

- SCHANZ, H. (1996b): Über gesellschaftliche Glaubwürdigkeits- und Verständigungspotentiale der Forstwirtschaft. Centralblatt für das gesamte Forstwesen. 113. Jahrgang, Heft 3/4, S. 175–185.
- SCHEIN, E. (1995): Unternehmenskultur: Ein Handbuch für Führungskräfte. Frankfurt/Main, 335 S.
- SCHMIDT, S. (1999): Institutionenökonomische Analyse der staatlichen Forstwirtschaft in Deutschland: Die Bedeutung formeller und informeller Institutionen. Diss. Freiburg, Universität, 145 S.
- SCHREYÖGG, G. (2008): Organisation: Grundlagen moderner Organisationsgestaltung. 5. Auflage, Wiesbaden, 515 S.
- SCHREYÖGG, G. und J. KOCH (2010): Grundlagen des Managements: Basiswissen für Studium und Praxis. 2. Auflage, Wiesbaden, 496 S.
- UERPMAHN, B. (2006): Landesforstverwaltungen als Lernende Organisationen. Band 25, Verlag des Instituts für Forstökonomie der Universität Freiburg.
- VOLZ, K. (2012): Organisationen des Forst- und Holzsektors in einem sich wandelnden Umfeld. Vortrag beim Winterkolloquium Forst & Holz am 16.1.2012, unveröffentlichtes Manuskript.
- WALDGESETZ FÜR BADEN-WÜRTTEMBERG (LWaldG BW) in der Fassung vom 31. August 1995 (GBl. 1995, 685); geändert durch Gesetz vom 10. November 2009 (GBl. 645, 658).

Entwicklung eines standardisierten Verfahrens zur Untersuchung der Metallionenfreisetzung von Geschossmaterialien in der Umwelt

(Mit 5 Abbildungen und 5 Tabellen)

D. SCHWARZ¹⁾, J. FÄTH¹⁾ und A. GÖTTLEIN^{1),*}

(Angenommen Oktober 2015)

SCHLAGWÖRTER – KEY WORDS

Büchsenpatrone; Ökotoxizität; Metallionenfreisetzung; Zink; Nickel; Kupfer; Blei; Zinn; Antimon.

Rifle bullets; ecotoxicity; release of metal ions; zinc; nickel; copper; lead; tin; antimony.

1. HINTERGRUND

Für eine umfassende Bewertung von Jagdbüchsenmunition müssen die Teilbereiche Humantoxizität, Abprallverhalten, Tötungswirkung, Systemverträglichkeit und Ökotoxizität vergleichend und integrativ beurteilt werden. Vorliegende Arbeit befasst sich näher mit dem Aspekt der Ökotoxizität mit dem Ziel, ein standardisiertes Verfahren zu entwickeln, welches die Möglichkeit bietet, verschiedene Büchsenpatrone auf ihr Schwermetall-Freisetzungsverhalten in der Umwelt vergleichend zu untersuchen. Dabei soll speziell der Wirkungspfad „Boden-Wasser“ betrachtet werden.

Zur Beurteilung der Schwermetalltoxizität im Ökosystem müsste genau genommen zwischen direkten (Einfluss auf Lebenswirkungen des Organismus) und indirekten Wirkungen (Änderung in Populations- oder Gemeinschaftsstruktur) unterschieden werden (FENT,

2007). Demzufolge müssten eigentlich Auswirkungen von Schwermetalltoxizitäten auf jeden Organismus einzeln überprüft werden. Da die meisten Schwermetalle in ihrer metallischen Form weitgehend ungefährlich sind und erst in oxidiert (gelöst) Form toxisch reagieren, sind zur Beurteilung von Metallkontaminationen in Böden ferner nicht nur die totalen Metallgehalte von Interesse, sondern auch die der freien Metallionen sowie deren organische oder anorganische Komplexe (FENT, 2007).

Die Betrachtung von Toxizität auf Ebene des Ökosystems ist daher sehr komplex. *Tabelle 1* zeigt verschiedene anerkannte Schwellenwerte für munitionsrelevante Schwermetalle im Boden.

Die Konzentration von Schwermetallen in der Bodenlösung ist abhängig vom Schwermetallgesamtgehalt, dem elementspezifischen Löslichkeitsverhalten, dem Gehalt an organischen und anorganischen Komplexbildnern, den Redoxbedingungen und dem pH-Wert des Bodens (RIEK und WOLFF, 2005). In generalisierter Weise ist von folgender Reihung der Mobilität im Boden auszugehen: $Cd > Zn > Ni > Cu > As = Cr \sim Pb \sim Hg$ (SCHEFFER und SCHACHTSCHNABEL, 1998). Mobile Schwermetalle besitzen ein Auswaschungsrisiko und stellen somit eine Gefahr für die Hydrosphäre dar (RIEK und WOLFF, 2005).

Versuche von SONNENBERG (2003) zeigen z.B., dass Cu im Waldboden deutlich weniger adsorbiert wird als Pb und folglich leichter im Ökosystem verteilt wird und dass die Betrachtung von Sorptionskurven in Bodensäulen sehr lange Versuchszeiten bedingt.

¹⁾ Fachgebiet Waldernährung und Wasserhaushalt, TU München, Wissenschaftszentrum Weihenstephan.

^{*} Korrespondierender Autor: PROF. A. GÖTTLEIN. Fachgebiet Waldernährung und Wasserhaushalt, TU München, Hans-Carl-von-Carlowitz-Platz 2, D-85354 Freising.
E-Mail: goettlein@forst.tu-muenchen.de

Tab. 1

Standardwerte für schädigende Wirkungen munitionsrelevanter Schwermetalle im Boden [mg/kg]; aus RIEK und WOLFF (2005) nach RADEMACHER (2001) und BBodSchV.

Threshold values for damaging effects of heavy metals in soil [mg/kg]; from RIEK and WOLFF (2005) according to RADEMACHER (2001) and BBodSchV.

	Ni	Cu	Zn	Pb
Eikmann-Kloke-Werte: multifunkt. Nutzungsmöglichkeit	40	50	150	100
Kloke-Werte: multifunkt. Nutzungsmöglichkeit	50	100	300	100
Klärschlammverordnung: höchstzulässige Werte / Tongeh. $\geq 5\%$, pH ≥ 6	50	60	200	100
Klärschlammverordnung: höchstzulässige Werte / Tongeh. $< 5\%$, pH 5-6	50	60	150	100
Kompostverordnung: höchstzulässige Werte / Boden / leicht	30	30	100	50
Kompostverordnung: höchstzulässige Werte / Boden / schwer	50	60	200	100
BBodSchV Sandböden	15	20	60	40
BBodSchV Lehm- und Schluffböden	50	40	150	70
BBodSchV Tonböden	70	60	200	100

Tab. 2

Beschreibung der untersuchten Geschosse (alle Kaliber .30) nach Angabe der Hersteller.
Description of the rifle bullets according to the data of the manufacturer (all calibre .30).

Geschoss (Kürzel)	Hersteller	Material Kern	Material Mantel	Hauptkomponente Pb
ID-Classic (ID)	RWS	PbSb1/PbSb6	Flussstahlmantel, Ni-plattiert	ja
GecoPlus (GP)	Geco	PbSb	CuZn5	ja
Bionic Yellow (BY)	RWS	Automatenmessing CuZn39Pb3 (Vollmaterial)		nein
Evo Green (EG)	RWS	Sn-99,9%	Flussstahlmantel, Ni-plattiert	nein
GMX	Hornady	Kupferlegierung (Vollmaterial)		nein

Geschosse bestehen oft aus Legierungen, welche sich chemisch andersartig verhalten als die jeweiligen Metalle in ihrer reinen Form. Bei plattierten Geschossen oder Mantelgeschossen treten Metalle bzw. Legierungen miteinander in Verbindung und bilden ein Lokalelement. Wasser agiert dabei als Elektrolytlösung an deren Berührungsstelle. Aufgrund der unterschiedlichen elektrischen Potentiale der Metalle wandern Elektronen vom unedleren Metall zum edleren, wobei bevorzugt das unedlere Metall Ionen in die Lösung abgibt.

Die Bundesbodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV, 1999) stuft die Vorsorgewerte für Schwermetalle nach Bodenarten ab (vgl. Tab. 1). Dabei weist die Bodenart Sand den geringsten Vorsorgewert bei

allen Metallen auf. Die Anpassung der Vorsorgewerte an Tongehaltsstufen hat den Grund, dass ein höherer Tonanteil mehr Sorptionsplätze für Schwermetallionen zur Verfügung stellt.

Reproduzierbare und standardisierte Verfahren können mit echtem Bodensubstrat kaum realisiert werden. Daher wurde vorgeglühter und gewaschener Quarzsand definierter Korngröße als „Boden“-Substrat gewählt. Die Freisetzung und Mobilität der gelösten Schwermetalle aus den Geschossen im Boden wird dadurch nicht unterschätzt, da der sorptionstechnisch ungünstigste Boden simuliert wird. D.h. das entwickelte Verfahren soll die Schwermetallfreisetzung aus Geschossen in die Bodenlösung gemäß des Vorsorgeprinzips vergleichend bewerten.

2. MATERIAL UND METHODEN

2.1 Auswahl der Geschosse und kontrollierte Deformation

Es wurden „bleihaltige“ und „bleifreie“ Geschosse unterschiedlicher Metallurgie getestet (Tab. 2). Das Geschoss ID-Classic besteht aus zwei bleihaltigen Kernen mit unterschiedlichen Anteilen an Sb je Kern, welche von einem Ni-plattierten Flusstahlmantel umhüllt sind. Das zweite konventionelle Geschoss GecoPlus besteht aus einem Bleikern mit Sb-Anteil, welcher mit einem Messingmantel verlötet ist. Die drei anderen Geschossvarianten sind als „bleifrei“ deklariert. Auffällig ist, dass in der Legierung des Messing-Geschosses Bionic Yellow trotzdem ein gewisser Bleianteil enthalten ist. Das Geschoss Evo Green besteht aus zwei Kernen, die zu 99,9% Sn beinhalten, umhüllt von Ni-plattiertem Flusstahl. GMX von Hornady ist aus einer Kupferlegierung gefertigt.

Aufgrund von Erkenntnissen aus Vorversuchen wurde zur Vermeidung von Kontaminationen des Geschossrestkörpers durch Lauf oder Kugelfang eine kontrollierte Deformation mittels hydraulischer Presse durchgeführt (Abb. 1). Dabei wird das Geschoss über eine Stahl-Lochplatte am Stempel der Presse fixiert und auf einen Kegelsenker DIN 335-C (20,5 mm 90° HSS) gedrückt. Die Geschosse wurden auf ca. $\frac{1}{4}$ ihrer Geschosslänge deformiert. Beim Geschoss BY musste aufgrund von

spontaner Zerlegung bei der Deformation genau so viel an Druck ausgeübt werden, bis der vordere Teil des Geschosses sich in möglichst ähnliche Splitter zerlegte.

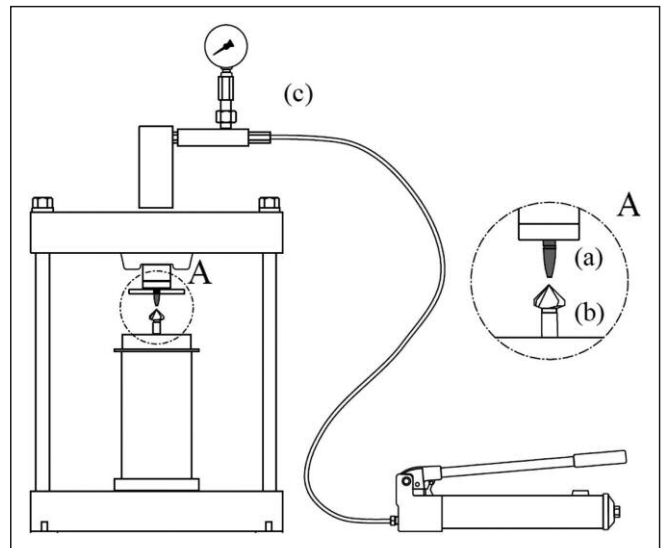


Abb. 1

Deformations-Anlage: a) Geschoss; b) Kegelsenker;
c) Hydraulikpresse mit Manometer.
Facility to deform bullets: a) bullet; b) countersink,
c) hydraulic press with manometer.

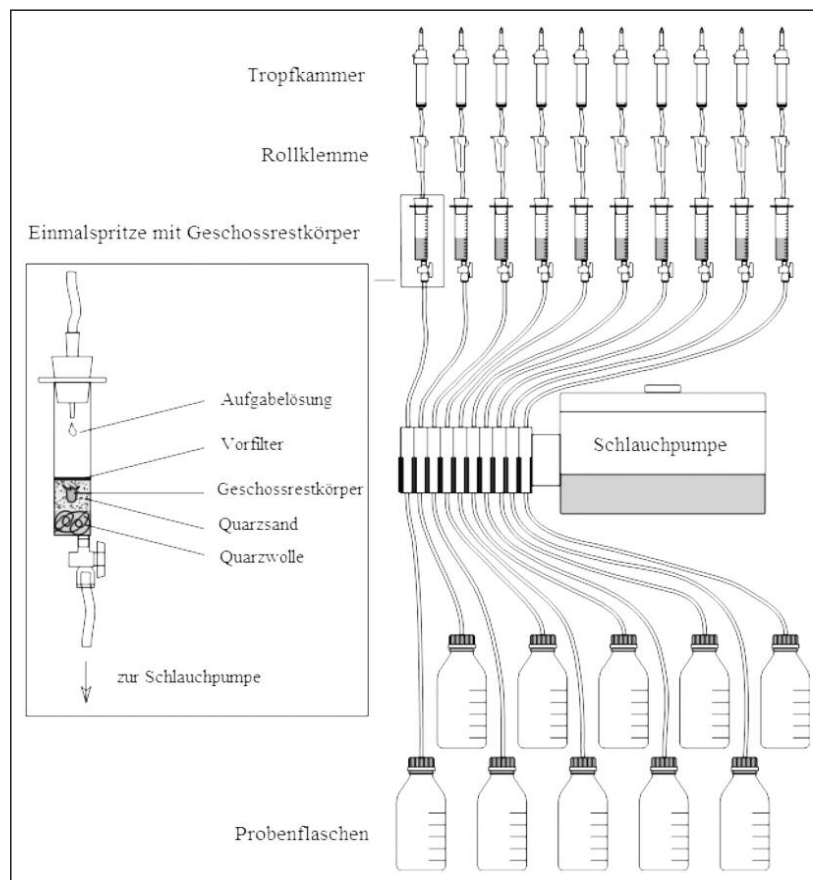


Abb. 2

Aufbau der Perkulationsanlage.
Percolation facility.

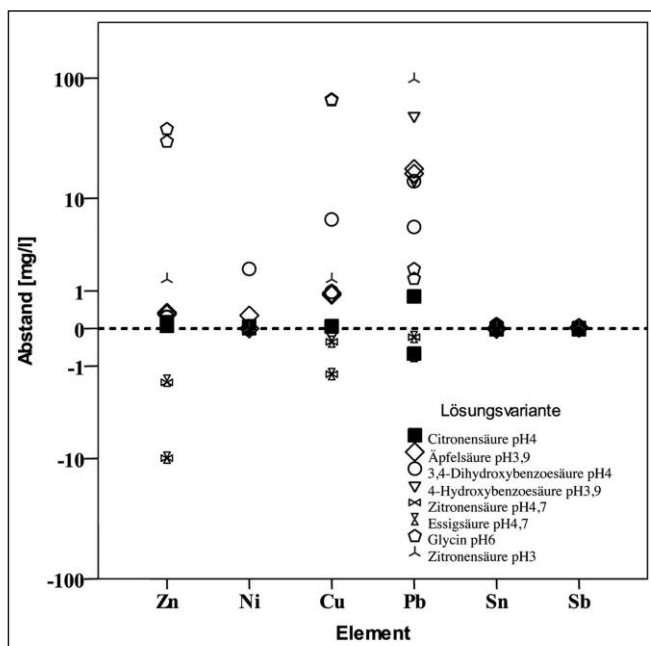


Abb. 3

Mittlerer Abstand der aus den Geschossen
herausgelösten Schwermetall-Konzentrationen verschiedener
Modelllösungen im Vergleich zur Lösungskraft
der als Referenz verwendeten Humuslysimeter-Lösungen
Average concentration distance of the heavy metals
dissolved by model substances as compared
to metal dissolution by humus lysimeter solutions.

Mittels einer übergezogenen Papiertüte wurden alle
Splitter aufgefangen und anschließend in die Perkola-
tionsanlage eingebettet.

2.2 Versuchsdesign und Versuchsdurchführung

Bei der Auswahl der Materialien der Perkulations-
apparatur (Abb. 2) wurde Wert darauf gelegt, möglichst
nur Materialien aus Kunststoff oder Quarz zu verwen-
den. In die Tropfkammer wird das gewünschte Lösungs-
mittel eingefüllt und über den Infusionsschlauch zur
Einmalspritze (20 ml) mit eingebettetem Geschossrest-
körper transportiert, wobei die Flussrate anhand einer
Rollklemme stufenlos verstellt werden kann. Das sich
lösende Perkolat wandert über einen Verbindungss-
chlauch durch Unterstützung einer Schlauchpumpe in
die Probenflasche. Die Schlauchpumpenschläuche
stammen wie die Schlauchpumpe von der Firma ISMA-
TEC und besitzen die Farbkodierung „Orange/Orange“.
Die Pumpgeschwindigkeit der Schlauchpumpe wurde
auf 35 Umdrehungen pro Minute festgelegt. Der deform-
ierte Geschosskörper wird in Quarzsand (MERCK,

Produktnummer: TA1723936) eingebettet. Der dabei
vorhandene Glasfaser-Vorfilter schützt den darunter
befindlichen Quarzsand vor einer Aufkraterung durch
das Auftropfen der Aufgabelösung. Quarzwolle (4–12
µm) am unteren Ende der Einwegspritze verhindert
unerwünschtes Austreten von Quarzsand aus der Sprit-
ze. Insgesamt sollte die Kombination aus Geschossrest-
körper, Quarzsand und Quarzwolle etwa 10 ml der Ein-
wegspritze einnehmen. Abweichungen können sich aber
aufgrund der Größe des Geschosses ergeben. Die Quarz-
wolle sollte ca. bis zur 2 ml-Markierung eingebracht
werden.

Zur Minimierung der Hintergrundbelastung erfolgte
eine Vorbehandlung des Verbundes von Quarzsand/
Quarzwolle mit 50 ml Zitronensäure pH 4 und anschlie-
ßender Spülung mit 100 ml Bidest. Daraufhin wurde der
Verbund im Trockenschrank bei 100°C getrocknet.

Das Beträufeln der Proben fand immer am 1. und 4.
Tag einer Woche statt. Die Beträufelungsmenge von 15
ml bei einer Dauer von drei Stunden wurde analog den
Beregnungsversuchen von Ettl (2012) aus Klimadaten
der Station Augsburg/Mühlhausen abgeleitet. Pro
Geschoss und Lösungsvariante wurden die Versuche in
fünffacher (n=5) Wiederholung durchgeführt.

2.3 Auswahl möglicher Modelllösungen

Zur Ermittlung einer geeigneten Modelllösung zur
Simulation saurer Bodenbedingungen bot sich an, die
Lösungseigenschaften natürlich im Boden vorkommen-
der Säuren, mit den Lösungseigenschaften einer im
Freiland gewonnenen Humuslösung zu vergleichen. Es
wurden Säuren ausgewählt, deren pK-Wert (entspricht
dem pH-Wert bei Halbtitration) dem pH-Wert der
Humuslysimeterlösung möglichst ähnlich war. Dazu
wurde eine Zusammenstellung der Dissoziationskon-
stanten organischer Säuren in wässriger Lösung nach
WEAST (1984) angewendet.

Als Referenz-Lösungen wurden Mischproben der
Humuslysimeterlösungen der Standorte Flossenbürg
bzw. Ebersberg verwendet. Nach pH-Wert-Messungen
der Landesanstalt für Wald und Forsten (LWF) wiesen
die Humuslysimeter-Mischproben der Wald-Klimastatio-
nen Ebersberg bzw. Flossenbürg im 10-jährigen Mittel
einen pH-Wert von 4,17 bzw. 4,09 auf. Der pH-Wert der
als Referenz verwendeten Humuslysimeterlösungen lag
bei pH 4,53 und pH 4,37.

Da Zitronensäure pH 4 (Citro_pH4) bei allen 6 unter-
suchten Schwermetallen in ihrer Lösungseigenschaft
der natürlichen Humuslysimeterlösungen am nächsten
kam, wurde diese als Modelllösung für saure Bodenver-
hältnisse ausgewählt (vgl. Abb. 3).

Tab. 3

**Einwertung der Höhe der als Faktor berechneten Grenzwertüberschreitungen
bezogen auf die maximal tolerierbaren Lösungskonzentrationen nach BBodSchV.**

**Classification of the factor of exceedance of the threshold value given
by the German soil protection directive (BBodSchV).**

keine	gering	deutlich	hoch	sehr hoch	extrem
0-1	1-5	5-10	10-50	50-100	>100

Zur Simulation der Bodenlösung eines basischen Bodens wurde eine Bicarbonatlösung pH 8 (BiCarb_pH8) verwendet. Bicarbonat (Hydrogencarbonat) ist in Kalkböden das dominierende Anion und der pH-Wert von 8 liegt im pH-Carbonat-Pufferbereich eines Kalkbodens (SCHEFFER und SCHACHTSCHNABEL, 1998; FIEDLER, 2001).

Als dritte, „neutrale“ Variante wurde bidestilliertes Wasser (Bidest) verwendet. Bidest findet bei Beurteilung der Gefährdung von Gewässern (DIN 38414; S4-Eluat) und beim Bodensättigungsextrakt nach BBodSchV (Ermittlung der Schadstoffkonzentration im Bodenwasser) Verwendung (HIRNER et al., 2000).

2.4 Allgemeine chemische Analytik

Sowohl in den Vorversuchen als auch im Hauptversuch wurden die aus den Lösungsexperimenten stammenden Flüssigkeiten/Perkolate auf ihren Gehalt an Blei (Pb), Kupfer (Cu), Nickel (Ni), Zink (Zn), Zinn (Sn) und Antimon (Sb) untersucht. Die Messung erfolgte am ICP-Atom-Emissions-Spektrometer Modell Genesis der Firma Spectro.

2.5 Bewertungsrahmen

Zur Bewertung der Metallionenfreisetzung wurden jeweils zwei Mittelwerte der Lösungskonzentrationen der Geschosse gebildet: Eine „Anfangslöslichkeit“ als mittlere Lösungskonzentration der ersten beiden Versuchstermine und eine „Endlöslichkeit“ als mittlere Lösungskonzentration der letzten drei Versuchstermine. Zur Einordnung wurde der Faktor der Grenzwertüberschreitung bezogen auf die Werte der BBodSchV für den Wirkungspfad Boden-Grundwasser berechnet. Dabei erfolgte eine gutachterliche Einwertung der Grenzwertüberschreitungs-Faktoren nach Klassen, wie in *Tabelle 3* dargestellt.

3. ERGEBNISSE

3.1 Lösungsverhalten der Geschosse bezüglich ausgewählter Elemente innerhalb der Versuchsdauer

Die konventionellen Pb-Geschosse setzten erwartungsgemäß am meisten **Blei** frei, und dies vor allem im sauren Milieu (*Abb. 4*). Dabei ließ sich nach anfänglichem Anstieg nach dem 8. bzw. 11. Versuchstag die Entwicklung eines Lösungsgleichgewichtes bei ID und GP beobachten. Zeigten diese Geschosse im sauren und basischen Milieu eine ähnliche Löslichkeit, so konnte im neutralen Bereich eine deutlich höhere Löslichkeit bei ID beobachtet werden. Bei zwei Geschossen, deren Hauptkomponente nicht Pb ist, ergab sich unerwarteter Weise ebenfalls zu Beginn der Versuchsdauer ein erhöhtes Lösungsverhalten bezüglich Pb, v.a. im sauren Bereich. Am meisten löste sich bei BY im sauren Milieu zu Anfang des Versuches, wobei dieses Geschoss am ersten Versuchstermin sogar mehr Blei freisetzte als die beiden konventionellen Bleigeschosse. Eine geringe anfängliche Überschreitung des Grenzwertes war auch bei EG zu beobachten. Im alkalischen Milieu ergaben sich nur anfangs erhöhte Werte bei BY. GMX zeigte von

allen Geschossen die geringste Löslichkeit, wobei zu keinem Zeitpunkt der Konzentrationsmittelwert den zulässigen Grenzwert überschritt.

Die Geschosse ID und GP (Hauptkomponente Pb) zeigten nur im sauren Milieu eine Überschreitung des **Kupfer**-Grenzwertes. Dabei waren ihre Lösungsraten über die Versuchsdauer hinweg nahezu konstant. Die Geschosse BY und EG wiesen im sauren Milieu ebenfalls die höchsten Lösungsraten auf, jedoch ergaben sich keine konstanten Werte. Bis zu Versuchstag 8 stiegen die Lösungsraten an, danach ergab sich ein Abfall beim Geschoss EG mit letztendlicher Unterschreitung des Grenzwertes. Erwartungsgemäß war die Kupferfreisetzung bei GMX am höchsten, wobei hier sowohl im sauren als auch im neutralen Bereich alle Messwerte über dem Grenzwert der BBodSchV lagen.

BY überschritt bei den Varianten Zitronensäure und Bidest den Grenzwert für **Zink**, wobei sich nach Versuchstag 11 ein Gleichgewicht im Lösungsverhalten abzeichnete. Mit Ausnahme von ID, welches zum ersten Versuchstermin bei der sauren Variante den Grenzwert übertraf, überschritten die anderen Geschosse über den gesamten Versuchszeitraum betrachtet nicht den Grenzwert.

Ein geringes Lösungsverhalten der Geschosse zeigte sich bei **Zinn** (*Abb. 5*). Hier wurde bei keinem Geschoss und keiner Lösungsmittelvariante eine Überschreitung des Grenzwertes erreicht, auch nicht bei EG, dessen Hauptkomponente Zinn ist.

Das Element **Nickel** wurde im basischen und neutralen Milieu aus keinem Geschoss in nennenswertem Umfang freigesetzt. Im sauren Milieu zeigten die beiden Ni-plattierten Stahlmantel-Geschosse ID und EG jedoch deutliche Überschreitungen des Grenzwertes, wobei sich ab Versuchstag 15 eine nahezu konstante Freisetzung ergab.

Die Löslichkeit des Elementes **Antimon** zeigte im Vergleich zu Löslichkeit der anderen Elemente ein etwas umgekehrtes Bild. Nennenswerte Mengen an Sb lösten sich nur im neutralen und basischen Milieu und das nur beim Geschoss ID.

Bis auf das Element Sb konnte bei allen anderen Elementen ein ähnliches Lösungsverhalten bezüglich der pH-Milieus beobachtet werden. Desto niedriger der pH-Wert der Milieus (Citro < Bidest < BiCarb), desto höher waren die Raten der Schwermetallfreisetzung.

3.2 Grenzwertüberschreitung zu Versuchsbeginn

Für das Element **Zink** zeigte nur BY zu Versuchsbeginn im Medium Zitronensäure pH 4 eine geringe Grenzwertüberschreitung (*Tab. 4*).

Eine geringe bzw. deutliche Überschreitung des Grenzwertes von **Nickel** zeigten ID und EG ebenfalls nur im sauren Medium.

Alle Geschosse überschritten im sauren Medium den **Kupfer**-Grenzwert, wobei geringe bis deutliche Überschreitungen erreicht wurden.

BY, ID und GP wiesen bei allen Berechnungsmedien deutliche bis extreme Grenzwertüberschreitungen beim

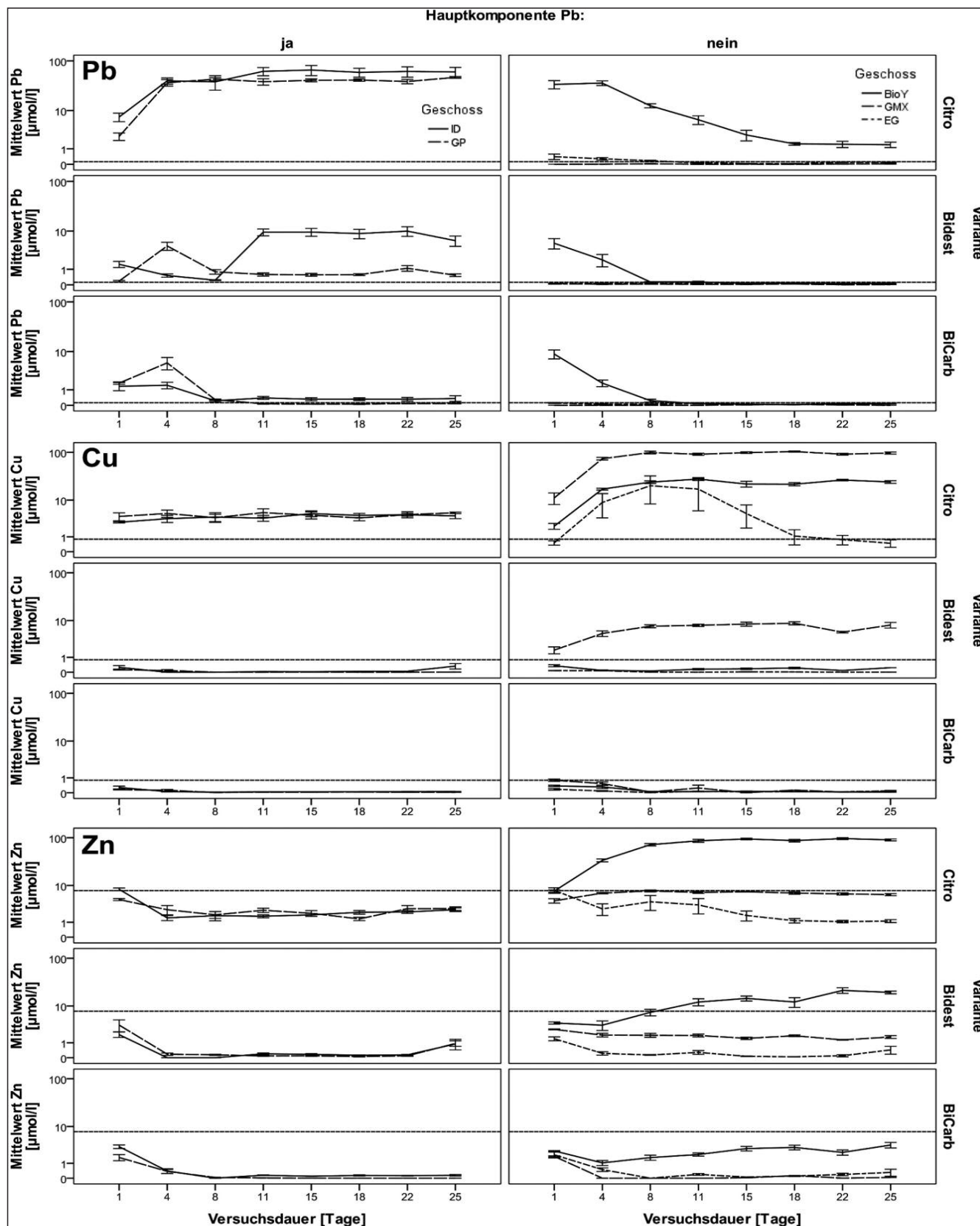


Abb. 4

Logarithmische Darstellung der mittleren gelösten Pb-, Cu- und Zn-Konzentrationen [µmol/l] mit einfachem Standardfehler in Zitronensäure pH4 (Citro), Bidest und Bicarbonat pH8 (BiCarb); Hauptkomponente der Geschosse Pb: <ja> auf der linken Seite, <nein> auf der rechten Seite; die gestrichelte Linie, parallel zur x-Achse stellt den jeweiligen BBoDSchV-Grenzwert dar.

Average concentration ($\pm$ standard error, logarithmic scale) of dissolved Pb, Cu and Zn [µmol/l] using citric acid pH4 (Citro), distilled water (Bidest) and sodium bicarbonate pH8 (BiCarb); lead as main component of the bullets: <ja> yes on the left side, <nein> no on the right side; the dotted line parallel to the x axis represents the threshold value according to BBoDSchV.

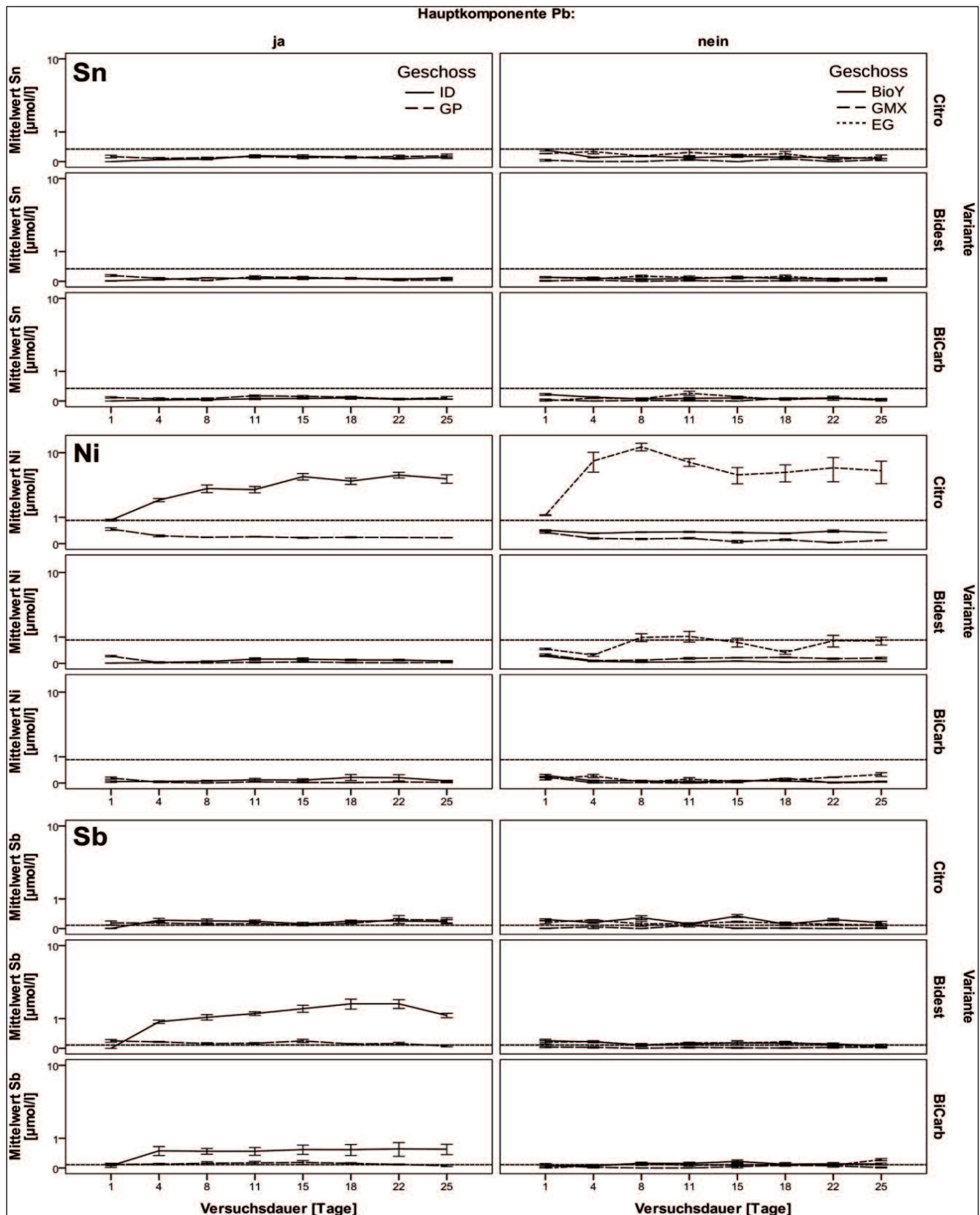


Abb. 5

Logarithmische Darstellung der mittleren gelösten Sn-, Ni- und Sb-Konzentrationen [µmol/l] mit einfachem Standardfehler in Zitronensäure pH4 (Citro), Bidest und Bicarbonat pH8 (BiCarb); Hauptkomponente der Geschosse Pb: <ja> auf der linken Seite, <nein> auf der rechten Seite; die gestrichelte Linie, parallel zur x-Achse stellt den jeweiligen BBodSchV-Grenzwert dar.

Average concentration ($\pm$ standard error, logarithmic scale) of dissolved Sn, Ni and Sb [µmol/l] using citric acid pH4 (Citro), distilled water (Bidest) and sodium bicarbonate pH8 (Bicarb); lead as main component of the bullets: <ja> yes on the left side, <nein> no on the right side; the dotted line parallel to the x axis represents the threshold value according to BBodSchV.

Element **Blei** auf. Von allen Geschossen lieferte im sauren Bereich das Geschoss BY die höchste Grenzwertüberschreitung. Die beiden anderen „bleifreien“ Geschosse überschritten den Grenzwert in der Regel nicht. Nur EG zeigte in der sauren Variante eine geringe Überschreitung des Grenzwertes.

Der **Zinn**-Grenzwert wurde von keinem Geschoss überschritten.

Die Nachweisgrenze für **Antimon** am ICP-Spektrometer lag bei 0,032 mg/l (Grenzwert nach BBodSchV 0,01 mg/l). Aus diesem Grund konnten erst Grenzwertüberschreitungen ab dem Faktor 3,2 als vertrauenswürdige Werte für eine Bewertung verwendet werden. Dabei zeigte nur das Geschoss ID eine geringe (basisch) bis deutliche (neutral) Überschreitung des Grenzwertes.

3.3 Grenzwertüberschreitung gegen Ende des Versuches

Mit Ausnahme des Geschosses BY zeigten sich auch gegen Ende des Versuches keine großen Veränderungen in der Lösungsrate von **Zink** (Tab. 5). Lediglich BY wies im sauren Medium eine hohe und im neutralen Medium eine geringe Überschreitung des Grenzwertes auf.

Die **Nickel**-Lösungsrate erfuhr nur bei den beiden Ni-plattierten Stahlmantel-Geschossen, ID und EG, einen Anstieg. Beide Geschosse zeigten nun eine „deutliche“ Grenzwertüberschreitung im sauren Bereich.

Während GP und BY bei **Kupfer** keine Änderung der Bewertungsklassen im Vergleich zum Versuchsanfang erfuhren, konnte bei ID durch eine relativ geringe Erhöhung nun eine deutliche Grenzwertüberschreitung im

Tab. 4

Bewertung der mittleren Anfangslöslichkeit in den Medien Zitronensäure pH4, Bidest und Bicarbonat pH8 anhand von Grenzwertüberschreitungs-Klassen; Werte in Klammern entsprechen den Grenzwerten in [mg/l] nach der BBodSchV. Average metal solubility in citric acid pH4, distilled water and bicarbonate pH8 at the begin of the experiment (day 1 and 4) classified according to Tab. 3; values in parenthesis show the threshold values according BBodSchV in [mg/l].

Projektil	Medium	Zn (0,5)	Ni (0,05)	Cu (0,05)	Pb (0,025)	Sn (0,04)	Sb (0,01)
GecoPlus	Citro-pH4 (sauer)	0,5	0,4	5,7	164,1	0,3	-
	Bidest (neutral)	0,2	0,1	0,1	20,0	0,3	-
	Bicarb-pH8 (basisch)	0,1	0,1	0,2	30,4	0,2	-
ID-Classic	Citro-pH4 (sauer)	0,6	1,8	4,2	197,3	0,1	-
	Bidest (neutral)	0,1	0	0,2	8,3	0,1	5,2
	Bicarb-pH8 (basisch)	0,2	0,0	0,2	11,5	0,0	3,3
Bionic Yellow	Citro-pH4 (sauer)	2,7	0,4	12,4	293,5	0,6	-
	Bidest (neutral)	0,5	0,2	0,3	30,8	0,3	-
	Bicarb-pH8 (basisch)	0,2	0,2	0,4	43,7	0,4	-
Evo Green	Citro-pH4 (sauer)	0,7	5,3	5,9	2,8	0,7	-
	Bidest (neutral)	0,1	0,4	0,1	0,4	0,2	-
	Bicarb-pH8 (basisch)	0,2	0,2	0,2	0,6	0,1	-
GMX	Citro-pH4 (sauer)	0,7	0,3	54,1	0,0	0,1	-
	Bidest (neutral)	0,3	0,2	4,3	0,3	0,1	-
	Bicarb-pH8 (basisch)	0,1	0,1	0,8	0,0	0,0	-

Tab. 5

Bewertung der mittleren Endlöslichkeit der Geschosse in den Medien Zitronensäure pH4, Bidest und Bicarbonat pH8 anhand von Grenzwertüberschreitungs-Klassen.
Werte in Klammern entsprechen den Grenzwerten in [mg/l] nach der BBodSchV.
Average metal solubility in citric acid pH4, distilled water and bicarbonate pH8 at the end of the experiment (day 18, 22 and 25) classified according to Tab. 3;
values in parenthesis show the threshold values according BBodSchV in [mg/l].

Projekttil	Medium	Zn (0,5)	Ni (0,05)	Cu (0,05)	Pb (0,025)	Sn (0,04)	Sb (0,01)
GecoPlus	Citro-pH4 (sauer)	0,3	0,2	5,7	354,8	0,4	-
	Bidest (neutral)	0,0	0,0	0,0	6,1	0,1	-
	Bicarb-pH8 (basisch)	0,0	0,0	0	0,6	0,2	-
ID-Classic	Citro-pH4 (sauer)	0,3	5,4	5,6	503,3	0,3	-
	Bidest (neutral)	0,1	0,1	0,2	69,0	0,2	19,5
	Bicarb-pH8 (basisch)	0,0	0,1	0,1	2,7	0,2	6,7
Bionic Yellow	Citro-pH4 (sauer)	11,8	0,4	32,1	12,0	0,3	-
	Bidest (neutral)	2,3	0,1	0,2	0,6	0,2	-
	Bicarb-pH8 (basisch)	0,4	0,0	0,1	0,4	0,1	-
Evo Green	Citro-pH4 (sauer)	0,1	7,0	1,0	0,6	0,4	-
	Bidest (neutral)	0,0	0,8	0,0	0,5	0,2	-
	Bicarb-pH8 (basisch)	0,0	0,2	0,1	0,5	0,2	-
GMX	Citro-pH4 (sauer)	0,8	0,1	123,4	0,1	0,1	-
	Bidest (neutral)	0,2	0,2	9,3	0,1	0,2	-
	Bicarb-pH8 (basisch)	0,0	0,1	0,1	0,2	0,2	-

sauren Medium festgestellt werden. EG reduzierte seine Lösungsrate im sauren Bereich auf eine geringe Grenzwertüberschreitung, wogegen das Kupfergeschoss GMX seine Freisetzung auf ein extremes Niveau erhöhte.

Zum Ende des Versuches war außer bei den Geschossen ID und GP ein Rückgang der **Blei**-Freisetzung zu beobachten. ID und GP prägten im sauren Milieu ihre „extremen“ Überschreitungen im Vergleich zum Versuchsbeginn noch mehr aus. Im Bidest- und Bicarb-Medium zeigte GP eine Abnahme der Freisetzungsrates, ID jedoch im Bidest eine Zunahme. Die wohl größte Abnahme der Freisetzungsrates zeigte BY über alle Medien hinweg. Dennoch ergab sich im sauren Medium auch zu Ende des Versuchs noch eine hohe Überschreitung des Grenzwertes. EG zeigte keine Überschreitung.

Für das Element **Zinn** ergab sich wiederum keine Überschreitung des Grenzwertes.

Wie auch bei den Anfangslöslichkeiten ergaben sich für **Antimon** nur beim Geschoss ID Überschreitungen des Grenzwertes, zumindest im Rahmen der Nachweisgrenze des ICP-AES. Diese Überschreitungen fanden sich im Medium Bidest (hoch) und Bicarbonat (deutlich).

4. DISKUSSION

4.1 Methodik

Die Aufgabenstellung dieser Arbeit war die Entwicklung eines *standardisierten Verfahrens* zur Untersuchung des Lösungsverhaltens von *Geschossmaterialien* in der Umwelt. Reproduzierbarkeit und Natürlichkeit

sind Vorgaben, die sich gegenseitig jedoch weitgehend ausschließen. Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit bewusst auf natürliche Bodenproben verzichtet, stattdessen gewaschener Quarzsand als ein Surrogat für den ungünstigsten Fall eines sorptionsschwachen Bodens verwendet.

Durch die zweimalige Beregnung pro Woche wurde ein Austrocknen und Wiederbefeuchten des Geschossrestkörpers ermöglicht, was ein realitätsnahes Korrodieren des Geschossrestkörpers gewährleistet.

Die anhand der Deformationsanlage erzeugte Form des Geschossrestkörpers weist wenig Ähnlichkeit mit denen auf, die durch Beschuss erzeugt wurden. Da eine Kontamination der Geschossoberflächen verschossener Projektile durch Lauf und Kugelfang nicht zuverlässig ausgeschlossen werden konnte, erwies sich die Deformationsanlage als einfachste Methode, reproduzierbare Geschossrestkörper frei von Kontamination zu erzeugen.

Die kontrollierte Deformation verursacht wie bei einem verschossenen Projektil Ablösungen des Geschossmantels vom Kern, Mikrorisse im Metall und durch Kombination beider Effekte Lokalelemente.

Die Veränderungen der Oberfläche des Geschossmantels durch die Felder und Züge des Laufes wird durch die Deformation der Geschossspitze jedoch nicht nachgebildet. Vor allem bei oberflächenbehandelten Geschossen wird die Löslichkeitsrate daher eher unterschätzt.

Eine Boden-/Humuslysimeterlösung ist eine äußerst komplexe Lösung, die zum einen von Termin zu Termin der Probennahme unterschiedlich ist und zum anderen nur eine eingeschränkte Lagerfähigkeit besitzt. Der Vorteil einer Modelllösung gegenüber einer natürlichen Boden- oder Humuslysimeterlösung besteht in ihrer einfachen und reproduzierbaren Handhabbarkeit.

Die verwendete saure Modellschubstanz sollte in natürlichen Boden- bzw. Lydimeterlösungen vorkommen und in ihrem pH-Wert sowie ihrem Komplexbildungsverhalten einer echten Humuslysimeterlösung sehr nahe kommen. Die letztendliche Auswahl der Modelllösung für einen sauren Boden erfolgte durch gutachterliche Einschätzung. Dabei fiel die Wahl auf Zitronensäure pH 4.

Die Auswahl einer basischen Modelllösung fiel deutlich leichter, da in kalkhaltigen Böden Bicarbonat das dominierende Anion ist (SCHEFFER und SCHACHTSCHNABEL, 1998). Dabei ist der Wert von pH 8 der basischen Lösung bewusst im oberen pH-Bereich des Carbonat-Pufferbereichs (pH 6,2 bis pH 8,6 nach SCHEFFER und SCHACHTSCHNABEL (1998)) gewählt. Bidest dient als neutrale Variante und repräsentiert eine Zwischenstufe des pH-Gefälles zwischen der basischen und sauren Variante.

4.2 Bewertungssystem

Zur Einordnung der spezifischen Lösungsdaten der Geschosse im Hauptversuch wurden die Grenzwerte der BBodSchV angewendet. Diese Grenzwerte werden bei Sickerwasser-Analysen für den Wirkungspfad Boden-Grundwasser angesetzt, sind allgemein anerkannt, berücksichtigen verschiedenste ökosystemare Auswirkungen von Schwermetallen und lassen einen referen-

tiellen Vergleich der Lösungskonzentrationen zu. Dabei drückte der Überschreitungsfaktor des Grenzwertes eines Schwermetalls tendenziell die „Toxizität“ dieser Schwermetallkonzentration gegenüber dem Ökosystem aus, wobei die Einteilung in Klassen der Überschreitungsfaktoren gutachterlich erfolgte.

Die Versuchsanordnung bewertet die Schwermetallfreisetzung in einem sorptionsschwachen Substrat. Da die einzelnen Schwermetalle eine unterschiedlich starke Affinität zu den Sorptionsplätzen der Festphase haben (HERMS und BRÜMMER, 1984) kann aus diesen Ergebnissen selbstverständlich nicht auf die Mobilität der freigesetzten Schwermetalle in realen Böden geschlossen werden.

4.3 Blei in „bleifreien“ Geschossen

Nach Herstellerangabe besteht das Geschoss BY aus einer Messinglegierung mit der Bezeichnung „CuZn39Pb3“ nach DIN EN, was darauf hindeutet, dass Pb einen Anteil von drei Prozent an diesem Messing hat. Solche Legierungen werden vorwiegend für die Zerspaltung eingesetzt und sind für eine Bearbeitung am Automaten sehr geeignet. Nach der DIN EN kann darin sogar bis zu 3,5% Pb enthalten sein (DEUTSCHES KUPFERINSTITUT, 2005). Der Anteil an Pb im Messing verbessert das Spanbruch-Verhalten, da sich Pb in der CuZn-Legierung nicht löst, sondern nur als Einschluss im Gefüge agiert (DEUTSCHES KUPFERINSTITUT, 2007). Auch „bleifreie“ Messing-Varianten können bis zu 0,05% Pb beinhalten (DEUTSCHES KUPFERINSTITUT, 2007).

BY zeigte in den Hauptversuchen in der Anfangslöslichkeit extreme Überschreitungen des Pb-Grenzwertes und damit sogar höhere Werte als die konventionellen Pb-Geschosse ID und GP. Neben einer eventuellen größeren Oberfläche aufgrund der Zersplitterung des Geschosses bei der Deformation ist vor allem die elektrochemische Spannungsreihe für die bevorzugte Löslichkeit des unedleren Pb aus der CuZn-Legierung verantwortlich. D.h. Cu könnte möglicherweise anfangs das Zn vor Auflösung in der Legierung schützen, gleichzeitig aber als edleres Metall gegenüber Pb fungieren. Diese Vermutung unterstützt der Fakt, dass die Pb-Freisetzung zum Versuchsende hin stark abnahm und zeitgleich die Cu- und Zn-Freisetzung zunahm.

4.4 Vergleich der Geschosse im Hauptversuch

In der Bewertung der Grenzwertüberschreitungen schnitt EG am besten ab, da es zu keinem Termin eine Grenzwertüberschreitung oberhalb des Faktors 10 zeigte. Bei der weiteren Bewertung der Lösungsdaten ergibt sich das Problem, dass mit Ausnahme von GMX alle Geschosse die Grenzwerte für mehrere Elemente überschritten haben. Folglich müsste eine Entscheidung getroffen werden, welche Grenzwertüberschreitungen der Schwermetalle relativ zueinander mehr oder weniger kritisch einzustufen sind. Es lässt sich aber die Aussage treffen, dass ein Ersatz der konventionellen Pb-Geschosse (GP, ID) durch das „bleifreie“ Geschoss BY im Rahmen der betrachteten Versuchsdauer von vier Wochen gemessen an den Grenzwertüberschreitungen keine Verringerung der Umweltbelastung nach sich

zieht. Auch beim Kupfergeschoss GMX werden extreme Grenzwertüberschreitungen gemessen. Da zum einen Kupfer im Boden mobiler ist (SONNENBERG, 2003) und zum anderen für Kupfer im Vergleich zum Blei deutlich geringere Schwellenwerte festgelegt wurden (Tab. 2), bringt aus ökotoxikologischer Sicht ein Ersatz von Blei durch Kupfer keine wesentlichen Vorteile.

Interessanter ist noch die Frage, wieso das Geschoss EG am besten abschnitt. Dieses Geschoss besteht aus zwei hochreinen (99,9%) Sn-Kernen, in einem Ni-plattierten Flusstahlmantel. Die rostbraune Verfärbung des umgebenden Sandes an der Kontaktstelle von Geschossmantel mit dem Sn-Kern deutet darauf hin, dass aufgrund der elektrochemischen Spannungsreihe zunächst das Fe des Stahlmantels bevorzugt in Lösung geht. Eventuell kommt es auch zu einer Oberflächen-Passivierung der Sn-Kerne.

5. FAZIT

Das hier vorgestellte Verfahren bietet eine Möglichkeit, standardisiert und reproduzierbar verschiedene Geschosse bezüglich ihrer Schwermetallfreisetzung miteinander zu vergleichen. Mit Sicherheit hat das Versuchsdesign noch Verbesserungspotential und die Frage nach einer Einwertung des Löslichkeitsverhaltens der Geschosse in eine Toxizitäts-Rangfolge kann nicht so einfach beantwortet werden. Hinsichtlich der untersuchten Geschosse zeigt sich aber, dass sich „bleifreie“ Geschosse nicht unbedingt ökotoxikologisch vorteilhafter verhalten als bleihaltige. Die Fragestellung ist wesentlich komplexer und kann nicht einfach in das Schema „bleifrei“ gegen „bleihaltig“ aufgeteilt werden.

In der ökotoxikologischen Bewertung ist Cu genauso wie Pb als kritisch bzw. sogar als noch kritischer einzuordnen. Nach einer Zusammenstellung von RIEK und WOLFF (2005) bzw. RADEMACHER (2001) zu kritischen Schwermetallbelastungen in Böden, angegeben in mg/kg Boden, in Bezug auf deren negativen Auswirkungen auf Mikroorganismen werden für nahezu alle aufgelisteten Kriterien (z.B. Reduktion Streuabbau, Reduktion der mikrobiellen Biomasse) für Cu niedrigere bis deutlich niedrigere Grenzwerte angegeben. Auch in einschlägigen Verordnungen und Tabellenwerten, wie z.B. der Klärschlammverordnung oder der Eikmann-Kloke-Liste (vgl. Tab. 1), wird Cu kritischer als Pb eingewertet. Bei Geschossen, die in die Umwelt gelangen, handelt es sich jedoch nicht um eine Bodenkontamination im klassischen Sinn, sondern um einen punktförmigen Metalleintrag. Dieser kann mit den oben genannten bodenbezogenen Grenzwert-Systemen eigentlich nicht bewertet werden. Aus diesem Grund wurde in der vorliegenden Arbeit der Grenzwert für die tolerierbare Lösungskonzentration nach BBodSchV als Bewertungsmaßstab herangezogen, da die in die Umwelt gebrachten Projektilen vor allem über die Metallionenabgabe in das Sickerwasser ihre Umgebung beeinflussen.

Die erarbeiteten Erkenntnisse lassen in gewissen Umfang auch Rückschlüsse auf andere Untersuchungsgegenstände der Thematik „bleifrei oder bleihaltig“ zu. In der Studie zur Lebensmittelsicherheit (MÜLLER-GRAF, 2013) wurden Pb-Gehalte und Cu-Gehalte in verschiede-

nen Teilproben von Reh- und Schwarzwild untersucht. Dabei wurden in den Proben aus Schusskanalnähe auch bei bleifrei geschossenem Wild erhöhte Pb-Gehalte (Maximum: 1,26 bzw. 1,30 [mg/kg]) gefunden. Nach den Erkenntnissen der vorliegenden Untersuchung könnten diese erhöhten Pb-Werte die Folge von nur vermeintlich „bleifreien“ Geschossen sein, nämlich besonders solchen aus Automatenmessing.

Auf jeden Fall sollte es eine einheitliche Regelung geben, ab wann ein Geschoss als „bleifrei“ bezeichnet werden darf. Die Bezeichnung „bleifrei“ für Jagdbüch-sengeschosse aus Automatenmessing ist jedenfalls nicht gerechtfertigt.

6. ZUSAMMENFASSUNG

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung eines standardisierten Verfahrens zur Untersuchung des Schwermetall-Lösungsverhaltens von Geschossmaterialien in der Umwelt. Als ein Surrogat für den ungünstigsten Fall eines sorptionsschwachen Bodens wurde gewaschener Quarzsand verwendet. Die Standardisierung der Bodenlösung wurde durch drei Lösungsmittelvarianten (Zitronensäure pH 4, Bidest, Bicarbonat pH 8), welche die verschiedenen Bodenaziditäts-Milieus sauer, neutral und basisch simulieren sollten, erreicht. Die neutrale und basische Modelllösung wurde aufgrund von Literaturquellen ermittelt. Die saure Modelllösung Zitronensäure pH4 wurde aufgrund vergleichender Untersuchungen zu Humuslysimeterlösungen gewählt.

Das standardisierte Verfahren besteht aus einer dreistündigen Beträufelung eines Verbundes aus gewaschenen Quarzsand und Quarzwolle mit darin eingebettetem Geschossrestkörper durch die Modelllösungen mit jeweils 15 ml Beträufelungsmenge, an jedem 1. und 4. Tag der Woche über eine Dauer von 4 Wochen. Zu jedem Termin wurde das entstandene Perkolat unterhalb des Verbundes aufgefangen und auf seinen Gehalt an den Schwermetallen Zink, Nickel, Kupfer, Blei, Zinn und Antimon am ICP-AES analysiert. Mit Hilfe einer hydraulischen Presse wurden kontaminationsfreie und reproduzierbare Geschossrestkörper erzeugt, was die komplette Standardisierung der Versuchsdurchführung gewährleistet.

Es wurden 2 Bleigeschosse (ID-Classic, Geco Plus) und 3 Alternativgeschosse (Bionic Yellow, Evo Green und GMX) mit unterschiedlicher metallurgischer Zusammensetzung bewertet. Dabei wurden die Grenzwerte der Bundes-Boden-Schutz-Verordnung für den Wirkungspfad Boden – Grundwasser zur Bewertung der Ökotoxizität der Geschosse herangezogen. Auf dieser Basis zeigte das „bleifreie“ Geschoss „Evo Green“ die geringsten Überschreitungen der Grenzwerte. Gleichzeitig zeigte sich, dass vermeintlich „bleifreie“ Geschosse Blei beinhalten können und dieses wie im Fall des Messingprojektils Bionic Yellow in extremen Raten auch freisetzen können. Geschosse aus Kupferlegierungen (GMX) können sehr hohe Raten an Kupfer freisetzen, vergleichbar zu der sehr hohen Löslichkeit von Blei aus Bleigeschos-sen. Bezogen auf die Auswirkungen auf Organismen und Funktionen des Bodens wird Kupfer, welches in vielen Alternativgeschossen als Hauptkomponente verwendet

wird, in der Literatur meist kritischer als Blei eingestuft.

Mit Ausnahme des Zinn-Geschosses „Evo Green“ führt eine Substitution der „bleihaltigen“ durch „bleifreie“ Geschosse innerhalb dieser fünf untersuchten Geschosse, zu keiner Verringerung der Umweltbelastung. Nach den Erkenntnissen dieser Arbeit, besonders in Bezug auf das getestete Messinggeschoss, muss auch die Forderung gestellt werden den Begriff „bleifrei“ genau zu definieren.

7. SUMMARY

Title of the paper: *Development of a standardized test method for investigating the environmental solubility of metal ions from materials used in rifle bullets.*

The aim of the present work was the development of a standardized test method for investigating the environmental relevant solubility of heavy metal ions from materials used in rifle bullets. Washed quartz sand was used as a surrogate for the worst case of a low sorption capacity soil.

The standardization of the soil solution was achieved by using three types of solvents (citric acid pH 4, bidest, bicarbonate pH 8), representing acidic, neutral and basic soil conditions. The acidic model solvent was selected on the basis of comparative studies using natural humus lysimeter solutions (Fig. 3).

The standardized method consists of a three-hour percolation of 15 ml of model solution to a composite of washed quartz sand and quartz wool with embedded residual bodies of hunting rifle bullets (Fig. 2). This percolation is conducted every first and fourth day of the week, to a total of four weeks.

For each test date the resulting percolates were collected and analysed with ICP-AES for their content of the heavy metals zinc, nickel, copper, lead, tin and antimony.

Using a hydraulic press, contamination-free and reproducible residual bodies of hunting rifle bullets were produced (Fig. 1), thus ensuring a full standardization of the test method.

Two lead projectiles (ID-Classic, Geco Plus) and three alternative bullets with different metallurgical composition (Bionic Yellow, Evo Green and GMX) were investigated and evaluated. The evaluation was based on the limits for heavy metals in seepage water according to the German Soil Protection Directive (Bundes-Boden-Schutz-Verordnung).

The alternative projectile Evo Green showed the lowest excesses over limits of all five investigated projectiles. However, supposedly „lead-free“ projectiles may contain lead and release it in extreme rates like the brass projectile Bionic Yellow. Projectiles made of copper alloys (like GMX) may release very high rates of copper comparable to the very high dissolution of lead from lead bullets. Based on literature, copper, which is the main constituent of many alternative bullets, is mostly classified more critical than lead with respect to effects on organisms and soil functions.

With exception of the tin-projectile „Evo Green“ no reduction of the ecotoxicological impact will be made by a substitution of „leaded“ with the investigated „lead-free“ bullets.

According to the results of this work an exact definition of the term „lead-free“ is urgently needed.

8. RÉSUMÉ

Titre de l'article: *Développement d'un procédé standardisé pour la recherche de la libération dans l'environnement d'ions métalliques en provenance de matériels de tir.*

L'objectif de ce travail a été le développement d'un procédé standardisé pour la recherche du comportement de solutions de métaux lourds issues de matériels de tir, dans l'environnement. En remplacement d'un sol faible en absorption, dans le cas défavorable, un sable quartzique lavé a été utilisé. La standardisation de la solution du sol a été atteinte par 3 variantes de solutions (acide citrique pH 4, bidest, bicarbonate pH 8) que les différents milieux d'acidité du sol, acides, neutres et basiques doivent simuler. La solution modèle neutre et basique a été établie sur la base de sources bibliographiques. La solution modèle de l'acide citrique pH 4 a été choisie en raison des recherches comparatives avec les solutions d'humus.

Le procédé standardisé se compose d'un distillat de trois heures d'un mélange de sable quartzique et de laine de quartz avec l'immersion d'éléments issus de restes de projectiles dans les solutions modèles avec à chaque fois une quantité de 15 ml de distillat, le 1^{er} et le 4^{ème} jour de la semaine sur une durée de 4 semaines. A chaque fois le liquide résultant de la percolation a été recueilli sous le mélange et analysé dans son contenu par rapport aux métaux lourds tels que le zinc, le nickel, le cuivre, le plomb, l'étain et l'antimoine avec l'ICP-AES. A l'aide d'une presse hydraulique les éléments issus de restes de projectiles sans contamination et reproductibles, ont été produits, ce qui garantit la standardisation complète de la conduite de l'expérience.

2 projectiles de plomb (ID-Classic, Geco Plus) et 3 projectiles alternatifs (Bionic Yellow, Evo Green et GMX) ont été mesurés dans leur composition en différents métaux. Les valeurs-seuils de la réglementation fédérale sur la protection des sols ont été relevées pour les effets concernant le sol et les eaux souterraines afin d'évaluer l'écotoxicité du contenu des projectiles. Sur cette base le projectile «sans plomb» «Evo Green» s'est révélé présenter les plus faibles dépassements des valeurs-seuils. En même temps il est apparu que le projectile prétendu «sans plomb» pouvait contenir du plomb et, comme dans le cas du projectile en laiton Bionic Yellow, ce projectile pouvait en libérer dans des quantités extrêmes. Les projectiles en alliage de cuivre (GMX) peuvent libérer de très grandes quantités de cuivre de la même manière que les projectiles en plomb peuvent libérer de très grandes quantités de plomb dans l'environnement. Par rapport aux effets sur les organismes et fonctions du sol, le cuivre – qui est utilisé comme composant principal dans plusieurs types alternatifs de projectiles – est clas-

sé dans la littérature de manière beaucoup plus critique que le plomb.

A l'exception du projectile en étain «Evo Green», la substitution d'un projectile contenant du plomb par un projectile sans plomb au sein de l'échantillon analysé de 5 projectiles, ne conduit à aucune diminution de la pollution environnementale. Après les conclusions de ce travail il va être urgent de définir exactement le terme «sans plomb».

9. DANKSAGUNG

Diese Arbeit entstand im Rahmen des vom Bayerischen Staatsministeriums für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten aus Mitteln der Jagdabgabe geförderten Projektes „Vorstudie bleifreie Jagdmunition“. Unser Dank gilt dem Bayerischen Jagdverband für die Initiierung des Projektes und der RUAG-Ammotec für die kostenlos zur Verfügung gestellten Projektile der Marken Geco und RWS.

10. LITERATUR

- BBODSCHV (1999): Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung vom 12. Juli 1999 (BGBl. I S. 1554), die zuletzt durch Artikel 5 Absatz 31 des Gesetzes vom 2012 (BGBl. I S. 212) geändert worden ist.
- DEUTSCHES KUPFERINSTITUT (2005): DKI Werkstoff-Datenblätter: CuZn39Pb3. URL: http://www.kupferinstitut.de/front_frame/pdf/CuZn39Pb3.pdf (abgerufen am: 17.02.2014).
- DEUTSCHES KUPFERINSTITUT (2007): Informationen zu Kupfer- und Zinklegierungen. Informationsdruck i.5., Düsseldorf.
- ETTL, R. (2012): Organo-Asche-Presslinge als zukunftsorientiertes Düngemittel – Produktionsoptimierung, ernährungskundliches Potenzial und Machbarkeitsstudie. Dissertation. Technische Universität München.
- FENT, K. (2007): Ökotoxikologie: Umweltchemie, Toxikologie, Ökologie. 3. Aufl., Thieme Stuttgart, New York.
- FIEDLER, H. J. (2001): Böden und Bodenfunktionen in Ökosystemen, Landschaften und Ballungsgebieten. Expert-Verlag, Renningen.
- HERMS, U. und G. BRÜMMER (1984): Einflussgrößen der Schwermetall-Löslichkeit und -bindung in Böden. Z. Pflanzenernähr. Bodenk. **147**, S. 400–424.
- HIRNER, A. V., H. REHAGE und M. SULKOWSKI (2000): Umweltgeochemie: Herkunft, Mobilität und Analyse von Schadstoffen in der Pedosphäre. Steinkopff-Verlag Darmstadt.
- MÜLLER-GRAF, C. und C. SOMMERFELD (2013): Status: Blei, Kupfer und Zink im Wildbret. BfR-Symposium „Alle(s) Wild?“. Bundesinstitut für Risikobewertung, Berlin.
- RADEMACHER, P. (2001): Atmospheric heavy metals and forest ecosystems. Forschungsbericht. UN/ECE and EC, Genf und Brüssel.
- RIEK, W. und B. WOLFF (2005): Bodenkundliche Indikatoren für die Auswertung der Bodenzustandserhebung im Wald (BZE II). Bundesministerium für Verbraucherschutz, Ernährung und Landwirtschaft, Bonn.
- SCHEFFER, F. und P. SCHACHTSCHABEL (1998): Lehrbuch der Bodenkunde. 14. Aufl., Enke Verlag, Stuttgart.
- SONNENBERG, A. (2003): Simultane Sorption von Blei(II), Kupfer(II) und Chrom(III) in Säulenversuchen mit ungestörten, versauerten Waldböden. Dissertation. Universität Paderborn.
- WEAST, R. C. (1984): CRC handbook of chemistry and physics: A ready-reference book of chemical and physical data. 64. Aufl., Taylor & Francis, London.

Diskursive Auseinandersetzungen um Steuerungsformen für den Umgang mit Wald – Eine Analyse historischer und aktueller Diskurse mit Relevanz für die Waldgesetzgebung

(Mit 7 Abbildungen)

KLAUS PUKALL^{1,*}) und GÜNTER DOBLER¹)

(Angenommen Dezember 2015)

SCHLAGWÖRTER – KEY WORDS

Diskursanalyse; Aktantenmodell; Geschichte; Liberaler Diskurs; Naturhaushalt; Waldfunktionen, Naturschutz; Steuerungsformen.

Discourse analysis; actant model; history; liberal discourse, economia naturae; forest functions; nature protection; modes of governance.

¹) Lehrstuhl für Wald- und Umweltpolitik, Technische Universität München.

^{*}) Korrespondierender Autor: KLAUS PUKALL. Lehrstuhl für Wald- und Umweltpolitik, Technische Universität München, Hans-Carl-von-Carlowitz-Platz 2, D-85354 Freising. Tel. +49 8161 71 4625. E-Mail: klaus.pukall@tum.de

1. EINLEITUNG

Ist das Bundeswaldgesetz noch zeitgemäß? Diese Frage stellte THOMAS (2013) in einem juristischen Beitrag, in dem er versuchte, im Anspruchsgeflecht zwischen ökonomisch orientierter Forstwirtschaft und Naturschutz eine Lanze für eine am Naturschutz ausgerichtete Auslegung des Bundeswaldgesetzes zu brechen. THOMAS (2013) beteiligte sich damit aus juristischen Perspektive an der aktuellen Auseinandersetzung über Waldwirtschaft in Deutschland, die geprägt ist durch den Kampf zweier Diskurskoalitionen, der Forstwirtschafts- und der Naturschutzkoalition (WINKEL, 2006; WINKEL et al., 2011).