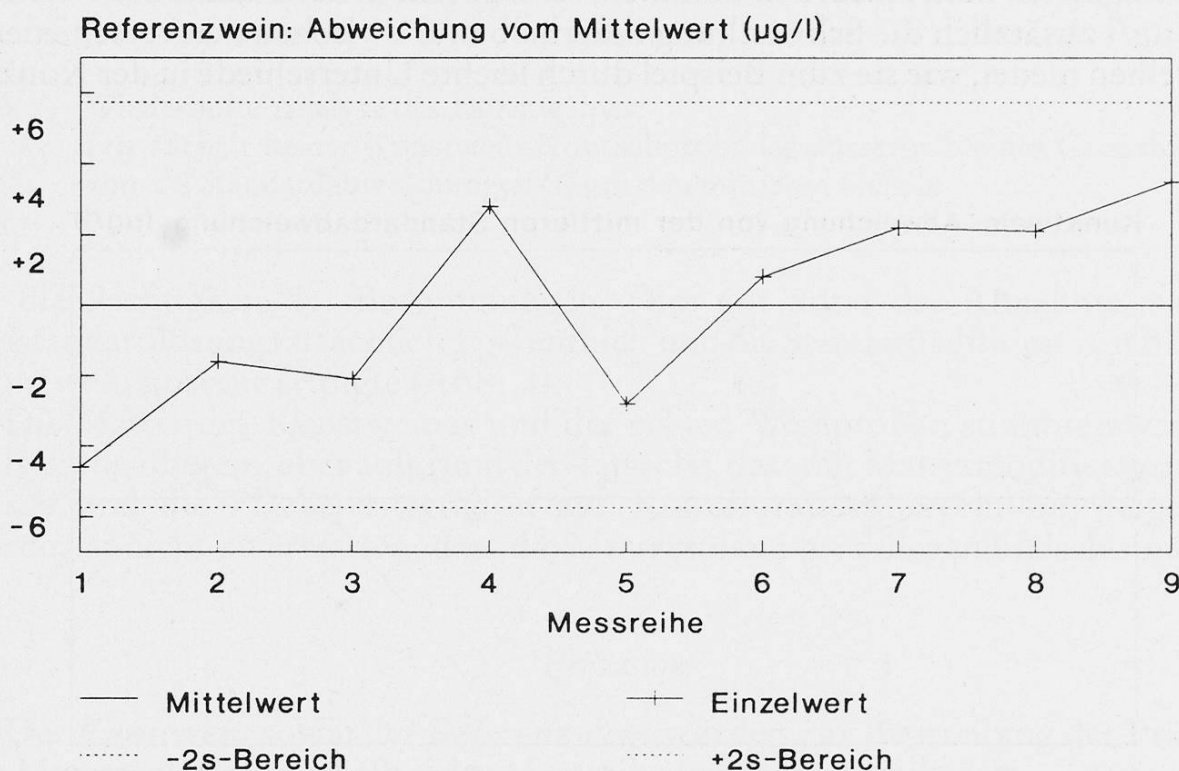


Abb. 3. Wiederholte Analyse des Referenzweines:
Der Gehalt keiner Referenzwein-Kontrollprobe lag ausserhalb eines Grenzbereiches von ± 2 Standardabweichungen (s) um den mittleren Gehalt

Die mittlere Standardabweichung der jeweils 3 oder 4 Einzelmessungen betrug $1,25 \mu\text{g/l}$ (Abb. 4) und war damit praktisch identisch mit jener der Einzelmessungen des künstlichen Weines.

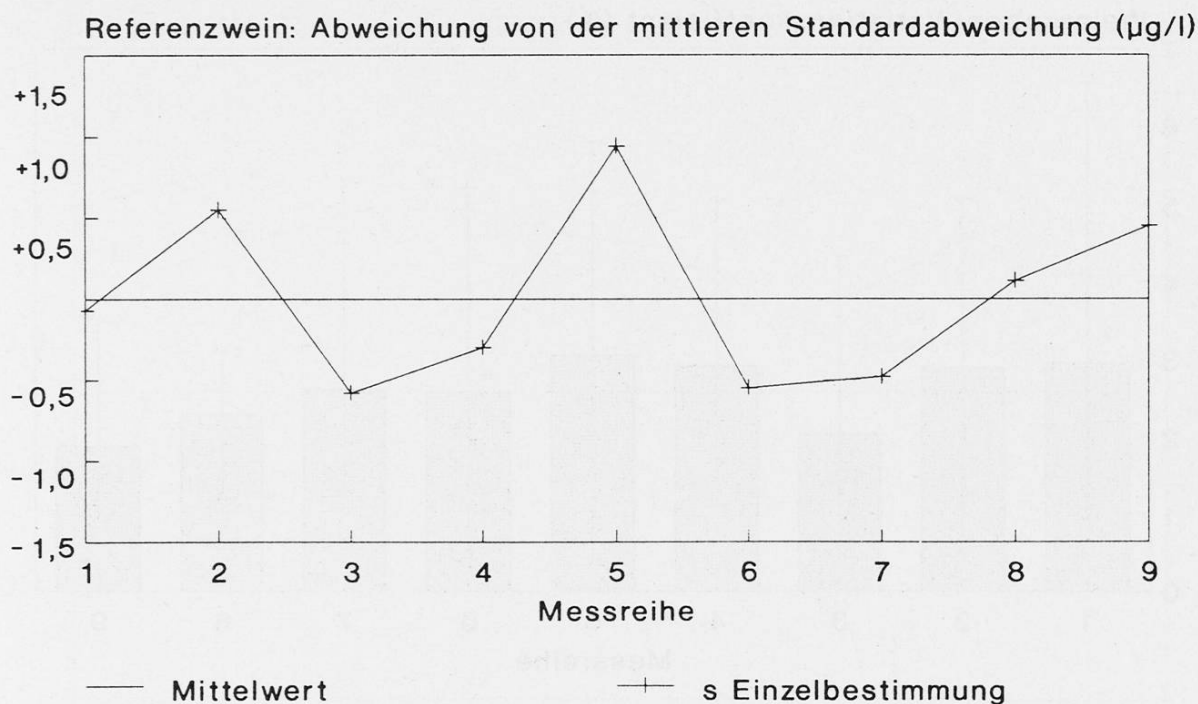


Abb. 4. Wiederholte Analyse des Referenzweines:
Die mittlere Standardabweichung (s) der jeweils 3 oder 4 Einzelmessungen war praktisch identisch mit derjenigen bei der Analyse des Kunstweines

Offensichtlich beeinflussten Matrixunterschiede die Präzision der Bestimmungen nicht. Daraus wurde geschlossen, dass im Konzentrationsbereich von $50 \mu\text{g/l}$ der wahre Gehalt eines echten Weines – analog der erzielten Präzision beim Kunstwein – um nicht mehr als $\pm 8\text{--}10\%$ vom gemessenen Gehalt abwich, unter der Voraussetzung, dass die Messungen nicht systematisch falsche Werte ergaben (siehe Richtigkeit).

Reproduzierbarkeit der Weinbestimmungen

Als Mass zur Beurteilung der Reproduzierbarkeit der Messresultate über die gesamte Messkampagne wurden die Variationskoeffizienten aus den jeweils 4, oder bei Vorhandensein von Ausreisserwerten, 3 Einzelmessungen pro Weinprobe beigezogen. Der mittlere Variationskoeffizient der jeweils 3–4 Einzelbestimmungen betrug über die gesamte Messkampagne betrachtet rund 3% (Abb. 5). Die mittleren Variationskoeffizienten der einzelnen Messreihen lagen durchschnittlich ebenfalls im Bereich von 2–3%; nur bei einzelnen Weinproben betrug er mehr als 5%. Keine Messreihe wich systematisch von der anderen ab. Dass die Variationskoeffizienten denjenigen der Einzelmessungen beim Kunstwein entsprachen (Variationskoeffizient 2,6% bei $s = 1,30 \mu\text{g/l}$ und $x = 50 \mu\text{g/l}$), war ein weiterer Hinweis, dass für die Analyse des echten Weines mit der gleichen Präzision gerechnet werden darf wie bei den Kontrollen.

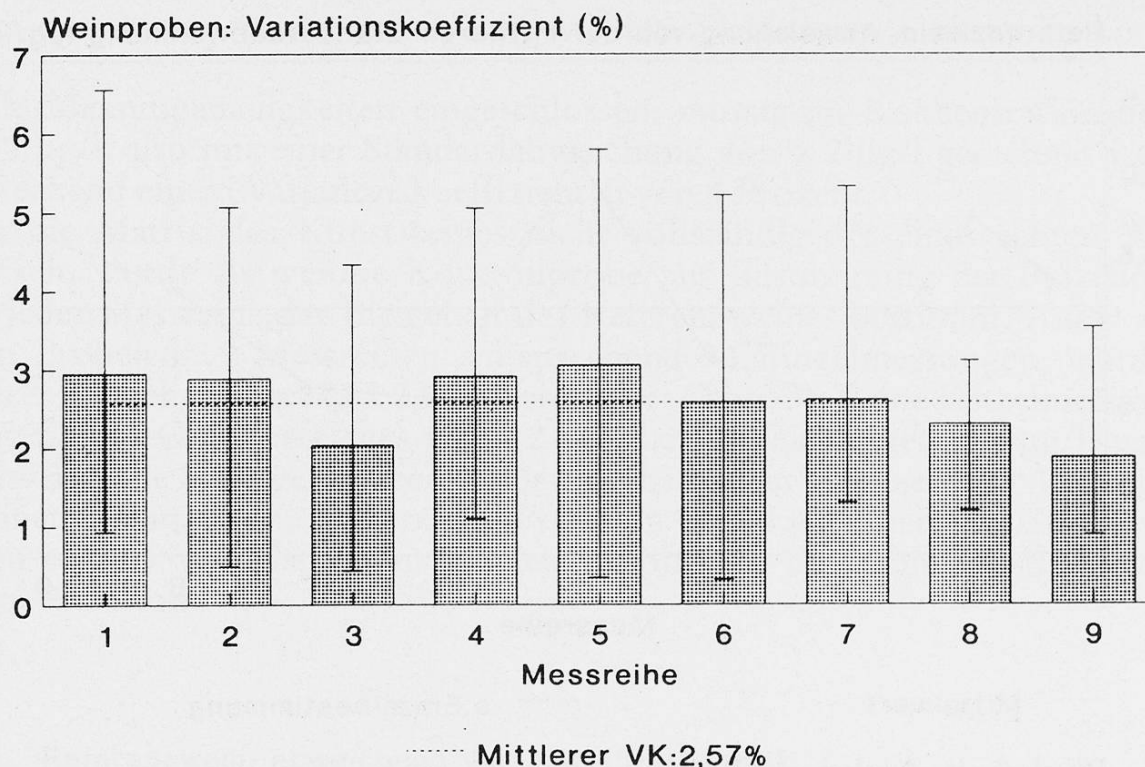


Abb. 5. Variation der Mehrfachbestimmung der 99 Weinproben:
Die mittleren Variationskoeffizienten der einzelnen Messreihen waren nicht systematisch verschieden

Steigung der Eichgeraden

Verglichen mit der Flammen-AAS ist einer der Nachteile der Graphitrohr-AAS, dass sich das Graphitrohrmaterial durch den Temperaturdifferenzenstress und den Kontakt mit zum Teil aggressiven Lösungen abnutzt. Durch Oberflächenveränderungen kann z. B. die Verteilung des Tropfens in der Graphitrohrwanne ändern, und die Atomisierungsrate des Analyten kann durch Ablagerung von Begleitstoffen im Graphitrohr beeinflusst werden (14). Diese Alterung des Graphitrohres führt zu Empfindlichkeitsänderungen, die in der Photometrie an Änderungen in der Steigung der Eichgeraden erkannt werden.

Die Steigung der einzelnen Kalibrierungskurven für die Bestimmung der 99 Weinproben wurde mittels linearer Regression der Messdaten für die jeweils 6 Konzentrationen der Kalibrierungslösungen berechnet (Abb. 6). Sind in der Abbildung für eine Messreihe zwei Steigungen angegeben, wurde innerhalb der betroffenen Messreihe eine Nacheichung vorgenommen. Es traten Schwankungen in der Steilheit der Eichgeraden auf. Da das Graphitrohr innerhalb der Messkampagne mehrmals gewechselt werden musste, ist die Abnahme der Geradensteigung nicht mit der Alterung des Graphitrohres zu erklären. Die Änderung der Geradensteigung kann entweder durch Ungenauigkeiten bei der Herstellung der Eichlösungen oder durch apparative Schwankungen entstanden sein. Die mit der Steigungsabnahme einhergehende Sensitivitätsabnahme könnte theoretisch zu einem

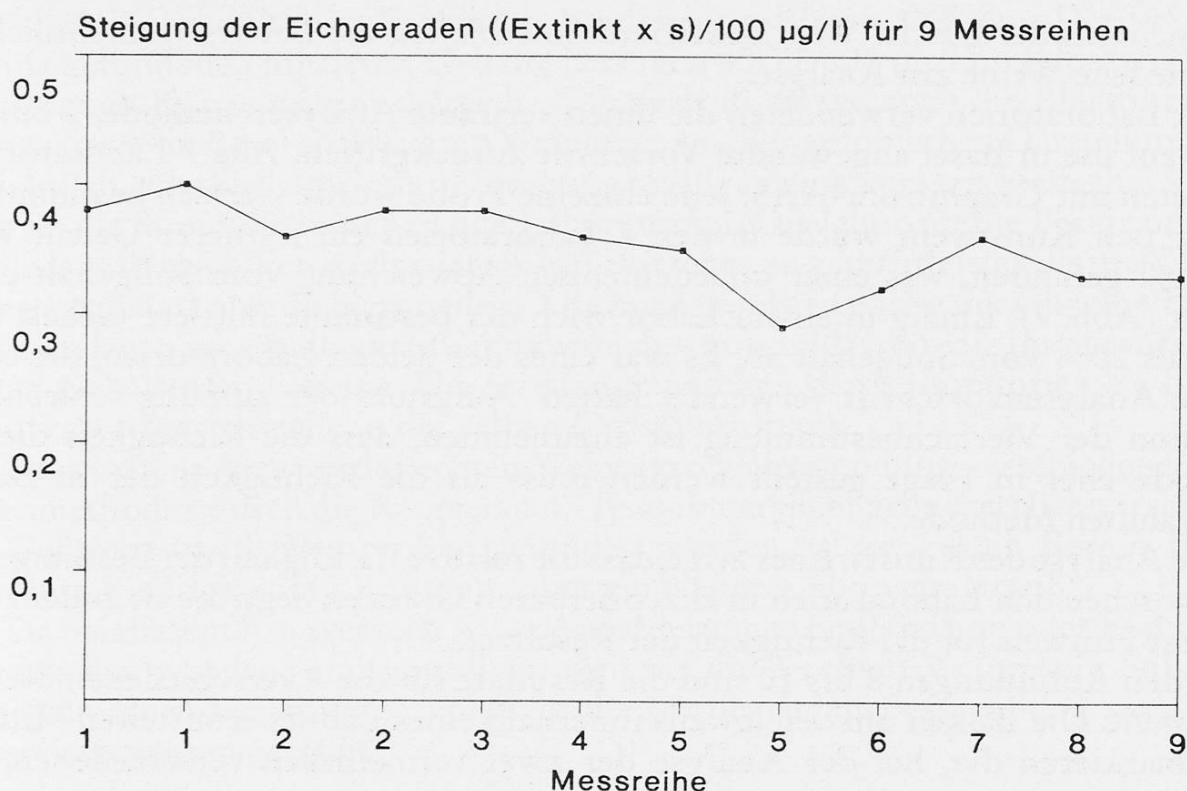


Abb. 6. Steigung der Eichgeraden:

Zur Beurteilung von Empfindlichkeitsänderungen im Verlauf der Analysenkampagne von 99 Weinproben in Basel wurde die Steigung der Eichgeraden via lineare Regression aus 6 Messpunkten berechnet

Verlust an Präzision führen. Da sich jedoch bei der Präzision der Kontrollproben zeigte, dass sie sich in einem vernünftigen Rahmen bewegte, hatten die Schwankungen in der Steigung der Eichgeraden in mittleren Konzentrationsbereichen von um 50 mg/l offensichtlich keinen wesentlichen Einfluss auf die Präzision.

Ringversuch

In einem Ringversuch mit 7 Laboratorien sollte die Übereinstimmung von Resultaten aus verschiedenen Laboratorien und so weit möglich die Richtigkeit der im einzelnen Labor erzeugten Messwerte beurteilt werden. Dies ist insbesondere dann von Interesse, wenn Resultate von Weinanalysen aus verschiedenen Laboratorien, wie sie im Rahmen der «Blei im Wein»-Kampagne geplant sind, miteinander verglichen werden sollen.

Zur Bestimmung der relativen Richtigkeit erhielten die 7 Laboratorien einen *Kunstwein* beschriebener Zusammensetzung und mit einem Bleigehalt von 50 µg/l zur Analyse. Um anhand *echter Weinproben* beurteilen zu können, wie weit die von einzelnen Laboratorien gelieferten Resultate vergleichbar sind, wurden an jeden Ringversuch-Teilnehmer 3 echte Weine versandt. Zur Beurteilung der labor-internen Präzision wurden pro Wein jeweils 2 Proben entnommen und versandt,

aber nicht als der gleiche Wein deklariert. So erhielten die Labors vermeintlich 6 verschiedene Weine zur Analyse.

Die Laboratorien verwendeten die ihnen vertraute Analysenmethode, wobei 5 von 7 auf die in Basel angewandte Vorschrift zurückgriffen. Alle 7 Laboratorien arbeiteten mit Graphitrohr-AAS. Jede einzelne Probe wurde vierfach bestimmt.

Für den Kunstwein wurde in den 7 Laboratorien ein mittlerer Gehalt von $53,9 \mu\text{g/l}$ gefunden, was einer unbedeutenden Abweichung vom Sollgehalt entspricht (Abb. 7). Einzig in einem Labor wich der bestimmte mittlere Gehalt um mehr als 20% vom Sollgehalt ab. Es war eines der beiden Laboratorien, die eine andere Analysenvorschrift verwendet hatten. Aufgrund der auffällig schlechten Präzision der Vierfachbestimmung ist anzunehmen, dass die Richtigkeit dieser Methode eher in Frage gestellt werden muss als die Richtigkeit der in Basel angewandten Methode.

Die Analyse des Kunstweines zeigt, dass die relative Richtigkeit der Bestimmungen zwischen den Laboratorien in akzeptierbaren Grenzen liegt. Sie ist zudem ein weiterer Hinweis für die Richtigkeit der Resultate.

In den Abbildungen 8 bis 10 sind die Resultate für die 3 verschiedenen Weine dargestellt. Die Balken um den jeweils innerhalb eines Labors ermittelten Mittelwert markieren die, bei der Analyse der zwei vermeintlich verschiedenen, in

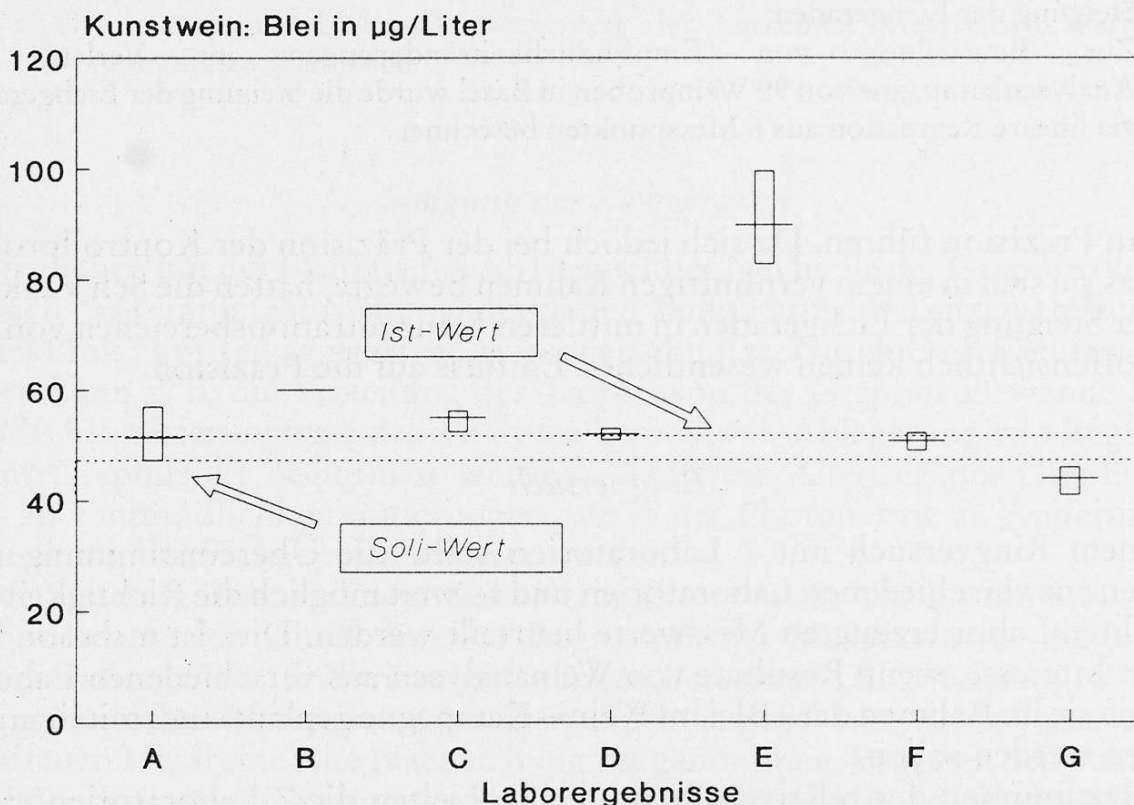


Abb. 7. Ringversuch zur Bestimmung der relativen Richtigkeit:
Der Sollwert von $50 \mu\text{g/l}$ und der durch 7 Laboratorien errechnete mittlere Gehalt von $53,9 \mu\text{g/l}$ stimmten gut überein. Der Balken um den innerhalb eines Labors ermittelten Gehalt gibt den bei der Vierfachbestimmung der Proben höchsten bzw. tiefsten ermittelten Wert an

Wirklichkeit identischen Proben, gefundenen mittleren Gehalte. Die für die 3 Weine gefundenen mittleren Gehalte betrugen 40/77/128 $\mu\text{g/l}$ und deckten damit den ganzen Konzentrationsbereich ab, innerhalb dessen auch die Bleikonzentrationen der 99 in Basel analysierten Weine lag. Aus der graphischen Darstellung wird ersichtlich, dass die laborinterne Streuung im allgemeinen um ein Vielfaches kleiner war als die Streuung zwischen den Laboratorien. Die laborinterne Präzisionskontrolle ist offensichtlich nach wie vor viel einfacher zu gewährleisten als die Vermeidung systematischer Fehlerquellen. Alle mittleren Bleigehalte der einzelnen Laboratorien lagen innerhalb eines Grenzbereiches von $\pm 30\%$ um die insgesamt ermittelten Gehalte der 3 Weine. Die Streuung zwischen den Laboratorien lag für alle Konzentrationsbereiche in der selben Größenordnung.

Dass bei der Analyse des echten Weines trotz Verwendung verschiedener Analysenmethoden durch die Ringversuch-Teilnehmer nicht grundsätzlich verschiedene Gehalte für die Weinproben gefunden wurden, ist zwar kein Beweis für die absolute Richtigkeit der Resultate, aber ein weiterer Hinweis darauf.

Da bei diesem Ringversuch keine Anforderungen an Präzision oder Richtigkeit vorgegeben wurden, und vor allem, weil für die 3 echten Weine kein Sollgehalt angegeben werden konnte, wurde in der vorliegenden Besprechung nicht nach Ausreisserwerten gesucht.

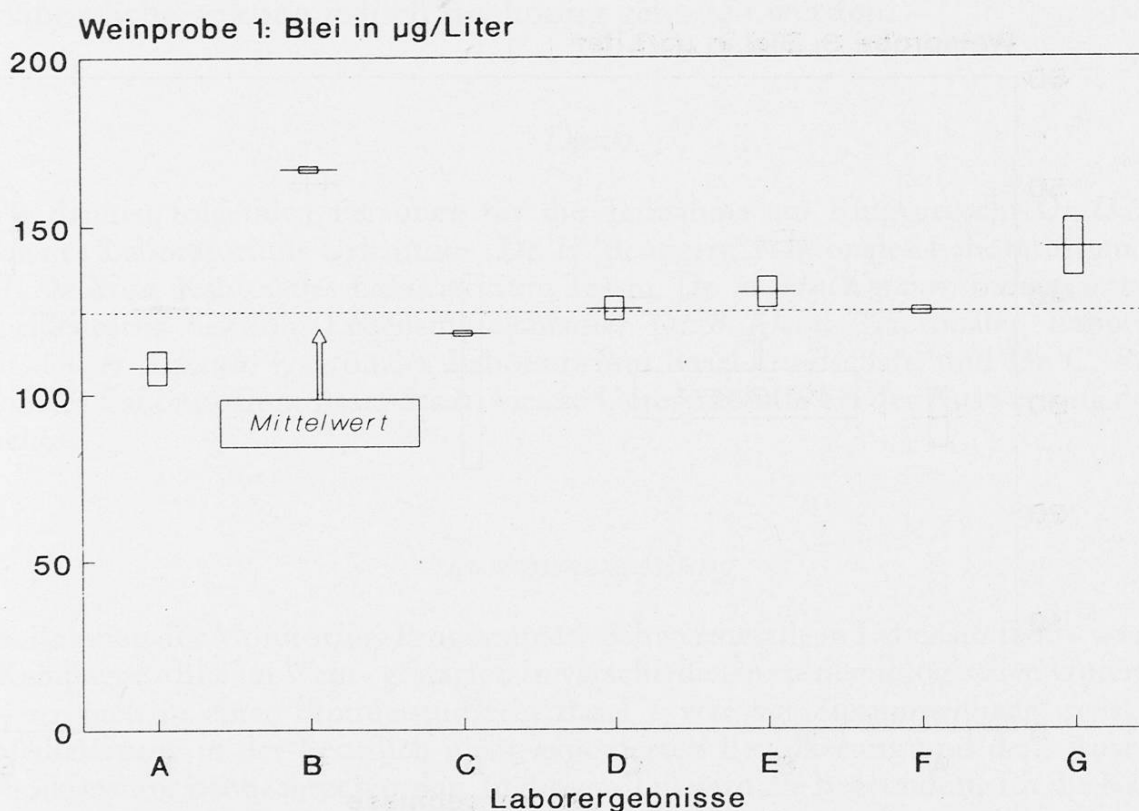


Abb. 8. Ringversuch mit echtem Wein zum Laborvergleich:
Die 7 Laboratorien analysierten je 2 Proben von 3 verschiedenen Weinen. Die Balken um den jeweils innerhalb eines Labors bestimmten mittleren Gehalt geben die bei der Analyse der 2 Proben gefundenen mittleren Gehalte an

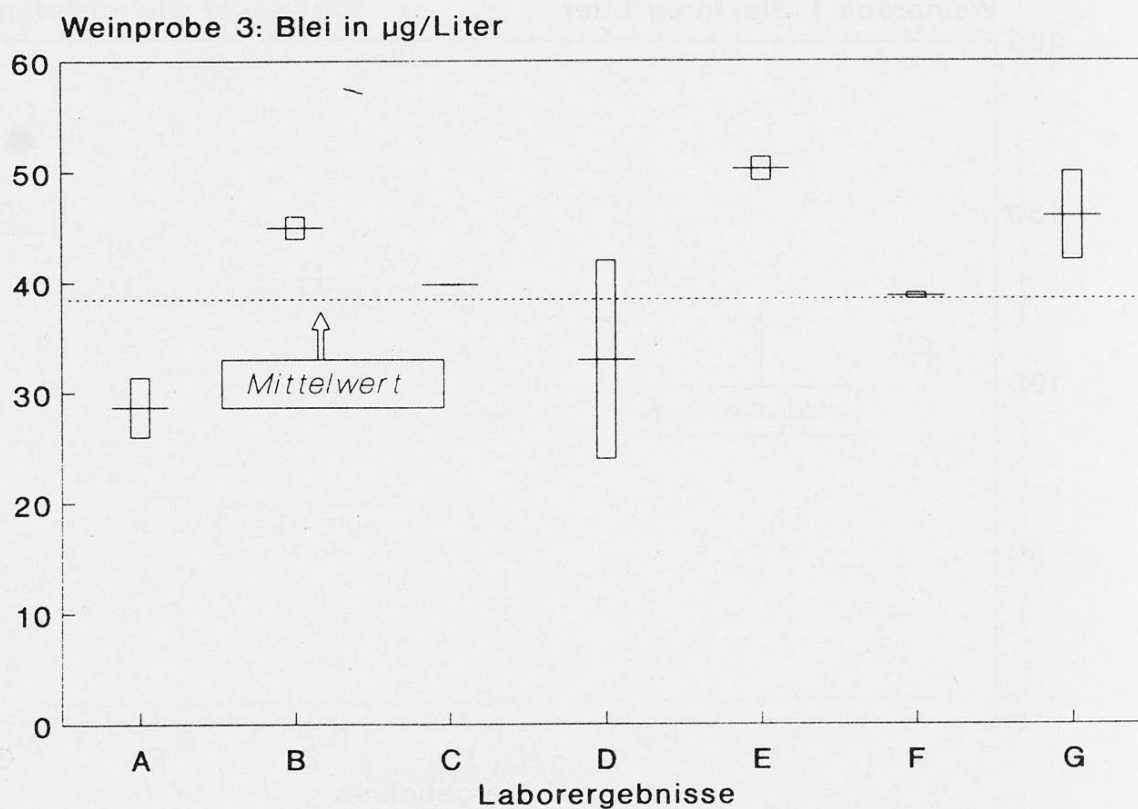
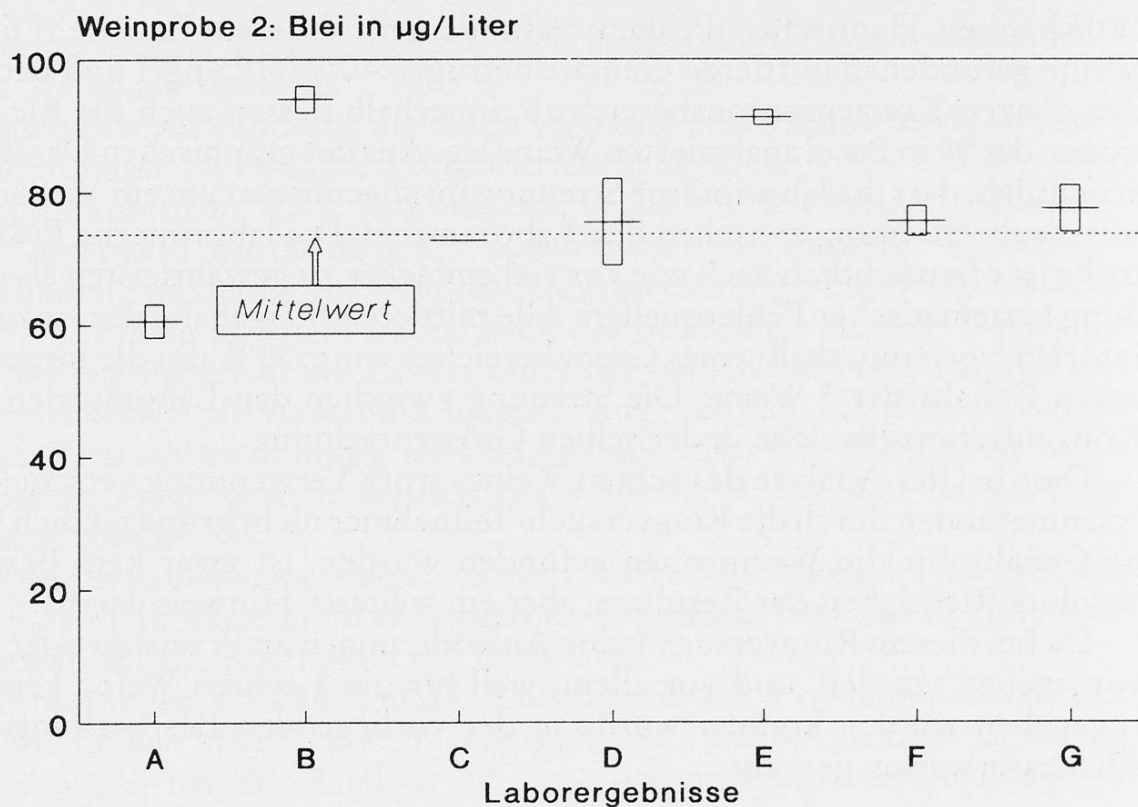


Abb. 9. und 10. Ringversuch mit echtem Wein zum Laborvergleich:
Die 7 Laboratorien analysierten je 2 Proben von 3 verschiedenen Weinen. Die Balken um den jeweils innerhalb eines Labors bestimmten mittleren Gehalt geben die bei der Analyse der 2 Proben gefundenen mittleren Gehalte an

Verglichen mit anderen Laborvergleichen für die Bestimmung von Blei in biologischen Proben sind die vorliegenden Resultate des Ringversuches sehr zufriedenstellend. Möglicherweise mitverantwortlich für die gute Übereinstimmung der Resultate ist die Tatsache, dass praktisch alle Teilnehmer eine ähnliche Analysenmethode verwendet hatten und dass die Proben bei 5 Laboratorien vor der Bestimmung nicht chemisch aufbereitet wurden.

Schlussfolgerung

Die Resultate der Qualitätskontrolle zeigten, dass die gewählte Analysenmethode präzise und reproduzierbare Werte liefert. Das Problem der Kontamination, die immer noch zu den wichtigsten Fehlerquellen im tiefen Konzentrationsbereich der Bleispurenanalytik gehört, kann durch die gewählte einfache Analysenmethode ohne Probenaufbereitung offensichtlich gut kontrolliert werden. Aufgrund der laborintern hohen Präzision und Reproduzierbarkeit der Messresultate sind Konzentrationsunterschiede, wie sie zwischen Weinen verschiedener Herkunft, Farbe oder Verschlussart gefunden werden, nicht auf Streuungen bei der Analyse zurückzuführen. Beim Vergleich von Resultaten, die in verschiedenen Laboratorien gewonnen wurden, muss der im Vergleich zur laborinternen Streuung grösseren Interlabor-Schwankung jedoch Rechnung getragen werden.

Dank

Wir danken folgenden Personen für die Teilnahme am Ringversuch: Dr. D. Andrey, Kantonales Laboratorium Urkantone, Dr. H. Beuggert, Kantonales Laboratorium Zürich, Dr. M. De Rosa, Kantonales Laboratorium Tessin, Dr. M. Haldimann, Bundesamt für Gesundheitswesen, Sektion Lebensmittelchemie, Dr. B. Klein, Kantonales Laboratorium Waadt, Dr. H. Schaub, Kantonales Laboratorium Basel-Landschaft, und Dr. C. Ramseier, Kantonales Laboratorium Basel-Stadt, für die Unterstützung bei der Auswertung des Ringversuches.

Zusammenfassung

Im Rahmen des Monitoring-Programmes «Schwermetalle in Lebensmitteln» wurde 1990 eine Kampagne «Blei im Wein» gestartet. In verschiedenen epidemiologischen Untersuchungen – so auch in einer Blutbleistudie in Basel – war ein Zusammenhang zwischen der Blutbleibelastung in der beruflich nicht exponierten Bevölkerung und dem Ausmass des Alkoholkonsums beobachtet worden. In diesem Teil wird die Begründung für die Kampagne aufgeführt und die Resultate der laborinternen Qualitätskontrollmassnahmen werden berichtet und diskutiert. Die Resultate eines kleinen Ringversuches zum Vergleich der von den beteiligten Laboratorien gelieferten Werte werden dargelegt. In einem zweiten Teil werden die Bleigehalte in Weinen auf dem Schweizer Markt veröffentlicht werden sowie eine Beurteilung der Bedeutung dieser Expositionsquelle für den Konsumenten.

Résumé

Dans le cadre du programme suisse de surveillance «Métaux lourds dans l'alimentation», une campagne d'analyse de la teneur en plomb des vins a été lancée en 1990. Différentes études épidémiologiques – y compris celle effectuée à Bâle – ont montré une corrélation entre la teneur en plomb dans le sang et la consommation d'alcool. Dans cette première partie, les arguments qui justifient cette campagne d'analyse sont développés et la mise en place d'un contrôle de qualité efficace de la technique d'analyse est expliquée et démontrée. Les résultats d'une étude inter-laboratoire sont présentés. La deuxième partie présentera les teneurs en plomb mesurées dans les vins du marché suisse ainsi qu'une évaluation de l'importance de cette source de contamination pour le consommateur.

Summary

According to the «monitoring programme heavy metals in food» a campaign called «lead in wine» was started in 1990. A correlation between blood lead levels and the amount of regularly consumed alcoholic beverages in professionally not exposed adults was demonstrated in different epidemiological studies. This is also true for a study on blood lead levels in the adult population of Basel. In the first part of the publication the reasons for implementing the campaign as well as the results of the quality control are discussed. The results of a small collaborative study are explained. In the second part of the publication the lead contents of different wines on the Swiss market will be discussed as well as the relevance of these levels for the consumers.

Literatur

1. Knutti, R. and Zimmerli, B.: Monitoring-Programm Schwermetalle in Lebensmitteln. I. Zielsetzung, Auswahl der zu bestimmenden Elemente und der zu untersuchenden Lebensmittel, Anforderungen an die Analytik. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. 78, 182–199 (1987).
2. Landsdown, R. and Yule, W.: The lead debate: the environment, toxicology and child health, pp 171–172. Croom Helm, London, Sydney 1986.
3. Lehnert, G. and Szadkowski, D.: Die Bleibelastung des Menschen, S. 21–42. Verlag Chemie, Weinheim, Deerfield Beach, Florida, Basel 1983.
4. Bortoli, A., Fazzin, G., Marchiori, M., Trabuio, G. and Zotti, S.: High levels of Pb-B and Cd-B induced by alcohol and smoke. In: Lekkas, T.D. (ed.), Heavy metals in the environment: international conference, Athens, September 1985, Vol. 1, pp 439–441. CEP Consultants Ltd, Edinburgh 1985.
5. Elinder, C.G., Friberg, L., Lind, B. and Jawaid, M.: Lead and cadmium levels in blood samples from the general population of Sweden. Environmental Research 30, 233–253 (1983).
6. Grandjean, P., Olsen, N.B. and Hollnagel, H.: Influence of smoking and alcohol consumption on blood lead levels. Int. Arch. Occup. Environ. Health 48, 391–397 (1981).
7. Pocock, S.H., Shaper, A.G., Walker, M., Wale, C.J., Clayton, B., Delves, T., Lacey, R.F., Packham, R.F. and Powell, P.: Effects of tap water lead, water hardness, alcohol, and cigarettes on blood lead concentrations. Epidemiol. Community Health 37, 1–7 (1983).

8. *Quinn, M.*: Factors affecting blood lead concentrations in the UK: results of the EEC blood lead surveys, 1979–1981. *Int. J. Epidemiology* **14**, 420–431 (1985).
9. *Rickenbach, M., Wietlisbach, V., Berode, M. and Guillemin, M.*: La plombémie en Suisse en 1985: résultats de l'enquête MONICA. *Sozial- und Präventivmedizin* **32**, 87–90 (1987).
10. *Jorhem, L., Mattson, P. and Slorach, S.*: Lead in table wines on the Swedish market. *Food Add. Contam.* **5**, 645–649 (1988).
11. *Probst, Nicole*: Basler Blutbleistudie: Studienauswertung in Bearbeitung.
12. *Knutti, R.*: Qualitätskontrolle im spurenanalytischen Laboratorium. *Lebensmittel-Technologie* **10**, 231–237 (1987).
13. *Pierce, J.O., Koirttyoham, S.R., Clevenger, T.E. and Lichte, F.E.*: The determination of lead in blood. A review and critique of the state of the art, 1975. International Lead Zinc Research Organization Inc. New York 1976.
14. *Willis, J.B.*: Atomic spectroscopy in environmental studies. Fact and artefact. International Conference on Heavy Metals in the Environment, Toronto, Ontario, Canada, October 27–31, 1975. Symposium proceedings, Volume 1.

Nicole Probst-Hensch
Abteilung für Sozial- und Präventivmedizin
der Universität Basel
Steinengraben 49
CH-4051 Basel