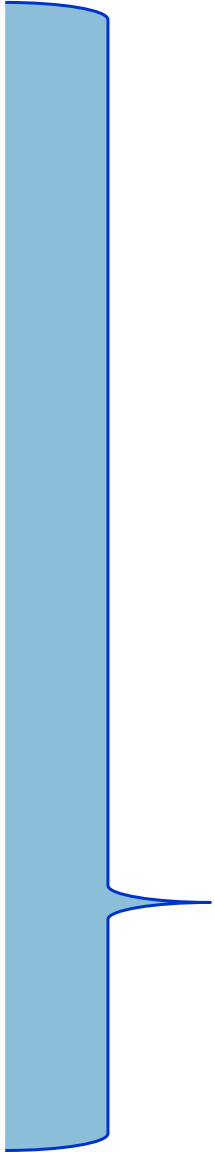


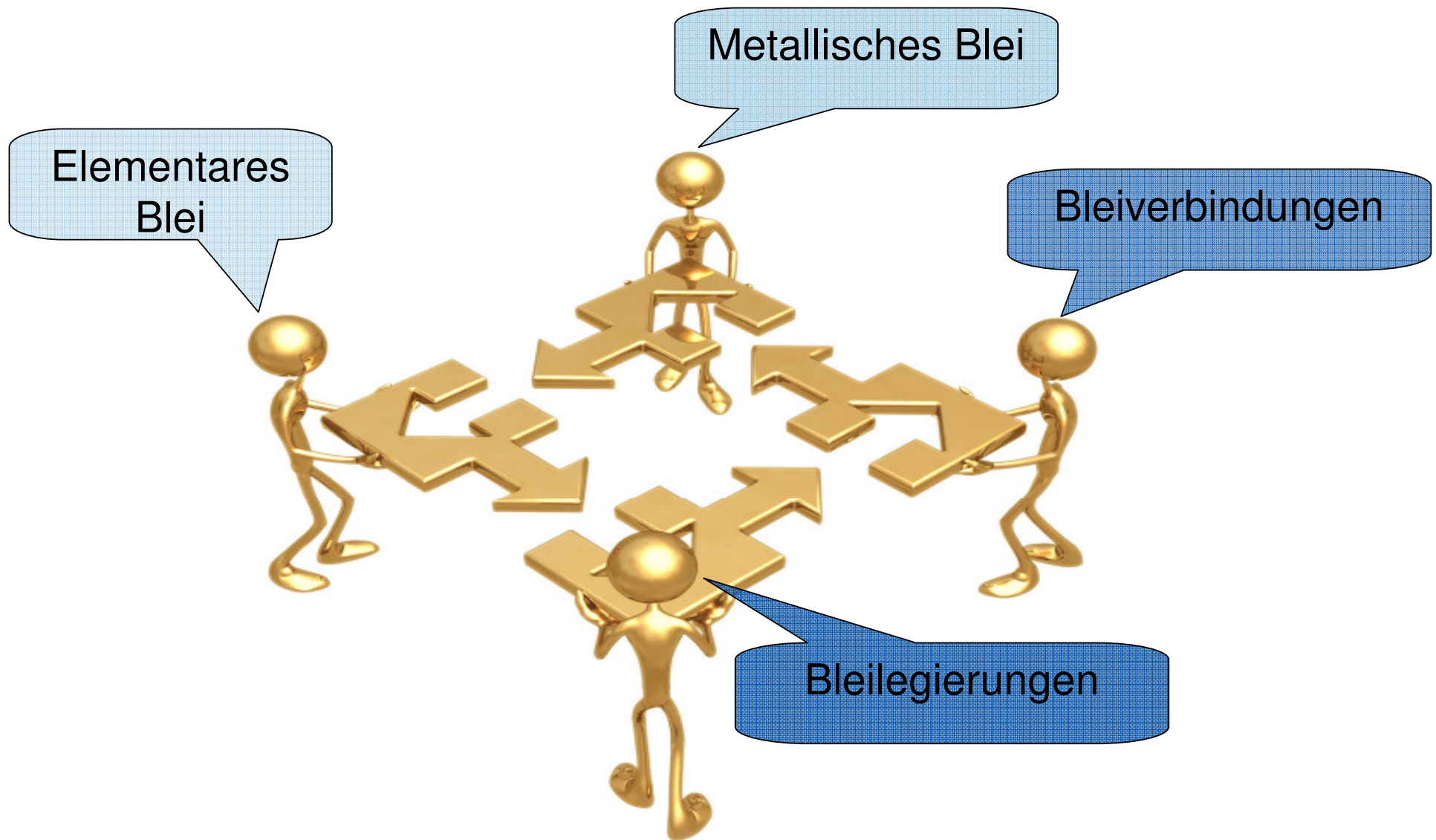
Bioverfügbarkeit von Blei, Kupfer, Zink durch jagdlich verwendete Büchsenpatrone

Dr. Ellen Ulbig

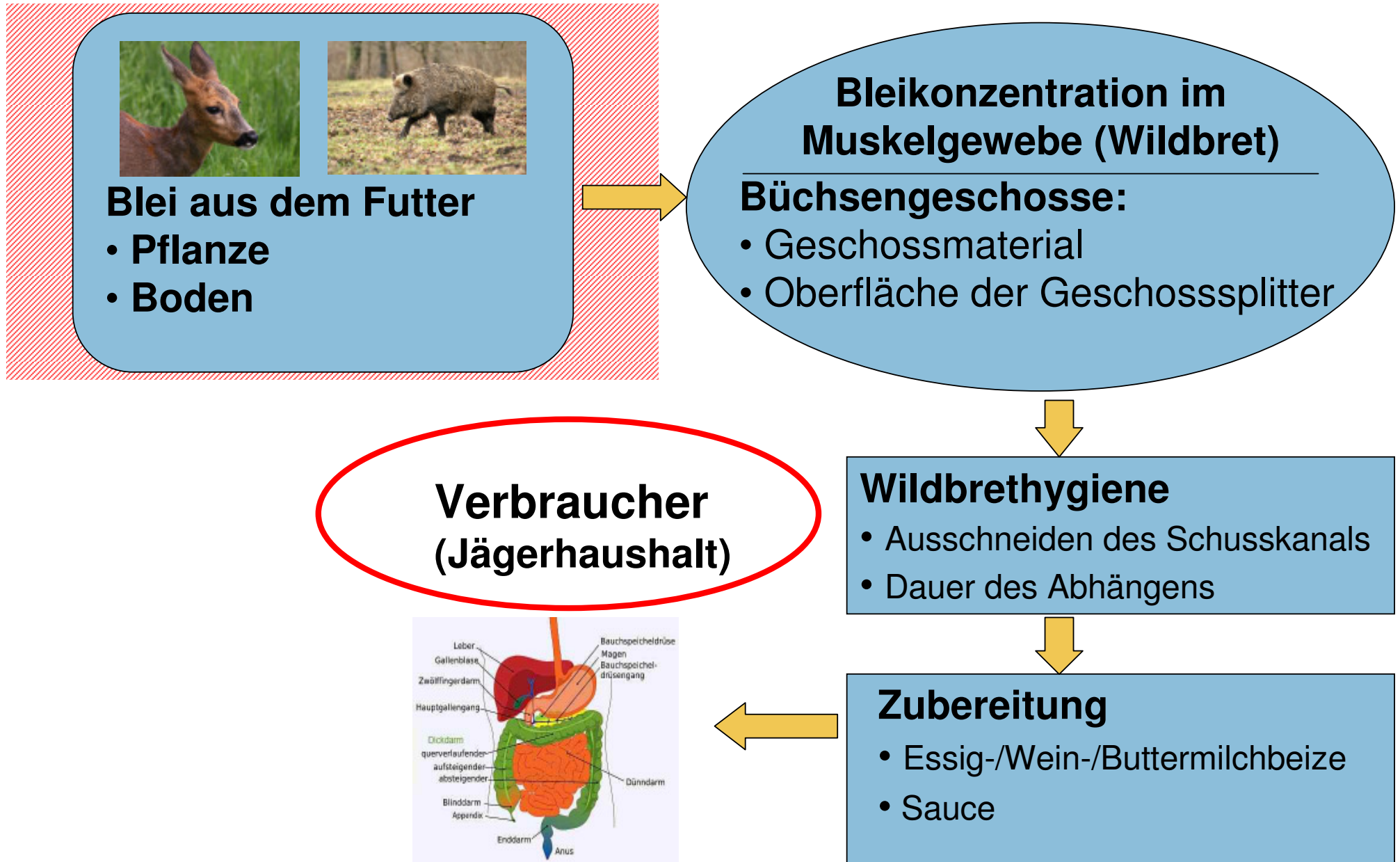
Definitionen

- Resorptionsverfügbarkeit:
Anteil eines Stoffes der in einer Form vorliegt, die im Magen-Darm-Trakt resorbiert werden kann
 - Resorptionsrate:
Anteil eines Stoffes der durch die Schleimhaut des Magen-Darmtraktes in die Blut- und Lymphbahn gelangt
 - Bioverfügbarkeit:
Anteil der applizierten Dosis, die in den Kreislauf gelangt, d.h. systemisch verfügbar ist
- 

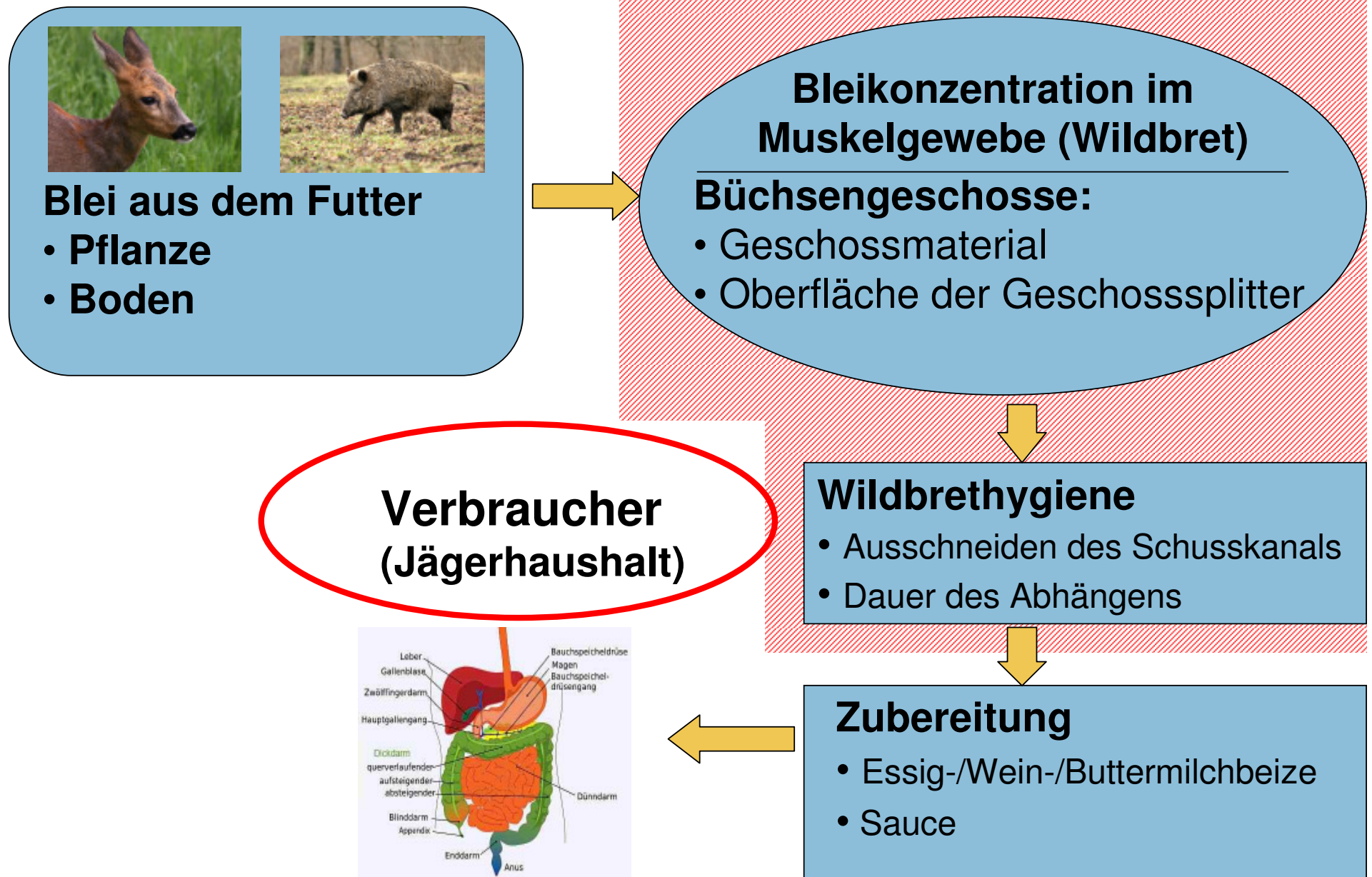
„Blei“ - Worum geht es?



Blei - Aufnahmepfade bei Futteraufnahme und durch Büchsengeschosses



Blei - Aufnahmepfade bei Futteraufnahme und durch Büchsengeschosses



Stoffliche Zusammensetzung von häufig jagdlich verwendeten Geschosstypen

Aufbau / Materialien	bleihaltig (Teilmantelgeschoss)	bleifrei (Vollgeschoss)
Kern	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Legierung aus Blei mit <ul style="list-style-type: none"> • Antimon • Arsen • Zink • ? 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Kupfer <ul style="list-style-type: none"> • 99% • 100%(Elektrolytkupfer) ➤ Tombak (Cu-Zn-Legierung Cu > 80% mit As)
Teilmantel	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Tombak (Cu-Zn- Legierung, Cu >80% mit As) ➤ Stahl (Flusseisen) 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Messing (Cu-Zn) Zn < 40%) ➤ ?
Überzug	<ul style="list-style-type: none"> • Nickel • Antimon • ? 	

Warum ist der Geschosstyp von Bedeutung ?

Teilmantelgeschosse

Geschosstypen

- Zerlegungsgeschosse
- Teilzerlegungsgeschosse
- Deformationsgeschosse

„Splitterwolke“

Biochemische Reaktionen im Muskelgewebe

Grenzflächenreaktion

(Geschosssplitter – Muskeleiweiß)

- Reaktionsprodukte aus gefällttem Eiweiß
- Je kleiner die Partikel
 - je größer die Oberfläche
 - desto höher die Blei-Gehalte im Wildbret

Kernaussagen

- **Verwendung bleihaltiger Zerlegungs- bzw. Teilzerlegungsgeschosse aus Sicht der Lebensmittelsicherheit problematisch**
 - **„Splitterwolke“**
- **Bei Kupfer-Geschossen keine vergleichbare „Splitterwolke“**
- **Deformationsgeschosse (Masseverlust < 10%) geringe bis sehr geringe Splitterwirkung**

Blei - Aufnahmepfade bei Futteraufnahme und durch Büchsengeschosses



Blei aus dem Futter

- Pflanze
- Boden



Bleikonzentration im Muskelgewebe (Wildbret)

Büchsengeschosses:

- Geschossmaterial
- Oberfläche der Geschosssplitter



Verbraucher (Jägerhaushalt)

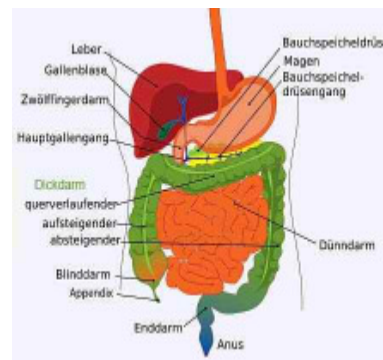
Wildbrethygiene

- Ausschneiden des Schusskanals
- Dauer des Abhängens



Zubereitung

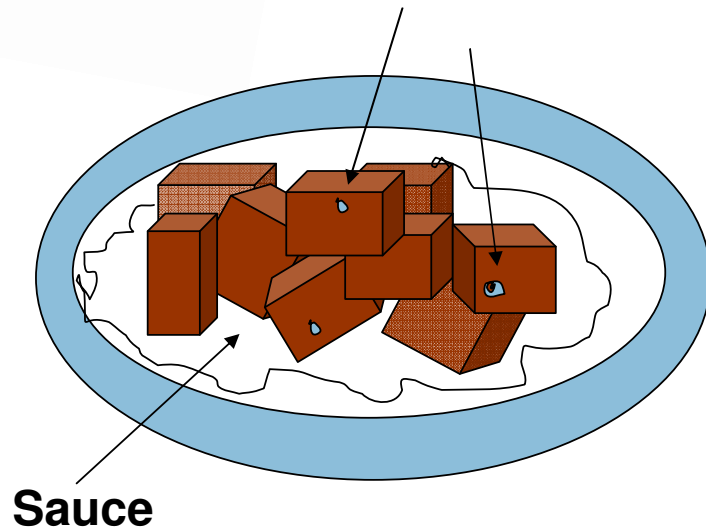
- Essig-/Wein-/Buttermilchbeize
- Sauce



Küchenmäßige Zubereitung (Vielverzehrer Jägerhaushalte)



**Wildgulasch mit
Partikeln des
Geschossbleis
„Splitterwolke“**



Zubereitungen:

- Beizen mit
- Essig und Öl
 - Wein



Effekte

- **Essigsäure**
 - pH-Wert-Senkung ↓
 - Löslichkeit des Bleis ↑
- **Temperatur**
 - Löslichkeit des Bleis in Wildbret und Saucen ↑

es folgen

Hintergrundinformationen

Hintergrundinformation zu Bleiverbindungen – BfR intern

Geschossblei

reagiert im Boden:

- elektrochemische Korrosion zu
Pb(+II), selten zu +IV
- an den Oberflächen der Bleipartikel aus Geschossen im Boden wurden bestimmt:
 - Bleihydroxycarbonat (Hydrocerussit)
 - Bleicarbonat (Cerussit), (schwer löslich)
 - Bleisulfat (Anglesit), (schwer löslich)
 - Bleiphosphat (Pyromorphit), (schwer löslich)
 - Bleioxide

am häufigsten in der Geschosskruste vorkommend: Hydrocerussit
(basisches Bleicarbonat)

Die genannten chemischen Verbindungen kommen als Bleiverbindungen auch geogen vor.

Geschossblei (Bleilegierungen)

Die aus toxikologischer Sicht größte Gefahr für die menschliche Gesundheit geht von Bleisalzen und lipidlöslichen Bleiverbindungen aus.

- Bleisalze sind in der Lage die Plazentabariere zu durchdringen und über die Muttermilch weitergegeben zu werden.
 - Bleisalze sind z. B.
 - essigsäures Blei, (Blei(II)-acetat,
Blei(II)-acetat kann durch Reaktion von Blei(II)-oxid mit Essigsäure gewonnen werden. Bleiacetat ist eine organischen Bleiverbindung, die hochlipophil ist und gut resorbiert wird.
 - salpetersäures Blei (Bleinitrat), die beide gut in Wasser löslich sind
- sowie
- schwefelsäures Blei (Bleisulfat),
 - kohlenstoffsaures Blei (Blei(II)-carbonat),
 - Blei(II)-phosphat, die in Wasser schwer löslich sind.

Gemessen wird Blei (Ionenkonzentration) im Vollblut

Wie gelangt das Blei ins Wildbret?

1. Orale Aufnahme (Futteraufnahme)

- Pflanze $\left\langle \begin{array}{l} \bullet \text{ luftbürtige partikelgebundene Ablagerungen} \\ \bullet \text{ über die Wurzel aufgenommene Bleiionen aus der Bodenlösung} \end{array} \right.$
- Boden $\left\langle \begin{array}{l} \bullet \text{ geogene Bleiverbindungen (partikelgebunden)} \\ \bullet \text{ luftbürtige partikelgebundene Ablagerungen} \end{array} \right.$

2. Bleieintrag aus Geschossmaterial ins Muskelgewebe durch bleihaltige jagdlich verwendete Büchsenmunition

3. inhalative Aufnahme

(in der Nähe von Bleihütten, Raffinerien und industriellen Fertigungsanlagen)

Blei im Boden

Herkunft

Blei wird aus der Luft (überwiegend partikelförmig gebunden und als nasse Deposition gemessen), z. B. in der Umgebung von Raffinerien oder bleiverarbeitenden Industrien in den Boden eingetragen oder ist aufgrund des Erzabbaus (z. B. im Erzgebirge oder im Harz) als hoher Bleigehalt in den Böden festzustellen.

Eine langjährige Ausbringung von größeren Mengen an Klärschlamm auf landwirtschaftliche Flächen kann ebenfalls zur Anreicherung von Blei im Boden führen.

Verfügbarkeit

„Im Gegensatz zu Cadmium, Zink und Nickel ist Blei in Böden sehr immobil und weist bei pH-Werten > 5 in der Regel eine sehr geringe Löslichkeit auf.“ (Scheffer-Schachtschabel 1984, S. 290). „Bei pH-Werten unter 4-5 nimmt die Löslichkeit und damit die Verfügbarkeit von Blei deutlich zu.“ (ebd. S.292).

„Eine Pb-Verlagerung und Auswaschung erfolgt in Böden infolge der geringen Pb-Löslichkeit nur in sehr geringem Maße. Bilanzierungen ergaben, dass etwa 80% des insgesamt immittierten Bleis in den obersten 20 cm der untersuchten Böden festgelegt wurden.“ (ebd. S. 291)

„Durch die organische Substanz des Bodens werden Schwermetalle als metallorganische Komplexe gebunden. Insgesamt nimmt die Stabilität der Schwermetallbindung durch Huminstoffe in der Reihe Cu > Pb > Cd > Zn ab.“ (ebd. S. 286)

Für die Bioverfügbarkeit von Blei aus dem Boden als wesentlich erachtete Verbindungen gelten: Bleioxide, Bleicarbonate und Bleiphosphate. Letztere sind sehr schwer löslich.

Blei (geogene und industriell hergestellte Bleiverbindungen)

Geogen kommt Blei in reiner Form nur sehr selten vor sondern ist überwiegend in Bleierzen gebunden (zumeist als Galenit (Bleisulfid PbS , Bleiglanz). Darüber hinaus sind noch Cerussit (Blei(II)-carbonat, PbCO_3 ; Krokoit (Blei (II)-chromat, PbCrO_4 und Anglesit (Blei(II)-sulfat, PbSO_4) zu finden. Natürlich vorkommende Bleiverbindungen sind nach Chemielexikon (<http://www.chemie.de/lexikon/Blei.html>) stets zweiwertig.

Industriell hergestellt wird raffiniertes Blei als **1. Werkblei**, das 2-5% Verunreinigungen, darunter Kupfer, Silber, Gold, Zinn, Antimon, Arsen, Bismut in wechselnden Anteilen enthält (ebd.) und aus dem in weiteren Raffinationsverfahren **2. Hüttenweichblei** mit einer Reinheit von 99,9 bis 99,97 % in den Handel kommt.

Geschossblei besteht bei den heute zum großen Teil für die Jagd verwendeten Teilmantelgeschossen aus Bleilegierungen, die als **3. Hartblei** bezeichnet werden. Je nach Zusammensetzung der Legierung variiert die Härte des Geschosses.

Hartblei ist nach **DIN 17641** eine Legierung mit einem Anteil von 8,7 - 9 % Antimon (PbSb 9 DIN 17641). Der Anteil an Antimon in Hartblei kann bis zu 25% betragen (Lexikon der gesamten Technik). In Hartblei sind meist Spuren einiger anderer Elemente (Kupfer, Arsen, Zinn) enthalten, die ebenfalls maßgeblich die Härte und Festigkeit der Legierung beeinflussen. Es gibt auch Hartblei mit geringeren Anteilen als 8,7 – 9% Antimon, das für bestimmte Geschosse verwendet wird. Bekannt ist, dass wiederverwertetes Hartblei von Akkumulatoren für Geschosse genutzt wird, wofür nach DIN 17641 Hartblei in der Legierung PbSb 8, PbSb 9 und PbSb 10 angegeben ist.

„Mit der Zeit hat sich das Schlagwort für Laborierungen mit Bleigeschossen etabliert „je schneller die Laborierung, desto härter die Bleilegierung“...

(<http://www.riflebulletcaster.com/main.php?Link=modules/aboutus/bl...>) Audruck: 28.01.2013.

Chemische Reaktionen des Geschossbleis im Boden

Charakterisierung der Bleiphasen

Elementares Geschossblei wird im Boden durch elektrochemische Korrosion zu Pb(+II) (selten zu +IV) oxidiert. An den Oberflächen der Bleipartikel wurden Bleicarbonat (Cerussit), Bleihydroxycarbonat (Hydrocerussit), Bleisulfat (Anglesit), Bleiphosphat (Pyromorphit), sowie Bleioxide (Massicot und Plattnerit) bestimmt (Uni Bern/infraconsult, 1997; Lin, 1996; Murray et al., 1997; Jørgensen & Willems, 1987; Müller et al., 2001; Chen et al., 2002). Das am häufigsten beobachtete Mineral in der Geschosskruste ist Hydrocerussit. In bleibelasteten Böden in der Nähe von Verhüttungswerken wurden u.a. stark unlösliche Bleiphosphate und -sulfate festgestellt (Juillot, 1998).

Quelle:

Wersin, Paul (2007) Gefährdung von Grundwasser durch Schiessanlagen: Blei und Antimon; Bundesamt für Umwelt (BAFU), Bern

Nahrung

Reh

- Äsungsverhalten -

In Abhängigkeit vom Äsungsverhalten der Rehe, die sich überwiegend von weichen Kräutern und Blättern von Sträuchern ernähren, können die Tiere partikelgebundenes Blei als Ablagerung auf den Pflanzenteilen aufnehmen sowie Blei, das aus dem Boden über die Wurzeln in Pflanzenteilen gespeichert wurde. Rehe bevorzugen Pflanzenteile, die etwa 75 Zentimeter über dem Boden stehen (Andersen et al., S. 92).

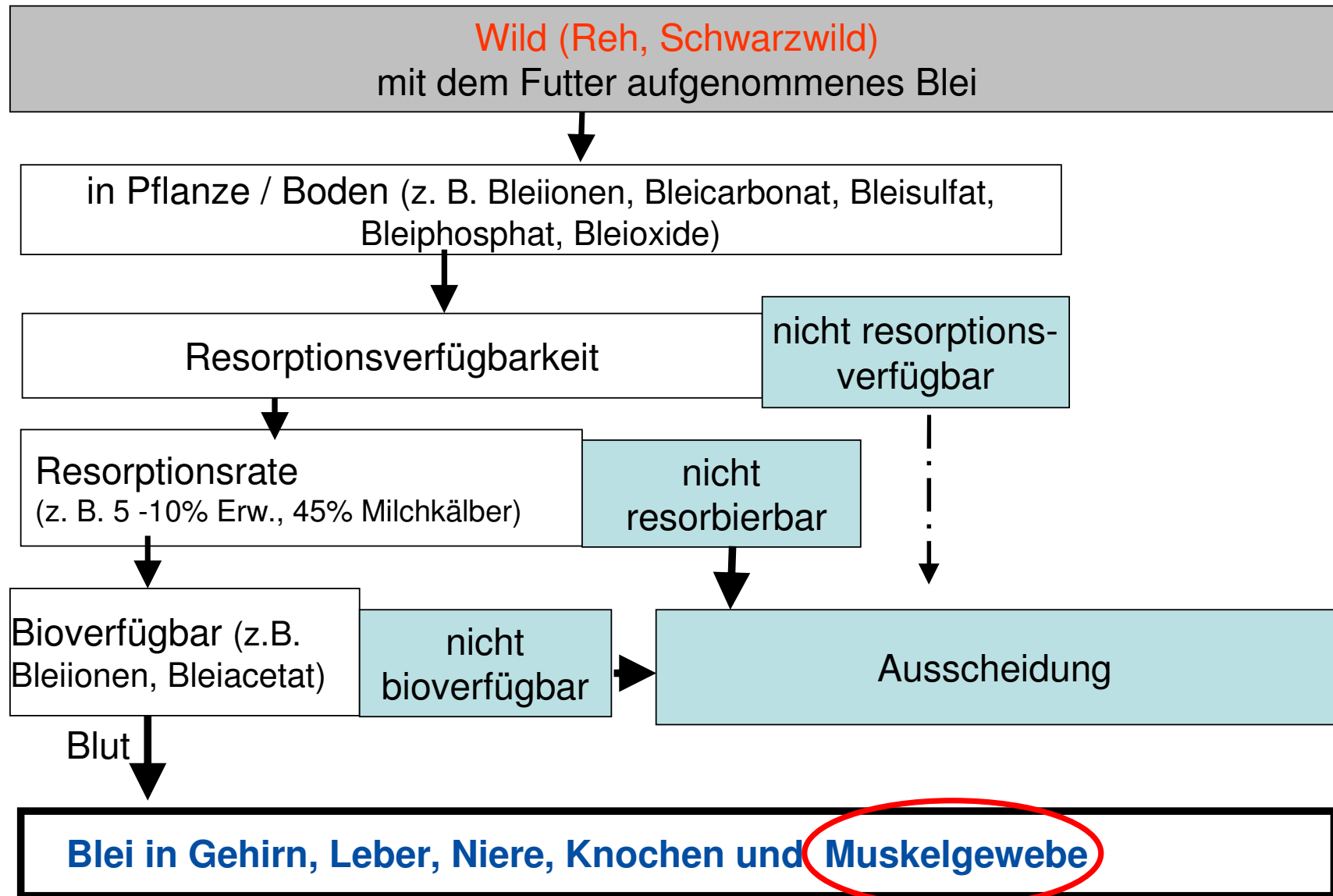
- **Blei in Pflanzen (allg.) -**

„Zunächst reichert sich das Blei in oder auf der Wurzeloberfläche an und wird erst bei höherem Pb-Angebot in die oberirdischen Pflanzenteile transportiert. In der Regel steigen die Pb-Gehalte der verschiedenen Pflanzenteile in der Reihe: Körner < Früchte < Knollen < Stengel < Blätter < Wurzeln.“ (Scheffer-Schachtschabel 1984, S. 291)

Wie hoch Rehe mit verschiedenen Schadstoffen in der Umwelt belastet sind, darüber gibt die Umweltprobenbank des Bundes Auskunft. Im Februar 2012 wurde die Richtlinie zur Probenahme und Probenbearbeitung Europäisches Reh (*Capreolus careolus*) eingeführt, die als Grundlage für Probennahme, Transport, Lagerung und chemische Charakterisierung von Rehlebern als Bioindikator dient. Zur Zeit sind noch keine Daten zu Bleigehalten in Rehlebern im Internet verfügbar; für Kupfergehalte liegen diese vor.

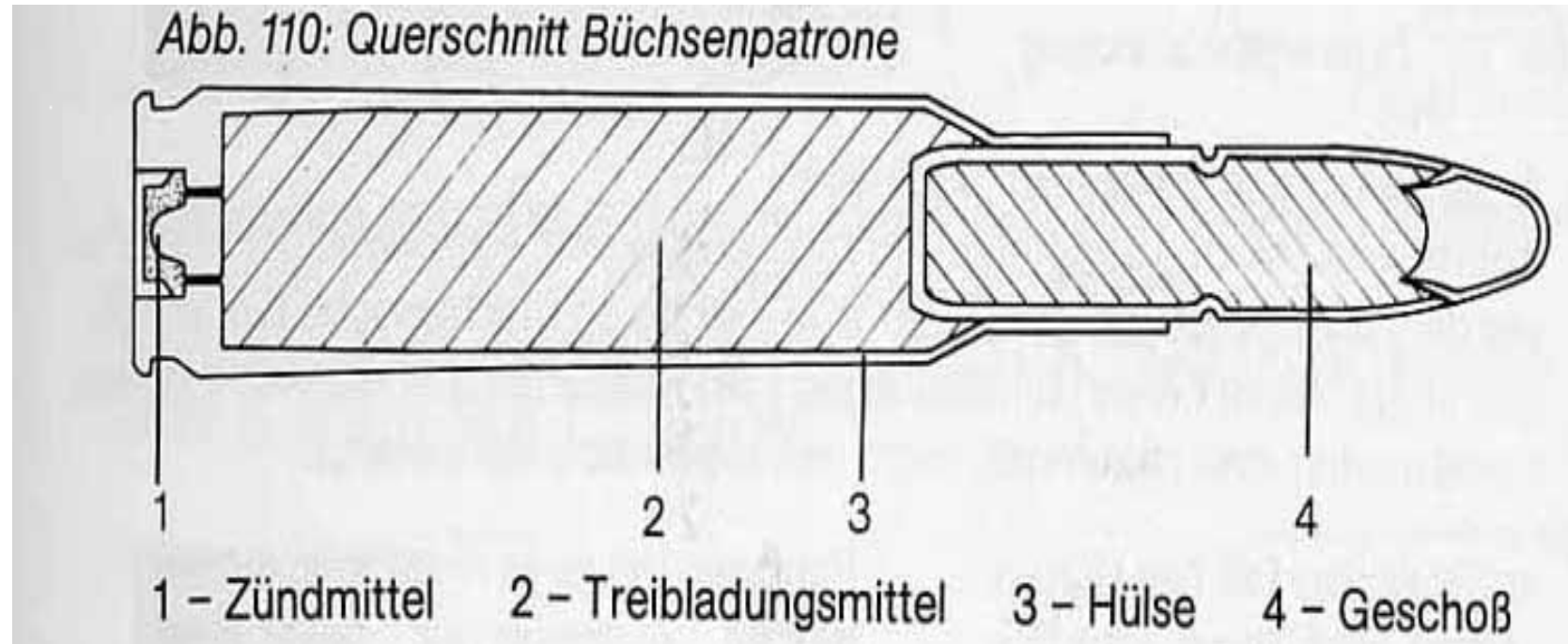
Reidar Andersen, Patrick Duncan, John D. C. Linnell (Hrsg): *The European Roe Deer: The Biology of Success*. Scandinavian University Press, Oslo 1998

Modellhafte Betrachtung der Bioverfügbarkeit von Blei (alimentär)



nach Hack et al., 1999, modifiziert

Geschosswahl



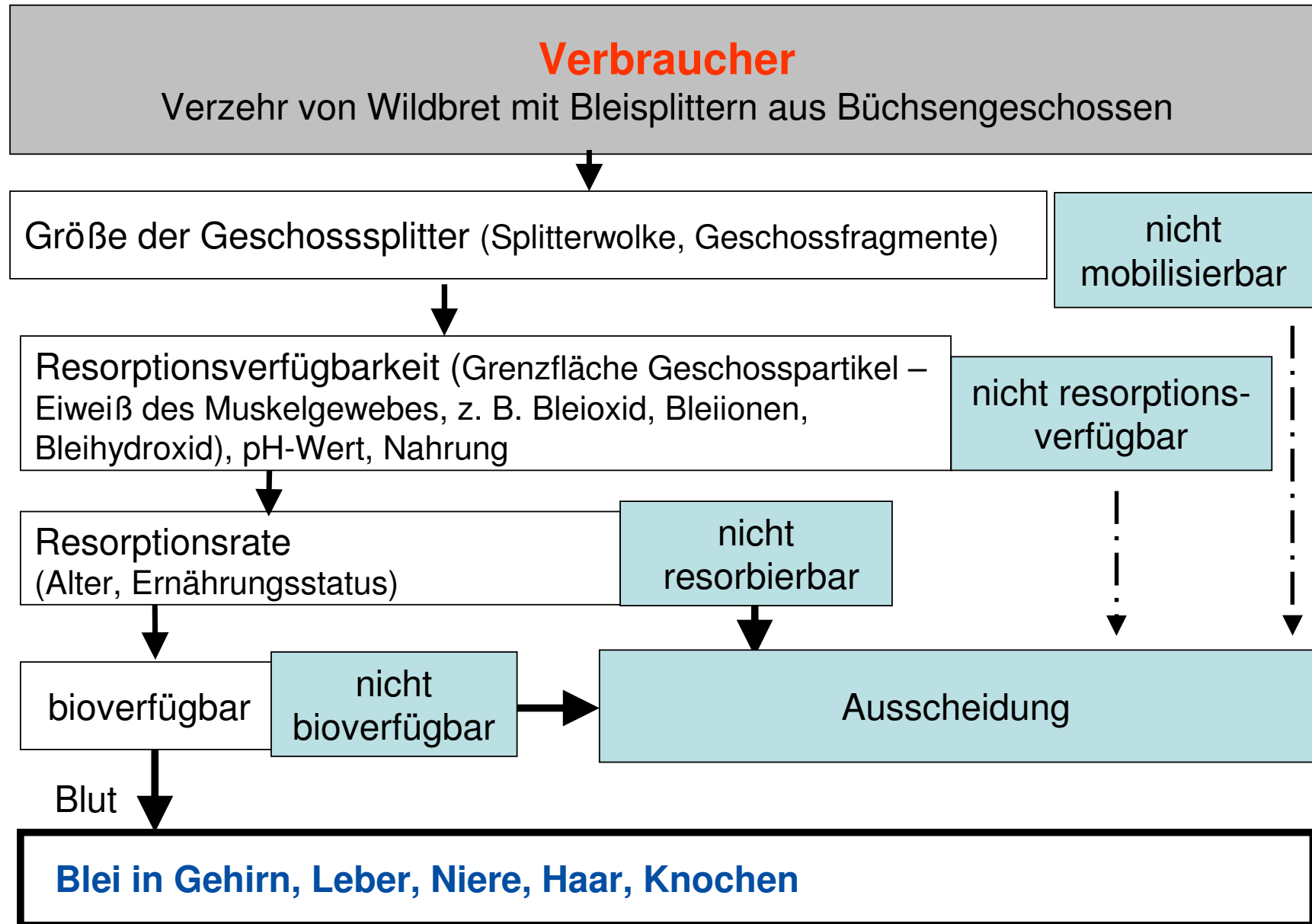
Quelle:

<http://www.jagd.it/waffenkunde/munition/index.htm>

Bleihaltige Patrone			Bleifreie Patrone		
Bauteile			Bauteile		
a) Hülse besteht aus Messing (Kupfer-Zink-Legierung mit bis zu ca. 40 % Zinkanteil)			a) Hülse besteht aus Messing (Kupfer-Zink-Legierung mit bis zu ca. 40 % Zinkanteil)		
b) Geschoss			b) Geschoss		
Geschosstyp: Vollgeschoss			Geschosstyp: Vollgeschoss		
Bezeichnung	Material	Anteil	Bezeichnung	Material	Anteil
• Teilweise selbst gegossen	Bleilegierung	Hartblei mit Anteilen von Antimon, Arsen, Bismut u.a.	<u>Teilerlegungsgeschoss:</u> <ul style="list-style-type: none"> • Brenneke TAG • KJG • Bionic Yellow <u>Deformationsgeschoss:</u> <ul style="list-style-type: none"> • Barnes-X und XLC • Barnes-TSX und TTSX • Lapua Naturalis und LR Naturalis • Reichenberg HDB • Aero • Bionic Black ▪ Nosler E-Tip 	Reines Kupfer oder Kupfer-Zink-Legierung (z.T. mit Lacküberzug bzw. Beschichtung)	99 % oder 100% (Elektrolytkupfer) • Tombak (>80% Cu mit Zn und As) • Messing (< 40% Zn)

Bleihaltige Patrone			Bleifreie Patrone		
b) Geschoss			b) Geschoss		
Geschosstyp: Teilmantelgeschoss Geschosskern besteht aus einer Bleilegierung mit Anteilen von Antimon, Arsen, Bismut u. a.			Geschosstyp: Teilmantelgeschoss Geschosskern besteht aus Zinn		
Bezeichnung	Material	Anteil	Bezeichnung	Material	Anteil
<u>Teilerlegungsgeschoss:</u> • Teilmantel (Rund-, Spitz- oder Flachkopf) • UNI Classic • Kegelspitz KS <u>Deformationsgeschoss:</u> • Evolution • ID Classic	Tombak-plattierter Stahlmantel Tombak Flusstahl	Flusseisen mit Überzug aus einer Kupfer - Zink-Legierung (> 80% Kupfer) Kupfer - Zink-Legierung (> 80% Kupfer) mit glatter Nickelschicht Flusseisen	<u>Teilerlegungsgeschoss:</u> • Brenneke TIG nature <u>Deformationsgeschoss:</u> • Brenneke TUG nature	Nickelplattierter Stahlmantel (Flusseisen)	

Modellhafte Betrachtung der Bioverfügbarkeit von Geschossblei



nach Hack et al., 1999, modifiziert

Verzehr von Wildbretzubereitungen

- Blei im menschlichen Organismus -

„Die gastrointestinale Absorptionsquote beim Erwachsenen wird auf 10 %, bei Kindern dagegen auf 50 % geschätzt. Kinder speichern nur etwa 60 % des Gesamtleis im Knochen (Erwachsene 90 %), der mobilisierbare Anteil (vorwiegend im Weichteilgewebe) von Blei ist bei ihnen höher.“

Auszug aus: Kommission "Human-Biomonitoring" 1996), vgl:

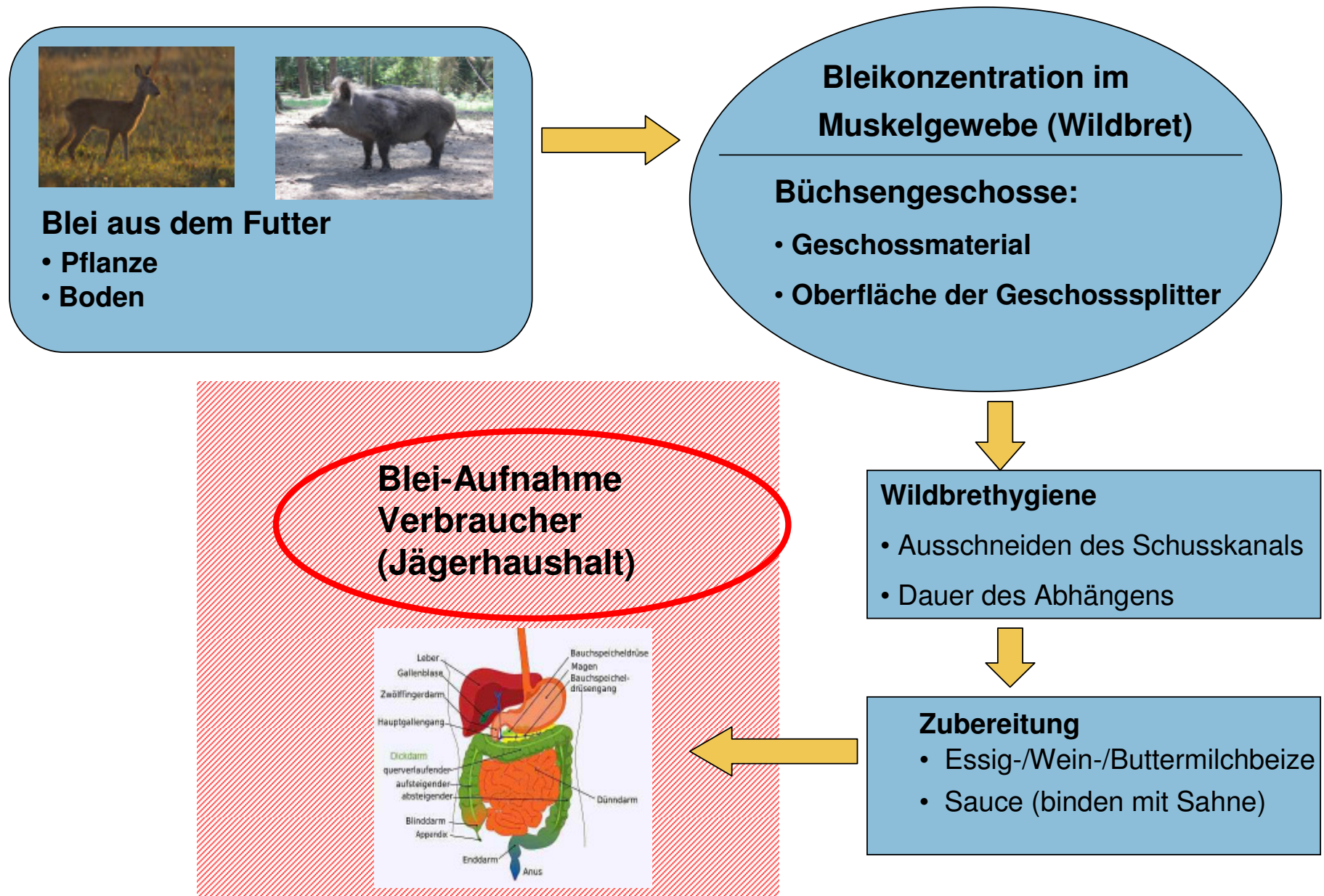
<http://www.allum.de/stoffe-und-ausloeser/blei/analytik-und-biomonitoring>

Die Halbwertszeit von Blei im Gewebe liegt bei ca. 20 Tagen. 75% davon werden renal, also über die Niere und 25% biliär, also über die Galle, ausgeschieden. Die Halbwertszeit von Blei im Knochenspeicher liegt bei 20 - 30 Jahren.

Das Dilemma besteht darin, dass Human-Biomonitoring-Messungen die Belastung von Körperflüssigkeiten und Körpergeweben mit Umweltstoffen bzw. deren Metaboliten erfassen. Sie geben keine Auskunft über die Quelle eines Umweltstoffes, da alle Quellen (Umwelt, lebensstilbedingte Quellen, Nahrung) integral erfasst werden.

So sagt der Blut-Bleiwert, gemessen im Vollblut, etwas über den Gehalt an Blei in den Erythrozyten aus (in deren Zellwänden die Bleiionen zu 90% eingelagert sind), nicht aber über dessen Herkunft.

Blei - Aufnahmepfade: Futteraufnahme und Büchsendgeschosse



Verbraucher

Modellhafte Betrachtung der Bioverfügbarkeit von Blei

