

Mittelalterliche Bleiglasuren und ihre Giftigkeit

*Oliver Mecking &
Gerhard Lagaly, Kiel*

Bleiglasuren haben den Vorteil, daß sie aufgrund der niedrigen Schmelztemperatur von Bleioxiden transparente Glasuren bilden (Lehnhäuser 1985). Dieser Vorteil wurde schon sehr früh erkannt. Ihm steht der Nachteil der Bleilöslichkeit aus der Glasur entgegen. Deswegen werden heutzutage kaum noch Bleiglasuren verwendet, und wenn welche verwendet werden, unterliegen sie sehr strengen Grenzwerten. Diese Grenzwerte werden durch die DIN-Norm 51032 festgelegt. Die Bleiaufnahme kann zu chronischen und akuten Vergiftungserscheinungen führen (Dekant 1994). Dieser Zusammenhang wurde schon im 19. Jh. erfaßt und fand seinen Ausdruck in dem Blei- und Zinkgesetz vom 27.7.1887, das einen strengen Grenzwert von 3 ppm bei der Extraktion mit 4 %iger Essigsäure festlegt. Die dem Gesetz zu Grunde liegende Beobachtung wurde schon hundert Jahre zuvor gemacht. Es wurde beschrieben, wie Bleivergiftungen aussehen und der Zusammenhang mit den Bleiglasuren hergestellt (z.B. Krünitz 1788). Aus dem 18. Jh. liegen zahlreiche Quellen vor, für die Jahrhunderte davor fehlen diese. Da die Glasurzusammensetzungen sich nicht deutlich geändert haben, ist davon auszugehen, daß die gleichen Symptome auch in den Jahrhunderten zuvor aufgetreten sind. Die Quellen geben nur ein unvollständiges Bild, da die Zusammenhänge der chronischen Bleivergiftung erst später erfaßt wurden. Deshalb wurde versucht, die Bleiabgabe über zwei andere Wege abzuschätzen. Zuerst wurden Bleiglasuren damaliger Zusammensetzung hergestellt und die Bleilöslichkeit bestimmt. Als zweiter Weg wurden bleiglasierete Scherben aus Eberswalde untersucht.

Nachgemachte Glasuren

Es wurden in Anlehnung an Mämpel 1994 unterschiedliche Glasuren hergestellt und mit 4 %iger Essigsäure für 24 h versetzt, um die maximale Bleilöslichkeit zu bestimmen. Die Bleilöslichkeit schwankt in einem sehr weiten Rahmen. Bei den eigenen Messungen wurden Werte zwischen 49 bis 3827 mg/dm² erhalten. Ähnliche Schwankungen wurden von Mämpel beobachtet. Sie kommen dadurch zustande, daß die Bleilöslichkeit bei Zuschlag von bestimmten Stoffen herauf, durch andere Stoffe herab gesetzt

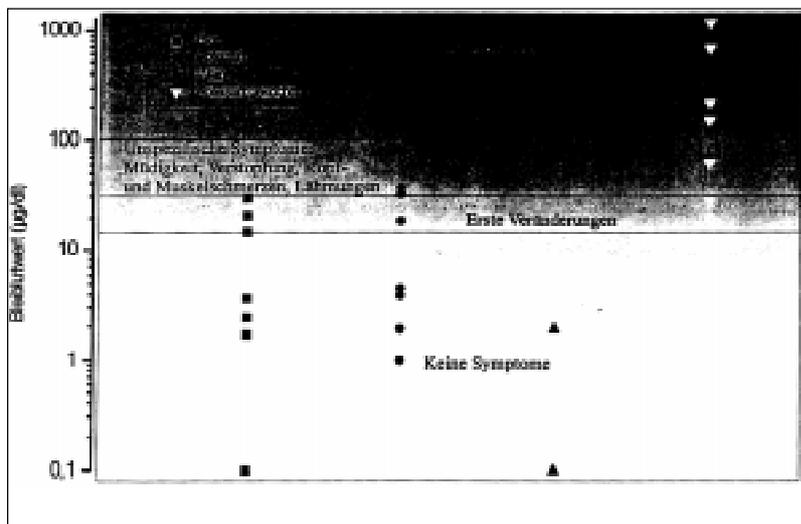


Abb. 1. Berechnete Bleiblutwerte für unterschiedliche Lebensmittel aus gemessenen Bleiabgaben von Scherben aus Eberswalde, Land Brandenburg

wird. Eine weitere Schwierigkeit ist, daß unterschiedliche Konzentrationen eines Zuschlagstoffes ganz unterschiedlich wirken können. Als weitere Beeinflussung ist die Vorbehandlung der Glasurgrundstoffe zu nennen. Das Fritten der Glasuren kann die Bleilöslichkeit herabsetzen. Diese Summe der Faktoren macht es unmöglich, aus der Glasurzusammensetzung die ursprüngliche Bleiabgabe zu bestimmen, da sich die Faktoren gegenseitig beeinflussen. Die Messungen zeigen an, daß die Bleilöslichkeit sehr hoch gewesen sein muß.

Es wurden 35 Scherben aus Eberswalde aus dem 13.–18. Jahrhundert untersucht. Dazu wurden zuerst alle Scherben für 24 h bei Raumtemperatur mit 4 %iger Essigsäure versetzt. Die Bleiwerte schwankten zwischen 1,9 bis 2045 mg/dm². Der Mittelwert aus den Messungen ergab sich mit 266 mg/dm². Da Essigsäure das sauerste Lebensmittel ist, wurden einige Scherben mit Wein, Bier, Apfelsaft versetzt, um den Einfluß des Kochens zu bestimmen wurden einige Scherben eine Stunde gekocht. Auch diese Werte schwankten in einem deutlichen Bereich. Die Mittelwerte zeigten den gleichen Verlauf wie die pH-Werte. Dieses Verhalten ist von modernen Glasuren bekannt (Frey und Scholze 1979). So ergibt sich die Reihenfolge von Bier über Wein zu Saft, wobei Saft die höchste Bleilöslichkeit bedingt.

Man muß diese Werte auf Bleiblutwerte umrechnen, um die chronischen und akuten Vergiftungserscheinungen zu bestimmen. Dazu gibt Gross 1981 eine Formel an, bei der man nur die tägliche Bleiaufnahme kennen muß. Unter der Annahme, daß von dem Nahrungsmittel 1 l pro Tag zu sich genommen wird, wurden die Bleiblutwerte berechnet (Abb. 1).

Es zeigt sich, daß das Risiko sehr unterschiedlich ist. Für Saft und Wein ist von einem deutlichen Risiko für die damaligen Menschen auszugehen. Besonders groß sind die Gefahren, die beim Kochen auftreten können. Die Grapen in Eberswalde waren häufig glasiert und stellten eine ernste Gesundheitsgefahr für die Bevölkerung dar. Deshalb muß davon ausgegangen werden, daß je nach Nahrungszusammensetzung die Gesundheit der Menschen im Mittelalter durch Bleiglasuren deutlich beeinträchtigt wurde.

Bleiabgabe an Eberswalder Scherben

Literatur

- Dekant, W. (1994), Toxikologie für Chemiker und Biologen, Heidelberg, Berlin, Oxford 1994.
 Frey, E. und Scholze, H. (1979), Blei- und Cadmiumlöslichkeit von Schmelzfarben, Glasuren und Emails in Kontakt mit Essigsäure und Lebensmitteln unter Lichteinwirkung, Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft, 56, S. 293–297.
 Gross, S.B. (1981), Human oral and inhalation exposures to lead: Summary of Kehoe balance experiments, Journal of toxicology and environmental health, 8,3, S. 333–377.
 Krueinitz, D.J.G. (1784), Oekonomische Encyclopädie oder allgemeines System der Stadt- Haus- u. Landwirtschaft, in alphabetischer Ordnung, Neue Auflage, Fünfter Theil; Berlin Joachim Pauli, 1784.
 Lehnhäuser, W. (1985), Glasuren und ihre Farben, 3. Auflage, Düsseldorf 1985.
 Mämpel, U. (1994), Die Bleiglasur in der Keramik, Köln 1994.

Dipl. chem. Oliver Mecking,
 Prof. Dr. Dr. h.c. Gerhard Lagaly
 Institut für Anorganische Chemie,
 Ohlshausenstr. 40, 24098 Kiel