

Ökotoxizität von Jagdbüchsen geschossen

Angestoßen durch die Debatte um Seeadlervergiftungen, die zumindest teilweise durch den Fraß bleikontaminierter Aufbrüche hervorgerufen wurden [6], ist die Diskussion um die Verwendung bleihaltiger oder bleifreier Jagdmunition sowohl in der Politik als auch in Jagdkreisen nach wie vor ein großes Thema.

Julian Fäth, Axel Göttlein

Die Frage nach einem generellen Verbot bleihaltiger Büchsenmunition ist jedoch deutlich komplexer als man zunächst dachte. Bezüglich der Eignung konventioneller und alternativer Jagdbüchsen geschosse sind folgende Teilbereiche

Schneller Überblick

- Es gibt zwar Alternativen zu konventionellen Jagdbüchsen geschossen, doch setzen auch „bleifreie“ Geschosse bedenkliche Mengen an Schwermetallen frei
- es bedarf einer Regelung, unter welchen Voraussetzungen ein Projektil als „bleifrei“ bezeichnet werden darf

vergleichend zu bewerten [7]: Humantoxizität, Ökotoxizität, jagdliche Sicherheit, Tötungswirkung, Verträglichkeit von Waffe und Munition. Zur Bewertung der Ökotoxizität wurde ein standardisiertes Verfahren entwickelt, mit dem sich die Schwermetallionenfreisetzung von Jagdbüchsen geschossen im Boden möglichst realitätsnah simulieren lässt [11].

Geschossauswahl

Weil als Alternative für bleihaltige Geschosse v. a. Kupferprojekteile auf dem Markt sind, wurde hierauf der Schwerpunkt gelegt. Es wurden sechs Geschosse ausgewählt, welche laut Herstellerangaben aus Reinkupfer oder Kupferlegierungen bestehen. Zusätzlich wurden vier Kupferprojekteile mit Oberflächenbeschichtung und ein Messinggeschoss ausgewählt. Zwei Zinn geschosse mit unterschiedlicher Mantelkonstruk-

tion vervollständigen das Spektrum der bleifreien Projektilen. Für eine vergleichende Bewertung wurden zusätzlich zwei Bleigeschosse mit unterschiedlicher Mantelkonstruktion untersucht. Um eine möglichst einfache Handhabung zu gewährleisten, wurden alle Projektilen im Kaliber .30 eingeholt (s. Tab. 1). Diese sind nach den Hauptbestandteilen und dem Kriterium „bleihaltig“/„bleifrei“ aufgelistet und eingefärbt.

Material und Methoden

Geschossdeformation

Um möglichst realitätsnahe Ergebnisse der Metallionenfreisetzung erzielen zu können, wurde zusätzlich zur axialen Deformation der Geschosse mittels Kegelsenker nach Schwarz [11] eine Verletzung der Geschossflanken durchgeführt, welche die Deformation des Geschossrumpfes durch die Felder und Züge im Gewehrlauf nachbilden soll. Hierzu wurden die Geschosse durch ein Druckstück mit einer Handpresse viermal seitlich angeätzt. Zur Verhinderung von Kontamina-

tionen wurde für jeden Geschosstyp ein eigener Kegelsenker verwendet. Bei der Deformation des Zerlegungsgeschosses MJG wurde das Auffangen aller Splitter durch das Überstülpen von Plastiktütchen gewährleistet. Die restlichen Geschosse wurden so lange auf den Kegelsenker gepresst, bis ungefähr ¼ der Geschosslänge verformt wurde.

Perkolations

Die künstlich deformierten Geschossrestkörper wurden in Einwegspritzen in gewaschenem Quarzsand eingebettet (Abb. 1). Als Modelllösungen dienten die von Schwarz [11] verwendeten Varianten Zitronensäure (pH-Wert 4) und Bicarbonat (pH-Wert 8). Jede Munitionsart wurde in dreifacher Wiederholung pro Modelllösung untersucht. Die in Quarzsand eingebetteten Geschossrestkörper wurden über vier Wochen je zweimal pro Woche mit jeweils 15 ml bei einer Beregnungsdauer von drei Stunden beträufelt. Zwischen den Beregnungsterminen wurden die Schläuche und Stopfen entfernt, um Austrocknungsphasen zu simulieren.

Marke/Hersteller	Geschoss	Hauptbestandteile laut Hersteller		Pb
Barnes	TTSX	100 % Kupfer		-
Lapua	Naturalis LR	99 % Kupfer		
Sax	KJG-HS	Kupferlegierung für CNC-Fertigung		
Sellier & Bellot	Exergy	Tombak		
Norma	Kalahari	Kupferkern mit Beschichtung		
RWS	HIT	Kupferkern mit Nickelplattierung		
Brenneke	TAG	Reiner Kupferkern mit Molybdändisulfidbeschichtung		
Reichenberg	HDB			
Lutz Möller	MJG	Messing		
Brenneke	TUG nature	2 Zinnkerne	Cu-Ni-plattierter Stahlmantel	
Geco	Zero		Keine Angabe zur Mantelkonstruktion	
Brenneke	TUG	2 Bleikerne	Cu-Ni-plattierter Stahlmantel	
RWS	DK		Tombakmantel	+

Tab. 1: Zusammenstellung der 13 ausgewählten Geschosse mit Angabe der Hauptbestandteile laut Herstellerangaben in Produktprospekten bzw. im Internet. Farbgebung in der Tabelle entsprechend den Hauptbestandteilen

Das in den Probeflaschen gesammelte Perkolat wurde anschließend am ICP-AES auf den Gehalt relevanter Schwermetalle (Zn, Ni, Cu, Pb, Sn, Sb) untersucht.

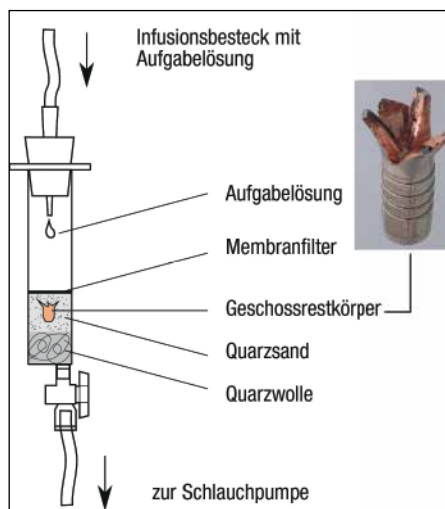


Foto: J. Fäth; Zeichnung: D. Schwarz

Abb. 1: Perkulationsanordnung und deformiertes Geschoss

Berechnung, Einwertung

Als Bewertungsrahmen zur Beurteilung der Schwermetallfreisetzung wurden die Richtwerte der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) [2] für den Wirkungspfad Boden-Grundwasser verwendet. Für die Berechnung der Grenzwertüberschreitungen wurden für das Element Antimon nur Werte verwendet, welche die Nachweisgrenzen des ICP überstiegen. Für alle anderen Elemente lagen die Nachweisgrenzen deutlich unterhalb der Schwellenwerte der BBodSchV. Zur vergleichenden Bewertung wurde eine mittlere Anfangslöslichkeit aus den ersten beiden Versuchsterminen und eine mittlere Endlöslichkeit aus den letzten drei Versuchsterminen berechnet. Aus diesen Mittelwerten wurde jeweils ein Faktor errechnet, um den die Grenzwerte der jeweiligen Elemente überschritten werden. Die Einwertung der Grenzwertüberschreitungsfaktoren erfolgte gemäß [11] (Tab. 2).

Vergleich der Geschosse

Lösungsverhalten der Geschosse während der Versuchsdauer

Am Beispiel von Blei sind in Abb. 2 die Konzentrationsverläufe für die jeweils relevanten Geschosse im sauren Medium dargestellt. Zu Versuchsbeginn sticht vor allem das Messinggeschoss MJG mit einer auffällig hohen Blei-Lösungsrate hervor. Diese hohe Freisetzung an Blei sank ab dem fünften Versuchstag wieder ab, blieb aber dennoch weit über dem Grenzwert der BBodSchV. Das Zinngeschoss TUGnature setzte über die gesamte Versuchszeit, zwar mit fallender Tendenz, deutliche Mengen an Blei frei. Das zweite Zinngeschoss Zero erzeugte nur zum ersten Versuchstermin eine Grenzwertüberschreitung. Wie zu erwarten zeigten die Bleigeschosse TUG und DK ein hohes Lösungsverhalten für Blei. Dieses stieg anfangs stark an und ging in den letzten Terminen wieder in einen niedrigeren Konzentrationsbereich zurück. Dabei war zu erkennen, dass das Geschoss DK viel höhere Blei-Konzentrationen freisetzte als das Geschoss TUG.

Grenzwertüberschreitung zu Versuchsbeginn

Zink: Betrachtet man die mittlere Anfangslöslichkeit, konnte ausschließlich für das Messinggeschoss MJG eine „geringe“ Grenzwertüberschreitung im sauren Bereich festgestellt werden (vgl. Tab. 3).

Nickel: Bei den Nickel-Werten erreichte TUG im Sauren die Grenzwertüberschreitungsklasse „gering“ und TUGnature die Klasse „deutlich“. Alle beschichteten Kupfergeschosse (TAG, HDB, Kalahari, HIT) brachten im sauren Milieu sogar eine „hohe“ Überschreitung des Nickelgrenzwertes, im Basischen, mit Ausnahme von HDB, kam es zu einer „geringen“ Grenzwertüberschreitung.

Kupfer: Im Hinblick auf Kupfer überschritt anfangs jedes Geschoss den Grenzwert der BBodSchV im sauren Medium. Die Werte der Projektile reichten hier von einer „geringen“ bis zu einer „sehr hohen“ Grenzwertüberschreitung. Letzteres traf für die Kupfergeschosse TTSX, Naturalis und SAX zu. Exergy, HIT und TUGnature zeigten eine „hohe“ Überschreitung. Die beschichteten Kupferprojekte TAG und HDB gaben nur geringe Mengen Kupfer ab und überschritten den Grenzwert nur bis um das 1,6-fache.

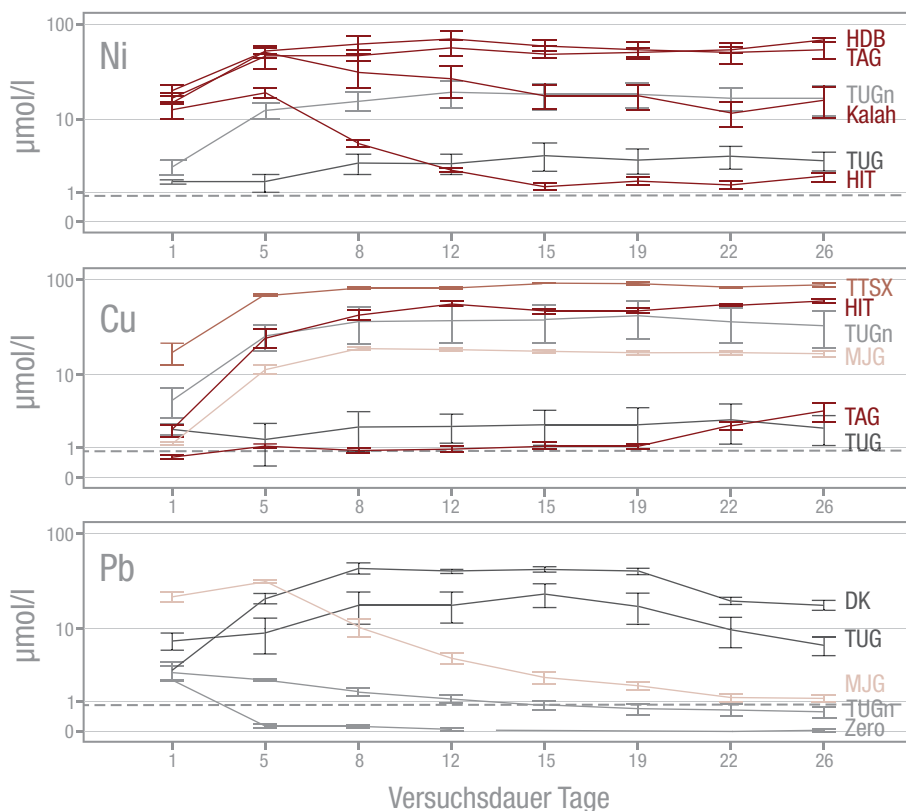


Abb. 2: Konzentrationsverlauf (Mittelwert ± Standardfehler) ausgewählter Projektile in der sauren Modell-Lösung Citro_pH4 für Blei, Kupfer und Nickel. Die gestrichelte horizontale Linie repräsentiert den Grenzwert nach BBodSchV. Aufgrund der großen Konzentrationsspanne logarithmische Skalierung der y-Achse.

	0	1	2	3	4	5
Klasse	keine	gering	deutlich	hoch	sehr hoch	extrem
Faktor	<1	1–5	5–10	10–50	50–100	>100

Tab. 2: Klassen nach Schwarz [11] zur Einwertung der Überschreitungsfaktoren der Grenzwerte für den Wirkungspfad Boden – Grundwasser nach BBodSchV

Blei: Beachtlich war zu Versuchsbeginn die Blei-Freisetzung des Geschosses MJG, das zusammen mit dem bleihaltigen Geschoss DK für eine „extreme“ Grenzwertüberschreitung im Sauren sorgte. Auch die als bleifrei erklärten Geschosse Zero und TUGnature setzten erhöhte Mengen an Blei frei, die den Bleigrenzwert „deutlich“ bzw. „hoch“ überschritten. Das zweite konventionelle Geschoss TUG blieb im Sauren mit einer „sehr hohen“ Überschreitung des Grenzwertes deutlich unter der des Geschosses DK. Alle genannten Geschosse setzten auch im Basischen Blei frei, wobei hier die beiden Bleigeschosse die Überschreitungsstufe „hoch“ erreichten. **Zinn:** Der Zinn-Grenzwert wurde lediglich von dem Geschoss TUGnature in der sauren Variante „gering“ überschritten. **Antimon:** Für Antimon kam es bei HIT, TUG und DK zu einer „geringen“ Grenzwertüberschreitung im Basischen. DK übertraf den Grenzwert ebenfalls im Sauren. **Molybdän, Chrom:** Betrachtet man die Elemente Molybdän und Chrom, lässt sich nur bei TAG und HDB eine „geringe“ Überschreitung (Faktor: 1,0) des Molybdän-Grenzwertes feststellen.

Grenzwertüberschreitung zu Versuchsende

Zink: Gegen Versuchsende kam es zu zwei Grenzwertüberschreitungen für Zink. Hier sorgte das Geschoss MJG nun für die Überschreitungsstufe „deutlich“ und Exergy für eine „geringe“ Überschreitung des Zink-Grenzwertes (Tab. 4).

Nickel: Die Mittelwerte der Geschosse HIT und Kalahari fielen mit der Zeit ab, wogegen die Nickel-Freisetzung der Geschosse TAG und HDB bis zu einer „sehr hohen“ Überschreitung zunahm. Auch das Geschoss TUGnature nahm die Überschreitungsstufe „hoch“ an.

Kupfer: Für Kupfer stiegen alle Werte im Sauren an, während Überschreitungen im Basischen komplett verschwanden. Die Kupfergeschosse TTSX, Naturalis und SAX wiesen nun die Überschreitungsstufe „extrem“ auf, während Exergy in der Klasse „hoch“ verblieb. Die beschichteten Kupfergeschosse Kalahari und HIT stiegen in die Klasse „sehr hoch“ auf, während sich TAG und HDB immer noch in der Klasse „gering“ befanden, jedoch bei der Nickel-Freisetzung deutlich zulegten. Die Geschosse TUGnature und

DK erreichten im Vergleich zu Versuchsbeginn jeweils die nächsthöhere Klasse.

Blei: Im Vergleich zum Versuchsstart ergaben sich für Blei große Veränderungen. Die Blei-Freisetzung von MJG sank auf den Faktor 11. Auch die Grenzwertüberschreitungsfaktoren der Zinngeschosse TUGn und Zero gingen zurück. Während sich TUGnature immer noch im Bereich der „deutlichen“ Überschreitung des Blei-Grenzwertes bewegte, setzte Zero praktisch kein Blei mehr frei. Die beiden Bleigeschosse TUG und DK lieferten weiterhin Werte im „sehr hohen“ bzw. „extremen“ Bereich. Im Alkalischen konnten keine Grenzwertüberschreitungen mehr beobachtet werden.

Zinn: Bei Zinn kam es bei Versuchsende bei keinem Geschoss zu einer Grenzwertüberschreitung.

Antimon: Für die Projektile DK und TUG wurden gegen Ende des Versuches im Basischen nun höhere Antimonwerte gemessen. DK befand sich in der Überschreitungsstufe „deutlich“ und TUG nach wie vor in der Klasse „gering“.

Molybdän, Chrom: Ebenso wie bei Zinn

gab es für Molybdän und Chrom gegen Versuchsschluss keine Überschreitung des jeweiligen Grenzwertes.

Bewertung der Geschosse

Lösungsverhalten

Betrachtet man das Lösungsverhalten des Geschosses MJG, lassen sich ähnliche Ergebnisse wie bei dem Messinggeschoss „Bionic Yellow“ aus der Vorstudie von Schwarz [11] erkennen. Zeigte MJG im sauren Milieu anfangs eine extrem hohe Blei-Lösungsrate, konnte gleichzeitig eine verhältnismäßig geringe Zink- bzw. Kupferfreisetzung festgestellt werden. Im zeitlichen Verlauf des Perkolationsversuches fiel die Bleifreisetzung zum Ende hin stark ab und die Lösungsrate für Kupfer und Zink stiegen erheblich an. Bei Geschossen aus Automatenmessing befindet sich das Blei nicht als homogener Legierungsbestandteil im Werkstoff, sondern in mikrokristallinen Einschlüssen [3]. Im Zuge der Deformation des Zerlegungsgeschosses bricht der Messingwerkstoff genau an den Stellen

Geschoss	Medium	Zn	Ni	Cu	Pb	Sn	Sb	Mo	Cr
		(0,5)	(0,05)	(0,05)	(0,025)	(0,04)	(0,01)	(0,05)	(0,05)
Barnes TTSX	Citro_pH4	0,5	0,3	62	0,0	0,1	-	-	-
	BiCarb_pH8	0,1	0,1	1,6	0,0	0,1	-	-	-
Lapua Naturalis	Citro_pH4	0,5	0,5	72	0,0	0,1	-	-	-
	BiCarb_pH8	0,1	0,1	1,0	0,2	0,0	-	-	-
SAX KJG	Citro_pH4	0,6	0,7	90	0,8	0,2	-	-	-
	BiCarb_pH8	0,2	0,2	2,1	0,2	0,1	-	-	-
Sellier & Bellot Exergy	Citro_pH4	0,8	0,6	14	0,4	0,1	-	-	-
	BiCarb_pH8	0,2	0,1	0,5	0,2	0,1	-	-	-
Norma Kalahari	Citro_pH4	0,4	42	6,1	0,2	0,2	-	-	-
	BiCarb_pH8	0,1	3,7	0,1	0,6	0,1	-	-	-
RWS HIT	Citro_pH4	0,4	19	18	0,2	0,4	-	-	-
	BiCarb_pH8	0,1	1,9	1,2	0,1	0,2	3,4	-	-
Brenneke TAG	Citro_pH4	0,3	40	1,1	0,0	0,0	-	0,7	-
	BiCarb_pH8	0,2	1,8	0,3	0,2	0,1	-	1,0	-
Reichenberg HDB	Citro_pH4	0,3	37	1,6	0,1	0,0	-	1,0	-
	BiCarb_pH8	0,1	0,8	0,3	0,3	0,1	-	0,8	-
Lutz Möller MJG	Citro_pH4	2,1	0,6	8,6	225	0,2	-	-	-
	BiCarb_pH8	0,2	0,1	0,7	8,7	0,1	-	-	-
Brenneke TUG nature	Citro_pH4	0,6	8,9	21	21	2,2	-	-	0,0
	BiCarb_pH8	0,1	0,6	0,3	2,3	0,1	-	-	0,0
Geco Zero	Citro_pH4	0,7	0,3	6,5	9,9	0,4	-	-	0,0
	BiCarb_pH8	0,1	0,1	0,2	1,3	0,1	-	-	0,0
Brenneke TUG	Citro_pH4	0,3	1,9	2,3	67	0,0	-	-	-
	BiCarb_pH8	0,1	0,2	0,1	15	0,1	3,5	-	-
RWS DK	Citro_pH4	0,4	0,3	4,0	101	0,1	4,8	-	-
	BiCarb_pH8	0,1	0,1	0,2	11	0,0	3,9	-	-

Tab. 3: Bewertung der mittleren Anfangslöslichkeit in den Lösungen Citro_pH4 und BiCarb_pH8 anhand von Grenzwertüberschreitungs-Klassen. In Klammern angegeben sind die Grenzwerte [mg/l] nach BBodSchV.*

*Für Antimon konnten aufgrund der Nachweisgrenze von 0,032 mg/l erst ab einer Grenzwertüberschreitung um das 3,2-fache eindeutige Aussagen gemacht werden. Gemäß den Ergebnissen der Vorversuche wurden lediglich die Geschosse TAG, HDB, TUGnature und Zero auf Cr bzw. Mo untersucht.

der Bleieinschlüsse, was die anfängliche Bleifreisetzung in hohem Maße fördert, zumal Blei aufgrund der elektrochemischen Spannungsreihe als im Vergleich zu Kupfer unedleres Metall deutlich leichter in Lösung geht.

Ebenso auffällig war das Geschoss Exergy, das entgegen dem Lösungsverhalten der restlichen Vollkupfergeschosse relativ wenig Kupfer freisetzt. Exergy zeigte für Zink im zeitlichen Verlauf eine erhöhte Lösungsrate, was sich durchaus auf die Kupferfreisetzung auswirken könnte. Dabei muss berücksichtigt werden, dass sich Legierungsbestandteile chemisch anders verhalten können als Kontaktelemente zwischen Reinmetallen. Aus diesem Grund kann das niedrige Kupferlösungsverhalten von Exergy nicht eindeutig auf einen vermutlich höheren Anteil an Zink in der Metalllegierung zurückgeführt werden. Zugleich war zu erkennen, dass Exergy in einem Vorversuch neben den mit Stahl ummantelten Geschossen am meisten Eisen freisetzt, was die Freisetzung von Kupfer ebenfalls reduzieren könnte.

Für die mit Molybdändisulfid beschichteten Geschosse TAG und HDB konnte ein sehr ähnliches Verhalten bezüglich ihrer Schwermetallionenfreisetzung festgestellt werden. Die durchgehend niedrige Kupferlösungsrate und die hohen Nickelwerte sind hauptsächlich auf die spezielle Beschichtung zurückzuführen. Diese muss eine für Zitronensäure sehr gut lösliche Nickelkomponente enthalten, sodass für dieses Schwermetall zu Versuchsende bedenklich hohe Grenzwertüberschreitungen festgestellt wurden. Da die Molybdändisulfid-Beschichtung offensichtlich eine schützende Wirkung auf das darunter liegende Kupfer ausübt, hängt die Kupferfreisetzung sicherlich stark vom Oberflächenabrieb dieser Geschosse ab.

Bezüglich der Löslichkeit der Hauptkomponente sind die Zinn Geschosse am positivsten zu bewerten. Auffällig ist jedoch, dass beide Zinn Geschosse, wie auch das von Schwarz [11] getestete RWS-Geschoss EVOgreen, Blei freisetzen. Ist diese Freisetzung bei Zero und EVOgreen nur zu Beginn der Versuchs-

zeit und auf relativ niedrigem Niveau zu beobachten, so ist TUGnature aus ökotoxikologischer Sicht ein bedenkliches Zinn Geschoss, weil es auch zu Versuchsende noch deutliche Mengen an Blei freisetzt und zudem noch die Grenzwerte von Nickel und Kupfer überschreitet. Dies deutet darauf hin, dass es, zumindest bei den bislang untersuchten Projektilen, kein wirklich bleifreies Zinn Geschoss gibt. Bei der Materialqualität und der Geschosskonstruktion gibt es offensichtlich erhebliche Unterschiede, was dazu führt, dass das Zinn Geschoss Zero bezüglich der Schwermetallfreisetzung eines der am günstigsten zu bewertenden Geschosse ist, während TUGnature diesbezüglich eher das Schlusslicht darstellt.

Die sehr unterschiedliche Bleifreisetzung der bleihaltigen Geschosse TUG und DK lässt sich durch die elektrochemische Spannungsreihe erklären. So ist eine verringerte Bleilösungsrate des Geschosses TUG durch die Bildung eines Kontaktelementes zwischen dem verwendeten Kupfer-Nickel-plattierten Stahlmantel und dem Blei-Kern anzunehmen. Hierdurch wird die Freisetzung von Blei durch die bevorzugte Lösung von Eisen und Nickel aus dem Stahlmantel vermindert. Dagegen kommt es bei dem Geschoss DK durch das im Tombakmantel enthaltene edlere Kupfer aufgrund der Spannungsreihe zu einem erhöhten Lösungsverhalten für Pb.

„Ökotoxizitätsrang“

Bewertet man die Geschosse nun untereinander bezüglich ihrer Ökotoxizität, muss festgestellt werden, dass unterschiedlich hohe Grenzwertüberschreitungen streng genommen nur innerhalb eines Elements vergleichend beurteilt werden können. Andererseits besteht die Notwendigkeit, alle freigesetzten Schwermetalle in die Bewertung einfließen zu lassen, wohl wissend, dass die Grenzwertüberschreitungen verschiedener Metalle nur schwer zueinander in Relation zu setzen sind. Weil die BBodSchV durch die Festsetzung von Grenzwerten die Toxizität der Schwermetalle vergleichend bewertet, wird darauf aufbauend anhand der in Tab. 2 aufgeführten Überschreitungsklassen eine Ökotoxizitätsrangfolge abgeschätzt. Hierzu erfolgte ein Aufsummieren aller Rangziffern, die ein Geschoss

Geschoss	Medium	Zn	Ni	Cu	Pb	Sn	Sb	Mo	Cr
		(0,5)	(0,05)	(0,05)	(0,025)	(0,04)	(0,01)	(0,05)	(0,05)
Barnes TTSX	Citro_pH4	0,4	0,1	128	0,1	0,1	-	-	-
	BiCarb_pH8	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	-	-	-
Lapua Naturalis	Citro_pH4	0,4	0,1	113	0,1	0,0	-	-	-
	BiCarb_pH8	0,0	0,0	0,1	0,4	0,1	-	-	-
SAX KJG	Citro_pH4	0,4	0,2	145	0,2	0,1	-	-	-
	BiCarb_pH8	0,0	0,0	0,1	0,8	0,1	-	-	-
Sellier & Bellot Exergy	Citro_pH4	1,0	0,0	49	0,0	0,0	-	-	-
	BiCarb_pH8	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	-	-	-
Norma Kalahari	Citro_pH4	0,4	18	59	0,1	0,1	-	-	-
	BiCarb_pH8	0,0	0,1	0,0	0,1	0,1	-	-	-
RWS HIT	Citro_pH4	0,4	1,9	78	0,1	0,1	-	-	-
	BiCarb_pH8	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	-	-	-
Brenneke TAG	Citro_pH4	0,2	63	3,1	0,0	0,0	-	0,0	-
	BiCarb_pH8	0,0	0,1	0,0	0,1	0,1	-	0,1	-
Reichenberg HDB	Citro_pH4	0,2	68	3,0	0,0	0,0	-	0,0	-
	BiCarb_pH8	0,0	0,3	0,0	0,1	0,1	-	0,0	-
Lutz Möller MJG	Citro_pH4	9,1	0,3	23	11	0,0	-	-	-
	BiCarb_pH8	0,2	0,0	0,0	0,2	0,0	-	-	-
Brenneke TUG nature	Citro_pH4	0,5	20	53	5,3	0,7	-	-	0,0
	BiCarb_pH8	0,0	0,5	0,0	0,1	0,1	-	-	0,0
Geco Zero	Citro_pH4	0,5	0,1	7,3	0,1	0,1	-	-	0,1
	BiCarb_pH8	0,0	0,1	0,0	0,0	0,3	-	-	0,0
Brenneke TUG	Citro_pH4	0,2	4,0	3,3	93	0,1	-	-	-
	BiCarb_pH8	0,0	0,1	0,0	0,9	0,0	4,4	-	-
RWS DK	Citro_pH4	0,4	0,1	6,2	218	0,1	-	-	-
	BiCarb_pH8	0,0	0,0	0,0	0,4	0,1	8,0	-	-

Tab. 4: Bewertung der mittleren Endlöslichkeit in den Lösungen Citro_pH4 und BiCarb_pH8 anhand von Grenzwertüberschreitungs-Klassen. In Klammern angegeben sind die Grenzwerte [mg/l] nach BBodSchV.*

*Für Antimon konnten aufgrund der Nachweisgrenze von 0,032 mg/l erst ab einer Grenzwertüberschreitung um das 3,2-fache eindeutige Aussagen gemacht werden. Gemäß den Ergebnissen der Vorversuche wurden lediglich die Geschosse TAG, HDB, TUGnature und Zero auf Cr bzw. Mo untersucht.

im Zuge dieses Schemas erhielt. So wird ein Geschoss um so schlechter eingestuft je höher seine Grenzwertüberschreitung ist und bei je mehr Elementen eine Überschreitung festgestellt wird. Da sich die meisten Grenzwertüberschreitungen im Sauren befanden, wurde dieses System ausschließlich auf die saure Variante der Anfangs- und Endlöslichkeit angewandt. Die Geschosse wurden aufsteigend nach der jeweiligen ökotoxikologischen Einstufung angeordnet (Tab. 5).

Die Geschosse Exergy und Zero zeichnen sich als ökotoxikologisch unkritischste Geschosse ab. Die Projektile MJG und TUGnature werden als bedenklichste Alternativen eingeordnet, wobei deren Bewertung sogar schlechter als die der Bleigeschosse TUG und DK ausfällt. Die Kupfergeschosse, beschichtet und unbeschichtet, werden bei der Endlöslichkeit sehr einheitlich bewertet, wobei bei den Geschossen TAG und HDB die Einwertung vor allem vom Element Nickel bestimmt wird. Lediglich das Projektil Kalahari wird sogar bedenklicher als TUG eingeordnet.

Ökotoxikologische Bewertung freigesetzter Schwermetalle

Obwohl nach BBodSchV für den Wirkungspfad Boden-Grundwasser Blei mit einem Grenzwert von 0,025 mg/l kritischer bewertet wird als Kupfer (Grenzwert 0,05 mg/l), sind die Vorsorgewerte für Kupfer im Boden deutlich niedriger als diejenigen von Blei (Tab. 6). Diese Rangfolge wird auch durch die Grenzwerte der Klärschlammverordnung, der Kompostverordnung und anderer Tabellenwerke bestätigt [10]. Bei der Interpretation dieser Tabellenwerte ist jedoch zu beachten, dass verschiedene chemische Elemente aufgrund ihres unter-

schiedlichen Atomgewichts eigentlich nicht auf Gewichtsbasis, sondern nur auf molarer Basis miteinander verglichen werden dürfen. Hierbei zeigt sich, dass Blei in Mineralböden, Kupfer und Nickel jedoch in der organischen Auflage die Toxizitätsrangfolge anführen (Tab. 6, Werte in Klammern).

Ökotoxikologische Rangfolge der Schwermetall-Löslichkeit für den Wirkungspfad Boden-Grundwasser im sauren Bereich			
Anfangslöslichkeit		Endlöslichkeit	
Exergy	3	Zero	2
Zero		Exergy	4
TTSX		TTSX	
Naturalis	4	Naturalis	
SAX		SAX	5
TAG		HIT	
HDB	5	TAG	
Kalahari		HDB	
HIT		TUG	6
TUG	6	Kalahari	7
DK	7	DK	
MJG	8	MJG	8
TUGnature	9	TUGnature	9

Tab. 5: Abschätzung einer ökotoxikologischen Rangfolge der untersuchten Geschosse anhand einer summarischen Einwertung der Überschreitungsklassen nach Tab. 2. Die Geschosse sind nach ihrer genäherten Ökotoxizität für Anfangs- sowie Endlöslichkeit für die saure Modelllösung Citro_pH4 angeordnet.

	Vorsorgewerte [mg/kg] ((mol/kg))			
	Pb	Zn	Cu	Ni
Organische Auflagen	130 (0,63)	85 (1,30)	20 (0,31)	15 (0,26)
Mineralböden				
Sande	40 (0,19)	60 (0,92)	20 (0,31)	15 (0,26)
Schluffe und Lehme	70 (0,34)	150 (2,29)	40 (0,63)	50 (0,85)
Tone	100 (0,48)	200 (3,06)	60 (0,94)	70 (1,19)

Tab. 6: Vorsorgewerte für den Schwermetallgehalt in organischen Auflagen (nach [9]) und Mineralböden (nach BBodSchV)

Die meist höhere Toxizität von Kupfer im Vergleich zu Blei wird von zahlreichen weiteren Studien sowohl im Bereich Boden (z. B. Boden-Mikroorganismen [1], Hemmung des Wurzelwachstums [4], Beeinträchtigung von Landschnecken [8]) als auch für aquatische Organismen (z. B. Fischlarven [14], Muschelkrebse [12]) vielfältig belegt. Zusätzlich ist zu berücksichtigen, dass Kupfer im Boden deutlich mobiler ist als Blei [5, 13] und sich damit eine Kupferkontamination im Boden schneller ausbreitet.

Fazit

Die vorgestellten Ergebnisse verdeutlichen, dass bleifreie Jagdbüchsen- geschosse ein sehr unterschiedliches Lösungsverhalten für verschiedene Schwermetalle aufweisen können. In der Bewertung konnten durchaus Alternativen festgestellt werden, die im Vergleich zu konventionellen Geschossen für eine geringere Umweltbelastung im Boden sorgen (Exergy und Zero). Gleichzeitig zeigte sich, dass einige Alternativ-Projektile wie MJG oder TUGnature mindestens so kritisch eingestuft werden müssen wie Bleigeschosse. Durch eine Recherche von Dosis-Wirkungs-Richtgrößen konnte weiterhin bestätigt werden, dass Kupfer bezüglich seiner Ökotoxizität oftmals kritischer als Blei bewertet werden muss. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ebenfalls festgestellt, dass einige „bleifrei“ Geschosse anhaltend bedenkliche Mengen an Blei freisetzen (MJG, TUGnature). Es bedarf daher dringend einer Regelung, unter welchen Voraussetzungen ein Projektil als „bleifrei“ bezeichnet werden darf.

Für eine auf den Endverbraucher ausgerichtete Lösung müsste über ein System nachgedacht werden, anhand dessen jede auf dem Markt verfügbare Jagdbüchsenmunition neben der vorgestellten vergleichenden Ökotoxizität auch auf die Anforderungen bezüglich Humantoxizität, jagdliche Sicherheit, Tötungswirkung und Systemverträglichkeit getestet wird.

Prof. Dr. Axel Göttlein,
goettlein@forst.tu-muenchen.de. Vorliegender Beitrag ist ein Auszug aus der Bachelorarbeit von Julian Fäth, welche am von Prof. Göttlein geleiteten Fachgebiet für Waldernährung und Wasserhaushalt der TU München angefertigt wurde. Die Untersuchungen erfolgten auf Anregung des Landesjagdverbandes Bayern e.V. und wurden aus Mitteln der Jagdabgabe Bayern gefördert.

Literaturhinweise:

[1] BÄÄTH, E. (1989): Effects of heavy metals in soil on microbial processes and populations (a review). *Water, Air, Soil Pollut.* 47, 335–379. [2] Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) vom 12.7.1999 (BGBl. I S. 1554), zuletzt geändert durch Artikel 5 Absatz 31 des Gesetzes vom 24.2.2012 (BGBl. I S. 212). [3] Deutsches Kupferinstitut (2007): Informationsdruck i.5: Kupfer-Zink-Legierungen (Messing und Sondermessing). Düsseldorf. [4] FARGAŠOVA, A. (2004): Toxicity comparison of some possible toxic metals (Cd, Cu, Pb, Se, Zn) on young seedlings of *Sinapis alba* L. *Plant Soil Environ.* 50, 33–38. [5] HERMS, U.; BRÜMMER, G. (1984): Einflußgrößen der Schwermetalllöslichkeit und -bindung in Böden. *Z. für Pflanzenernährung und Bodenkunde* 147, 400–424. [6] KRÖNE, O.; KENNITNER, N.; TATARUCH, F. (2009): Gefährdungsursachen des Seeadlers (*Haliaeetus albicilla* L. 1758). *Denisia* 27, 139–146. [7] Landesjagdverband Nordrhein-Westfalen (Hrsg.) (2014): Konventionelle und innovative Jagdbüchsen- geschosse. Fakten, Bewertungen, Entscheidungshilfen. Dortmund. [8] OTILOJU, A. A.; AJIKOBI, D. O.; EGONMMWAN, R. I. (2009): Histopathology and bioaccumulation of heavy metals (Cu & Pb) in the giant land snail *Archachatina marginata*. *The Open Environm. Pollution & Toxicol. J.*, 1, 79–88. [9] PRÜESS, A. (1994): Einstufung mobiler Spurenelemente in Böden. In: ROSENKRANZ, D. u. a.: *Bodenschutz. Ergänzbare Handbuch der Maßnahmen und Empfehlungen für Schutz, Pflege und Sanierung von Böden, Landschaft und Grundwasser*, 2. Bd., Erich Schmidt Verlag, Berlin. [10] RIEK, W.; WOLFF, B. (2005): Bodenkundliche Indikatoren für die Auswertung der Bodenzustandserhebung im Wald (BZE II). Hrsg.: Bundesministerium für Verbraucherschutz, Ernährung u. Landwirtschaft, Bonn. [11] SCHWARZ, D.; FÄTH, J.; GÖTTLEIN, A. (2015): Entwicklung eines standardisierten Verfahrens zur Untersuchung der Metallionenfreisetzung von Geschossmaterialien in der Umwelt. *Allg. Forst- u. Jagdzeitung* (im Druck). [12] SHUHAIMI-OTHMAN, M.; YAKUB, N.; RAMLE, N. A.; ABAS, A. (2011): Toxicity of metals to a freshwater ostracod: *Stenocypris major*. *J. Toxicology* 50, 33–38. [13] SONNENBERG, A. (2003): Simultane Sorption von Blei(II), Kupfer(II) und Chrom(III) in Säulenversuchen mit ungestörten, versauerten Waldböden. Dissertation, Uni. Paderborn. [14] VARDY, D. W. u. a. (2014): Acute toxicity of copper, lead, cadmium and zinc to early life stages of white sturgeon (*Acipenser transmontanus*) in laboratory and Columbia River water. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21, 8176–8187.