



Der bleifreie Schuss – Umweltaspekte und Lebensmittelsicherheit

P. Paulsen - I. Irschik - M. Sager* - F. Bauer

Institut für Fleischhygiene, Fleischtechnologie und Lebensmittelwissenschaft
Veterinärmedizinische Universität Wien

*AGES **vetmeduni**
vienna 

Übersicht

vetmeduni
vienna 

Komplexität der Fragestellung

Geschoßbauweise und verwendete Materialien

Geschoßwirkung

Expositionswege

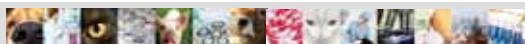
Physikalische und chemische Gefahr

Eintrag von Metallen in die Umwelt: System Boden – Pflanze

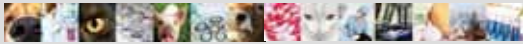
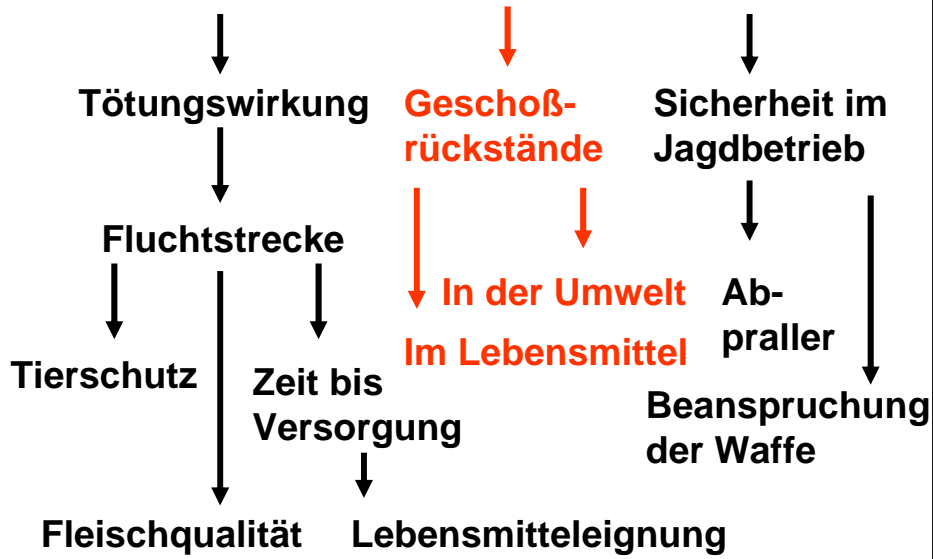
Eintrag ins Tier

Exposition des Menschen

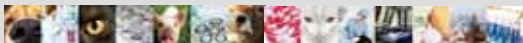
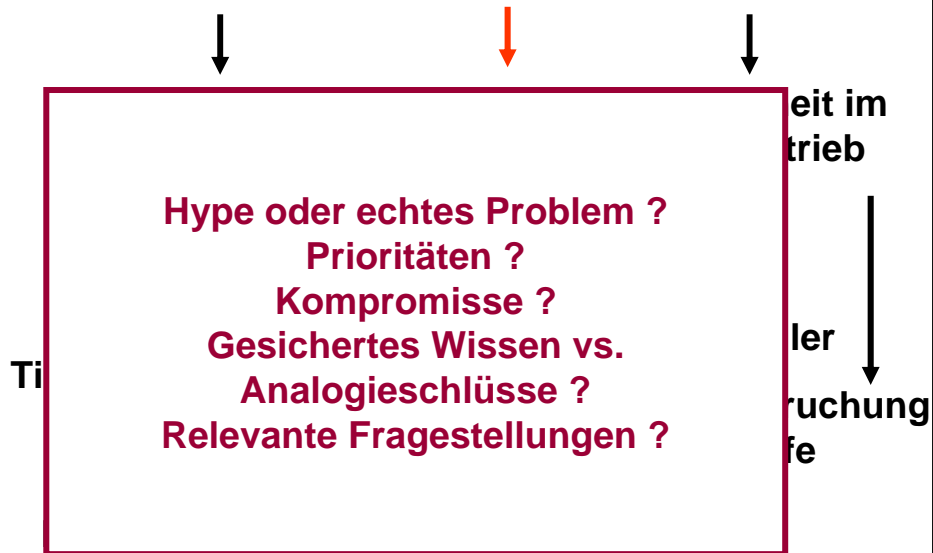
Zusammenfassung



Komplexes Thema, da ...



Komplexes Thema, da ...



Geschoßbauweise

Hülle/Mantel und Kern

- verpreßt
- gebondet

Im Querschnitt einheitliches Material

- einzelnes Metall
- Legierung
- gesintertes Material

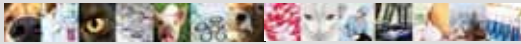
Sonstiges

Büchsen-
geschöß,
Teilmantel,
Vollmantel

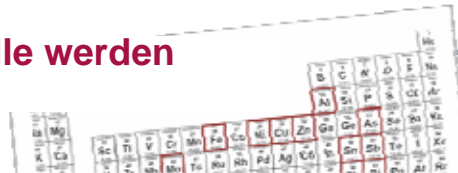
Solids:

Monolithisches
Büchsen-
geschöß,
Flintenlauf-
geschöße,
Schrote

z.B. verschraubt
(Brenneke
Flintenlauf-
geschöß)



Welche Metalle werden verwendet?



Metall / Verbindung	Dichte g/cm ³	Verwendung in Büchsen- geschößen als	% max	Verwendung in Flintenlaufgeschößen als	% max	Verwendung in Schrotmunition als	% max
Aluminium	2,7	Spitzenbedeckung, Deformationsstarter	7	Spitzenbedeckung, Deformationsstarter	7		
Antimon	6,684	Härtungsmittel	10	Härtungsmittel	5	Härtungsmittel	5
Arsen	5,73			Härtungsmittel	1	Härtungsmittel	1
Blei	11,34	Grundmaterial, Bleikern	100	Grundmaterial, Bleikern	100	Grundmaterial, Bleikern	97
Eisen	7,874	Mantel	<10	Grundmaterial	>50	Grundmaterial, Legierungsbestandteil (Hevi Shot)	100
Kunststoffe	1,2	Spitze, Deformationsstarter	<10	Mantel, Heck, Pufferelement	>10	Tungsten-Polymer Schrot	4
Kupfer	8,94	Grundmaterial, Deformationsstarter, Mantel	100	Grundmaterial, Spitze, Mantel	95	Mantel	3
Molybdän	10,28	Beschichtung	<1			Grundmaterial (Molyshot)	47,6
Nickel	8,908	Mantel, Neusilber- Legierungsbestandteil (CuNi15Zn23)	<10			Hevi Shot- Legierungsbestandteil	2,8
Wismut	9,79					Grundmaterial	98
Wolfram	19,25	Wolframkern in Kupfergeschößen, Blei-Legierungsbestandteil	25			Grundmaterial, Hevi Shot- Legierungsbestandteil	82
Zinn	7,29	Zinnkern, Bronze- Legierungsbestandteil (CuSn20)	<90			Grundmaterial, Härtungsmittel	99,5
Zink	7,13	Grundmaterial, Härtungsmittel, Messing/ Gilding/ Neusilber/ Tombak- Legierungsbestandteil (CuZn)	37	Härtungsmittel, Spitze, Mantel	20	Grundmaterial, Härtungsmittel	98

Welche Metalle werden verwendet?



Metall / Verbindung	Dichte g/cm ³	Verwendung in Büchsen- geschossen als	% max	Verwendung in Flintenlaufgeschossen als	% max	Verwendung in Schrotmunition als	% max
Aluminium	2,7	Spitzenbedeckung, Deformationsstarter	7	Spitzenbedeckung, Deformationsstarter	7		
Antimon	6,684	Härtungsmittel	10	Härtungsmittel	5	Härtungsmittel	5
Arsen	5,73			Härtungsmittel	1	Härtungsmittel	1
Blei	11,34	Grundmaterial, Bleikern	100	Grundmaterial, Bleikern	100	Grundmaterial, Bleikern	97
Eisen	7,874						100
Mengenbestandteile Büchsen- geschöße: Pb, Cu, Zn, Sn, Fe							
Kunststoffe	1,2						4
Kupfer	8,94						3
Molybdän	10,28						47,6
Nickel	8,908						2,8
Wismut	9,79						98
Wolfram	19,25						82
Zinn	7,29	Blei-Legierungsbestandteil				Legierungsbestandteil	
Zinn	7,29	Zinnkern, Bronze-Legierungsbestandteil (CuSn20)	<90			Grundmaterial, Härtungsmittel	99,5
Zink	7,13	Grundmaterial, Härtungsmittel, Messing/ Gilding/ Neusilber/ Tombak-Legierungsbestandteil (CuZn)	37	Härtungsmittel, Spitze, Mantel	20	Grundmaterial, Härtungsmittel	98

**Mengenbestandteile Schrote:
Pb, Fe, Bi, W**

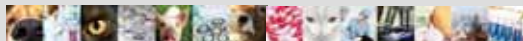
Geschoßwirkung (Büchse)

Energieabgabe im Ziel

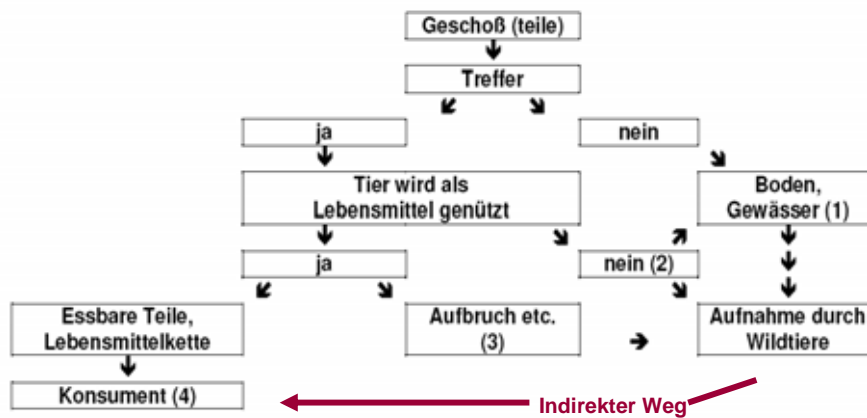
Querschnittsvergrößerung durch
→ Verformung-Deformation
→ Splitterbildung

Gremse und Rieger, 2013:

Fluchstrecke als Maß für Wirkung
→ korreliert mit \varnothing Energieabgabe in den
ersten 30cm im Ziel bzw. >1500J/15cm
→ kritische Grenzggeschwindigkeit
→ bestimmt Einsatzschußweite

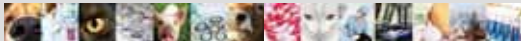


Expositionswege



Vereinfacht:

- 1 Geschoßteile gelangen in Boden, Auswirkung auf Pflanzen und Regenwurm
- 2 Angeschossene Tiere werden nicht als Lebensmittel verwendet
- 3 Aufbruch mit Geschoßresten
- 4 Als Lebensmittel verwendete Teile



Physikalische und chemische Gefahren

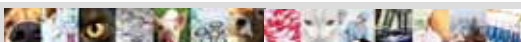
„Physikalische Gefahr“ = Fremdkörper

→ Anzahl, Größe, Form (und Verteilung, wenn im Gewebe eingebettet)

Fremdkörper können (müssen aber nicht) mechanisch schädigen

(Mensch >7-10mm gastrointestinale Probleme
kleinere Fremdkörper ev. Probleme in Mundhöhle)

oder an die Umgebung Metall(-salze) abgeben
(nach oraler Aufnahme oder auch während der
Lebensmittelzubereitung) = „chemische Gefahr“

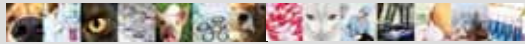


Physikalische und chemische Gefahren

Aus lebensmittelhygienischer Sicht sind die im essbaren Gewebe verbleibenden Geschosse oder –fragmente das Problem –
aus ökologischer Sicht eher die in der Umwelt deponierten Geschossteile.

→ Metallische Fremdkörper sind dabei immer unerwünscht (egal, welches Metall), wenn auch bei der Wildfleischuntersuchung toleriert.

→ Fremdkörperfrage weniger vom Metall, sondern von Konstruktion etc. abhängig.



Eintrag von Metallen in die Umwelt:

System Boden – Pflanze

Am/in Boden äsendes
Wild /Schwarzwild

Geschossteile) in Boden

Redoxpotential
Natürliche Gehalte
Komplexbildner
Boden pH



Aufnahme in Pflanze

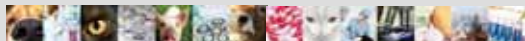
Nach Metall
verschieden;
Blattfläche –
Transpiration:
Sogwirkung



Blätter etc. äsendes
Wild /Rehwild

Verteilung in Pflanze

Nach Metall
verschieden;
Blätter auch
aerogen
kontaminiert



Verfrachtung in Boden

Vereinfachte Berechnung:

(Jahresstrecke x \emptyset Geschoßmasse x Anzahl Geschoße/Tier) / land- und forstwirtschaftlich genutzte Fläche

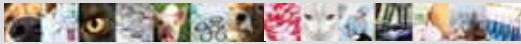
→ <10g/ha und Jahr, also immer vernachlässigbar

Bei 2 x 28g Geschoßmasse/m² Boden:

→ Cu, Zn: vergleichbar mit dem Eintrag über Düngung;

→ Pb: vergleichbar mit dem Eintrag über Gülle oder Kompostdüngung

→ Zn: vergleichbar mit dem Eintrag über Atmosphäre



Anmerkung zu Kupfer

Kupfer

Bodengehalte, natürlich: 5-50 mg/kg

In Weinbaugebieten: Ö ca. 80 mg/kg

Nutzungsbeschränkungen ab ca. 60-100 mg/kg, je nach Land

Eintrag Spritzmittel:

bis 10 kg Cu/ha/a

Bio: bis 6 kg Cu/ha/a ~ 3,5 mg/kg

Eintrag Geschosse, flächengemittelt:

7 g Cu/ha*a wenn alle Geschoße inkl. Schrot aus Kupfer

1 g Cu/ha*a wenn nur Büchsenchosse aus Kupfer ~ 0,6 mg/kg

Eintrag Geschosse, flächengemittelt, bei 2x10g Geschoßen /m²

200 kg Cu/ha*a ~ 120 mg/kg

Korrosion von Kupfer (Dächer)

4-10 g/m²*a

bei 10 cm² Geschoßoberfläche (2 Geschoße á 5 cm²): 4-10 mg/m²

~ 20-60 µg/kg*a

Eintrag Dünger:

Mineraldünger:

10-20 g Cu/ha*a ~ 12 µg/kg

Gülle, Kompost:

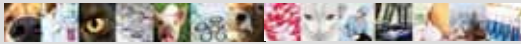
100-1000 g Cu/ha*a ~ 0,6 mg/kg

Anmerkung zu Kupfer

Boden					
Nutzungsbeschränkungen					
mg/kg	≤1	1-10	10-100	100-1000	>1000
Spritzmittel /a					
Mineraldünger/a					
Gülle/Kompost, 1x/a					
Büchsen geschosse, Mittel/a					
Büchsen geschosse, extrem, Verwitterung wie Kupferdach/ a					
Büchsen geschosse, extrem, vollst. Verwitterung in 1a					
Büchsen geschosse, extrem, vollst. Verwitterung in 10a					

Dichte 1,7 kg/dm³; Bodentiefe 0,1m
Verwitterung 4-10g/m² *a; 2 x 5 cm² Oberfläche

→ Verfrachtung in Gewässer über Geschoßfragmente ev. kritisch?



Auswirkung auf Pflanzen, Bodenlebewesen

Weidepflanzen: Zn und Cu wenig kritisch, da für Nutztiere essentiell.
Pb problematisch, da Mangelercheinungen nicht bekannt und Überschüsse toxisch.

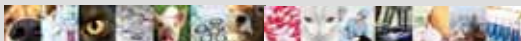
Regenwürmer (*Lumbricus rubellus*) tolerierten

3500 mg/kg Zn; 670 mg/kg Pb (Ma, 1989);

Im Regenwurm 100 mg/kg Cu; 1100 mg/kg Zn (in Trockenmasse), Lukkari et al., 2004, 1063 mg/kg Pb

→ Ausweichverhalten bei hohen Metallgehalten im Boden

Für den schlimmsten Fall = 2 x 28 g pro m² = 330 mg/kg → keine Hinweise, dass direkt toxisch für Pflanzen oder Bodentiere

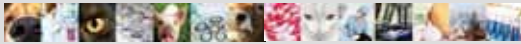
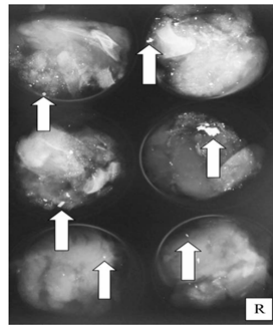
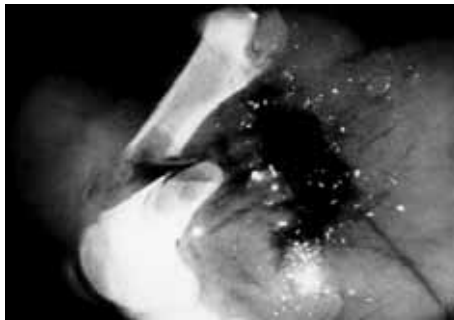


Eintrag von Metallen ins Tier

- Geschoßfragmente und „Splitterwolken“ bei Blei
- Physikal. Gefahr – Korrosion – chem. Gefahr

Hecht, 2000:

Tsuji et al., 2009



17

Schrote im Feldhasen

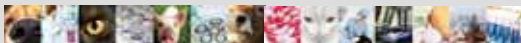


Intramuskuläre Schrote

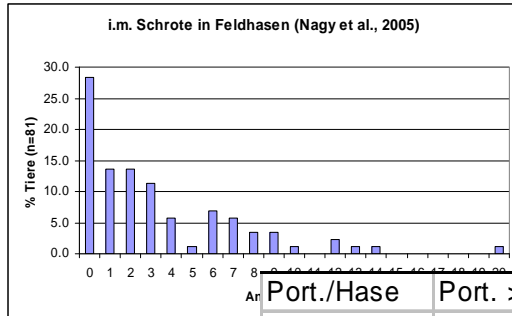
→ 65/91 Hasen (Paulsen et al., 2005)

→ 46/92 Hasenkeulen Schrote (Fettinger et al., 2010)

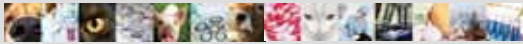
ø 3 intramuskuläre Schrote pro Tier, Maximum 20.



Schrote im Feldhasen

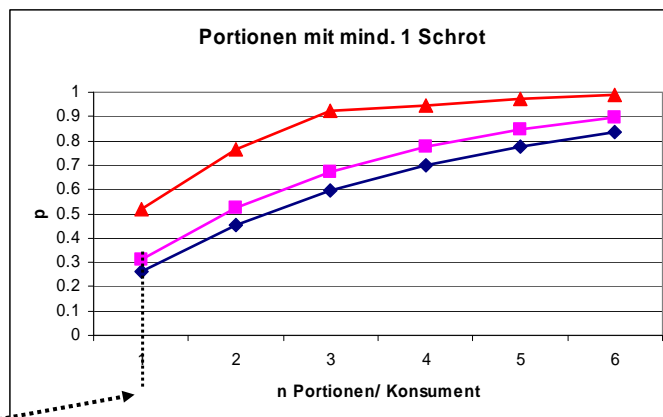


Port./Hase	Port. >0 Schrote	Anteil in %
1	63	71.6
2	114	64.8
3	153	58.0
4	182	51.7
5	206	46.8
6	229	43.4

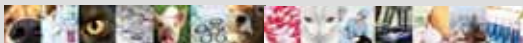


Schrote im Feldhasen - Fremdkörper

Konsument, der n Portionen verzehrt: $p = 1 - ((1 - p_{\text{mind.1 Schrot}})^n)$



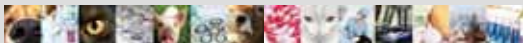
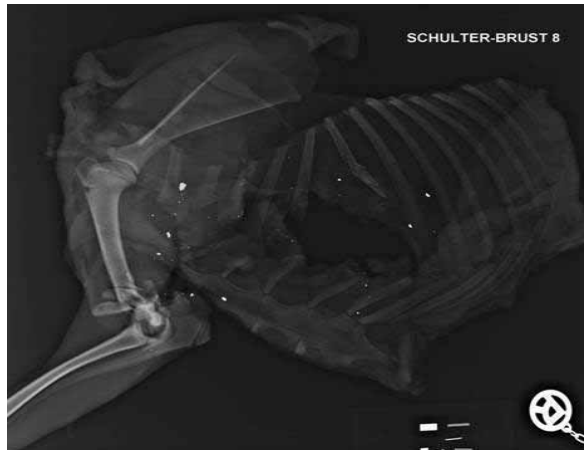
$p_{\text{mind.1 Schrot/Portion}}$



Splitterwolke nicht "bleispezifisch"

Teilmantelgeschosse mit Zinnkern

→ Splitter, die aber nicht toxisch sind.

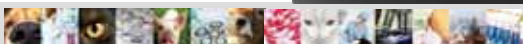


Monolithische Geschosse

→ Sowohl Teilerlegungs- als auch Deformationsgeschosse

→ Beispiel TSX

→ "Keine Fragmente,
keine Probleme"



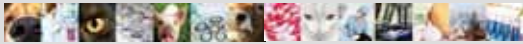
Reaktion von Geschosßfragmenten im lebenden Tier

- Studien v.a. bei Federwild, Geflügel (implantierte Schrote), max. 360 Tage
Erhöhung der Gehalte in den Geweben ?
→Cu, Mo, Zn, Sb ???
→Ni ja, mit Folgen
→W teils, aber ohne Folgen
→Pb, Bi, Sn, Fe nein.

Orale Aufnahme von Geschosßfragmenten

- Studien v.a. bei Federwild, Geflügel
→Unterschied Legierung und Sintermetall
→Aufnahme von Magensteinchen: lange Verweildauer
→Greifvögel: ev. Hochwürgen von Fremdkörpern (größenabhängig), Verdauung im Magen aber aggressiver

→Cu, Pb, Ni, Fe, Sn: Erhöhung der Gewebegehalte (=Aufnahme nach Verdauung), W, Sb keine Erhöhg.

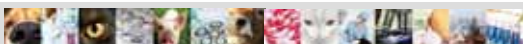


Exposition des Menschen

- Wildfleisch nur eine Quelle der Exposition
- Welches Verzehrsszenario ?

- Essentielles Element ?
- Grenzwerte ?

- Einflüsse in der Lebensmittelkette auf Metallgehalte
- Bioverfügbarkeit /Magen – Dünndarm)



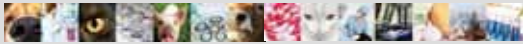
Verzehrsszenarien

→ Durchschnittsverzehr ca. 0,5g/Jahr wenig aussagekräftig

→ BfR rechnet ca. 18 kg/Jahr als „hohen Verzehr“

→ Hoffmann (2013): $\bar{\sigma}$ ca. 13 kg Schalenwildfleisch bzw. 66 Port. /Person und Jahr in Jägerhaushalten in Deutschland ; „Singles“: 31 kg /Person und Jahr

→ Anderer Ansatz: Gesamtfleischverzehr als Wildfleisch gerechnet



Lebensmittelechtheit ?

→ Im EU Recht gibt es diesen Begriff nicht

→ „Lebensmittelkontaktmaterialien“ VO (EG) Nr. 1935/2004 : in erster Linie Kunststoffe

→ Keramikglasuren

→ Nationale Vorschriften (wenig über Metalle)

→ Oberflächen von Einrichtungen, die mit Fleisch in Kontakt kommen VO (EG) 853/2004

→ Normen, z.B. Alulegierungen DIN EN 601:2004-7 und DIN EN 602:2004-7

COE (2002)

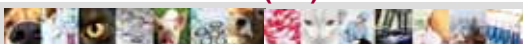
Pb, Ni nein

Cu, Fe sensorische Veränderungen entscheidend

Zn nicht für feuchte und saure Lebensmittel

Sn nicht für Lebensmittel pH<3

→ Sn in Konserven (Hitze >121°C, pH ~5) → 200 mg Zinn/kg Lebensmittel VO(EG) 1881/2006



Lebensmittelkette

Tab. 13: Metalle, Grenzwerte Mensch (JECFA, WHO)

	Essentiell für Menschen	TDI / PMTDI (mg/kg BW und Tag)	TWI / PTWI (mg/kg BW und Woche)
Aluminium	Al	Nein	1,0 über LM
Antimon	Sb	Nein	0,006
Arsen	As	Ja	(0,015) ALARA
Blei	Pb	Nein	(0,025) MOE
Eisen	Fe	Ja	0,8
Kupfer	Cu	Ja	0,5
Molybdän	Mo	Ja	-
Nickel	Ni	Nein	0,005-0,012
Wismut	Bi	Nein	-
Wolfram	W	Nein	-
Zinn, anorgan.	Sn	Nein	2
Zink	Zn	Ja	1

Werte in Klammern sind zurückgezogene Werte;

ALARA... Gehalte sollten so niedrig gehalten werden, wie mit vertretbarem Aufwand möglich;

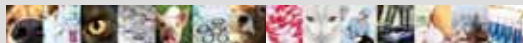
MOE... Bewertung von Gehalten in Lebensmitteln nach Verzehrsgewohnheiten und Schwellenwerten für bestimmte Organ- / Entwicklungstoxizitäten

TDI ... duldbare tägliche Aufnahme in mg/kg Körpergewicht

PMTDI... provisor. maximale tägliche Aufnahme in mg/kg Körpergewicht

TWI... duldbare Aufnahme pro Woche in mg/kg Körpergewicht

PMTDI... provisor. maximale duldbare Aufnahme pro Woche in mg/kg Körpergewicht



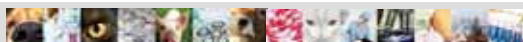
Lebensmittelkette

Tab. 12: Tagesbedarf und empfohlene Aufnahme pro Tag, mg

	Toxische Wirkungsschwelle (NOEL) oral, Friberg et al., 1979	Tagesbedarf nach Anke et al., 1991, Turconi et al., 2009 mg/d	Empfohlene Zufuhrmenge OEGE mg/d	Empfohlene Aufnahme Turconi et al., 2009 mg/d	Tolerierbare wöchentliche Aufnahmerate mg/d	Vergiftungen (Friberg et al., 1979)
Bi	450 mg					
Cu	100 mg/d		1,0 – 1,5	1,2		400 mg *(Mensch)
Mo		0,075		0,05-0,10		
Ni	1000 mg/kg (Ratte)	0,025-0,035	0,025–0,030		0,6	
Pb					0,25	
Sn	100 mg/kg				140	250 mg/kg *(Mensch)
Zn	135 mg/d	7,0	10 für ♂ 7 für ♀	10 für ♂ 7 für ♀		1000 mg/kg ** (Schwein) 10 g ZnSO ₄ letal (Mensch)
Sb						5 mg/kg ** (Ratte) 10 mg/kg * (Katze, Hund)

* Erbrechen und Durchfall, akut

** bei chronischer Belastung



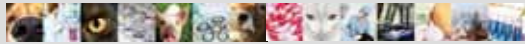
Lebensmittelkette

Ändern sich die Metallgehalte in der Umgebung von Geschoßfragmenten während der Fleischreifung ?
→ Für die meisten Metalle ist wenig/nichts bekannt. Bei Cu und Fe ist die Erhöhung der Gehalte sehr kleinräumig.
Studien des BfR (2013): Cu,Zn in „bleifrei“ erlegtem Wild nicht erhöht.

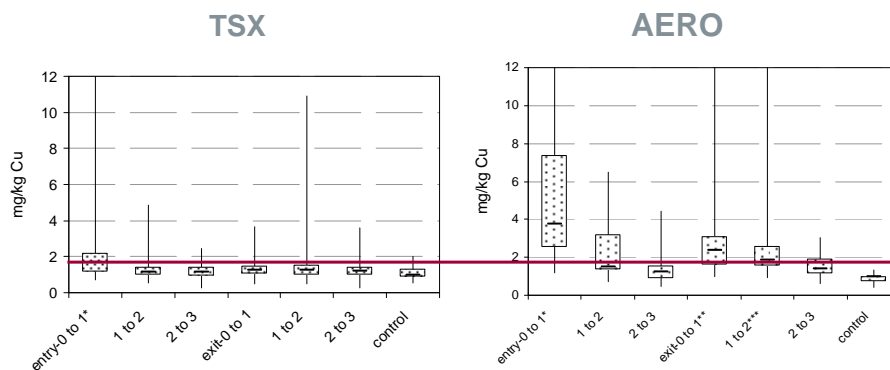
Bei der Verarbeitung von Fleisch sind verschiedene Prozesse zu berücksichtigen, die zur Freisetzung von Metallen (Metallsalzen) bzw. zur Konzentrationsänderung führen können.

- Salzzusatz 2%
- Natriumnitrit /-nitrat ~0,1%
- Trocknung bis -30%
- Säuerung (pH <5)
- Erhitzung >100°C

Für Pb gibt es 2 Studien mit Extremrezepten
Für Cu gibt es 2 Studien mit realistischen Prozeduren

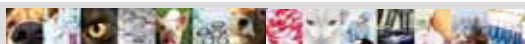


Kupferkonzentration im Gewebe um Ein- und Ausschuss bei Splitterbildung höher



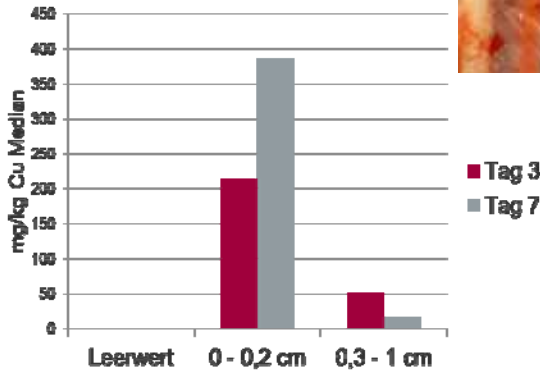
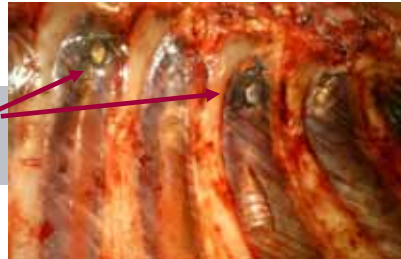
— erwartete Werte bei Wildfleisch

Kupfer in Fleisch < 1mg/kg, bei körperlich aktiven Tieren wie z.B.: Wildschweinen (0,86-1,48 mg/kg), Rotwild (0,91-2,25 mg/kg) aber auch deutlich höher (Sager, 2005)

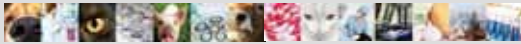


Splitter in Muskulatur geben Kupfer ab

Einbettung von Barnes TSX Geschoßen (Kal. .223) unmittelbar nach der Erlegung in die Rückenmuskulatur von Rehen



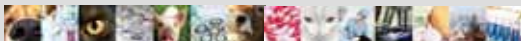
→ kleinräumig
→ pro Portion immer noch unter täglich empfohlener Aufnahme
→ ø unter Cu-Gehalten von Leber
→ kein Hinweis, dass pro-oxidativ (Ranzigkeit)



Wildfleisch und Rind-/Schweinefleisch im Vergleich

Aufnahme durch Rind- und Schweinefleisch				
	mg gesamt /Jahr	mg gesamt / Tag	% empf. Aufn.*	%TDI**
Kupfer	26,13	0,07	7,16	0,24
Molybdän	0,21	0,00	3,26	
Nickel	0,29	0,00	3,20	0,27
Blei	0,00	0,00		0,00
Zink	1123,25	3,08	43,96	5,13

Aufnahme durch Wildfleisch, hoher Verzehr (= Menge von Rind- und Schweinefleisch)				
	mg gesamt /Jahr	mg gesamt / Tag	% empf. Aufn.*	%TDI**
Kupfer	48,89	0,13	13,39	0,45
Molybdän	0,26	0,00	4,07	
Nickel	0,78	0,00	8,55	0,71
Blei	0,67	0,00		0,12
Zink	2766,93	7,58	108,29	12,63



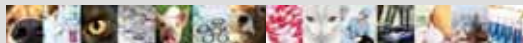
Vorschlag einer provisorischen Gesamtbewertung nach Ampelsystem (Paulsen et al., 2013)

	Cu	Ni	Pb	Bi	Sn	Zn	Mo	W	Sb	Fe
Nachteilige Effekte in Boden und Pflanzen	Green	Yellow	Blue	Yellow	Blue	Green	Yellow	Blue	Yellow	Green
Nachteilige Effekte durch eingebettete Fragmente im verletzten Tier	Blue	Red	Green	Blue	Blue	Blue	Yellow	Green	Yellow	Green
Kontaminierter Aufbruch und andere Arten der p. o. Aufnahme durch Wildtiere: Nachteilige Effekte im Tier	Blue	Red	Green	Blue	Blue	Blue	Yellow	Green	Yellow	Green
Lebensmittelkette	Yellow	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Yellow	Green	Yellow	Green

Qualitative Bewertung erlaubt zumindest eine Reihung, aber zahlreiche Unsicherheiten...

Nachteilige Effekte sehr wahrscheinlich
 Auf Grund fehlender Daten nicht beurteilbar
 Nachteilige Effekte in vorliegenden Studien nicht gefunden
 Nachteilige Effekte unwahrscheinlich bis auszuschließen

(→ Wirkung in Gewässern nicht behandelt)



Zusammenfassung

Splitterbildung primäre Frage

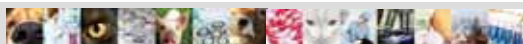
Essentiell für den Menschen: Eisen, Kupfer, Molybdän, Zink.

Als Lebensmittelkontaktmaterial: Zinn; gegen Kupfer und Eisen sprechen nur sensorische Veränderungen

Nickel: Kontaktallergen

Zink: säureempfindlich, Tagesversorgung durch Fleisch schon bei 50%, Wildfleisch hat dabei mehr Zn als Rind- und Schweinefleisch

Bei Eisen und Zinn bestehen aus lebensmittelhygienischer Sicht geringere Vorbehalte, bei Kupfer, Wolfram, und schließlich bei Wismut und Molybdän sind weitere Studien notwendig

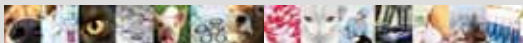


Weitere Informationen

Symposium im März 2013 am BFR (Berlin):

http://www.bfr.bund.de/de/uebersicht_der_praesentationen_zum_bmelv_bfr_symposium_alle_s_wild_stand_der_wissensc_haft_zum_verhalten_bleifreier_munition_bei_der_jagd_sowie_z_um_eintrag_der_munitionsbestandteile_blei_kupfer_und_zink_in_jagdlich_gewonnenes_wildbret_am_18_3_2013-133154.html

http://www.bfr.bund.de/de/uebersicht_der_praesentationen_zum_bmelv_bfr_symposium_alle_s_wild_stand_der_wissensc_haft_zum_verhalten_bleifreier_munition_bei_der_jagd_sowie_z_um_eintrag_der_munitionsbestandteile_blei_kupfer_und_zink_in_jagdlich_gewonnenes_wildbret_am_19_3_2013-133155.html



Danksagung

