

Untersuchungen zur Entwicklung eines Geschosstyps mit geringerer Bleisplitterabgabe ans Wildbret

Development of a new type of projectile with reduced lead contamination of game

K.-H. Schwind

Zusammenfassung

Seit nunmehr 50 Jahren ist bekannt, dass Wildbret mit Blei kontaminiert sein kann, das vom Tötungsgeschoss stammt. Moderne Hochleistungsgeschosse mit Blei sind so konstruiert, dass sie beim Auftreffen und Durchgang durch den Wildkörper möglichst viele Geschosssplitter abgeben und so einen hydrodynamischen Schock auslösen, der die Tiere schnell tötet. Im Entwicklungslabor eines Herstellers für Jagdmunition wurde ein Geschoss entwickelt, das für die vorliegenden Arbeiten zur Verfügung stand und bei Beschussversuchen von Gelatineblöcken eine geringere Bleiabgabe zeigte. Die analytische Untersuchung eines mit bleihaltigem Kegelspitzgeschosstyp (KS-Typ), sowie eines mit bleireduziertem Kegelspitzgeschosstyp beschossenem Gelatineblocks des Herstellers zeigte, dass das neuentwickelte bleireduzierte Geschoss aufgrund seiner Tendenz zur Bildung von größeren Splintern (bis zu 9 mm Länge), die seitlich weniger weit streuen, in Längsrichtung zum Schusskanal in einem engen Bereich zwar eine höhere Bleiabgabe als der konventionelle KS-Typ besitzt, infolge seiner reduzierten Blei- und Splitterabgabe seitlich zum Schusskanal jedoch eine deutlich verminderte Gesamtbleiabgabe zeigt. Ab einer Entfernung von 5 cm radial um den Schusskanal wird ein Gehalt von 0,01 – 0,1 mg Blei/kg Gelatine nicht mehr überschritten. Aufgrund der jagdlichen Praxis, den Einschusskanal auszuschneiden und ein eventuell steckengebliebenes Restgeschoss herauszuschneiden, können bei Verwendung des bleireduzierten Geschosstyps sehr viel mehr Geschosssplitter durch Herausschneiden aus dem Wildbret entfernt werden als dies beim Einsatz des konventionellen KS-Typs möglich ist, da die Splitter des neuentwickelten Geschosstyps seitlich zum Schusskanal weniger weit streuen.

Summary

Since 50 years it is known, that game can be contaminated with lead from projectiles. Modern lead containing projectiles are constructed in a way that produces many (mainly small) splitters during invasion into the game to cause a hydrodynamic shock wave killing the animal immediately. In the laboratories of a manufacturer of ammunition for hunters a projectile with a reduced lead level was developed showing a lower lead contamination in gelatine blocks. The analytical investigation of gelatine blocks shot with conventional lead projectiles from the cone-point bullet type and a new developed type with reduced lead content showed that the new developed projectile had a lower total lead disposal than the conventional cone-point projectile type. Applying the new developed projectile the lateral dispersion of lead around the channel of ascent was higher in a very small area, but overall a significantly reduced total lead disposal around the channel of ascent was observed. In a distance of 5 cm radial around the channel of ascent the lead level did not exceed 0.01-0.1 mg lead/kg gelatine. Due to the common hunter's practice to cut out the channel of ascent and also to remove a present projectile, much more splitters of the projectile can be removed compared to the use of a conventional lead containing cone-point bullet.

| | |
|------------------------|---|
| Schlüsselwörter | Blei – Kontamination – Wildbret – Kegelspitz-Geschoss – Fleisch - bleireduziertes Kegelspitz-Geschoss |
| Key Words | lead – contamination – game – cone-point bullet – meat – lead level reduced cone-point bullet |

Einleitung

Erstmals in der Literatur begegnet uns dieser Sachverhalt im Jahr 1963, als einer Forschungsgruppe aus dem Vereinigten Königreich eine Fasanenpastete durch Zufallsfund mit dem bis dahin unerwarteten Bleigehalt von 4 p(arts) p(er) m(illion) (ppm) oder 4 mg/kg auffiel [1]. Rückschlüsse, die schon damals gezogen wurden, führten zu der Vermutung, dass die Bleikontamination des Fasans vom Tötungsgeschoss herrührte. Bis zum heutigen Zeitpunkt haben sich an dieser Situation aller Wahrscheinlichkeit nach zumindest keine gravierenden Änderungen ergeben. Das war auch das Resultat eines Fachgesprächs, das am 18. und 19. März 2013 am Bundesinstitut für Risikobewertung in Berlin abgehalten wurde. Vorrangiges Ziel dieser Veranstaltung war es, Konsequenzen im Blick auf die Beschaffenheit der in der jagdlichen Praxis verwendeten Munition aufzuzeigen und das ballistische und physiologische Gefährdungspotential von Geschossen aus alternativen Materialien im Verhältnis zum Blei darzustellen.

Dass die eingangs geschilderte Problematik immer noch auftritt, zeigt beispielsweise eine Scharzwildprobe (Abb. 1), die uns im Rahmen einer laufenden Routineuntersuchung zugesandt wurde. Zur Verdeutlichung der Größe der Bleisplitter ist im unteren Teil der Abbildung 1 ein Lineal abgebildet, das einen ziemlich großen Bleisplitter von etwa 3 Millimetern zeigt. Die weiteren makroskopisch sichtbaren Bleisplitter sind jeweils mit weißen Ringen gekennzeichnet.

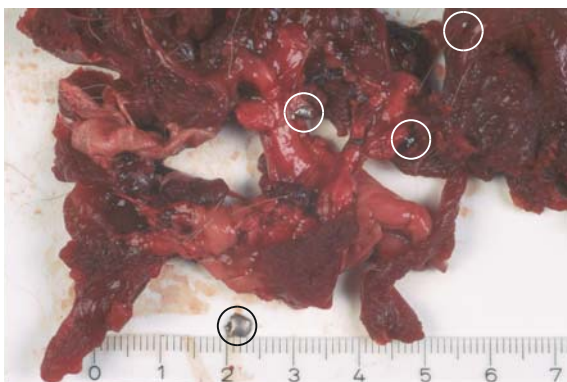


Abb. 1: Eine zur Untersuchung eingesandte Wildbretprobe

Auswirkungen von Blei auf die Gesundheit

Das Element Blei wird von der International Agency for Research on Cancer (IARC) mit seinen anorganischen Verbindungen in die Kategorie 2A als „wahrscheinlich krebserzeugend für den Menschen“ eingeordnet [2]. Aufgrund des Fehlens einer Wirkungsschwelle ist keine Bleiaufnahmemenge toxikologisch ableitbar, die als unbedenklich gilt. Besonders kritische Fakten sind darüber hinaus, dass das Element durch die Plazenta in den Organismus des Fötus gelangt und dieser damit denselben Blutkonzentrationen ausgesetzt ist wie die Mutter. Bereits durch eine einmalige hohe Bleiaufnahme aus Lebensmitteln kann eine negative Beeinträchtigung ausgelöst werden. Bei Kindern besitzt Blei neurotoxische Folgen und führt zu negativen Auswirkungen auf Aufmerksamkeit, Intelligenzleistungen und Verhalten. Im Erwachsenenalter kann Blei eine Reduzierung der Nierenfunktionsleistung hervorrufen [3]. Ebenso kann das Schwermetall für negative Herz-Kreislauf-Effekte mitverantwortlich sein, wie beispielsweise einer Blutdruckerhöhung [4].

Beschussversuche zur Entwicklung eines KS-Geschosstyps mit geringerer Splitter- und Gesamtbleiabgabe

Um das Splitterbildungsverhalten unterschiedlicher Geschosstypen untersuchen und mit anderen vergleichen zu können, wurden zunächst Beschussversuche an Gelatineblöcken durchgeführt. (Die Geschosßbahn und ein großer Teil der abgesplitterten Teilchen sind in Gelatine direkt sichtbar.) Dazu wurden Gelatineblöcke mit den Dimensionen 15 cm (B) x 15 cm (H) x 35 cm (T) hergestellt (Abb. 2) und anschließend unter standardisierten Bedingungen mit entsprechender Testmunition beschossen. Noch am selben Tag, an dem die Beschussversuche stattfanden, wurden die Gelatineblöcke nach Kulmbach gebracht. Dadurch sollte ein „Ausheilen“ der Schusskanäle (das nach einiger Zeit im Gelatineblock eintritt), in Verbindung mit dem „Auflösen“ kleinster Bleisplitteranteile vermieden werden. Sofort nach dem

Eintreffen der Blöcke in Kulmbach wurden Röntgenaufnahmen für eine qualitative Auswertung der Beschussversuche angefertigt. Anschließend erfolgte über Nacht eine Lagerung der Blöcke bei 6 °C. Am nächsten Tag wurden die Blöcke für weitere Dokumentationszwecke fotografiert.



Abb. 2: Gelatineblock zur Durchführung von Beschussversuchen

Um auf analytischem Weg Aufschluss über die Verteilung der Bleisplitter im Gelatineblock zu erhalten, erfolgte eine systematische Zerlegung der Blöcke mit einem eigens dafür angefertigten Werkzeug aus Edelstahl. Die Blöcke wurden dazu zunächst in jeweils 5 Scheiben mit einer Dicke von 7 cm unterteilt. Im Anschluss daran wurde jede Scheibe mit einem Schneidwerkzeug aus Edelstahl entlang des Schusskanals in 12 Segmente (Abb. 3) zerlegt, in denen jeweils nach Gefrier-trocknung und weiterer Probenaufarbeitung der Bleigehalt bestimmt wurde. Aus jedem beschossenen Gelatineblock resultierten somit 60 Einzelproben, in denen eine Bleibestimmung vorgenommen wurde. Anhand dieser Einzeldaten ließ sich die Geschosssplitterverteilung entlang des Schusskanals in den Gelatineblöcken bestimmen.

Zur Durchführung der Beschussversuche stand im Entwicklungslabor der RUAG Ammotec GmbH in Fürth eine Schiessbahn von bis zu 500 Metern Länge zur Verfügung, in der die Versuche unabhängig von Witterungseinflüssen bei einer Temperatur von 15 °C durchgeführt werden konnten. Die Beschussversuche erfolgten in allen Fällen mit derselben Waffe aus einer Entfernung von 100 m zum je-

weiligen Gelatineblock. Über eine spezielle Auffangvorrichtung hinter dem Ziel war es möglich, aus den Blöcken austretende Restgeschosse abzufangen, um anschließend deren Gewicht zu bestimmen.

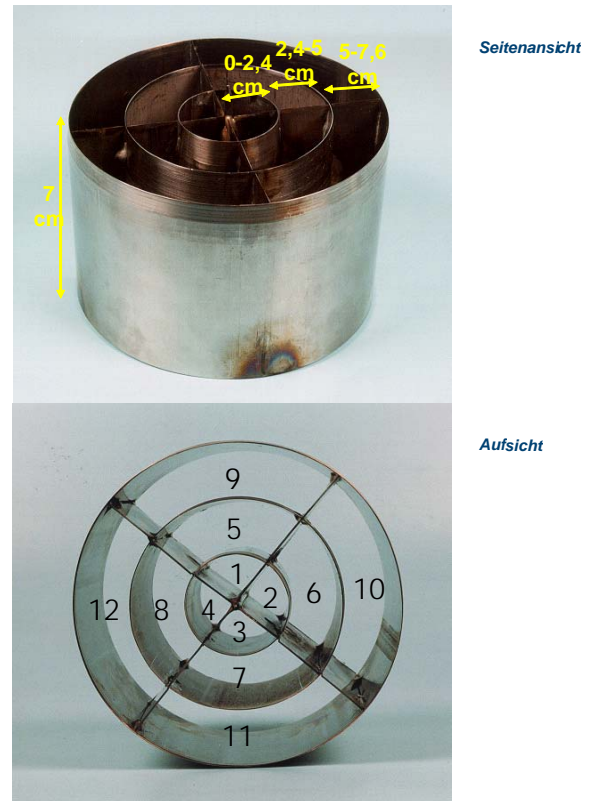


Abb. 3: Werkzeug zum Zerteilen der beschossenen Gelatineblöcke entlang des Schusskanals in 12 Segmente

Um möglichst schnell eine erste qualitative Beurteilung der Beschussversuche für unterschiedliche Geschosarten durchführen zu können, wurden von den Gelatineblöcken unmittelbar nach den Beschussversuchen Fotografien und Röntgenaufnahmen angefertigt. Die Abbildung 4 zeigt einen bei einer Temperatur von 15 °C mit konventioneller Kegelspitzmunition beschossenen Gelatineblock. Deutlich erkennbar ist der Drall des Geschosses, der in Verbindung mit der Geschossenergie und Geschosssplintern für die schraubenförmigen Zeichnungen im Gelatineblock verantwortlich ist. Das Restgeschoss, das noch im Block steckt, ist ebenfalls gut zu erkennen. Werden jedoch Röntgenaufnahmen mit energiereicher „harter“ Röntgenstrahlung aufgenommen, sind Bleisplitt-

ter bis zu einer Größe von etwa 0,1 mm noch deutlich erkennbar.



Abb. 4: Ein mit konventioneller Kegelspitzmunition beschossener Gelatineblock (Seitenansicht)

Anhand von Röntgenaufnahmen lassen sich bei diesem mit konventioneller Kegelspitzmunition beschossenen Gelatineblock (Abb. 5) vereinzelte Bleisplitter noch bis in 9,2 cm Entfernung vom Schusskanal feststellen. Um aber Geschosssplitter, die kleiner als 0,1 mm sind noch erfassen zu können, ist es unabdingbar eine chemische Analyse des Gelatineblocks auf Blei durchzuführen.

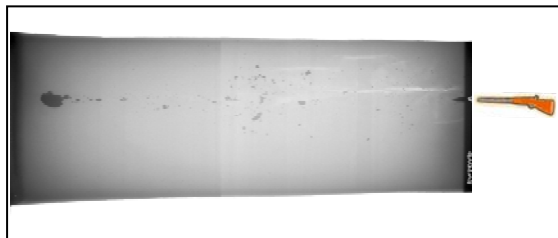


Abb. 5: Röntgenaufnahme eines mit konventioneller Kegelspitzmunition beschossenen Gelatineblocks (Seitenansicht)

Ergebnisse der Beschussversuche mit konventionellem und bleireduziertem Kegelspitgeschoss

Um die chemische Analyse auf das Element Blei mit Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) durchführen zu können, wurden die beschossenen Gelatineblöcke – wie schon beschrieben – mit Hilfe des Schneidwerkzeugs (Abb. 3) systematisch zerlegt. In Abbildung 6 sind die analytisch mit Atomabsorptionsspektrometrie ermittelten Bleikonzentrationen in den Gelati-

neblockscheiben und entsprechenden Segmenten von mit konventioneller DN KS-Munition und dem bleireduzierten KS-Geschosstyp gegenübergestellt. Vergleicht man die Bleiabgaben des Geschosstyps „DN KS“ mit denen des neuentwickelten Typs „DN KS bleireduziert“ auf der Basis der vorliegenden Bleianalysedaten in Abhängigkeit von der radialen Entfernung zur Geschossbahn in den beiden untersuchten Gelatineblöcken, so zeigen sich deutliche Unterschiede. Für diesen Vergleich wurden die Bleikonzentrationen in den Segmenten 1 - 12 jeder Scheibe eines Gelatineblocks summiert und (bezogen auf diese Summe) der prozentuale Anteil des Bleigehalts ermittelt, der in den Entfernungen 0 – 2,4 cm (Segmente 1 - 4), 2,4 - 5,0 cm (Segmente 5 - 8) und 5,0 - 7,6 cm (Segmente 9 - 12) vom Schusskanal vorliegt. Damit kann die radiale Bleiabgabe um den Schusskanal in den Gelatineblöcken beschrieben werden.

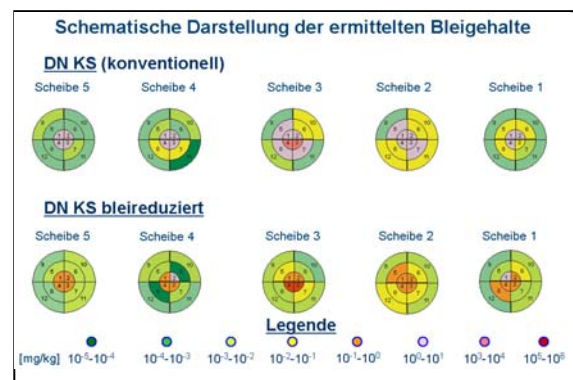


Abb. 6: Analytisch ermittelte Bleigehalte der Gelatineblockscheiben und ihrer Segmente nach Beschuss mit dem konventionellen KS-Geschoss sowie mit dem bleireduzierten KS-Geschoss

Vergleicht man nun die Bleiabgaben des konventionellen und des neuentwickelten bleireduzierten KS-Typs im Blick auf die jeweilige Entfernung zum Schusskanal in Abbildung 7, so fällt auf den ersten Blick auf, dass in den Gelatinescheiben 5, 4 und 3 keine allzu großen Unterschiede vorliegen. In den Scheiben 2 und 1 verhält sich die Sache anders. Beim konventionellen KS-Typ lässt sich ablesen, dass in Scheibe 1 etwa 12 % der Bleiabgabe im Bereich 2,4 – 5,0 cm vom Zentrum des Schusskanals entfernt lokalisiert sind. Schon hieraus wird deutlich, dass dieser Munitions-

typ eine größere Streuung – im Blick auf die Bleiabgabe beinhaltet. Beim bleireduzierten Geschoss sieht man, dass die Abgabe von Bleisplintern im Wesentlichen auf den Bereich 0 - 2,4 cm beschränkt ist, während aufgrund der größeren Splitterstreuung beim konventionellen „DN KS“ noch bis zu 2 % des jeweiligen Scheibenbleigehalts im Abstand von mehr als 2,4 cm zum Schusskanal auftreten. Beim Vergleich der Bleiabgaben der beiden mit Gelatineblöcken getesteten Geschosstypen ist also festzustellen, dass die Splitter des bleireduzierten Geschosstyps weniger weit streuen als beim konventionellen Typ.

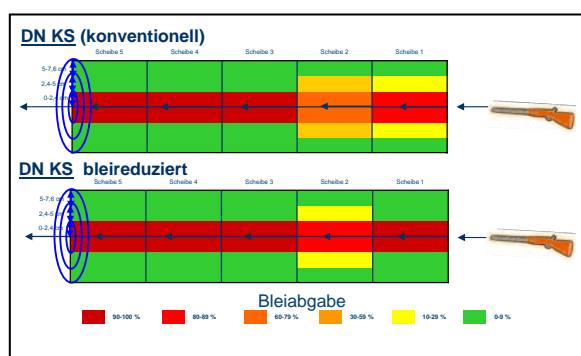


Abb. 7: Bleiabgabe in Abhängigkeit von der Entfernung zum Schusskanal (bezogen auf den Gesamtleigehalt pro Gelatinescheibe)

Zur Betrachtung des Zusammenhangs zwischen mittlerer Bleiabgabe in Abhängigkeit von der Geschossdurchdringungstiefe wurden die in den Segmenten 1-12 gemessenen Bleigehalte einer jeden Gelatineblockscheibe addiert und die Summenwerte entsprechend ihrer Position im beschossenen Gelatineblock aufgetragen. In dieser Darstellung fällt nochmals auf, dass der Geschosstyp „DN KS bleireduziert“ auf den ersten 7 cm (d. h. in Scheibe 1) eine etwa vierfach höhere Bleiabgabe besitzt, als das konventionelle KS-Geschoss. Nach weiteren 7 cm Eindringtiefe haben sich die Bleiabgaben für beide Geschosstypen mit Summenwerten von 1,97 ppm bzw. 2,45 ppm auf ein recht ähnliches Niveau angenähert. Nach insgesamt 21 cm Eindringtiefe in den Gelatineblock erreichen beide Geschosstypen ihre maximale Bleiabgabe (Abb. 8). Der Blei-Summenwert in der sich anschließenden dritten Gelatineblockscheibe beträgt beim bleireduzierten KS-Geschoss 398.000 ppm, jedoch nur 2.400 ppm (we-

niger als das 160-fache) beim konventionellen KS-Geschoss.

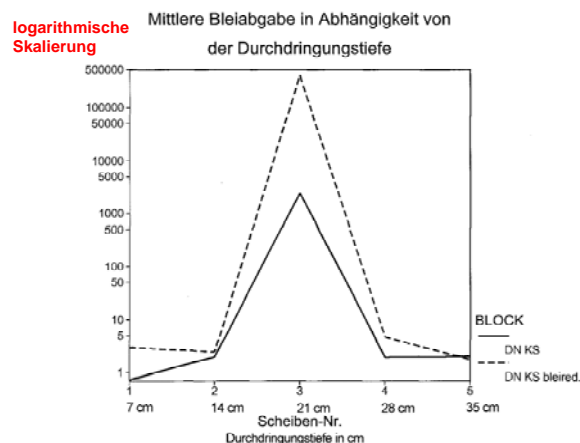


Abb. 8: Zusammenhang von mittlerer Bleiabgabe mit der Geschossdurchdringungstiefe

Nach insgesamt 28 cm Eindringtiefe in den Gelatineblock geht die Bleiabgabe bei beiden Geschosstypen wieder stark zurück und erreicht im Falle des konventionellen DN KS-Geschosses 1,95 ppm, beim bleireduzierten Typ 4,68 ppm. Während nach dem Durchgang durch die verbleibenden 7 cm Gelatine die Bleiabgabe beim neuentwickelten bleireduzierten Geschosstyp noch auf den Wert von 1,75 ppm abnimmt, bleibt der Wert für den konventionellen Typ in etwa konstant.

Analytik zur Bestimmung in Pb in beschossenen Gelatineblöcken

Die Analyse von Blei (Pb) in der zu untersuchenden Matrix erfolgte nach entsprechender Probenvorbereitung mit Hilfe der Atomabsorptionsspektroskopie (AAS). Nach dem Zerteilen der Blöcke in jeweils 7 cm dicke Scheiben werden die Proben gefriergetrocknet. Anschließend wird jedes gefriergetrocknete Segment (in Abhängigkeit von seiner Lage im Block, siehe Tab. 1) mit konzentrierter Schwefelsäure (H₂SO₄) versetzt. Die ablaufende Reaktion führt infolge der stark wasserentziehenden Wirkung der H₂SO₄ zu einem zähflüssigen schwarzbraunen Öl. Nach zweistündigem Rühren wird ebenfalls sehr vorsichtig portionsweise 30 %iges Perhydrol (H₂O₂) zugegeben, bis eine Gelbfärbung der Lösung eintritt. Durch das H₂O₂ wird der schwarze

Gelatine-Kohlenstoff zu CO₂ oxidiert und entweicht.

Um Blei bzw. präzipitiertes Bleisulfat (PbSO₄) in Lösung zu bringen, wird Königswasser (3 Teile HCl konz. + 1 Teil HNO₃ konz.) zugegeben. Es bildet sich eine klare gelbgefärbte Lösung. Anschließend wird die „nassveraschte“ Probe quantitativ in einen 250 ml Messkolben überführt, mit H₂O bidest. aufgefüllt und

ein Aliquot von 10 ml entnommen. Der pH-Wert in diesem Aliquot wird mit konz. Ammoniak (NH₃) auf ca. pH 1 eingestellt und das Blei aus diesem Aliquot mit Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) bestimmt.

Die damit erreichbare Nachweisgrenze für Blei in Gelatine liegt bei 0,020 mg/kg Trockenmasse (TM) bzw. 0,005 mg/kg Frischmasse (FM).

Tab. 1: Reagenzienmengen für die „Nassveraschung“ der Gelatineblocksegmente

| Reagentienmenge für | Innere Segmente (Abb. 30, Segment 1-4) | Mittlere Segmente (Abb. 30, Segment 5-8) | Äußere Segmente (Abb. 30, Segment 9-12) |
|--------------------------------------|--|--|---|
| H ₂ SO ₄ [ml]* | 15 | 30 | 40 |
| H ₂ O ₂ [ml]* | 45 | 80 | ca.90 |
| Königswasser [ml]* | 45 | 50 | ca.60 |
| NH ₃ [ml]* | 3-4 | 4-5 | 5-6 |

*: Alle Reagenzien müssen der Qualität „Suprapur“ entsprechen

Qualitative Untersuchung eines Testgeschosses

Vom Hersteller der Jagdmunition wurde uns neben einem Prototyp des intakten bleireduzierten KS-Geschosses auch ein bleireduziertes Restgeschoss nach Gelatinebeschuss zur Überprüfung auf mögliche Spuren von störenden Metallkomponenten und Verunreinigungen übergeben. Im Restgeschosß nach Gelatinedurchschuss wurden neben den Hauptbestandteilen Blei (Pb) und Zinn (Sn) geringe Spuren der Metalle Kupfer (Cu), Zink (Zn) und Eisen (Fe) festgestellt. Kadmium (Cd), als mögliche Verunreinigung von technischem Zink, wurde nicht detektiert (Abb. 9).

Vom intakten Geschoss wurde der Geschosskern vorsichtig aus dem Tombakmantel herauspräpariert und ebenfalls mit Röntgenfluoreszenzspektroskopie untersucht. Der vordere Teil des Geschosskerns (Geschosskopf) enthielt neben Blei noch Antimon (Sb). Verunreinigungen wie Zink (Zn), Kupfer (Cu) oder Kadmium (Cd) waren nicht detektierbar. Im Mittelstück des Geschosskerns wurden neben Pb und einem geringeren Sb-Anteil nur an der Oberfläche Spuren von Cu festgestellt

(Die Cu-Spuren rühren vom Tombakmantel her).



Abb. 9: Zur Verfügung gestellte Geschosse des Typs DN KS-bleireduziert zur qualitativen Untersuchung mit Röntgenfluoreszenzspektroskopie

Fazit

Wie bereits aus den Abbildungen 6 und 7 erkennbar ist, werden für beide Geschosstypen die höchsten Bleiabgaben in den Gelatinesegmenten in einer Entfernung von 0 – 2,4 cm zum Schusskanal gemessen. Das neukonstruierte bleireduzierte KS-Geschoss besitzt aufgrund seiner

Tendenz zur Bildung von größeren Splittern (bis zu 9 mm Länge), die aber seitlich weniger weit streuen, in Längsrichtung zum Schusskanal in einem engen Bereich eine höhere Bleiabgabe als das konventionelle DN KS. **Infolge seiner deutlich reduzierten Blei- und Splitterabgabe ab einer Entfernung von 2,5 cm seitlich zum Schusskanal, zeigt es, verglichen mit dem konventionellen KS, eine deutlich verminderte Gesamtleiabgabe.** Aufgrund der jagdlichen Praxis, den Einschusskanal auszuschneiden und ein eventuell steckengebliebenes Restgeschoss herauszuschneiden, können bei Verwendung des bleireduzierten Geschosstyps sehr viel mehr Geschosssplitter durch Herausschneiden aus dem Wildbret entfernt werden als dies beim Einsatz des konventionellen Geschosstyps möglich ist, da die Splitter des neuentwickelten Geschosses seitlich zum Schusskanal weniger weit streuen.

Literatur

- [1] Wood, E.C., Underwood, E.P. (1963): The lead content of game. *Journal of the Association of Public Analysts*, 1, 91-94
- [2] IARC (1986): Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans, Vol. 87, Lyon, France: International Agency for Research on Cancer.
<http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol87/mono87.pdf>
- [3] EFSA (2010): Scientific opinion of the panel on contaminants in the food chain on a request of the European Commission on lead in food. *EFSA Journal* 2010, 8(4), 1-151
- [4]
http://www.who.int/ipcs/assessment/public_health/lead/en/