

Forstliche Forschungsberichte

München

Vergleichende Betrachtung konventioneller und alternativer Schrotmaterialien hinsichtlich ihrer Wirkung in der Umwelt sowie ihrer zielballistischen Eigenschaften anhand standardisierter Verfahren

Julian Fäth

222
2022

ISBN 3-933506-53-0

**Schriftenreihe des
Zentrums Wald Forst Holz Weihenstephan**

für den Studienbereich Forstwissenschaft und Ressourcenmanagement
an der TUM School of Life Sciences der Technischen Universität München
für die Fakultät Wald und Forstwirtschaft der Hochschule Weihenstephan-Triesdorf
für die Bayerische Landesanstalt für Wald und Forstwirtschaft als Sonderbehörde
der Bayerischen Forstverwaltung

**Vergleichende Betrachtung konventioneller und alternativer
Schrotmaterialien hinsichtlich ihrer Wirkung in der Umwelt sowie ihrer
zielballistischen Eigenschaften anhand standardisierter Verfahren**

Julian Fäth

Zentrum Wald Forst Holz Weihenstephan
Hans-Carl-von-Carlowitz-Platz 1
85354 Freising

Impressum

Wir danken für die freundliche Unterstützung bei den Druckkosten:

Förderverein Zentrum Wald-Forst-Holz Weihenstephan e.V.



ISSN 0174-1810
ISBN 3-933506-53-0

Alle Rechte, insbesondere das Recht der Vervielfältigung und Verbreitung sowie der Übersetzung vorbehalten.

Schriftleitung	Dr. Joachim Hamberger im Auftrag Zentrum Wald-Forst-Holz Weihenstephan
Autor	Julian Fäth
Dokumentation	Forstliche Forschungsberichte München, Nr. 222, 2022, 95 Seiten
Erscheinungsdatum	Januar 2022
Druck	EsserDruck Solutions GmbH, 84030 Ergolding
Auflage	225
Zu beziehen über	Förderverein Zentrum Wald Forst Holz Weihenstephan e.V. Hans-Carl-von-Carlowitz-Platz 1, 85354 Freising Tel.: +49 151 17684894 E-Mail: info@foerderverein-forstzentrum.de

Vorwort

Vorliegende Thesis behandelt Ergebnisse mehrerer Teilstudien, welche die vergleichende Bewertung konventioneller und alternativer Schrotmaterialien hinsichtlich ihrer ökotoxikologischen Wirkung in verschiedenen Ökosystemen sowie ihrer zielballistischen Leistung beim jagdlichen Einsatz durch die Entwicklung standardisierter Verfahren erleichtern sollen.

Aufgrund der Brisanz dieser Thematik auf nationaler und internationaler Ebene, wurde großen Wert daraufgelegt, die Ergebnisse in Form von wissenschaftlich begutachteten Zeitschriftenaufsätzen (Fäth et al. 2018a; Fäth et al. 2018b; Fäth & Göttlein 2017; Fäth & Göttlein 2019; Fäth et al. 2020) und eines Tagungsbeitrags (Fäth & Göttlein 2018) der Fachöffentlichkeit zu präsentieren. Anlässlich der thematischen Relevanz in Deutschland und Europa erfolgte dies in Form von englisch- und deutschsprachigen Texten. Letzteres ist insofern wichtig, da u.a. deutsche Normen behandelt werden, welche im englischsprachigen Raum vermutlich nicht bekannt und gültig sind. Wegen des multidisziplinären Charakters dieser Thesis wurde der Ergebnis- und Diskussionsteil unter Einbindung der Ergebnisse aus Tabellen und Abbildungen der Vorveröffentlichungen zusammengefasst. Dabei konnten zusätzlich zu den oben aufgeführten Publikationen weitere, parallel zur Thesis entstandene Publikationen (Fäth et al. 2019a, b) in die Diskussion mit eingebunden werden.

Projektpartner dieses Gemeinschaftsprojektes waren der Bayerische Landesjagdverband e.V., die Höhere Technische Bundeslehr- und Versuchsanstalt - EUREGIO HTBLVA Ferlach, das Statistische Beratungslabor StaBLab vom Institut für Statistik der Ludwig-Maximilians-Universität München, die RUAG Ammotec GmbH sowie der Lehrstuhl für aquatische Systembiologie und die Professur für Waldernährung und Wasserhaushalt der Technischen Universität München.

Die bei den Elutionsversuchen notwendigen chemischen Analysen sowie die Biotests wurden dankenswerterweise vom Bayerischen Staatsministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten aus Mitteln der Jagdabgabe finanziert. Die Firma RUAG Ammotec GmbH stellte die im Rahmen dieses Projektes notwendigen Patronen und Waffenkomponenten sowie für die Beschüsse benötigte Versuchsaufbauten und Räumlichkeiten zur Verfügung. Alle weiteren Kosten wurden von der Professur für Waldernährung und Wasserhaushalt der Technischen Universität München getragen. Alle weiteren Beteiligungen der Projektpartner sind den jeweiligen Kapiteln zu entnehmen.

Inhaltsverzeichnis

<i>Vorwort</i>	<i>I</i>
<i>Inhaltsverzeichnis</i>	<i>II</i>
<i>Abbildungsverzeichnis</i>	<i>IV</i>
<i>Tabellenverzeichnis</i>	<i>VI</i>
<i>Abkürzungsverzeichnis</i>	<i>IX</i>
<i>Zusammenfassung</i>	<i>X</i>
<i>Abstract</i>	<i>XII</i>
<i>1. Hintergrund & aktueller Wissensstand</i>	<i>1</i>
1.1. Blei in der Umwelt	1
1.2. Mögliche Probleme durch Bleiverbote bei der Jagd	2
1.3. Bedeutung standardisierter Bewertungsverfahren	4
1.4. Aspekte zur Bewertung konventioneller und alternativer Schrotmunition	5
1.4.1. Systemkompatibilität.....	5
1.4.2. Jagdliche Sicherheit.....	6
1.4.3. Wildbrethygiene und Humantoxikologie	6
1.4.4. Ökotoxikologie	8
1.4.4.1. Avifauna	8
1.4.4.2. Terrestrische Systeme	9
1.4.4.3. Aquatische Systeme	11
1.4.5. Tötungswirkung.....	12
1.5. Zusammenfassung des bisherigen Kenntnisstandes	13
1.6. Ziele der Thesis	14
<i>2. Material und Methoden</i>	<i>16</i>
2.1. Auswahl der Schrote	16
2.2. Elutionsversuche	17
2.2.1. Terrestrische Systeme.....	17
2.2.2. Aquatische Systeme	18
2.2.3. Chemische Analytik	22
2.3. Zielballistische Untersuchungen	23
2.3.1. Ableitung des Versuchsdesigns	23

2.3.2.	Technische Durchführung der Beschüsse.....	24
2.3.3.	Datenaufbereitung	25
2.3.4.	Statistische Auswertung	25
3.	<i>Ergebnisse und Diskussion.....</i>	26
3.1.	Elutionsverhalten im standardisierten terrestrischen System	26
3.1.1.	Lösungsverhalten.....	26
3.1.2.	Ökotoxikologische Bewertung	32
3.1.3.	Schrot vs. Büchsengeschoss	34
3.1.4.	Bewertung der Methodik	34
3.1.5.	Fazit.....	36
3.2.	Elutionsverhalten im standardisierten aquatischen System.....	37
3.2.1.	Lösungsverhalten.....	37
3.2.2.	Ökotoxikologische Bewertung	40
3.2.3.	Methodik	43
3.2.4.	Fazit.....	45
3.3.	Zielballistische Leistung.....	46
3.3.1.	Technisch begründete Ergebnisse	46
3.3.2.	Ergebnisdarstellung und –modellierung in huntR	47
3.3.3.	Bewertung & Diskussion.....	50
3.3.4.	Methodik	56
3.3.5.	Fazit.....	58
3.4.	Disziplinübergreifende Diskussion.....	59
3.4.1.	Ergebnisse der Teilstudien	59
3.4.2.	Problematik von Pauschalisierungen.....	67
3.4.3.	Notwendigkeit standardisierter Verfahren.....	68
3.4.4.	Ausblick	70
4.	<i>Allgemeine Schlussfolgerungen</i>	72
5.	<i>Literaturverzeichnis</i>	73
6.	<i>Liste der Vorveröffentlichungen</i>	83

Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 1: Für Schrot modifizierter Perkulationsversuch nach Schwarz et al. (2015) (aus Fäth & Göttlein 2017) - *Percolation test according to Schwarz et al. (2015) modified for shot (from Fäth & Göttlein 2017)*.....18
- Abbildung 2: Experimentelles Versuchsdesign zum Lösungsverhalten von Schrot in aquatischen Systemen mit modifizierten Urinbechern: a) Entlüftungslöcher, b) Membranfilter (Porengröße 0,45µm), c) Begasungsschlauch, d) Schrote (aus Fäth et al. 2018a und Fäth & Göttlein 2019) - *Experimental design for the leaching behavior of shot in aquatic systems with modified urine cups: a) vent holes, b) membrane filter (pore size 0.45µm), c) gassing tube, d) shot (from Fäth et al. 2018a and Fäth & Göttlein 2019)*.20
- Abbildung 3: Schematische Einordnung der untersuchten Varianten für aquatische Systeme im Stabilitätsbereich von Wasser, definiert durch das Redoxpotential und den pH-Wert bei 298,15 K und 10⁵ Pa in einem Eh/pH-Diagramm (aus Fäth & Göttlein 2019) - *Schematic integration of the investigated variants for aquatic systems in the stability range of water, defined by the redox potential and pH at 298.15 K and 10⁵ Pa in an Eh/pH diagram (from Fäth & Göttlein 2019)*.21
- Abbildung 4: Aus Lampel & Seitz (1983) und von Wissmann (1967) abgeleitetes und modifiziertes Schema zur Ermittlung von Deckung_{Treffer} und Deckung_{Energie} mittels der 16-Felderscheibe. Zur Bestimmung von Deckung_{Energie} wurde exemplarisch eine Energie von 5,0 J je Schrotkugel angenommen (aus Fäth et al. 2020) - *From Lampel & Seitz (1983) and von Wissmann (1967) derived and modified scheme for determining Coverage_{Hits} and Coverage_{Energy} using the 16-field grid. For the determination of Coverage_{Energy}, an energy of 5.0 J per shot was assumed as an example (from Fäth et al. 2020)*.....24
- Abbildung 5: Zeitlicher Verlauf des Elutionsverhaltens der im Perkulationsversuch untersuchten Schrote für Zitronensäure pH4 über vier Wochen. Die Grafen zeigen die mittlere Konzentration [µmol/l] für Pb, Bi, Fe, Cu, Mn, Ni, Zn und Sn (± Standardfehler; logarithmische Skala) mit einer Materialkennung (Element / „+“ für Beschichtung, „-“ für keine Beschichtung) jedes Schrotes nach Tabelle 3. Eine Messung der Bi-Konzentration erfolgte lediglich bei dem Perkolat der Schrottypen Ultimate und Alphamax (aus Fäth & Göttlein 2017) - *Time series with the leaching behavior of the shots investigated in the percolation test with citric acid pH4 over four weeks. The charts show the mean concentration [µmol/l] for Pb, Bi, Fe, Cu, Mn, Ni, Zn and Sn (± standard error; logarithmic scale) with a material label (Element / "+" for coating, "-" for no coating) of each shot according to Table 3. A measurement of the Bi concentration was only done for the percolate of the shot types Ultimate and Alphamax (from Fäth & Göttlein 2017)*.....29
- Abbildung 6: Einwegspritze mit korrodierten Eisenschroten (Rottweil Steel Game) in Quarzsand und Quarzwolle (links) sowie aus der Einwegspritze entfernte Schrote mit Quarzsand (rechts) nach dem letzten Beregnungstermin - *Disposable syringe with corroded iron shot (Rottweil Steel Game) in quartz sand and quartz wool (left) and shot removed from the disposable syringe with quartz sand (right) after the last irrigation date*.....35
- Abbildung 7: Mittlere Konzentration freigesetzter Metalle [µmol/l] oberhalb der Bestimmungsgrenze (Tabelle 4) nach 1, 8, 15 und 22 Tagen Schrotexposition in silikatischem a) sowie kalkhaltigem b) Wasser unter aeroben und anaeroben

Bedingungen. Das hauptsächlich freigesetzte Metall ist in Klammern angegeben (aus Fäth & Göttlein 2019) – <i>Mean concentration of leached metals [$\mu\text{mol/l}$] above the limit of quantification (Table 4) after 1, 8, 15 and 22 days of shot exposure in a) siliceous and b) calcareous water under aerobic and anaerobic conditions. The main metal released is given in brackets (from Fäth & Göttlein 2019)</i>	39
Abbildung 8: Mittlere Immobilisierungsrate und Standardabweichung im 48-stündigen akuten Toxizitätstest mit <i>Daphnia magna</i> nach 1, 8, 15 und 22 Tagen Schrotexposition in ADaM. Die Kontrolle spiegelt die mittlere Immobilisierungsrate unbehandelter Daphnien für jeden Zeitraum wieder. Sternchen markieren signifikante Unterschiede ($p < 0.05$) der Varianten zur Kontrolle. Die Hauptkomponente der Schrote ist in Klammern angegeben (aus Fäth et al. 2018a) - <i>Average immobilization rate and standard deviation after the 48-hour toxicity test with Daphnia magna after 1, 8, 15 and 22 days of shot exposure in ADaM. Asterisks mark significant differences ($p < 0.05$) from control. The main component of the shots is indicated in parentheses (from Fäth et al. 2018a)</i>	42
Abbildung 9: Im Becher zusammengebackene und in der Holzverschalung eingeschlagene Schrotklumpen nach Beschuss mit FOB Sweet Copper (aus Fäth et al. 2018b) – <i>Stuck shot lump in the cup and the wood panel after shooting with FOB Sweet Copper (from Fäth et al. 2018b)</i>	46
Abbildung 10: Deskriptiv-statistischer Bereich der shiny App "huntR" zur Illustration der Beschussergebnisse (aus Fäth et al. 2020) - <i>Descriptive-statistical section of the shiny app "huntR" for illustrating the ballistic results (from Fäth et al. 2020)</i>	47
Abbildung 11: Oberfläche zum Hochladen neuer Daten in der shiny App "huntR" (aus Fäth et al. 2020) - <i>Interface for uploading new data in the shiny app "huntR" (from Fäth et al. 2020)</i>	49
Abbildung 12: Schrote der als bleifrei deklarierten Kupferschrotpatrone FOB Sweet Copper nach Stauchversuch; links: Kupferschrot; rechts: kupferbeschichteter Bleischrot (aus Fäth et al. 2018a) - <i>Shot of the FOB Sweet Copper cartridge (declared as lead-free) after crush test; left: copper shot; right: copper-coated lead shot (from Fäth et al. 2018a)</i>	63

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Alternativmaterialien für Jagdmunition nach Schwarz et al. (2015), Fäth & Göttlein (2015) und Thomas (2019) - <i>Alternative materials for hunting ammunition according to Schwarz et al. (2015), Fäth & Göttlein (2015) and Thomas (2019)</i>	2
Tabelle 2: Übersicht zur Mortalität von <i>Anas platyrhynchos</i> (Stockenten) nach oraler Aufnahme verschiedener Schrotmaterialien - <i>Overview of the mortality of Anas platyrhynchos (mallards) after oral ingestion of various shot materials</i>	9
Tabelle 3: Übersicht der ausgewählten Schrote sowie ihre Verwendung in den jeweiligen Untersuchungen - <i>Overview of the selected shots and their use in the respective studies</i>	16
Tabelle 4: Matrixangepasste Nachweis- (NWG) und Bestimmungsgrenzen (BG) in nmol/l des ICP nach durchgeführter Leerwertmethode laut DIN 32645 (DIN 2008) - <i>Matrix-adjusted limits of detection (NWG) and limits of quantification (BG) in nmol/l of the ICP according to the blank method performed according to DIN 32645 (DIN 2008)</i>	22
Tabelle 5: Bewertung der durchschnittlichen Anfangslöslichkeit der Schrote in den Elutenten Zitronensäure pH4 (Citro) und Bicarbonat pH8 (BiCarb) mittels Prüfwertüberschreitungsklassen nach Schwarz et al. (2015) unter Angabe der mittleren Konzentrationen [$\mu\text{mol/l}$]. Das Klassifizierungsschema bezüglich der Überschreitung der Prüfwerte nach BBoDSchV (in Klammern unter den Elementen) laut Schwarz et al. (2015) ist am unteren Teil der Tabelle angegeben. Es wurden ausschließlich Werte angegeben, welche über der Nachweisgrenze (Tabelle 4) lagen (aus Fäth & Göttlein 2017). Die Materialkennung der Schrote setzt sich folgendermaßen zusammen: (Element / „+“ für Beschichtung, „-“ für keine Beschichtung) - <i>Evaluation of the averaged initial metal leaching in the elutents citric acid pH4 (Citro) and bicarbonate pH8 (BiCarb) by means of threshold value exceedance classes according to Schwarz et al. (2015) with indicated mean concentrations [$\mu\text{mol/l}$]. The classification scheme regarding the exceedance of the thresholds according to the BBoDSchV (in brackets below the elements) according to Schwarz et al. (2015) is given at the bottom of the table. Only values above the detection limit (Table 4) were given (from Fäth & Göttlein 2017). The material label of the shots is composed as follows: (Element / "+" for coating, "-" for no coating)</i>	30
Tabelle 6: Bewertung der durchschnittlichen Endlöslichkeit der Schrote in den Elutenten Zitronensäure pH4 (Citro) und Bicarbonat pH8 (BiCarb) mittels Prüfwertüberschreitungsklassen nach Schwarz et al. (2015) unter Angabe der mittleren Konzentrationen [$\mu\text{mol/l}$]. Das Klassifizierungsschema bezüglich der Überschreitung der Prüfwerte nach BBoDSchV (in Klammern unter den Elementen) laut Schwarz et al. (2015) ist am unteren Teil der Tabelle angegeben. Es wurden ausschließlich Werte angegeben, welche über der Nachweisgrenze (Tabelle 4) lagen (aus Fäth & Göttlein 2017). Die Materialkennung der Schrote setzt sich folgendermaßen zusammen: (Element / „+“ für Beschichtung, „-“ für keine Beschichtung) - <i>Evaluation of the averaged final metal leaching in the elutents citric acid pH4 (Citro) and bicarbonate pH8 (BiCarb) by means of threshold value exceedance classes according to Schwarz et al. (2015) with indicated mean concentrations [$\mu\text{mol/l}$]. The classification scheme regarding the exceedance of the thresholds according to the BBoDSchV (in brackets below the</i>	

<i>elements) according to Schwarz et al. (2015) is given at the bottom of the table. Only values above the detection limit (Table 4) were given (from Fäth & Göttlein 2017). The material label of the shots is composed as follows: (Element / "+" for coating, "-" for no coating).</i>	31
Tabelle 7: Mittelwert und Standardfehler relevanter Schwermetallkonzentrationen [$\mu\text{mol/l}$] je Wasservariante für das Kurzzeit- (1 d; 8 d) und Langzeitverhalten (15 d; 22 d) der Schrote bei den Elutionsversuchen zum aquatischen Bereich (aus Fäth & Göttlein 2019) - <i>Mean and standard error of relevant heavy metal concentrations [$\mu\text{mol/l}$] per water variant for the short-term (1 d; 8 d) and long-term (15 d; 22 d) behavior during the elution experiments for the aquatic compartment (from Fäth & Göttlein 2019).</i>	43
Tabelle 8: Bewertung der Deckung _{Treffer} in Anlehnung an Lampel & Seitz (1983). Werte < 9 sind grau hinterlegt (aus Fäth et al. 2020) - <i>Evaluation of the Coverage_{Hits} based on Lampel & Seitz (1983). Values < 9 are shaded gray (from Fäth et al. 2020).</i>	53
Tabelle 9: Bewertung der Deckung _{Energie} in Anlehnung an Lampel & Seitz (1983). Werte < 9 sind grau hinterlegt (aus Fäth et al. 2020) - <i>Evaluation of the Coverage_{Energy} based on Lampel & Seitz (1983). Values < 9 are shaded gray (from Fäth et al. 2020).</i>	54
Tabelle 10: Einzelkornenergie der Schrote [J]. Bei Werten < 5,9 sind die Felder grau eingefärbt (aus Fäth et al. 2020) - <i>Single grain energy of the shots [J]. For values < 5.9, the fields are shaded gray (from Fäth et al. 2020).</i>	54
Tabelle 11: Zusammenfassende Beurteilung der Beschussvarianten anhand der Bewertung aus Tabelle 8, 9 und 10. Varianten, welche beide Deckungskriterien (Werte > 9) und die Mindestkornenergie (Werte > 5,9 J) erfüllen, sind weiß hinterlegt. Wenn eines der Deckungskriterien nicht erreicht wurde, sind die Felder (unabhängig von der erreichten Mindestkornenergie) dunkelgrau gefärbt. Im entsprechenden Fall sind die jeweiligen Einzelkriterien, welche nicht erreicht wurden, in den betreffenden Feldern eingetragen. Varianten, die beide Deckungskriterien, jedoch aber nicht die Mindestkornenergie erfüllten sind hellgrau hinterlegt. Wenn kein einziger Grenzwert erfüllt wurde sind die Zellen schwarz (aus Fäth et al. 2020) - <i>Summarized assessment of the shelling variants based on the evaluation from Tables 8, 9 and 10. Variants that meet both coverage criteria (values > 9) and the minimum grain energy (values > 5.9 J) are highlighted in white. If one of the two coverage criteria is not met, the fields (regardless of the minimum grain energy) are colored dark gray. For respective cases, the individual criteria which were not achieved are inserted in the relevant fields. Variants that met both coverage criteria but not the minimum grain energy are highlighted in light gray. If no single threshold value was met, the cells are black (from Fäth et al. 2020).</i>	55
Tabelle 12: Abschließende Bewertung der in dieser Thesis genauer untersuchten Aspekte zur vergleichenden Betrachtung konventioneller und alternativer Schrotmunition mit Verweis zu anderen anhand von Literatur zusätzlich als bedenklich angegebenen Aspekten. Eine negative Bewertung der Elutionsversuche ist durch Angabe der freigesetzten Schwermetalle in grauen Zellen gekennzeichnet. Das „+“ Markiert hingegen die ökologische Unbedenklichkeit des jeweiligen Elutionsverhaltens. Für den Aspekt aquatische Systeme wurden nur jene Schrotpatronen gekennzeichnet, dessen Bewertung durch den Biotest mit <i>Daphnia magna</i> verifiziert wurde. Zur Bewertung der Zielballistik wurde der Anteil der	

Fälle berechnet, in denen die zielballistische Mindestanforderung erfüllt wurde (vgl. Tabelle 11). Zellen mit entsprechenden Fällen < 50 % wurden grau eingefärbt. Aufgrund des geringeren Durchmessers wurden die Fälle der Schrote Fiocchi PL 34 und Eley Bismuth Alphamax kursiv dargestellt. Zellen der für den jeweiligen Aspekt nicht untersuchten Schrotpatronen wurden freigelassen - *Final evaluation of the aspects examined in this thesis for the comparative consideration of conventional and alternative shotgun ammunition with reference to other aspects additionally indicated as being of concern on the basis of literature. A negative evaluation of the elution tests is marked by indicating the leached heavy metals in gray cells. A "+" marks a ecological harmlessness of the shots elution behavior. For the aspect aquatic systems only those shot types were marked, whose evaluation was verified by the bioassay with Daphnia magna. To evaluate target ballistics, the percentage of cases in which the minimum target ballistic requirement was met was calculated (see Table 11). Cells with respective cases < 50% are colored gray. Due to the smaller diameter, cases of Fiocchi PL 34 and Eley Bismuth Alphamax shot are shown in italics. Cells of the shot cartridges not examined for the respective aspect were left blank.*.....66

Abkürzungsverzeichnis

μmol	Mikromol (10^{-6} mol)
Alphamax	Eley Bismuth Alphamax
As	Arsen
BBodSchV	Bundesbodenschutz- und Altlastenverordnung
Bi	Wismut
BiCarb	Bicarbonat pH8
C.I.P.	Ständige Internationale Kommission zur Prüfung von Handfeuerwaffen
ca.	circa
Citro	Zitronensäure pH4
Cr	Chrom
Cu	Kupfer
Deckung _{Energie}	Anzahl gedeckter Segmente durch Energie auf der 16-Felderscheibe
Deckung _{Treffer}	Anzahl gedeckter Segmente durch Trefferzahl auf der 16-Felderscheibe
DepVerwV	Deponieverwertungsverordnung
DEVA	Deutsche Versuchs- und Prüfanstalt für Jagd- und Sportwaffen
DIN	Deutsches Institut für Normung
EC ₅₀	Mittlere effektive Konzentration
ECHA	Europäische Chemikalienagentur
Fe	Eisen
GPa	Giga-Pascal
Hubertus	SK Hubertus Zink
Mn	Mangan
Ni	Nickel
nmol	Nanomol (10^{-9} mol)
OECD	Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung
Pb	Blei
PL 34	Fiocchi PL 34
RUAG-Sn	Bleischrot mit Zinnbeschichtung
Sb	Antimon
Silver	RWS Silver Selection
Sn	Zinn
Special	Rottweil Special 36
Steel Game	Rottweil Steel Game
Steel Shot	Fiocchi Steel Shot
Sweet Copper	FOB Sweet Copper
Ultimate	Rottweil Ultimate
v.a.	vor allem
W	Wolfram
Waidmannsheil	Rottweil Waidmannsheil
z.B.	zum Beispiel
Zn	Zink

Zusammenfassung

Aufgrund der toxischen Wirkung von Bleimunition auf Greife und Wasservögel ist dessen Verbot sowohl auf nationaler als auch internationaler Ebene ein ständig brisantes Thema. Auf dem europäischen bzw. deutschen Markt für Jagdschrot sind daher inzwischen vielfältige Alternativmaterialien wie z.B. Werkstoffverbindungen oder Legierungen aus Zink, Kupfer, Wismut, Eisen und Wolfram erhältlich. Jedoch sind diese Alternativen besonders im Hinblick auf die zur waidgerechten Jagd notwendige Tötungswirkung sowie ihre Auswirkungen in der Umwelt bislang wenig untersucht. In vorliegender Thesis wurden standardisierte Verfahren zur Untersuchung des Elutionsverhaltens von Schrot in der Umwelt sowie dessen zielballistische Leistung erarbeitet und auf ein Kollektiv, bestehend aus marktrelevanten Schrotmaterialien bzw. –laborierungen, angewandt. Als Ergebnis der Elutionsversuche und Biotests sind Schrote, die Zink oder Kupfer freisetzen, hinsichtlich ihrer ökotoxikologischen Wirkung im aquatischen Bereich als kritisch einzustufen. Konventionelle und beschichtete Bleischrote sowie der Wolfram- und Wismutschrot sorgten hingegen weder für eine Überschreitung der mittleren effektiven Konzentration noch für eine signifikant erhöhte Mortalität des untersuchten Schlüsselorganismus *Daphnia magna*. Für terrestrische Systeme konnten lediglich zwei von drei untersuchten Eisenschroten sowie ein Wismutschrot als unbedenklich bewertet werden. Weiterhin wiesen im Rahmen der zielballistischen Untersuchung alle drei getesteten Eisenschrote aufgrund einer unzureichenden Kornenergie Mängel bei einer Schussentfernung von 35 m auf. Im Rahmen dieser Untersuchung wurde zudem bei einer ohnehin schon größtenteils negativ bewerteten Kupferschrotpatrone eine potenzielle Gefährdung im Jagdbetrieb festgestellt. Im Zuge einer umfassenden Bewertung anhand von aus der Literatur entnommenen bzw. abgeleiteten Grenzwerten gab es unter den untersuchten Jagdschrotpatronen keine Alternative, welche hinsichtlich jedem der untersuchten Aspekte als vollkommen unkritisch zu betrachten ist. Zudem wurde festgestellt, dass die pauschale Bewertung der Wirkung in der Umwelt und der Tötungswirkung von Schrotmunition über die Hauptkomponente des verwendeten Materials, wie z.B. Eisen, nicht möglich ist. Stattdessen müssen diesbezüglich Eigenschaften, wie zum Beispiel eine ausreichende zielballistische Leistung oder die reduzierte Freisetzung toxischer Metalle festgelegt werden. Diese könnten durch die Anwendung der in vorliegender Arbeit dargestellten Verfahren getestet und durch bereits bestehende Simulationsmethoden zur Untersuchung der Aspekte Vogeltoxizität und Wildbrethygiene/Humantoxikologie ergänzt werden. Da hierbei verschiedene, bei der Jagd

vorkommende Einflussfaktoren (Waffenkonfiguration, Schussdistanz, Einsatzgebiete) berücksichtigt würden, könnten zusätzlich patronenspezifische Verwendungsempfehlungen abgeleitet werden. Dies konnte zumindest für die in dieser Thesis untersuchten Aspekte „Ökotoxikologie – terrestrische Systeme“, „Ökotoxikologie – aquatische Systeme“ und „Zielballistik“ gezeigt werden. Durch die Einführung eines verpflichtenden, multikriteriellen Bewertungsprozesses für jede auf dem Markt befindliche Schrotmunition würden sich zudem Entscheidungen und Diskussionen über das Verbot bestimmter Materialgruppen komplett erübrigen.

Abstract

Due to toxic effects of lead ammunition on birds of prey and waterfowl, its ban is a constantly hot topic on both a national and international level. Consequently, there is a great variety of alternative materials for gunshot on the German and European market, e.g. material compounds or alloys made of zinc, copper, bismuth, iron and tungsten. However, these have been marginally investigated yet, especially with regard to their killing effect on game and their impact on the environment. Therefore, standardized test procedures for examining the leaching behavior of shot in the environment and its target ballistic performance were developed under defined conditions and applied to a collective of market-relevant shot materials and cartridges. As a result of the leaching tests and bioassays, game shots leaching zinc or copper are classified as critical in terms of their ecotoxicological impact in aquatic ecosystems. In contrast, conventional and coated lead shot, as well as tungsten and bismuth, neither caused values exceeding the mean effective concentration nor significantly increased mortality of the key organism *Daphnia magna*. For terrestrial systems only two out of three examined steel shots and one bismuth shot could be rated as harmless. As part of the target ballistic investigation, all three iron shots showed defects at a distance of 35 m due to insufficient grain energy. Furthermore, a copper shot cartridge, which was assessed as critical in most of the shooting scenarios, was identified as potential dangerous considering hunting safety. After a comprehensive assessment based on threshold values, that were taken or derived from literature, there was no alternative cartridge showing absolutely no negative impact on all aspects investigated in this thesis. Furthermore, it was found that a generalized assessment of the environmental impact or killing effect of shot ammunition via the main material component, e.g. iron, is not possible. Properties such as sufficient target ballistic performance or the reduced release of toxic metals have to be defined, instead. These could be tested by establishing the standardized test methods shown in this thesis and supplemented by already existing simulation methods to investigate additional important aspects such as bird toxicity and game meat hygiene/human toxicology. Since various influencing variables, such as weapon configuration, shooting distance, or different areas of deployment could be taken into account, cartridge-related recommendations of application could be derived. This could be demonstrated at least for the aspects “ecotoxicology - terrestrial systems”, “ecotoxicology - aquatic systems” and “target ballistics” examined in this thesis. The introduction of a mandatory, multi-criteria evaluation process for every game shot ammunition on the market would also make decisions and discussions about the ban of certain material groups completely unnecessary.

1. Hintergrund & aktueller Wissensstand

1.1. *Blei in der Umwelt*

Der Eintrag von Schwermetallen stellt in vielen Bereichen unserer Umwelt ein erhebliches Problem dar. Diese können über die Aufnahme durch Pflanzen oder Tiere direkt in die Nahrungskette gelangen und wirken oft bereits in niedrigen Konzentrationen toxisch (Calmano 1989). Aufgrund mehrerer Eintragsquellen sowie dem Akkumulationspotential im Gewebe von Organismen (Spehar et al. 1978; Vinodhini and Narayanan 2008) gilt Blei (Pb) als umwelttoxikologisch relevantes Schwermetall (Guderian 2013), weswegen dessen Verwendung in der Industrie stark eingeschränkt wurde (Nriagu 1996). Dies erfolgte zum einen durch vollständige Substitutionen, wie zum Beispiel des Tetraethylbleis als Antiklopfmittel in Benzin oder dem Bleiweis in der Malerei (Markowitz & Rosner 2000). Zum anderen wurde der Bleigehalt in bestimmten Werkstoffen, wie beispielsweise Zinn (Sn) und Lot durch die EU-Richtlinie 2011/65/EU auf einen Wert reduziert, welcher lediglich einer technischen Verunreinigung entspricht. In Folge der Verbote bzw. Begrenzungen verlor dieses Element in der Industrie über die letzten Jahrzehnte zunehmend an Bedeutung (Guderian 2013), während die Umweltrelevanz anderer bislang weniger bedeutender Bleieintragsquellen konsequenterweise gleichzeitig anstieg. Hierunter fällt unter anderem auch die Jagd, welche in den Industriestaaten mittlerweile als eine der Haupteintragsquellen von Pb in die Umwelt gilt (Jørgensen and Willems, 1987; Ma 1989). Laut Europäischer Chemikalienagentur (ECHA) gelangen schätzungsweise alleine durch die Verwendung von Schrotmunition 5000 Tonnen Pb in Feuchtgebiete sowie 14000 Tonnen in terrestrische Umweltbereiche, weswegen von dieser Institution ein EU-weites Bleiverbot für Büchsen- und Schrotmunition gefordert wird (ECHA 2018).

Trotz des zunächst relativ geringen ökotoxikologischen Risikos von metallischem Pb, besteht die Gefahr, dass ein Teil der emittierten Schwermetallfracht durch natürliche Prozesse oder Bedingungen bioverfügbar wird. Dies kann zum Beispiel in Folge einer oralen Aufnahme durch Wildtiere sowie durch die Freisetzung von Ionen (Elutionsverhalten) beim Verbleib im Boden oder in Gewässern erfolgen. So wurde zum Beispiel in zahlreichen Studien festgestellt, dass Greifvögel durch die nahrungsbedingte Aufnahme bleikontaminierter Wildaufbrüche und der daraus resultierenden Bleifreisetzung im Verdauungstrakt tödliche Intoxikationen erleiden können (Pain and Amiardtretien 1993; Kenntner et al. 2001; Müller et al. 2007; Krone et al. 2009).

Weiterhin ist bekannt, dass Wasservögel während des Gründelns auch auf dem Gewässergrund lagernde Schrotkugeln anstatt von Mahlsteinen aufnehmen und in Folge einer Bleivergiftung verenden können (Pain et al. 2019; Mateo & Kanstrup 2019). Aufgrund der eben genannten möglichen Folgen des Eintrags von Pb in die Umwelt, sollte dessen Verwendung bei der Jagd möglichst reduziert werden.

1.2. Mögliche Probleme durch Bleiverbote bei der Jagd

Wegen der toxischen Wirkung bei Wasservögeln wurde Pb seit 1991 in mehreren Staaten für die Jagd mit Schrot in und an Feuchtgebieten verboten (Thomas & Guitart 2003). Auch für die Verwendung von Büchsenmunition gibt es mittlerweile Pb-Verbote (z.B. im amerikanischen Bundesstaat Kalifornien sowie in mehreren deutschen Bundesländern), um den jagdlich verursachten Bleieintrag zu minimieren. Aufgrund dieses aktuellen Trends befinden sich inzwischen zahlreiche Alternativmaterialien für Jagdmunition auf dem Markt (Tabelle 1).

Tabelle 1: Alternativmaterialien für Jagdmunition nach Schwarz et al. (2015), Fäth & Göttlein (2015) und Thomas (2019) - *Alternative materials for hunting ammunition according to Schwarz et al. (2015), Fäth & Göttlein (2015) and Thomas (2019).*

Büchsenpatronen	Schrot
Kupfer	Bismut
Kupfer-Zinklegierungen	Eisen
Zinn	Kupfer
	Nickel
	Wolfram
	Zinn
	Zinn

Die Eignung von Alternativen wurde in verschiedenen Studien untersucht, u.a. durch die Deutsche Versuchs- und Prüfanstalt für Jagd- und Sportwaffen (DEVA 2011) sowie Kneubuehl (2011), worin die Gefährdung durch abgeprallte bleifreie Jagdbüchsenpatronen mit bleihaltigen Varianten verglichen wurde. Hierbei hatten abgeprallte bleifreie Patronen eine signifikant höhere Masse und Energie als bleihaltige. Weiterhin besaßen bleifreie Patronen nach einem Abprall eine signifikant höhere Reichweite, womit die jagdliche Sicherheit besonders bei der Verwendung bleifreier Massivpatronen aus Kupfer (Cu) und Kupferlegierungen weniger gewährleistet ist, als bei bleihaltigen Varianten. Als Reaktion auf z.T. höhere Gasdrücke (Zeitler 2012) beim Beschuss bleifreier Büchsenpatronen sowie zur vergleichenden Untersuchung der Systemkompatibilität wurde zudem in einer Studie der Kraftaufwand beim Durchtreiben

bleihaltiger und bleifreier Geschosse durch Büchsenlaufabschnitte untersucht (Ettl et al. 2017). Aufgrund der starken Schwankung der Kraftverläufe innerhalb der bleifreien Geschossvarianten konnte hierbei keine pauschale Aussage über die Systemverträglichkeit bleifreier oder bleihaltiger Geschosse getroffen werden. Dennoch fielen einige Cu-basierte Geschosse mit bedenklich hohen Kraftspitzen auf, wobei die Versuche wegen einer zu starken Belastung des Versuchsaufbaus teilweise abgebrochen werden mussten. Darüberhinaus wurde in einer Studie (Schwarz et al. 2015) zum Elutionsverhalten konventioneller und alternativer Jagdbüchsen Geschosse in einem sorptionsschwachen Bodensurrogat festgestellt, dass manche Alternativen für eine geringere Bodenkontamination in der Umwelt sorgen als Bleigeschosse. Jedoch mussten andere Geschosskonstruktionen, insbesondere aufgrund der Freisetzung hoher Frachten von bis zu drei verschiedenen Schwermetallen, als mindestens so kritisch wie Pb-basierte Geschosse eingestuft werden. Überdies setzten einige als bleifrei deklarierte Geschosse bedenkliche Mengen an Pb frei, wobei die Ursache in bleiverunreinigtem Sn bzw. in Bleianteilen von bis zu 3,5 % in Messing lag.

Derartig hohe Pb-Anteile im Alternativwerkstoff, welche teilweise für eine höhere Pb-Freisetzung als bei konventionellen Geschossen sorgen können (Schwarz et al. 2015), stellen die derzeitig vorliegende Gesetzeslage zur Verwendung von Jagdmunition in Deutschland sowie die Kontrollierbarkeit derzeitiger Pb-Verbote bei der Jagd sehr stark in Frage. Im Sinne eines „Verschlechterungsverbotes“ (analog zu Durner 2019) sollte sichergestellt werden, dass es bei keiner zulässigen Alternative zu einem höheren Risiko als bei Bleimunition kommt. Aus diesem Grund wäre eine direkte Regulierung von Jagdmunition sinnvoll, d.h. neue Produkte könnten bereits vor Markteintritt einem Zulassungsvorgang unterzogen werden. Nach Schwarz et al. (2015) wären für eine umfassende Bewertung von Jagdmunition folgende fünf Aspekte zu berücksichtigen:

- Tötungswirkung
- Ökotoxikologie
- Wildbrethygiene/Humantoxikologie
- Jagdliche Sicherheit
- Systemkompatibilität¹

¹ Der Begriff Systemkompatibilität bedeutet in dieser Thesis die Verträglichkeit zwischen Waffe und Munition.

1.3. Bedeutung standardisierter Bewertungsverfahren

Derzeit erarbeitet das Deutsche Institut für Normung ein standardisiertes Verfahren zur vergleichenden Bewertung der letalen Wirksamkeit von Jagdbüchsengeschossen (DIN 2017). Unter Berücksichtigung verschiedener jagdlich relevanter Entfernungen sowie unterschiedlicher Wilddimensionen werden über die zu erarbeitende Spezifikation (DIN SPEC 91384) Mindestanforderungen geprüft, um die tierschutzgerechte Erlegung von Schalenwild sicherzustellen. Im Vordergrund steht hierbei die Reproduzierbarkeit des Verfahrens, weshalb die Durchführung von Feldversuchen, wie beispielsweise nach Martin et al. (2017), für eine derartige Bewertung nicht in Betracht gezogen werden kann. Die Notwendigkeit der Einführung standardisierter Methoden zur vergleichenden Bewertung alternativer Jagdmunition wurde bereits von Schwarz et al. (2015) am Beispiel einer vergleichenden Bewertung der Metallionenfreisetzung von Geschossmaterialien aufgezeigt. Aufgrund der unterschiedlichen Materialzusammensetzung von Jagdbüchsengeschossen (Kern, Mantel, evtl. Beschichtung/Plattierung) sowie verschiedener elektrochemischer Vorgänge, kann ohne eine einheitliche Methode zum Elutionsverhalten von Geschossmaterialien keine vergleichende Aussage über deren Umweltwirkung gemacht werden. Für eine umfassende Bewertung von Büchsenmunition wäre für diesen Teilaspekt somit ebenfalls ein Normungsprozess sinnvoll. Auch der Aspekt Wildbrethygiene sollte im Zuge einer Bewertung hinsichtlich der Kontaminationsgefahr durch konventionelle und vor allem auch alternative Jagdmunition berücksichtigt werden. Hierzu gibt es bereits einige Untersuchungen (Schlichting et al. 2017; Gerofke et al. 2018; Martin et al. 2019; Trinogga 2019), welche nun in einem Normungsprozess für Büchsenmunition einbezogen werden könnten.

Bezugnehmend auf die von Schwarz et al. (2015) genannten Aspekte zur Bewertung von Jagdmunition (vgl. Kapitel 1.2) ist eindeutig festzustellen, dass der Fokus im deutschsprachigen Raum auf der Bewertung von Jagdbüchsengeschossen lag, während Schrotmunition bislang wenig berücksichtigt wurde. Dabei ist insbesondere die ökologische Relevanz eines Schrotschusses aufgrund einer Schrotladung von ca. 36 g sowie der deutlich größeren exponierten Oberfläche der zahlreichen, in die Umwelt eingetragenen Schrotkugeln pro Patrone im Vergleich zur Büchsenmunition (10,5 g je Patrone) deutlich höher.

Anlässlich des offensichtlichen Wissensdefizits für diesen ökologisch problematischeren sowie in seiner Bewertung komplexeren Jagdmunitionstyp liegt der Fokus dieser Thesis

auf Schrotmunition. Im Folgenden wird der aktuelle Wissensstand zu konventioneller und alternativer Schrotmunition aufgezeigt sowie die wichtigsten Wissensdefizite für jeden relevanten Aspekt herausgearbeitet, woraus letztlich die Ziele der vorliegenden Arbeit abgeleitet werden.

1.4. Aspekte zur Bewertung konventioneller und alternativer Schrotmunition

1.4.1. Systemkompatibilität

Einige Länder der EU haben sich als Mitglied der „Ständigen Internationalen Kommission zur Prüfung von Handfeuerwaffen“ (C.I.P.) über Staatsverträge zum verbindlichen Einhalten eines Regelwerkes für sicherheitsrelevante Prüfmerkmale sowie der gegenseitigen Anerkennung von Prüfzeichen verpflichtet. Die Bundesrepublik Deutschland ist Mitglied der C.I.P., womit der Aspekt Systemkompatibilität mittels Gasdruckprüfungen, Vorgaben von Minimal- und Maximalmaßen für Patrone und Patronenlager sichergestellt wird. Es dürfen daher keine zivilen Waffen oder Munition aus bzw. in den Geltungsbereich der C.I.P. Mitgliedstaaten in Verkehr gebracht werden, die nicht durch die zuständigen Beschussämter auf dieses Regelwerk geprüft wurden (Lampel & Seitz 1983; Böck 2018). Zusätzlich gibt es bezüglich harter Materialien, wie zum Beispiel Stahlschrote, ein erweitertes Regelwerk (C.I.P. 2014), welches die zulässige Geschwindigkeit, den maximalen Mündungsimpuls sowie den Chokedurchmesser in Abhängigkeit der verwendeten Schrotdurchmesser einschränkt. Dies soll einer möglichen Gefährdung durch harte Schrotmaterialien vorbeugen. Voraussetzung für die zulässige Verwendung bleifreier Schrote ist neben den patronenspezifischen Merkmalen weiterhin eine Waffe mit einem Beschusstempel in Form einer Lilie, welcher deren Kompatibilität mit härteren Materialien vorweist. Diese Anforderungen an bleifreie Schrote sind im Beschlussdokument XXXII-45 nach C.I.P. (2014) unter Beschreibung erforderlicher standardisierter Verfahren zur Messung der Härte und Verformung bleifreier Schrotmaterialien definiert.

Durch den hoch normativen Charakter der C.I.P. auf nationaler sowie internationaler Ebene wird der Aspekt der Systemverträglichkeit bleifreier Schrote unter der Anwendung standardisierter Prüfverfahren somit größtenteils abgedeckt.

1.4.2. Jagdliche Sicherheit

Zur Feststellung der Gefährdung durch alternative Schrotmaterialien wurden von der DEVA durch Beschuss verschiedener Medien (Baumstämme, Holzstäbe, Steinplatten, harter und weicher Boden, Wasser) mehrere relevante Parameter, wie Restmasse, Abgangsgeschwindigkeit und Abgangswinkel konventioneller und alternativer Schrote ermittelt (DEVA 2013; Kneubuehl 2013). Ähnlich wie bei Ettl et al. (2017) gab es aufgrund der starken Streuung der Werte innerhalb der bleifreien Gruppe keine signifikanten Unterschiede zwischen Blei und bleifreien Schroten. Dennoch zeigten Fe- und W-Schrote bei senkrechtem Beschuss der Steinplatten teilweise erhebliche Rückpraller. Die Pb-, Wismut- (Bi) und Zinkschrote schienen hingegen keine Gefährdung durch Abpraller hervorzurufen. Hinsichtlich des Schermoduls (Verformbarkeit) als Indikator für das Vermögen, Energie durch Verformung abzugeben (Verringerung der Restenergie), decken sich diese Ergebnisse mit den Eigenschaften der untersuchten Materialien. So besitzen Pb, Bi, Cu, Sn und Zink (Zn) ein Schermodul von bis zu 50 Giga-Pascal (GPa), während Fe und W mit Werten von 82 bzw. 161 GPa deutlich darüber liegen (Forsythe & Worthing 1925; Kaye & Laby 1993).

Somit wäre eine Einschränkung der Verwendung einiger Schrottypen erforderlich oder es müsste der Gefährdungsbereich schrottypenspezifisch festgelegt werden.

1.4.3. Wildbrethygiene und Humantoxikologie

Sachkundige Jäger verfügen über den Anspruch, jagdlich gewonnenes Wildbret neben dem Eigenverzehr auch weiter zu vermarkten. Nachdem es im Gegensatz zu Fleisch aus der Tierhaltung für Wildfleisch keinen Pb-Grenzwert gibt, muss bei der Bewertung von Jagdmunition daher auch die Möglichkeit einer Pb-Kontamination des Wildfleisches berücksichtigt werden. Auch für mit Bleischrotmunition erlegtem Wildbret konnte gezeigt werden, dass Vielverzehrer von Wasservögeln einem erhöhten Risiko der Aufnahme von Pb ausgesetzt sind (Tsuji et al. 1999; Johansen et al. 2004). Dies kann bei dieser Konsumentengruppe zu signifikant erhöhten Pb-Konzentrationen im Blut führen (Johansen et al. 2006; Tsuji et al. 2008), welche Störungen im zentralen Nervensystem von Kindern oder Neugeborenen (bei Wildverzehr durch die Mutter) hervorrufen können (Lanphear et al. 2000; Canfield et al. 2003; Deutch 2003; Chiodo et al. 2004). Aus diesem Grund wird für gebärfähige und schwangere Frauen sowie junge Kinder empfohlen, den Konsum von mit Bleimunition erlegtem Wild auf maximal einmal pro Monat (Knutsen et al. 2014) zu reduzieren. Diese Vorgabe bestätigt die von Gerofke et al. (2018) erläuterte

Irrelevanz einer erhöhten Bleikontamination im Wildbret für einen durchschnittlichen Fleischkonsumenten mit ein bis zweimal Wildfleischverzehr pro Jahr. Auch wenn Vielverzehrer (v.a. Jägerhaushalte), welche einer erhöhten Wahrscheinlichkeit der Aufnahme von Pb-kontaminierten Wildbret ausgesetzt sind, lediglich einen sehr geringen Anteil an der deutschen Bevölkerung repräsentieren (Gerofke et al. 2018), sollten diese dennoch nicht unberücksichtigt bleiben.

Für einige Alternativmaterialien gibt es jedoch ebenfalls Bedenken. Zum Beispiel ist nach Tsuji & Nieboer (1997) auch Bi bedenklich. Darüberhinaus können Bi-Schrote bis zu 0,68 % Pb enthalten (Kanstrup et al. 2019), was einer der Gründe für die von Tsuji & Nieboer (1997) festgestellte Bedenklichkeit darstellen könnte. Weiterhin wurde im Rahmen von vergleichenden Studien zur Simulation des Elutionsverhaltens bleifreier Jagdbüchsen- und Schrotgeschosse in Wildfleisch (Paulsen et al. 2015; Paulsen & Sager 2017) erkannt, dass Nickel (Ni) hinsichtlich humantoxikologischer Aspekte ebenfalls eine bedenkliche Alternative darstellt, während Sn als unbedenklich gilt. Schlichting et al. (2017) konnten ferner zeigen, dass mit alternativen Jagdgeschossen (z.B. Geschosse aus Cu oder Cu-Zn Legierungen) erlegtes Wild für den Verzehr keine Gefährdung durch zu hohe Cu- oder Zn-Gehalte im Fleisch besteht. Insgesamt scheint auch Fe eine der aus humantoxikologischer Sicht sinnvollen Alternativen zu sein (Tsuji & Nieboer 1997), wobei hier zusätzlich die Legierungsbestandteile berücksichtigt werden müssen. Levonmäki und Kairesalo (2001) untersuchten Eisenschrote, welche bis zu 27 % Chrom (Cr) enthielten. Die toxikologischen Risiken dieses Schwermetalls, insbesondere die karzinogene Wirkung von Cr(VI), sind allgemein bekannt (Freeman 1997; IARC 1990; Urbano 2008). Deswegen darf Cr in derartigen Anteilen keinesfalls in Eisenschrot, welcher eigentlich als unbedenklich betrachtet wird, vorkommen. Auch W ist aufgrund seiner herausragenden Inertheit (Heumann & Stolica 1971; Ducros et al. 1999) ein begehrter, als nicht toxisch geltender Pb-Ersatz bei Schrot (Thomas 2019). Jedoch ist W hinsichtlich seiner humantoxikologischen Wirkung v.a. in gelöster Form wenig erforscht. In der Medizin rät man mittlerweile von diesem Metall als Implantat ab, da gelöste W-Ionen bei Menschen toxisch bzw. karzinogen wirken können (Idil & Donaldson 2018; VanderSchee et al. 2018; Kalinich et al. 2005).

Gerade dieses Beispiel verdeutlicht, wie wichtig Elutionsversuche für eine toxikologische Bewertung, insbesondere bei bislang wenig erforschten Alternativmaterialien, wie z.B. W sind. Erst durch die Kenntnis des Lösungsverhaltens in einer bestimmten Umgebung

(Fleisch; Verdauungstrakt) ist man in der Lage, die Wirkung auf den menschlichen Organismus durch den Verzehr abzuschätzen. Um den Aspekt „Wildbrethygiene und Humantoxikologie“ bei der Bewertung von Schrotmunition zu berücksichtigen, wäre für eine standardisierte Testmethode eine Orientierung an der vergleichenden Studie nach Paulsen et al. (2015) durchaus denkbar. Hiermit müssten die am Beispiel von Büchsen geschossen diskutierten Elemente Cu, Zn, Ni, Fe und Sn (Schlichting et al. 2017; Paulsen et al. 2015; Paulsen & Sager 2017) sowie Bi (Tsuji & Nieboer 1997) für Schrot ebenfalls nochmal verifiziert werden.

1.4.4. Ökotoxikologie

1.4.4.1. Avifauna

Als ursprünglich ausschlaggebender Grund für geforderte Pb-Verbote bei Jagdmunition ist auch die toxische Wirkung von Pb gegenüber Vögeln an Gewässern zu berücksichtigen (vgl. Kapitel 1.1). Vor allem die im Zuge des Gründelns von Wasservögeln versehentliche Aufnahme von Schrotkugeln vom Gewässergrund kann in starken Bleivergiftungen mit oftmaliger Todesfolge resultieren. Die toxische Wirkung von Pb gegenüber dieser Klasse der Wirbeltiere wurde bereits im 19. Jahrhundert das erste Mal publiziert (Fuchs 1842), worauf bis heute zahlreiche Studien insbesondere zur akuten toxischen Wirkung von Bleischrot bei Vögeln durchgeführt wurden. So erfolgten unter anderem groß angelegte, vergleichende Versuchsreihen mit Stockenten (*Anas platyrhynchos*), wobei diesen verschiedene Schrotmaterialien verabreicht wurden. Die in Tabelle 2 dargestellten Unterschiede beruhen auf der Ermittlung der nach Versuchsende festgestellten Mortalitätsraten von *Anas platyrhynchos*, welche je Studie einer Kontrollgruppe statistisch gegenübergestellt wurden. Diese wurden durch Ergebnisse anderer Studien (rechte Spalte), welche lediglich nur einen Werkstoff bzw. keine Kontrolle oder andere Vogelarten verwendeten, ergänzt.

Tabelle 2: Übersicht zur Mortalität von *Anas platyrhynchos* (Stockenten) nach oraler Aufnahme verschiedener Schrotmaterialien - *Overview of the mortality of Anas platyrhynchos (mallards) after oral ingestion of various shot materials.*

Material	signifikant erhöhte Mortalität	Literatur zu vergleichenden Studien mit <i>Anas platyrhynchos</i>	Weitere Studien
Blei	Ja	Grandy et al. (1968), Irby et al. (1967), Locke et al. (1967), Kelly et al. (1998), Sanderson et al. (1997), Brewer et al. (2003)	
Zink	Ja	Grandy et al. (1968)	Levengood et al. (1999, 2000)
Nickel	Nein	Grandy et al. (1968)	
Stahl	Nein	Grandy et al. (1968), Irby et al. (1967), Locke et al. (1967), Kelly et al. (1998), Sanderson et al. (1997), Brewer et al. (2003)	Levengood et al. (1999, 2000)
Zinn	Nein	Grandy et al. (1968)	
Kupfer	Nein	Irby et al. (1967); Locke et al. (1967)	Franson et al. (2012)
Wolfram	Nein	Kelly et al. (1998), Brewer et al. (2003)	Ringelmann et al. (1993), Mitchell et al. (2001)
Wismut	Nein	Sanderson et al. (1997)	

Tabelle 2 verdeutlicht, dass Pb und Zn gegenüber Vögeln deutlich toxischer wirken, als andere Schrotmaterialien. Dies stellt den Hauptgrund für aktuell geforderte Bleiverbote dar, wobei nach aktuellem Wissenstand zu diesem Aspekt ebenfalls Zn verboten werden müsste. Um derartig bedenkliche Alternativmaterialien zu identifizieren, wurden bereits standardisierte Verfahren entwickelt, um die toxische Wirkung von Schrotmaterialien auf Wasservögel mittels Vogelmagensimulationen möglichst effizient zu untersuchen (Kimball & Munir 1971; Levengood & Skowron 2001; Thomas & McGill 2008; Martinez-Haro et al. 2009). Diese sind zum Beispiel in den USA und Kanada in ein umfassendes Toxizitätsscreening implementiert (USFWS 1997), um dem in Kapitel 1.2 erwähnten Verschlechterungsverbot für Schrotalternativen Folge leisten zu können. Ein derartiges Verfahren könnte daher insbesondere aufgrund der Existenz von Zinkschrot auch in Deutschland oder der EU für auf dem Markt befindliche Munition verpflichtend eingeführt werden.

1.4.4.2. Terrestrische Systeme

Die Belastung terrestrischer Umweltkompartimente (vgl. Kapitel 1.1) spielt bei der Bewertung von Schrotmunition ebenfalls eine wichtige Rolle. Besonders Böden in der Nähe hochfrequentierter Schießstände sind durch die jagdlich und auch sportlich bedingten bleidominierten Schroteinträge stark betroffen. Je nach Bodenbeschaffenheit können durch Munitionsbestandteile freigesetzte Schwermetalle zu starken Grundwasserverunreinigungen führen (Ampleman et al. 2003; Soeder & Miller 2003). So können nach Soeder & Miller (2003) Standorte mit niedrigem Boden-pH (beeinflusst

die Freisetzung gelöster Ionen aus dem Material) und sandigem Boden- bzw. Ausgangssubstrat (entscheidend für die Sorptionskapazität des Bodens für gelöste Schwermetalle) eine hohe Grundwassergefährdung durch Pb bedingen. Deswegen stellt der Bleieintrag auf Schießständen in den skandinavischen Ländern wie zum Beispiel Finnland aufgrund der sauren Bodenverhältnisse ($\text{pH} < 5$; Salminen et al. 2005) ein Drittel der Quellen für deren Boden- und Grundwasserkontaminationen dar (ECHA 2018).

Jedoch berichten Levonmäki und Kairesalo (2001), dass auch die Verwendung von Eisenschroten mit einem hohen Cr-Gehalt eine Überschreitung entsprechender Grenzwerte im Boden zur Folge haben kann. Im Rahmen von Toxizitätstests mit Bodenlebewesen und Pflanzen durch Strigul et al. (2004) wirkte überdies auch gelöstes W auf Bodenfauna und -flora stark toxisch, weshalb für den europäischen Markt untersucht werden müsste, ob Fe- oder W-basierte Schrote Cr oder W unter bodenähnlichen Bedingungen freisetzen könnten. Als Reaktion auf die in Deutschland auf Bundesländerebene eingeführten Bleiverbote für Jagdbüchsenpatrone wurde eine Studie zur Untersuchung der Metallionenfreisetzung von Patronen in der Umwelt unter der Entwicklung eines standardisierbaren Verfahrens durchgeführt (Schwarz et al. 2015). Wegen der hauptsächlich Verwendung von Büchsenmunition in terrestrischen Gebieten stand hierbei der Wirkungsbereich Boden-Grundwasser im Hauptfokus. Über die Bewertung der im Zuge der Elutionsversuche stattgefundenen Schwermetallionenfreisetzung in dem sorptionstechnisch ungünstigsten Bodensubstrat Sand wurde festgestellt, dass neben Blei auch Alternativmaterialien, wie Kupfer oder Messing kritisch zu betrachten sind. Letzteres Material setzte zudem sehr hohe Mengen an gelöstem Pb frei, was in der Verwendung von Automatenmessing (darf bis zu 3,5 % Pb enthalten) begründet ist. Weiterhin spielten auch Legierungs- oder Beschichtungsbestandteile, wie Ni und Zn in der Bewertung eine Rolle. Hingegen scheint Sn aufgrund seiner geringen Lösungsraten hinsichtlich einer Gefährdung von Boden und Grundwasser eher unproblematisch. Generell wurde in dieser Studie gezeigt, dass selbst geringe Anteile in Geschosswerkstoffen deren Elutionsverhalten in der Umwelt dominieren können. Analog zu Kapitel 1.4.3 verdeutlicht dies wiederholt die Notwendigkeit der Durchführung standardisierter Lösungsversuche unter definierten Bedingungen.

Wegen der im Vergleich zu Büchsenpatronen deutlich höheren Materialvielfalt (Tabelle 1) sollte die Durchführung eines entsprechenden Elutionsversuches für

Schrotmunition obligatorisch sein. Auch Thomas & Guitart (2003) beschreiben wegen der hohen Relevanz für Bodenlebewesen und Pflanzen die Notwendigkeit einer zusätzlichen Untersuchung der Metallelution von Schrotmaterialien im Rahmen eines einheitlichen Testprotokolls. Das standardisierte Verfahren nach Schwarz et al. (2015), könnte dieser Forderung relativ einfach Folge leisten, um das bislang ungeklärte Lösungsverhalten von Schrotmaterialien, insbesondere W oder Bi, in terrestrischen Systemen abzuschätzen. Hierbei könnten auch die bisher auf Versuchen mit Büchengeschossen beruhenden Aussagen zu den Materialien Cu, Ni, Zn, Pb und Sn für Schrot verifiziert werden.

1.4.4.3. Aquatische Systeme

Aufgrund der bevorzugten jagdlichen Verwendung von Schrot zur Erlegung von Wasserwild, sind auch aquatische Systeme vom daraus resultierenden Schwermetalleintrag betroffen. Dabei besteht zusätzlich zu Intoxikationen durch die direkte orale Aufnahme, wie beispielsweise bei Wasservögeln (Kapitel 1.4.4.1), die Gefahr der akuten toxischen Wirkung von im Gewässer gelösten Schwermetallen. Hierzu existieren bereits zahlreiche Untersuchungen mit verschiedenen Organismen, wie zum Beispiel dem Weißen Stör (*Acipenser Transmontanus*; Vardy et al. 2014) oder dem Großen Wasserfloh (*Daphnia magna*; Khangarot and Ray 1989). Für die untersuchten Organismen sind nach diesen Studien insbesondere die für Schrot relevanten Schwermetalle Zn und Cu in gelöster Form als mindestens so toxisch wie Pb zu bewerten. Weiterhin wurde auch gezeigt, dass gelöstes Cu die Fortpflanzung und das Wachstum der Dickkopfelritze (*Pimephales promelas*; Mount and Stephan 1969) sowie Genexpressionsmuster des Delta-Schmelzes (*Hypomesus transpacificus*; Connon et al. 2011) beeinträchtigen können. Zudem kann gelöstes Zn das Wachstum des Graskarpfens (*Ctenopharyngodon idella*; Chen et al. 2016) hemmen. Jedoch existieren bislang keine Daten zum Lösungsverhalten von Schrotmaterialien in verschiedenen Gewässern.

Folglich könnten einige alternative Schrote aufgrund ihrer vorwiegenden Verwendung an Gewässern auch für aquatische Systeme eine erhebliche Gefährdung darstellen. Wie im Falle von Jagdbüchsesgeschossen (Schwarz et al. 2015) kann auch bei Schroten durch das Zusammenspiel mehrerer verschiedener Legierungsbestandteile (Thomas 2016) keine allgemeine Aussage über deren Elutionsverhalten in Gewässern getroffen werden. Für eine vergleichende Bewertung müssten hierzu ebenfalls Daten zum Elutionsverhalten verschiedener Schrotmaterialien in Gewässern sowie die damit verbundene akute

toxische Wirkung auf Wasserorganismen unter einheitlichen Bedingungen gewonnen werden.

1.4.5. Tötungswirkung

Nach deutschem Tierschutzgesetz (TierSchG) ist es lediglich Jägern erlaubt, Wirbeltiere ohne vorherige Betäubung zu töten. Es wird daher laut §4 Abs.1 TierSchG die waidgerechte Jagdausübung vorausgesetzt, weshalb im Zuge der Tötung keine vermeidbaren Schmerzen für das Wildtier entstehen dürfen. Dies erfordert, dass der Jagdausübende die notwendigen Kenntnisse und Fähigkeiten besitzt, wobei Letzteres unter anderem auch von der auf dem Markt verfügbaren Jagdmunition abhängt.

Die letale Wirkung des jagdlichen Schrotschusses basiert im Vergleich zu Büchsenmunition nicht auf der Zerstörung von lebenswichtigen Organen, sondern hauptsächlich auf der Überreizung des peripheren bzw. zentralen Nervensystems, wodurch bei kleinen Wildarten ein sogenannter Schocktod hervorgerufen wird (Kneubuehl 2008). Über diesen ist jedoch bislang wenig bekannt, weswegen auch die Tötungswirkung von Schrotmunition ein permanent brisantes Thema darstellt. Dies resultiert ebenfalls aus dem Zusammenspiel von etlichen Faktoren, die während der Jagd eine bedeutende Rolle spielen. So sind nach Mondain-Monval et al. (2015) zusätzlich zur verwendeten Schrotmunition die Windverhältnisse im Feld sowie Urteilsvermögen, Schussfertigkeiten und das allgemeine Verhalten des Schützen von Bedeutung. Dennoch erfolgte anhand von Feldversuchen bereits eine generelle Abschätzung der Tötungswirkung von Weicheisenschrot (Hebert et al. 1984; Humburg et al. 1982; Mikula et al. 1977; Pierce et al. 2015), wonach dieser eine geeignete Alternative zu sein scheint. Allerdings werden hieraus oft zu schnelle Schlüsse gezogen und positive Ergebnisse auf alle Einsatzszenarien und andere Materialien übertragen. Dies sind zum Beispiel Bi, W, Cu und Zn, über deren Tötungswirkung bislang wenig bekannt ist. Ferner schränken die zur Gewährleistung von Systemkompatibilität und Sicherheit des Schützens geltenden Regularien der C.I.P. (Kapitel 1.4.1) die auf dem Markt befindlichen Munitionssorten und Waffen für die jagdliche Anwendung deutlich ein. So können einige harte Alternativmaterialien aufgrund einer nach C.I.P. (2017) maximal vorgegebenen Mündungsgeschwindigkeit sowie eines maximalen Mündungsimpulses womöglich nicht die zielballistische Leistung erbringen, die eine waid- und tierschutzgerechte Erlegung von Wild erfordert. Einige EU-Länder, wie z.B. Dänemark, gehören der C.I.P. jedoch nicht an und unterliegen nicht deren strengen Regularien. Dies könnte der Grund dafür

sein, dass es innerhalb von Europa zu deutlich unterschiedlichen Eindrücken bezüglich der Tötungswirkung von bleifreien Schrotten kommt (Böck 2018).

Dabei ist es jedoch unerlässlich, jedes Material unter gleichen Bedingungen gesondert zu betrachten, um geeignete und ungeeignete Alternativen zu identifizieren. Derzeit existieren hierzu jedoch keine genauen Richtlinien, sondern lediglich Empfehlungen für die Leistungsbeurteilung konventioneller Pb-Schrottpatronen, welche auf Erfahrungswerten beruhen (Lampel & Seitz 1983; von Wissmann 1967). Anlässlich des überaus hohen Wissensdefizits müsste die Beurteilung der zielballistischen Leistung alternativer Schrottmunition unter der Entwicklung und Anwendung eines neuen standardisierten Verfahrens analog zur „DIN SPEC 91384“ ermöglicht werden.

1.5. Zusammenfassung des bisherigen Kenntnisstandes

1. Die vergleichende Bewertung alternativer Schrottmunition erfordert aufgrund der Komplexität, des ausgeprägten Wissensdefizits sowie der höheren ökologischen Relevanz im Vergleich zur Jagdbüchsenmunition insbesondere in Deutschland und der EU deutlich mehr Aufmerksamkeit.
2. Hinsichtlich nahezu jedes zu berücksichtigenden Aspektes gibt es Literaturstellen, welche die Bedenklichkeit bestimmter Alternativmaterialien für Schrottmunition beschreiben, weswegen diese anhand von standardisierten Verfahren untersucht werden sollten.
3. Wissensdefizite bestehen vorwiegend bei den Aspekten Ökotoxikologie in terrestrischen sowie aquatischen Systemen und bei der Tötungswirkung.

1.6. Ziele der Thesis

Hinsichtlich den in Kapitel 1.4 aufgezeigten Wissenslücken zur Bewertung von Schrotmunition sollten insbesondere die Aspekte Ökotoxikologie und Tötungswirkung näher untersucht werden. Aufgrund des Fehlens normierter Methoden für eine vergleichende Bewertung von sowohl konventionellen Bleischroten als auch Alternativmaterialien, werden hierfür im Rahmen dieser Thesis standardisierbare Methoden erarbeitet bzw. weiterentwickelt sowie auf marktrelevante Schrotmaterialien angewendet. Hierdurch soll die Bewertbarkeit verschiedener Schrotmaterialien verbessert werden. Ferner wird das Spektrum standardisierbarer Prüfverfahren für eine zu fordernde obligatorische Kontrolle von Jagdmunition am europäischen oder deutschen Markt erweitert.

i. Elutionsversuche

Wie in den Kapiteln 1.4.4.2 und 1.4.4.3 diskutiert, sind zur Wirkung gelöster Schwermetalle sowohl für den terrestrischen als auch für den aquatischen Bereich zahlreiche Daten bekannt. Jedoch kann die Gefahr der Freisetzung einer gelösten Fracht von in die jeweiligen Systeme eingetragener Jagdmunition nicht alleine durch die Kenntnis des Materials abgeschätzt werden (vgl. Kapitel 1.3), weswegen zusätzliche Versuche zur Schwermetallionenfreisetzung (Elutionsversuche) erforderlich sind.

a. Terrestrische Systeme

Schwarz et al. (2015) entwickelten bereits eine standardisierbare Methode, um die Freisetzung von Metallen aus Büchsen geschossen in einer bodenähnlichen Umgebung vergleichend zu bewerten. Als Indikator für eine mögliche Verunreinigung von Grund- oder Porenwasser erlaubt ein derartiges Perkulationsverfahren nach Anforderungen der DIN ISO 15799 (DIN 2003) eine erste Risikoabschätzung zur ökotoxikologischen Wirkung in terrestrischen Systemen und wurde daher in vorliegender Arbeit für Schrotmaterialien modifiziert und angewandt.

b. Aquatische Systeme

Analog zu terrestrischen Umweltkompartimenten ist auch für aquatische Systeme die Untersuchung des Lösungsverhaltens von Schrotmaterialien für eine ökotoxikologische Risikobewertung nötig. Da hierzu noch kein einheitliches Verfahren existiert, wurde ein experimentelles Versuchsdesign entwickelt, um das Lösungsverhalten von Schroten in Gewässern möglichst realitätsnah aber dennoch

reproduzierbar zu untersuchen. Zur eindeutigen ökotoxikologischen Bewertung der freigesetzten Metalle erfolgten in Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl für aquatische Systembiologie der Technischen Universität München (TUM) Toxizitätstests mit einem Schlüsselorganismus (*Daphnia magna*) für aquatische Systeme.

ii. Zielballistische Untersuchung

Zur einheitlichen Prüfung der Tötungswirkung alternativer und konventioneller Schrotmunition existiert neben klassischen, nicht reproduzierbaren Feldstudien ebenfalls kein passendes Verfahren. Lediglich die auf Erfahrungswerten beruhenden Empfehlungen von Lampel & Seitz (1983) und von Wissmann (1967) könnten durch Modifikation einen ersten Ansatz zur Bewertung der zielballistischen Leistung konventioneller und auch alternativer Schrotmaterialien liefern. Hierfür wurden von Waffentechnikern und Büchsenmachern der EUREGIO HTBLVA Ferlach umfangreiche Schrotbeschüsse mit bleihaltigen und bleifreien Jagdschrotpatronen durchgeführt. Die in Ferlach digitalisierten Schussbilder wurden am Fachgebiet für Waldernährung und Wasserhaushalt der TUM in Zusammenarbeit mit dem Statistischen Beratungslabor (StaBLab) der Ludwig-Maximilians-Universität München über die Anwendung von Methoden aus der räumlichen Statistik ausgewertet. Aufgrund des experimentellen Charakters dieser Teilstudie wird im Folgenden die Bezeichnung *zielballistische Leistung* anstatt des Begriffes *Tötungswirkung* verwendet.

2. Material und Methoden

2.1. Auswahl der Schrote

Unter Berücksichtigung des europäischen Marktes wurden in enger Absprache mit dem Bayerischen Landesjagdverband e.V. (BJV) sowohl konventionelle Pb-Schrote als auch alternative Schrote mit den Hauptkomponenten Bi, Cu, Fe, W und Zn ausgewählt. Als einheitlicher Schrotdurchmesser wurden 3,7 mm bzw. #2 festgelegt, wobei der Schrot Fiocchi PL34 lediglich im Durchmesser 3,5 mm und Eley Bismuth Alphamax nur mit 3,3 mm verfügbar waren. Die Schrotpatronen wurden von der RUAG Ammotec GmbH fachgerecht delaboriert sowie die Werkstoffzusammensetzung und vorhandene Beschichtungen der Schrote geprüft. Nachdem hierbei festgestellt wurde, dass die Schrotpatronen von FOB Sweet Copper zwei unterschiedliche Schrotmaterialien beinhalteten, wurden diese in den Elutionsversuchen als jeweils separater Schrottyp behandelt. Zusätzlich wurden mit Sn beschichtete Pb-Schrote bereitgestellt, um die Wirkung von Beschichtungen auf den Bleikern zu untersuchen. Aufgrund begrenzter Ressourcen konnte nicht jeder einzelne Schrottyp in alle Versuche integriert werden (Tabelle 3).

Tabelle 3: Übersicht der ausgewählten Schrote sowie ihre Verwendung in den jeweiligen Untersuchungen - *Overview of the selected shots and their use in the respective studies.*

Schrotbezeichnung	Abkürzung	Haupt- element	Beschich- tung	Perkolations- versuche	Gewässer- simulation	Biotest mit <i>Daphnia magna</i>	Ziel- ballistik
Rottweil Waidmannsheil	Waidmannsheil	Pb	Nein	✓	✓		✓
Rottweil Special 36	Special	Pb	Nein	✓	✓		✓
Fiocchi PL 34	PL 34	Pb	Nein	✓	✓	✓	✓
Rottweil Silver Selection	Silver	Pb	Ja	✓	✓	✓	✓
RUAG Sn-Beschichtung	RUAG-Sn	Pb	Ja	✓		✓	
Rottweil Steel Game	Steel Game	Fe	Nein	✓	✓	✓	✓
Fiocchi Steel Shot	Steel Shot	Fe	Ja	✓	✓		✓
Winchester Blind Side	Blind Side	Fe	Ja	✓	✓	✓	✓
SK Hubertus Zink	Hubertus	Zn	Nein	✓	✓	✓	
Rottweil Ultimate	Ultimate	W	Ja	✓	✓	✓	✓
Eley Bismuth Alphamax	Alphamax	Bi	Ja	✓	✓	✓	✓
FOB Sweet Copper	Sweet Copper	Cu	Nein	✓	✓	✓	
FOB Sweet Copper	Sweet Copper	Pb	Ja	✓			✓

2.2. *Elutionsversuche*

2.2.1. Terrestrische Systeme

Ziel der Versuchsanordnung zur Perkulationsmethodik nach Schwarz et al. (2015) ist die Vergleichbarkeit der Metallionenfreisetzung von Geschoss- oder Schrotmaterialien in einem standardisierten Bodensurrogat. Zur Abschätzung einer Kontamination im Wirkungsbereich Boden-Grundwasser wird daher von dem sorptionstechnisch ungünstigsten Bodensubstrat (Quarzsand) ausgegangen, worin je Wiederholung zwei Schrote eingebettet wurden. Diese Komposition wurde in Anlehnung an Ettl et al. (2010) insgesamt achtmal mit je 15 ml über vier Wochen mit zwei verschiedenen Modelllösungen beregnet. Durch Entfernen der Stopfen und Schläuche zwischen den Beregnungsintervallen wurden zusätzlich Austrocknungsphasen simuliert. Als reproduzierbare Beregnungsmedien wurden zwei synthetisch herstellbare Lösungen verwendet, um einen Korridor möglicher pH-Werte im Oberboden abzudecken. Als basische Lösung wurde Bicarbonat pH8 (BiCarb) verwendet, welches das dominierende Anion im Carbonat-Pufferbereich darstellt (Blume et al. 2010). Der untere pH Bereich wird durch Zitronensäure pH4 (Citro) simuliert. Zitronensäure ist eine der natürlich im Boden vorkommenden organischen Säuren und nach Schwarz et al. (2015) mit einem pH-Wert von 4 hinsichtlich ihrer Lösungseigenschaften natürlichen Bodenlösungen sehr ähnlich. Auch wird pH4 nach Obermann & Cremer (1992) sowie in der Deponieverwertungsverordnung (DepVerwV) als kritischster Fall bei Elutionstests für die Beurteilung des Langzeitverhaltens schadstoffhaltiger Materialien bei Mülldeponien verwendet. Das in der Komposition aus Vorfilter (verhindert Aufkratern des Sandes), Schroten, Quarzsand, Quarzwolle (verhindert Austreten des Sandes) entstandene Eluat wurde während des jeweils dreistündigen Beregnungsversuches mit einer Schlauchpumpe in Probeflaschen abgeführt (Abbildung 1). Je Variante gab es drei Replikate (n=3).

Die darin analysierten Schwermetalle wurden anschließend anhand der allgemein anerkannten Prüfwerte der Bundesbodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) für den Wirkungspfad Boden-Grundwasser bewertet. Diese berücksichtigen verschiedene ökosystemare Auswirkungen und ermöglichen ebenfalls eine vergleichende Bewertung von Konzentrationen verschiedener Elemente (Schwarz et al. 2015).

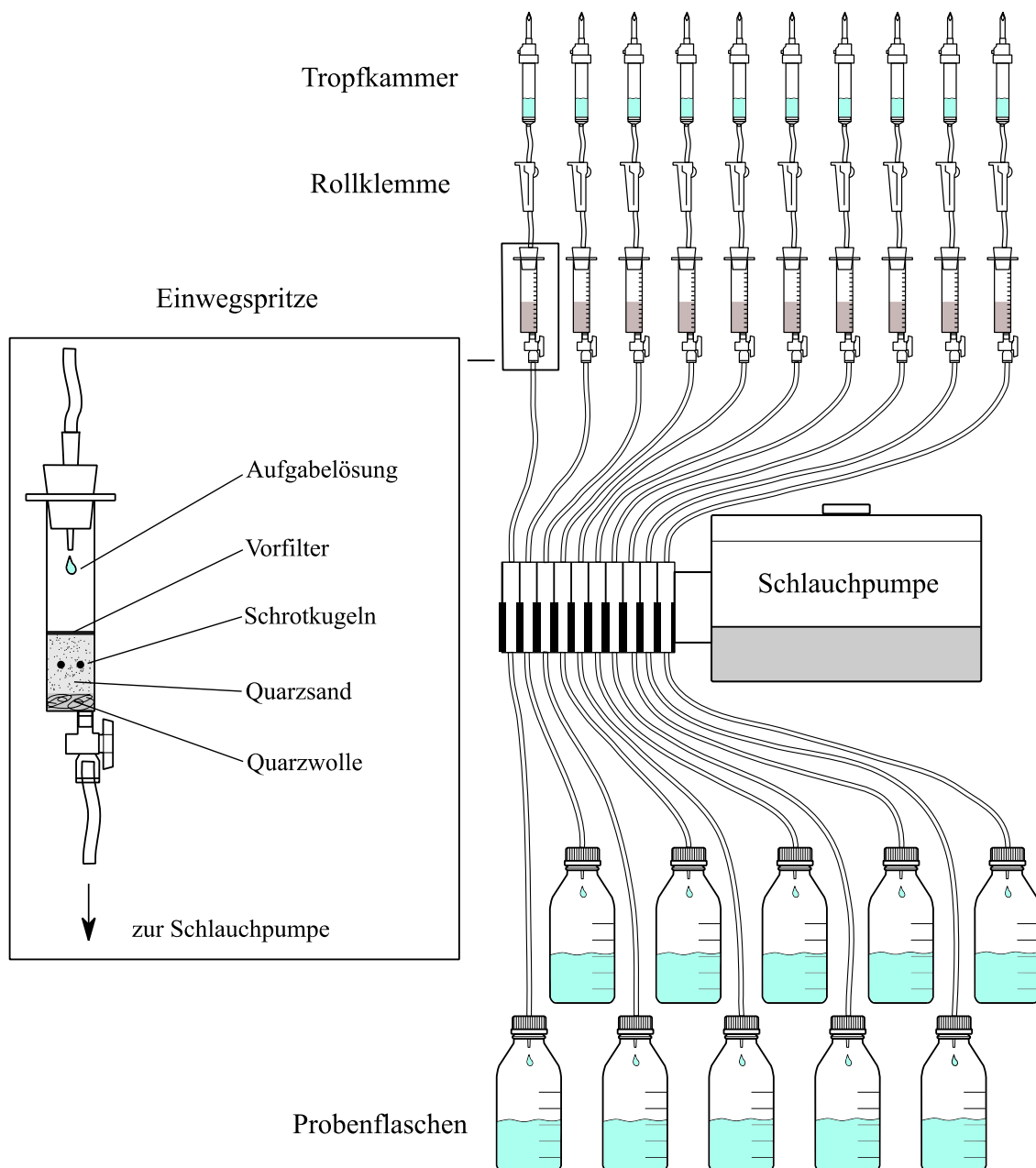


Abbildung 1: Für Schrot modifizierter Perkulationsversuch nach Schwarz et al. (2015) (aus Fäth & Göttlein 2017) - *Percolation test according to Schwarz et al. (2015) modified for shot (from Fäth & Göttlein 2017).*

2.2.2. Aquatische Systeme

Elutionsversuche

Um das Lösungsverhalten verschiedener Schrotmaterialien in aquatischen Systemen vergleichend zu bewerten, wurde ein möglichst natürlicher aber dennoch einfacher und standardisierbarer Elutionsversuch entwickelt (Abbildung 2). Dieser wurde unter anderem durch die Richtlinien der Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung (OECD 2001, 2008) für die Risikoabschätzung von potentiell toxischen Substanzen in aquatischen Systemen beeinflusst, wobei das Feststoff-Flüssigverhältnis

sowie die Lösungsmedien an natürlichere Gegebenheiten angepasst wurden. Hierzu wurden natürlich gewonnene Quellwässer als Lösungsmedium verwendet, welche zum einen aus silikatischem Ausgangsgestein (Buntsandstein im Spessart; 49°55'37,9"N; 9°23'53,5"O; pH 6,5) und zum anderen aus kalkhaltigem Grundgestein (Münchener Schotterebene; 48°23'39,6"N; 11°43'23,6"O; pH 7.6) stammten. In modifizierten Urinbechern wurden je zwei Schrote mit 100 ml der Wässer versetzt. Ein solches Szenario kann in seichtem Wasser oder Pfützen mit nur wenigen Millimetern Wassertiefe an Jagd-Hotspots mit bis zu 100 Schrotkugeln pro m² entstehen. Als weiterer „natürlicher“ Parameter wurden die Redoxbedingungen in den Wässern, welche zwischen fließenden und stehenden Gewässern sehr unterschiedlich sein können, durch Begasung der nahezu geschlossenen Becher mit Luft (aerob) bzw. Stickstoff (anaerob) manipuliert. Um Wasserverluste in den Bechern zu vermeiden, wurden die Gase vorab in Waschflaschen mit Wasser gesättigt. Ein punktierter (a) Schraubdeckel ermöglichte das Entweichen von überschüssigem Gas unter Beibehaltung eines nahezu geschlossenen Systems. Entsprechend OECD (2001, 2008) wurden für alle Schrot-, Begasungs- und Wasservarianten sowohl kurze (1 d, 8 d) als auch lange (15 d, 22 d) Expositionszeiten mit je drei Wiederholungen gewählt. Zu jedem der vier Zeitpunkte erlaubte der Silikonschlauch zwischen Membranfilter (b) (Porendurchmesser: 0,45 µm) und der Lösung die Probenahme (mit einer Spritze) eines filtrierte Aliquots (12 ml) zur chemischen Analyse. Das entnommene Volumen wurde anschließend mit dem jeweiligen Frischwasser wieder aufgefüllt.

Biotest mit *Daphnia magna*

Für die geplanten Biotests mussten zusätzliche Lösungsversuche mit den hierfür ausgewählten Schrotttypen (Tabelle 3) in einem auf den Zielorganismus angepassten synthetischen Medium durchgeführt werden. Das sogenannte „Aachener Daphnien Medium“ (ADaM; Klüttgen et al. 1994) besitzt eine Wasserhärte von 250 mg/l CaCO₃ und besteht je Liter aus 333 mg synthetischem Meersalz, 2,3 ml CaCl₂-Lösung (0,8 mol/l) 2,2 ml NaHCO₃-Lösung (0,3 mol/l) und 0,1 ml SeO₂-Lösung (0,13 mol/l). Die Versuchsparameter wurden analog zu den oben beschriebenen Elutionsversuchen (2 Schrote pro 100 ml) gewählt. Jedoch wurden je Schrotttyp vier separate Ansätze mit je drei Replikaten gleichzeitig gestartet, nach Ablauf der jeweiligen Expositionsdauer (1 d, 8 d, 15 d, 22 d) für die chemische Analyse beprobt (12 ml) und anschließend für den Daphnientest in einem Gefäß zusammengeführt. In diesen Versuchen wurde gereinigte Luft als Begasungsmedium verwendet.

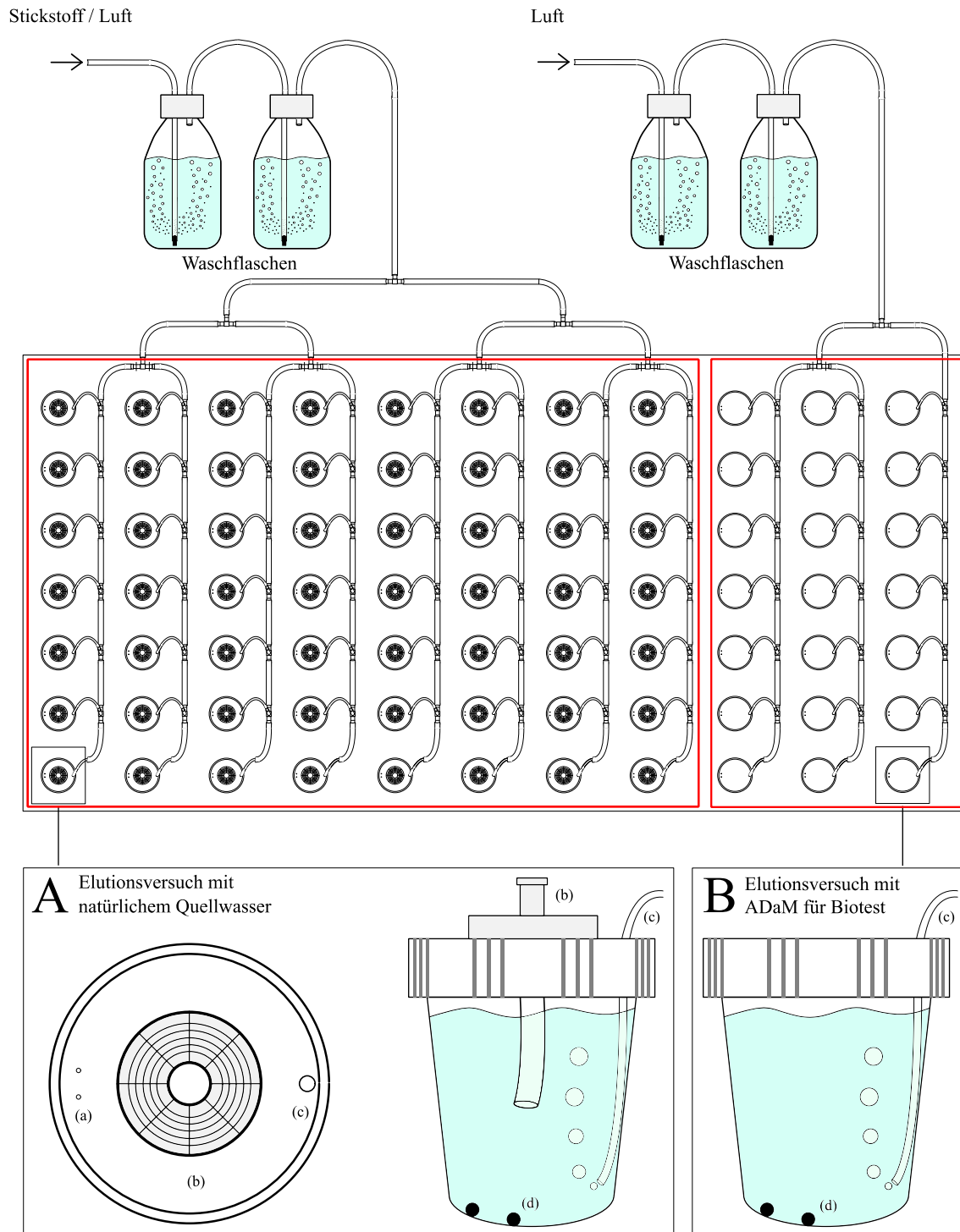


Abbildung 2: Experimentelles Versuchsdesign zum Lösungsverhalten von Schrot in aquatischen Systemen mit modifizierten Urinbechern: a) Entlüftungslöcher, b) Membranfilter (Porengröße $0,45\mu\text{m}$), c) Begasungsschlauch, d) Schrote (aus Fäth et al. 2018a und Fäth & Göttlein 2019) - *Experimental design for the leaching behavior of shot in aquatic systems with modified urine cups: a) vent holes, b) membrane filter (pore size $0,45\mu\text{m}$), c) gassing tube, d) shot (from Fäth et al. 2018a and Fäth & Göttlein 2019).*

Der Daphnien Immobilisationstests wurde vom Lehrstuhl für aquatische Systembiologie der TUM nach EN ISO 6341 (DIN 2013) mit dem *Daphnia magna* Klon K34J in einer Klimakammer bei 20°C und einem hell:dunkel-Zyklus von 16:8 durchgeführt. Hierfür

wurden pro Variante sechs Bechergläser mit 40 ml Lösung gefüllt und die verbleibende Lösung zur Überprüfung des pH-Wertes verwendet. Weitere sechs mit ADaM gefüllte Becher dienten als Kontrolle. Fünf jugendliche Daphnien (<24 h, nicht erste Brut) wurden anschließend in jedes Becherglas überführt. Nach 48 Stunden wurde die Anzahl der unbeweglichen Daphnien gezählt sowie gelöster Sauerstoff und pH-Wert kontrolliert.

Durch die Berücksichtigung von vier natürlichen Extrema (aerob silikatisch, anaerob silikatisch, aerob kalkhaltig, anaerob kalkhaltig) sowie einer künstlichen Variante (ADaM) von Süßwasser kann ein umfassender Korridor für das Elutionsverhalten von Schrotmaterialien abgedeckt und somit eine erste Gefährdungsabschätzung für aquatische Systeme durchgeführt werden (vgl. Abbildung 3).

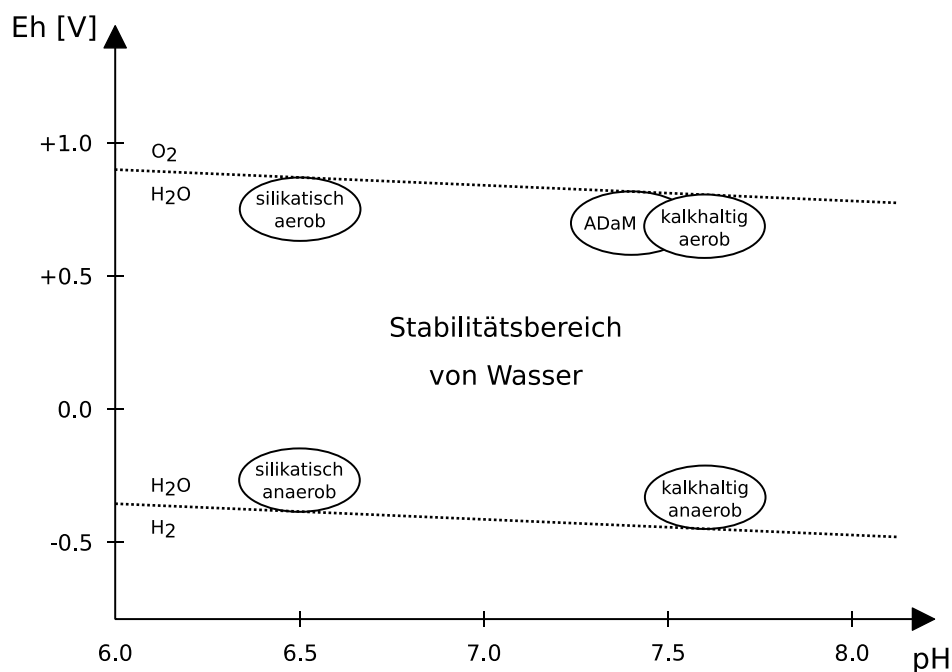


Abbildung 3: Schematische Einordnung der untersuchten Varianten für aquatische Systeme im Stabilitätsbereich von Wasser, definiert durch das Redoxpotential und den pH-Wert bei 298,15 K und 10^5 Pa in einem Eh/pH-Diagramm (aus Fäth & Göttlein 2019) - *Schematic integration of the investigated variants for aquatic systems in the stability range of water, defined by the redox potential and pH at 298.15 K and 10^5 Pa in an Eh/pH diagram (from Fäth & Göttlein 2019).*

Um die Ergebnisse der verschiedenen Varianten zu bewerten, wurden die ersten (Tag 1 & Tag 8) und letzten beiden Versuchstermine (Tag 15 und Tag 22) als Kurzzeit- und Langzeitlösungsverhalten zusammengefasst und die mittlere Konzentration jedes toxikologisch relevanten, freigesetzten Metalls in den entsprechenden Wasservarianten mit dem EC_{50} -Wert für *Daphnia magna* aus Khangarot and Ray (1989) und Okamoto et al. (2015) verglichen.

Zur statistischen Gegenüberstellung des unterschiedlichen Lösungsverhaltens der Schrote zwischen den Wasservarianten, erfolgte eine Varianzanalyse (ANOVA) je relevant freigesetztem Metall und Schrottyp.

2.2.3. Chemische Analytik

Alle Proben wurden mittels Membranfilter (Porenweite 0,45 µm) filtriert und anschließend über Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-AES; Genesis, Fa. Spectro in Kleve) auf ihren Gehalt an As, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn und Zn analysiert. Zusätzlich wurden am ICP Eluate der Schrote Alphamax und Ultimate auf ihre Bi- und W-Konzentration untersucht. Die Konzentrationen aller Proben wurden über die Hintergrundkonzentration (ermittelt über „Blindläufe“) korrigiert.

Zur Erhöhung von sowohl Präzision als auch Genauigkeit erfolgte am ICP insbesondere für die Messung der perkolierten Proben eine matrixangepasste (Citro, BiCarb) Kalibration. Die natürlich gewonnenen Wässer und künstlich angesetzte ADaM Lösung wurden mit der an die Matrix der im Perkulationsversuch verwendeten Bicarbonatlösung angepassten Methode gemessen. Nach der Leerwertmethode laut DIN 32645 (DIN 2008) wurden die Nachweis- (NWG) und Bestimmungsgrenzen (BG) durch die dreifache bzw. zehnfache Standardabweichung von zehn gemessenen Blindwerten bestimmt (Tabelle 4). Im Folgenden sind alle Konzentrationen in nmol/l angegeben.

Tabelle 4: Matrixangepasste Nachweis- (NWG) und Bestimmungsgrenzen (BG) in nmol/l des ICP nach durchgeführter Leerwertmethode laut DIN 32645 (DIN 2008) - *Matrix-adjusted limits of detection (NWG) and limits of quantification (BG) in nmol/l of the ICP according to the blank method performed according to DIN 32645 (DIN 2008).*

	NWG Citro	BG Citro	NWG BiCarb	BG BiCarb
As	130	433	86	287
Cr	28	92	26	87
Cu	34	114	38	127
Fe	61	205	17	57
Mn	3	11	5	17
Ni	50	168	59	197
Pb	84	280	47	157
Sb	87	290	56	187
Sn	64	213	55	183
Zn	97	322	62	207
Bi	82	274	52	173
W	83	277	51	170

2.3. Zielballistische Untersuchungen

2.3.1. Ableitung des Versuchsdesigns

Wie bereits in Kapitel 1.4.5 erwähnt, existiert zur reproduzierbaren Untersuchung der zielballistischen Leistung von Schrotpatronen ein Prüfverfahren (Wannseer Norm), welches ausschließlich für bleihaltige Schrote entwickelt wurde (Lampel & Seitz 1983; von Wissmann 1967). Dies stellt eine wichtige Grundlage für die Untersuchung zielballistischer Kriterien dar, wobei zur Vergleichbarkeit verschiedener Materialien eine Modifikation nötig ist.

In Anlehnung an die in Deutschland gesetzlich geltende Mindestanforderung für Büchsenmunition, in Abhängigkeit der zu bejagenden Wildart, von 1000 bzw. 2000 J Auftreffenergie auf 100 m, wurden unter Berücksichtigung der Literaturangaben von Lampel & Seitz (1983) zielballistische Referenzwerte auf Basis von Bleischrot als Mindestanforderungen festgelegt. Das Kernkriterium ist hierbei unter Berücksichtigung der Wildtiergröße die Deckung, wofür mindestens fünf Schüsse auf eine definierte 16-Felderscheibe stattfinden müssen. Die mit einem Durchmesser von 75 cm in 16 gleich große Felder eingeteilte Scheibe wird nach dem Schuss auf die Verteilung und Anzahl der Treffer überprüft. Lampel & Seitz (1983) geben hierfür lediglich Bewertungskriterien für Schrotdurchmesser von bis zu 3,5 mm (Szenario „Hase“) an. Um hierfür im Sinne einer ausreichenden zielballistischen Leistung als gedeckt zu gelten, müssen zwei benachbarte Felder (Fläche von zwei Feldern: $552 \text{ cm}^2 \sim \text{Projektionsfläche eines Hasen}$) gemeinsam mindestens fünf Treffer mit 3,5 mm Schrot aufweisen, woraus sich die $\text{Deckung}_{\text{Treffer}}$ ermitteln lässt (Abbildung 4). Um eine Vergleichbarkeit der Alternativmaterialien, die sich vor allem bezüglich ihrer Dichte von Blei unterscheiden, unter Berücksichtigung der festgelegten Anforderungen für Bleischrot herzustellen, wurde zusätzlich zur $\text{Deckung}_{\text{Treffer}}$ als weiteres Kriterium die $\text{Deckung}_{\text{Energie}}$ abgeleitet. Über aus der Literatur entnommene Energiewerte bei einer vorgeschriebenen Prüfentfernung von 35 m für den zur Bejagung eines Hasen empfohlenen Schrotdurchmesser wurde unter Berücksichtigung der Mindesttrefferzahl (fünf Treffer à 5,9 J) eine zu fordernde Mindestauftreffenergie von 29,5 J je zwei Felder (nachfolgend Segment genannt) abgeleitet. Dieses Kriterium ist insofern wichtig, da alternative Schrotmaterialien über ein sehr differenziertes Potential verfügen, Energie auf die Wildkörperoberfläche zur Ezeugung eines Schocktods zu übertragen. Auch Pierce et al. (2015) stellt die Materialdichte als wichtiges Kriterium für die Leistungsbeurteilung einer

Schrotpatrone dar, weswegen in den nachfolgend beschriebenen Untersuchungen zusätzlich die $\text{Deckung}_{\text{Energie}}$ berücksichtigt wurde. Durch Geschwindigkeits und Korngewichtsanalysen bei den Beschussversuchen kann die kinetische Energie je Korn berechnet und mit der Mindestanforderung (29,5 J) pro Segment verglichen werden woraus sich letztendlich die $\text{Deckung}_{\text{Energie}}$ ermitteln lässt. Abbildung 4 zeigt das von Lampel & Seitz (1983) bereits etablierte Schema zur Ermittlung der $\text{Deckung}_{\text{Treffer}}$ sowie das in dieser Studie abgeleitete Kriterium $\text{Deckung}_{\text{Energie}}$.

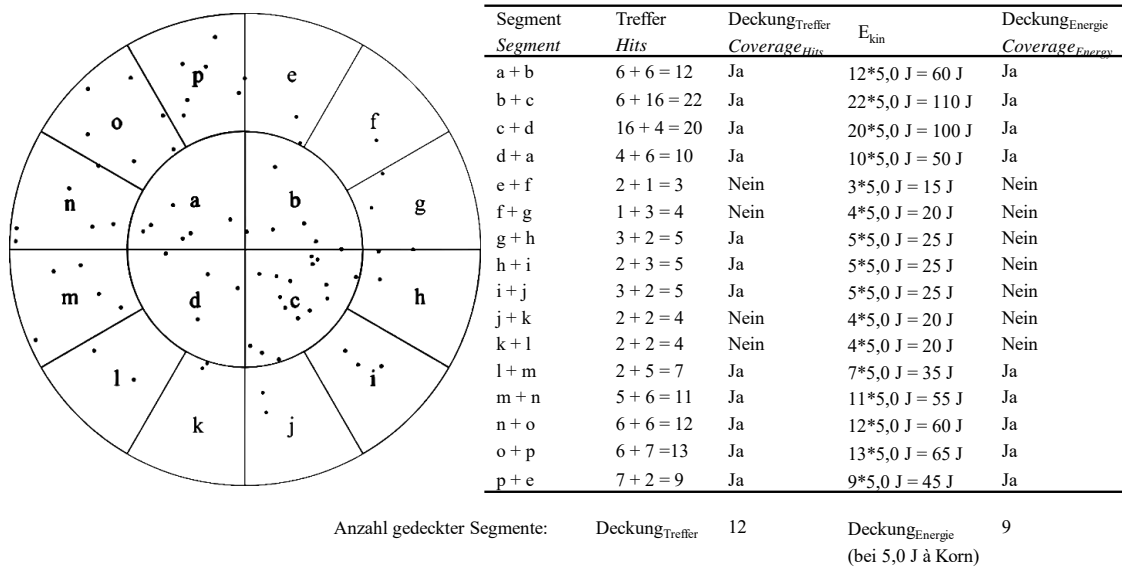


Abbildung 4: Aus Lampel & Seitz (1983) und von Wissmann (1967) abgeleitetes und modifiziertes Schema zur Ermittlung von $\text{Deckung}_{\text{Treffer}}$ und $\text{Deckung}_{\text{Energie}}$ mittels der 16-Felderscheibe. Zur Bestimmung von $\text{Deckung}_{\text{Energie}}$ wurde exemplarisch eine Energie von 5,0 J je Schrotkugel angenommen (aus Fäth et al. 2020) - *From Lampel & Seitz (1983) and von Wissmann (1967) derived and modified scheme for determining Coverage_{Hits} and Coverage_{Energy} using the 16-field grid. For the determination of Coverage_{Energy}, an energy of 5.0 J per shot was assumed as an example (from Fäth et al. 2020).*

2.3.2. Technische Durchführung der Besüsse

Alle Schrotpatrontypen wurden je mit drei identischen Flintenläufen unter der Anwendung von Wechselchokes verschiedener Hersteller (Beretta, Browning, Perazzi) im Kaliber 12/76 (Patronenlager nach C.I.P. 2015) geschossen. Pro Chokehersteller wurden fünf verschiedene Chokeformen (Voll, $\frac{3}{4}$ -, $\frac{1}{2}$ -, $\frac{1}{4}$ - und Zylinderchoke) verwendet. Die Besüsse wurden jeweils in drei verschiedenen Entfernungen (15 m, 25 m, 35 m) auf eine Papierscheibe (Seitenlänge: 110 cm) mit den in einem HPI-Beschussbock eingespannten Flintenlaufkonfigurationen durchgeführt. Trotz der von Lampel & Seitz (1983) für Bleischrot vorgegebenen Prüferntfernung von 35 m sind die verschiedenen Schussdistanzen aufgrund der in dieser Studie zusätzlichen Untersuchung verschiedener Schrotmaterialien mit einer geringeren kinetischen Energie sehr wichtig,

um hierfür gegebenenfalls Empfehlungen ableiten zu können. Analog zur Mindestvorgabe von Lampel & Seitz (1983) wurde jede Variante in fünffacher Wiederholung geschossen. Zusätzlich wurde die durchschnittliche Geschwindigkeit der gesamten Schrotgarbe anhand von fünf Wiederholungsmessungen mittels Radarerfassung je Variante und Entfernung bestimmt. Hiermit sowie über die Bestimmung des mittleren Korngewichts aus fünf delaborierten Patronen jedes Typs wurde die kinetische Energie je Schrotkugel berechnet.

2.3.3. Datenaufbereitung

Alle beschossenen Papierscheiben wurden an der HTBLVA Ferlach mit einem Großformatscanner digitalisiert. Die Schrottreffer je Scan wurden über ein optoelektronisches Programm in Form von x- und y-Koordinaten erfasst und an das Fachgebiet für Waldernährung zur weiteren Auswertung übermittelt. Um alle digitalen Schussbilder exakt in die Mitte einer digitalen Prüfscheibe projizieren zu können, wurde eine Mittelpunktkorrektur über den Median der x- und der y-Koordinaten durchgeführt. Der Median wurde gewählt, da extreme Randschrote den Mittelpunkt einer Garbe stark verzerren können (Lampel & Seitz 1983).

2.3.4. Statistische Auswertung

Bezüglich der im Folgenden erläuterten Kriterien ist zu beachten, dass in der Ergebnisdiskussion dieser Studie der Hauptfokus v.a. auf den Kriterien $\text{Deckung}_{\text{Treffer}}$ und $\text{Deckung}_{\text{Energie}}$ liegt. Weitere Kriterien wie z.B. $\text{Innenscheibe}_{\text{Treffer}}$ erscheinen ausschließlich in der entwickelten shiny App „huntR“ (vgl. Kapitel 3.3.2).

Um wichtige Unterschiede der Zielkriterien abhängig von Schrotmunition und weiteren Variablen zu erfassen, wurde je Bewertungsmerkmal ein Generalisiertes Lineares Modell (GLM; Fahrmeir et al. 2007) verwendet. Dies konnte eine modellbasierte Schätzung des Zielkriteriums in Abhängigkeit von Chokeformen und –hersteller sowie Schussdistanz und verwendeter Munition gewährleisten. Hierbei wurde je Kriterium ein volles Interaktionsmodell geschätzt. Die Verteilungsannahme wurde an den jeweils entsprechenden Variablentyp der einzelnen Zielkriterien angepasst. Für die Kriterien $\text{Deckung}_{\text{Treffer}}$, $\text{Deckung}_{\text{Energie}}$ und die Anzahl der Treffer im Innenkreis, bzw. auf der Gesamtscheibe oder auf der Fläche eines Hasen wurde jeweils die Poissonverteilung (log-Link) angenommen; für die Energiekriterien je Fläche sowie den Garbenradius erfolgte die Annahme einer Normalverteilung (Identity-Link). Die Auswertungen fanden mit dem Statistikprogramm R (R Core Team 2020) statt, wobei für die Darstellung der Ergebnisse zusätzlich zum Grundmodul das Paket ggplot2 (Wickham 2016) verwendet wurde.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. *Elutionsverhalten im standardisierten terrestrischen System*

3.1.1. Lösungsverhalten

Die anschließend dargestellten und diskutierten Ergebnisse wurden in ihren wesentlichen Teilen bereits in Fäth & Göttlein (2017) veröffentlicht.

Nachfolgend wird auf die im Perkolationsversuch eluierten Elemente eingegangen, welche für eine Grenzwertüberschreitung nach BBodSchV sorgten. Bei As und Cr kam es im Vergleich mit den Prüfwerten zu keiner wesentlichen Freisetzungsrates. Da alle Schrotvarianten die höchste Freisetzungsrates im Sauren (Citro) aufzeigten, ist diese zusätzlich in ihrem zeitlichen Verlauf durch Abbildung 5 dargestellt. Lösungsrates im Basischen (BiCarb) sind daher nur im Text sowie in Tabelle 5 und 6 beschrieben.

Die **konventionellen Bleischrote** Special, Waidmannsheil und PL 34 wiesen im Sauren bereits zu Beginn eine *extreme* bzw. *sehr hohe* Bleifreisetzung auf (Tabelle 5 & 6). Die einzige Prüfwertüberschreitung im Basischen war anfangs ein *geringes* (0,15 µmol/l) Übersteigen des Antimon-Prüfwertes durch Special. Zum Versuchsende der sauren Variante befanden sich die drei konventionellen Bleischrote in ihrer Pb-Freisetzung auf einem deutlich höheren Konzentrationsniveau und bezüglich der Überschreitung des Prüfwertes für Pb nun alle in der Klasse *extrem* (Waidmannsheil: 22,24 µmol/l; Special: 32,15 µmol/l; PL 34: 28,87 µmol/l). Ebenso überschritten sie gegen Ende im Basischen durch eine höhere Sb-Freisetzung den entsprechenden Grenzwert, wobei Special der Überschreitungskategorie *deutlich* (0,49 µmol/l) und Waidmannsheil sowie PL 34 einer *geringen* (0,18 µmol/l; 0,21 µmol/l) Überschreitung des Sb-Prüfwertes zuzuordnen waren. Die dominierende Pb-Lösungsrates und Grenzwertüberschreitung im Sauren (ohne Überschreitung der Prüfwerte für ein anderes Schwermetall) sowie die ledigliche Grenzwertüberschreitung für Sb im Basischen stimmt mit den Ergebnissen von Schwarz et al. (2015) sowie Fäth & Göttlein (2015) zu Büchsen geschossen überein. Dieses elektrochemische Verhalten von Bleischroten ist essentiell für deren ökotoxikologische Bewertung sowie für die Suche nach Lösungen zur Reduzierung der Pb-Einträge in die Umwelt.

Betrachtet man die **beschichteten Bleischrote**, fällt auf, dass Sweet Copper bei Citro zu Beginn zusammen mit Cu (8,75 µmol/l) ebenfalls *hohe* Pb-Konzentrationen (3,57 µmol/l) freisetzt (Tabelle 5 & 6). Die Grenzwertüberschreitung steigt bei gleichbleibender Cu-

Überschreitungsklasse (*hoch*; 32,69) im Versuchsverlauf bei Pb bis zur Klasse *sehr hoch* (9,80 $\mu\text{mol/l}$) an, wobei sich die Verhältnisse zwischen den Freisetzungsraten über die Zeit nicht merklich ändern (Abbildung 5). Der ebenfalls beschichtete Bleischrot Silver zeigt zu Beginn hingegen eine *deutliche* Überschreitung des Ni-Grenzwertes (7,59 $\mu\text{mol/l}$) sowie eine *hohe* Übersteigung des Pb-Prüfwertes (5,20 $\mu\text{mol/l}$). Mit einer am Ende *extremen* bei Pb (22,32 $\mu\text{mol/l}$), einer *deutlichen* bei Ni (4,46 $\mu\text{mol/l}$) und einer *geringen* Grenzwertüberschreitung bei Cu (1,23 $\mu\text{mol/l}$) zeigen sich bei diesem Schrot die zeitlichen Änderungen des Lösungsverhaltens sehr deutlich. Dieses stark differenzierte Lösungsverhalten liegt vermutlich an den unterschiedlichen Beschichtungen, wobei diese selbst im unversehrten Zustand offensichtlich keine ausreichende Stärke aufweisen, um eine Pb-Freisetzung des Schrotes zu verhindern. Die zu Beginn *hohe* und gegen Ende *sehr hohe* bzw. *extreme* Grenzwertüberschreitung bei Pb lässt vermuten, dass eine Cu/Ni-Beschichtung bei Silver und die Cu-Beschichtung bei Sweet Copper nur anfangs einen gewissen Schutz des Bleikerns vor Auflösung bewirken. Im Versuchsverlauf scheinen sich diese an besonders schwachen Stellen sukzessive aufzulösen, weshalb eine durch die elektrochemische Spannungsreihe (Pb ist deutlich unedler als Ni und Cu) begünstigte Pb-Freisetzung das Lösungsverhalten gegen Ende sehr stark dominiert. Beim zinnbeschichteten Bleischrot RUAG-Sn lösten sich hingegen nur Sn-ionen, wodurch lediglich im Säuren der Sn-Prüfwert sowohl zu Beginn (0,44 $\mu\text{mol/l}$) als auch gegen Ende (0,75 $\mu\text{mol/l}$) *gering* überschritten wurde. Da es ansonsten keine weitere Metallionenabgabe im Perkolat dieses beschichteten Bleischrots gab, scheint die Sn-Beschichtung im Vergleich zu Silver und Sweet Copper den Bleikern vor Auflösung zu schützen. Dies ist insofern plausibel, da Sn eine herausragende Korrosionsbeständigkeit, insbesondere aufgrund seines hohen Passivierungsvermögens durch die Bildung von äußeren Oxidschichten, besitzt (Li et al. 2015).

Der reine Kupferschrot **Sweet Copper** setzte lediglich Cu und geringe Mengen an Fe-ionen frei (Abbildung 5). Eisen (Fe), welches als Legierungsbestandteil oder durch Verunreinigungen in geringen Anteilen in Cu vorkommen und wegen seines geringeren elektrochemischen Standardpotenzials als Cu deutlich freigesetzt werden kann, wird aufgrund der geringen ökologischen Relevanz der gemessenen Konzentrationsbereiche nicht bewertet. Somit ist bei diesem Schrotmaterial lediglich im Säuren eine *hohe* Cu-Grenzwertüberschreitung (17,32 $\mu\text{mol/l}$) am Anfang und eine *sehr hohe* (40,78 $\mu\text{mol/l}$) am Ende (Tabelle 5 & 6) von Bedeutung.

Die Schrote **Hubertus** und **Blind Side** setzten im Säuren immense Mengen an Zinkionen frei (Abbildung 5). Durch die im Vergleich zu Pb, Cu und Ni deutlich höheren Zn-Prüfwertes kam es hierbei zu Beginn nur zu einer *geringen* (16,01 $\mu\text{mol/l}$; 27,67 $\mu\text{mol/l}$) und am Ende zu einer *geringen* (33,29 $\mu\text{mol/l}$) bzw. *deutlichen* (50,35 $\mu\text{mol/l}$) Überschreitung (Tabelle 5 & 6). Die sehr hohe Lösungsrate von metallischem Zn liegt an seiner sehr geringen Inertheit sowie seinem geringen Passivierungsvermögen durch die Bildung von Oxidschichten (Macdonald et al. 1998; Thomas et al. 2012). Die ebenfalls hohe Zn-Freisetzung bei dem Fe-basierten Eisenschrot Blind Side liegt, wie auch bei den beschichteten Pb-Schroten, sehr wahrscheinlich an einer Zn-basierten Beschichtung, welche aufgrund fehlender Fe-Ionen im Perkolat vermutlich an keiner Stelle offenlag. Weiterhin waren die nachgewiesenen Cr-ionen bei Blind Side sowohl in der Säuren als auch in der basischen Variante auffällig, welche nach Levonmäki und Kairesalo (2001) auf gewisse Anteile im Material zurückzuführen sein können. Da diese jedoch in einem sehr geringen Konzentrationsbereich lagen (bis zu 0,18 $\mu\text{mol/l}$), kam es hierdurch zu keiner Prüfwertüberschreitung nach BBodSchV.

Der Wolframschrot **Ultimate** zeigte wie Silver für drei verschiedene Metalle (Fe, Ni, Sn) Ionenfreisetzungen, jedoch erst ab der zweiten Hälfte der Versuchsdauer (Abbildung 5). Während es zu Beginn zu keiner Prüfwertüberschreitung nach der BBodSchV kam, überschritt Ultimate die Werte bei Ni und Sn gegen Ende *gering* (Tabelle 5 & 6). Diese Metalle treten als Legierungsbestandteil zu W auf und können somit ebenfalls freigesetzt werden (Thomas 2016). Da dieses Schrotmaterial ebenfalls eine Beschichtung besitzt, kann der Ursprung der freigesetzten Ionen jedoch nicht eindeutig zugeordnet werden.

Obwohl **Steel Shot** beschichtet und **Steel Game** unbeschichtet ist, war das Elutionsverhalten der beiden Eisenschrote nahezu identisch (Abbildung 5). Beide zeigten eine hohe Fe- sowie eine relativ geringe Mn-Freisetzung mit auf einem gegen Ende hin konstanten Niveau. Zwar konnten zum Teil Schwermetalle nachgewiesen werden, allerdings kam es weder am Anfang noch am Ende der beiden Milieus zu einer Prüfwertüberschreitung nach BBoDSchV (Tabelle 5 & 6).

Ebenso kam es beim Bi-Schrot **Alphamax** zu keiner Grenzwertüberschreitung (Tabelle 5 & 6), wobei für die freigesetzten Bi-Ionen keine Grenzwerte existieren. Auch die zu Beginn der sauren Variante nachgewiesenen Pb-ionen überschritten nicht den entsprechenden Grenzwert. Dennoch kann man hierbei vermuten, dass es sich wie bei Kanstrup et al. (2019) um Pb-verunreinigtes Bi-Material (mit bis zu 0,68 % Pb) handelt.

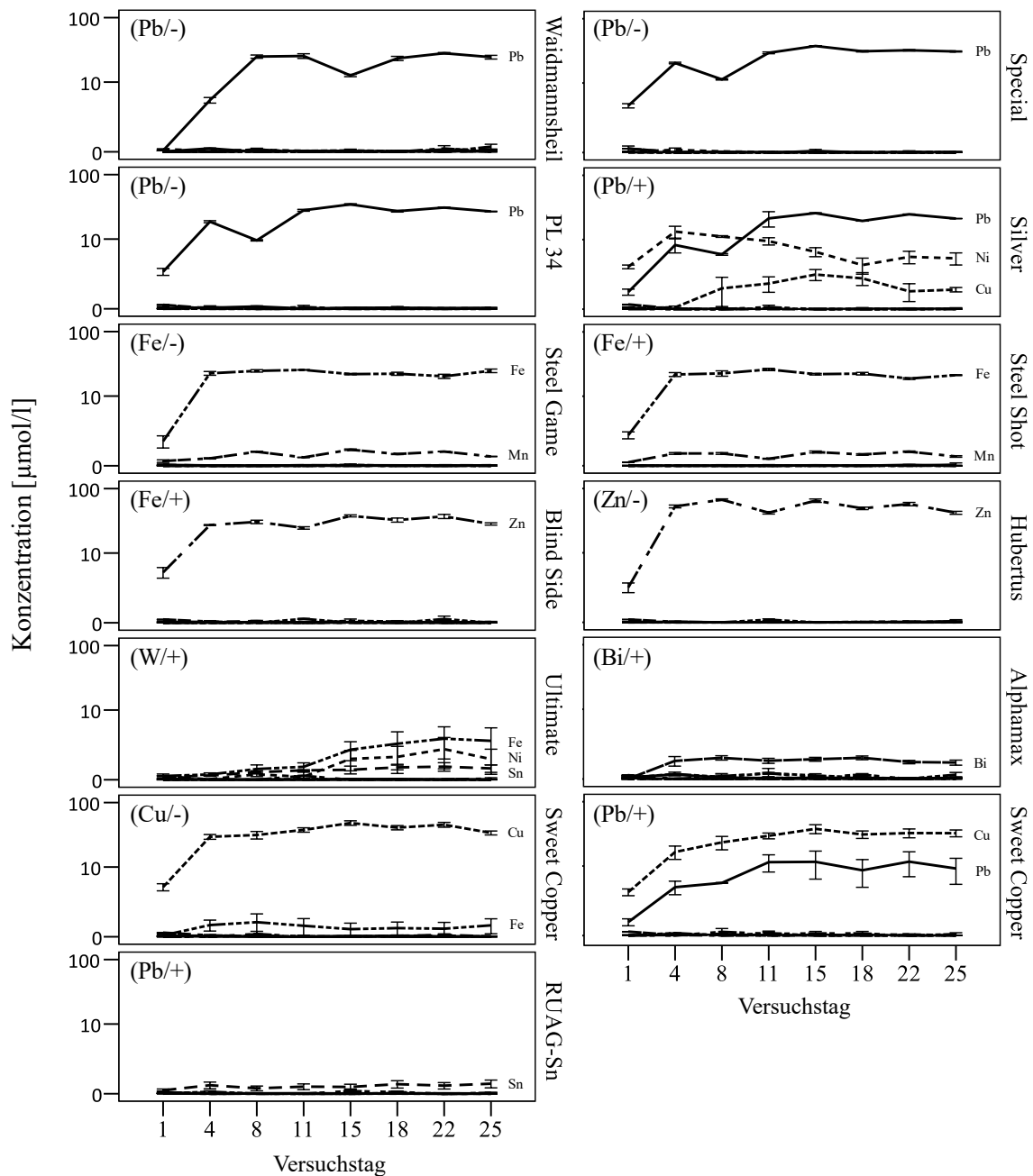


Abbildung 5: Zeitlicher Verlauf des Elutionsverhaltens der im Perkulationsversuch untersuchten Schrote für Zitronensäure pH4 über vier Wochen. Die Grafen zeigen die mittlere Konzentration [$\mu\text{mol/l}$] für Pb, Bi, Fe, Cu, Mn, Ni, Zn und Sn ($\pm$ Standardfehler; logarithmische Skala) mit einer Materialkennung (Element / „+“ für Beschichtung, „-“ für keine Beschichtung) jedes Schrotes nach Tabelle 3. Eine Messung der Bi-Konzentration erfolgte lediglich bei dem Perkolat der Schrottypen Ultimate und Alphamax (aus Fäth & Göttlein 2017) - *Time series with the leaching behavior of the shots investigated in the percolation test with citric acid pH4 over four weeks. The charts show the mean concentration [$\mu\text{mol/l}$] for Pb, Bi, Fe, Cu, Mn, Ni, Zn and Sn ($\pm$ standard error; logarithmic scale) with a material label (Element / „+“ for coating, „-“ for no coating) of each shot according to Table 3. A measurement of the Bi concentration was only done for the percolate of the shot types Ultimate and Alphamax (from Fäth & Göttlein 2017).*

Tabelle 5: Bewertung der durchschnittlichen Anfangslöslichkeit der Schrote in den Elutenten Zitronensäure pH4 (Citro) und Bicarbonat pH8 (BiCarb) mittels Prüfwertüberschreitungsklassen nach Schwarz et al. (2015) unter Angabe der mittleren Konzentrationen [$\mu\text{mol/l}$]. Das Klassifizierungsschema bezüglich der Überschreitung der Prüfwerte nach BBoDSchV (in Klammern unter den Elementen) laut Schwarz et al. (2015) ist am unteren Teil der Tabelle angegeben. Es wurden ausschließlich Werte angegeben, welche über der Nachweisgrenze (Tabelle 4) lagen (aus Fäth & Göttlein 2017). Die Materialkennung der Schrote setzt sich folgendermaßen zusammen: (Element / „+“ für Beschichtung, „-“ für keine Beschichtung) - *Evaluation of the averaged initial metal leaching in the elutents citric acid pH4 (Citro) and bicarbonate pH8 (BiCarb) by means of threshold value exceedance classes according to Schwarz et al. (2015) with indicated mean concentrations [$\mu\text{mol/l}$]. The classification scheme regarding the exceedance of the thresholds according to the BBoDSchV (in brackets below the elements) according to Schwarz et al. (2015) is given at the bottom of the table. Only values above the detection limit (Table 4) were given (from Fäth & Göttlein 2017). The material label of the shots is composed as follows: (Element / "+" for coating, "-" for no coating).*

Lösung solution	Schrot Abkürzung shot abbreviation	Materialkennung material label	Element - element [$\mu\text{mol/l}$]							
			As (0,13)	Cr (0,96)	Cu (0,79)	Ni (0,85)	Pb (0,12)	Sb (0,08)	Sn (0,34)	Zn (7,65)
Citro pH4	Waidmannsheil	(Pb/-)	-	-	-	0,05	15,18	-	-	-
	Special	(Pb/-)	-	-	-	-	12,47	-	-	-
	PL 34	(Pb/-)	-	-	-	-	11,04	-	-	-
	Silver	(Pb/+)	-	-	0,06	7,59	5,20	-	-	0,43
	RUAG-Sn	(Pb/+)	-	-	-	-	-	-	0,44	-
	Steel Game	(Fe/-)	-	-	-	-	-	-	-	-
	Steel Shot	(Fe/+)	-	-	-	-	-	-	-	-
	Blind Side	(Fe/+)	-	0,18	-	-	-	-	-	16,01
	Hubertus	(Zn/-)	-	-	-	-	-	-	-	27,67
	Ultimate	(W/+)	-	-	-	-	-	-	0,13	-
	Alphamax	(Bi/+)	-	-	-	-	0,11	-	-	-
	Sweet Copper	(Cu/-)	-	-	17,32	-	-	-	-	0,25
BiCarb pH8	Sweet Copper	(Pb/+)	-	-	8,75	-	3,57	-	-	0,35
	Waidmannsheil	(Pb/-)	-	-	-	-	0,09	0,07	0,13	-
	Special	(Pb/-)	-	-	-	0,07	-	0,15	-	0,10
	PL 34	(Pb/-)	-	-	-	0,08	-	-	-	0,07
	Silver	(Pb/+)	-	-	-	0,22	-	-	-	-
	RUAG-Sn	(Pb/+)	-	-	-	-	-	-	-	-
	Steel Game	(Fe/-)	-	-	-	-	-	-	-	-
	Steel Shot	(Fe/+)	-	-	-	-	-	-	-	-
	Blind Side	(Fe/+)	-	0,11	-	-	-	-	0,06	-
	Hubertus	(Zn/-)	-	-	-	-	-	-	-	0,32
	Ultimate	(W/+)	-	-	-	-	-	-	0,06	-
	Alphamax	(Bi/+)	-	-	-	-	-	-	0,08	0,12
Klassifizierung der Überschreitungsfaktoren der Prüfwerte nach BBoDSCHV für den Wirkungspfad Boden-Grundwasser Classification based on exceedance factors of the test values (pathway soil-groundwater) according to BBoDSchV	Sweet Copper	(Cu/-)	-	-	0,05	-	-	-	-	0,16
	Sweet Copper	(Pb/+)	-	-	0,05	0,10	-	-	-	-
			keine no	gering low	deutlich obvious	hoch high	sehr hoch very high	extrem extreme		
			0 - 1	1 - 5	5 - 10	10 - 50	50 - 100	> 100		

Tabelle 6: Bewertung der durchschnittlichen Endlöslichkeit der Schrote in den Elutenten Zitronensäure pH4 (Citro) und Bicarbonat pH8 (BiCarb) mittels Prüfwertüberschreitungsklassen nach Schwarz et al. (2015) unter Angabe der mittleren Konzentrationen [$\mu\text{mol/l}$]. Das Klassifizierungsschema bezüglich der Überschreitung der Prüfwerte nach BBoDSchV (in Klammern unter den Elementen) laut Schwarz et al. (2015) ist am unteren Teil der Tabelle angegeben. Es wurden ausschließlich Werte angegeben, welche über der Nachweisgrenze (Tabelle 4) lagen (aus Fäth & Göttlein 2017). Die Materialkennung der Schrote setzt sich folgendermaßen zusammen: (Element / „+“ für Beschichtung, „-“ für keine Beschichtung) - *Evaluation of the averaged final metal leaching in the elutents citric acid pH4 (Citro) and bicarbonate pH8 (BiCarb) by means of threshold value exceedance classes according to Schwarz et al. (2015) with indicated mean concentrations [$\mu\text{mol/l}$]. The classification scheme regarding the exceedance of the thresholds according to the BBoDSchV (in brackets below the elements) according to Schwarz et al. (2015) is given at the bottom of the table. Only values above the detection limit (Table 4) were given (from Fäth & Göttlein 2017). The material label of the shots is composed as follows: (Element / "+" for coating, "-" for no coating).*

			Element - <i>element</i> [$\mu\text{mol/l}$]							
Lösung <i>solution</i>	Schrot Abkürzung <i>shot abbreviation</i>	Materialkennung <i>material label</i>	As (0,13)	Cr (0,96)	Cu (0,79)	Ni (0,85)	Pb (0,12)	Sb (0,08)	Sn (0,34)	Zn (7,65)
Citro pH4	Waidmannsheil	(Pb/-)	-	-	0,13	-	22,24	-	-	0,82
	Special	(Pb/-)	-	-	-	-	32,15	-	-	-
	PL 34	(Pb/-)	-	-	-	-	28,87	-	-	-
	Silver	(Pb/+)	-	-	1,23	4,46	22,32	-	-	-
	RUAG-Sn	(Pb/+)	-	-	-	-	-	-	0,75	-
	Steel Game	(Fe/-)	-	-	-	-	-	-	-	-
	Steel Shot	(Fe/+)	-	-	-	-	-	-	-	-
	Blind Side	(Fe/+)	-	0,04	-	-	-	-	-	33,29
	Hubertus	(Zn/-)	-	-	-	-	-	-	-	50,35
	Ultimate	(W/+)	-	-	-	1,40	-	-	0,52	-
	Alphamax	(Bi/+)	-	-	-	-	-	-	-	-
	Sweet Copper	(Cu/-)	-	-	40,78	-	-	-	-	-
Sweet Copper	(Pb/+)	-	-	32,69	-	9,80	-	-	-	
BiCarb pH8	Waidmannsheil	(Pb/-)	-	-	-	-	-	0,18	-	-
	Special	(Pb/-)	-	-	-	-	-	0,49	-	-
	PL 34	(Pb/-)	-	-	-	-	-	0,21	-	-
	Silver	(Pb/+)	-	-	-	0,08	-	-	-	-
	RUAG-Sn	(Pb/+)	-	-	-	-	-	-	-	-
	Steel Game	(Fe/-)	-	-	-	-	-	-	-	-
	Steel Shot	(Fe/+)	0,12	-	-	-	-	-	0,06	0,23
	Blind Side	(Fe/+)	-	0,05	-	-	-	-	-	1,67
	Hubertus	(Zn/-)	-	-	-	-	-	-	-	5,67
	Ultimate	(W/+)	-	-	-	-	-	-	-	-
	Alphamax	(Bi/+)	-	-	-	-	-	-	-	-
	Sweet Copper	(Cu/-)	-	-	0,07	-	-	-	-	-
Sweet Copper	(Pb/+)	-	-	0,13	-	-	-	-	-	
Klassifizierung der Überschreitungsfaktoren der Prüfwerte nach BBoDSchV für den Wirkungspfad Boden-Grundwasser <i>Classification based on exceedance factors of the test values (pathway soil-groundwater) according to BBoDSchV</i>			keine <i>no</i>	gering <i>low</i>	deutlich <i>obvious</i>	hoch <i>high</i>	sehr hoch <i>very high</i>	extrem <i>extreme</i>		
			0 - 1	1 - 5	5 - 10	10 - 50	50 - 100	> 100		

3.1.2. Ökotoxikologische Bewertung

Die Ergebnisse zeigen, dass für die Abschätzung des Lösungsverhaltens von Schrotmaterialien in standardisierten terrestrischen Systemen die ausschließliche Betrachtung der Hauptkomponente, wie Fe, W oder Pb unzureichend ist. Auch nach EN ISO 18772 (DIN 2014) ist die alleinige Betrachtung der in den Boden eingebrachten Gesamtmenge eines Kontaminanten zur Abschätzung der Auswirkungen auf Boden oder Grundwasser wegen der Elution von Schwermetallen sowie deren anschließenden Abführung durch das Wasser ungeeignet. Deswegen muss jedes unterschiedliche Schrotmaterial, selbst bei gleicher Hauptkomponente, separat betrachtet werden.

Wie erwartet, sind die drei **konventionellen Bleischrote** Waidmannsheil, Special und PL 34 aufgrund ihrer *extremen* Überschreitung des Pb-Grenzwertes nach BBodSchV im Sauren als sehr kritisch einzustufen. Auch die Überschreitung des Sb-Prüfwertes im Basischen bis zur Klasse *deutlich* zeigt, dass konventionelle Bleischrote selbst unter alkalischen Bedingungen, wo andere Elemente wie Cu oder Ni weniger bzw. gar nicht in Lösung gehen, bezüglich der toxikologischen Wirkung in terrestrischen Systemen ebenfalls bedenklich sind. Dies ist vor allem für Schießstände wichtig, da diese wegen des erhöhten Schroteintrags in Abhängigkeit des Bodenmilieus für unterschiedliche Grundwasserbelastungen sorgen (Soeder & Miller 2003). Eine weit verbreitete Lösung ist beispielsweise die Kalkung von Schießständen, wodurch die Löslichkeit sowie Mobilität von Blei durch Erhöhung des pH-Wertes im Boden deutlich reduziert werden kann (USEPA 2005; Geebelen et al. 2002). Jedoch besteht bei Erhöhung des pH-Wertes die Gefahr einer bevorzugten Löslichkeit von Antimon, weshalb einige Schießstände selbst ohne Kalkung (auf kalkreichen Standorten) zwar kein Bleiproblem, aber ein Antimonproblem haben.

Selbst die Schrote **Silver** und **Sweet Copper (Pb/+)** konnten die Bleifreisetzung trotz Oberflächenbeschichtung nicht verhindern, was vermutlich an der geringen Schichtdicke liegt. Aufgrund ihrer Überschreitung zusätzlicher Elementgrenzwerte (Cu, Ni) sind diese noch kritischer als die konventionellen Pb-Schrote zu bewerten, weswegen derartige Beschichtungen aus terrestrisch-ökotoxikologischer Sicht vermieden werden sollten. Die verzinnte Bleivariante **RUAG-Sn** scheint hingegen eine durchaus brauchbare Lösung zur Verhinderung der Pb-Freisetzung darzustellen. Da eine im Zuge des Schusses mögliche Beschädigung jedoch nicht ausgeschlossen werden kann, ist die Beständigkeit der schützenden Beschichtung durch eine Untersuchung verschossener Schrote zu prüfen.

Nichtsdestotrotz besitzt Sn eine gute Korrosionsbeständigkeit und wäre daher aus ökotoxikologischer Sicht nicht nur potentiell als Beschichtung, sondern auch als Kernmaterial eine vielversprechende Alternative.

Die Schrote **Hubertus** und **Blind Side** fallen hinsichtlich der in Tabelle 5 und 6 dargestellten Überschreitungsklassen deutlich weniger auf als die (beschichteten) Pb-Schrote. Dies liegt v.a. an dem deutlich höheren Prüfwert für Zn, welcher aufgrund der sehr hohen Zn-Konzentrationen im Perkolat (bis zu 50,35 µmol/l) dennoch überschritten wurde. Gelöstes Zn hat nach Baath (1989) außerdem ein hohes Toxizitätspotenzial für Bodenmikroorganismen. Diese beiden Beispiele verdeutlichen die Bedenklichkeit toxisch wirkender Beschichtungen, selbst wenn diese im µm-Bereich liegen. Bei Einteilung nach seiner Hauptkomponente hätte man den Fe-basierten Schrot Blind Side als nicht toxisch eingestuft, obwohl dieser nach den durchgeführten Perkulationsversuchen als genauso kritisch wie der Zinkschrot Hubertus einzustufen ist.

Hinsichtlich der bis zu *sehr hohen* Cu-Grenzwertüberschreitung (40,78 µmol/l) ist der reine Kupferschrot (Cu/-) aus den Patronen von **Sweet Copper** ebenfalls als kritisch einzustufen. Betrachtet man den gesamten Inhalt der Schrotladung, müssen die mit einem Anteil von bis zu 12 % in der Patrone enthaltenen kupferbeschichteten Pb-Schrote (Pb/+), welche zusätzlich *hohe* bis *sehr hohe* Pb-Konzentrationen freisetzen, mitberücksichtigt werden.

Äußerst komplex war das Lösungsverhalten des W-Schrotes **Ultimate**. Schien der Schrot in der ersten Versuchshälfte aufgrund der geringen Lösungsraten unbedenklich, setzte dieser zum Schluss drei verschiedene Metalle frei (Fe, Ni, Sn) wovon zwei den Grenzwert der BBodSchV überschritten. Für Pflanzen potentiell toxische W-Ionen wurden hingegen nicht in einer nachweisbaren Konzentration freigesetzt. In Anbetracht der oben genannten Grenzwertüberschreitungen ist der Wolfram Schrot Ultimate in diesem Kapitel dennoch als kritisch zu bewerten.

Nach den Perkulationsversuchen können die Schrote **Steel Game**, **Steel Shot** und **Alphamax** hinsichtlich ihrer terrestrisch-ökotoxikologischen Wirkung als die unkritischsten Varianten bezeichnet werden, da sie für keine Grenzwertüberschreitung nach BBodSchV sorgten oder andere in gelöster Form toxische Metallfrachten freisetzen.

3.1.3. Schrot vs. Büchsengeschoss

Aufgrund der guten Reproduzierbarkeit des in Kapitel 2.2.1 beschriebenen Perkulationsverfahrens kann das massenbezogene Elutionsverhalten der Schrote mit dem von bereits untersuchten Büchsengeschossen (Fäth & Göttlein 2015) verglichen werden. Dies ermöglicht eine erste vergleichende Abschätzung der unterschiedlichen ökologischen Wirkung von Büchsen- und Schrotladungen in der Umwelt.

Mit Blick auf die Kupfermaterialien hat zum Beispiel der Kupferschrot Sweet Copper eine deutlich höhere massenbezogene Cu-Freisetzung ($75,7 \mu\text{mol/l pro g}$) als das von Fäth & Göttlein (2015) untersuchte Kupfergeschoss Barnes TTSX ($9,3 \mu\text{mol/l pro g}$). Vergleicht man die Bleimaterialien, setzte zum Beispiel der Schrot Special ($53,4 \mu\text{mol/l pro g}$) mehr als 20-mal so viel gelöstes Pb frei wie das Büchsengeschoss RWS DK ($2,5 \mu\text{mol/l pro g}$), wobei beachtet werden muss, dass Pb-Geschosse mit Stahl oder Tombak ummantelt sind, weshalb nach der Geschossdeformation eine nicht definierbare Oberfläche die Elution von Pb beeinflusst.

Auch diese Erkenntnis ist z.B. für hochfrequentierte Wurfscheibenschießanlagen höchstgradig relevant da es durch das starke Elutionsverhalten sowie der großen Ladung von bis zu 36 g Schrot je Patrone (bis zu 200 Kugeln) im Vergleich zu Schießständen für Büchsenmunition zu deutlich stärkeren Grundwasserverunreinigungen (Luck 1991; Soeder & Miller 2003) kommt, insbesondere in den skandinavischen Ländern (vgl. Kapitel 1.4.4.2). Die mittels Perkulationsversuchen belegte, deutlich höhere ökologische Relevanz des Schrotschusses bestätigt somit die in Kapitel 1.3 getroffene Annahme und betont ebenfalls die Notwendigkeit der Schaffung verpflichtender ökologischer Prüfkriterien für auf dem deutschen bzw. europäischen Markt erhältliche Schrotmunition.

3.1.4. Bewertung der Methodik

Um ein möglichst realitätsnahes und reproduzierbares Verfahren zur vergleichenden Bewertung des Elutionsverhaltens von Schrot in terrestrischen Systemen zu etablieren, wurde im Beregnungsversuch anstatt natürlicher Bodenproben gewaschener Quarzsand als Surrogat für einen Boden mit minimaler Sorptionskapazität verwendet. Dies stellt den ungünstigsten Fall bei einer Kontamination dar, da gelöste Schwermetalle über den Wasserfaden nahezu sorptionsfrei direkt in das Grundwasser gelangen können. Um das Elutionsverhalten für diesen Wirkungspfad zu bewerten, eignen sich die entsprechenden Prüfwerte der BBodSchV, welche auch zur Bewertung von Sickerwasseranalysen

angewandt werden. Hiermit konnte eine erste Abschätzung möglicher Risiken für das Grundwasser durch von verschiedenen Schrotmaterialien eluierten Schwermetallen im Boden unter vergleichenden Bedingungen erfolgen. Es ist jedoch anzumerken, dass hieraus nicht auf die Mobilität von Metallen in realen Böden geschlossen werden darf, da Schwermetalle in Abhängigkeit von pH-Wert und Tongehalt eine unterschiedliche Affinität zu den Sorptionsplätzen an der Festphase besitzen (Herms & Brümmer 1984).

Im Zuge der vierwöchigen Perkolation kam es zwischen den insgesamt acht Beregnungsterminen zu deutlichen Austrocknungsphasen, was die Korrosion der eingebrachten Schrote begünstigte (Abbildung 6). Dies sorgt für ein realitätsnahes Szenario, da in der Natur in der Regel auch eine Austrocknung des Bodens mit daraus resultierenden Korrosionsprozessen stattfindet. Weiterhin unterstreicht dies die Eignung der gewählten Perkulationsdauer, da bereits in diesem doch relativ kurzen Zeitraum „langfristig“ auftretende Prozesse wie die der Korrosion zu beobachten sind. Auch traten bereits Änderungen im Lösungsverhalten auf. Dies war zum Beispiel beim Schrot Silver mit einem anfangs Ni- und Pb-dominierten und gegen Ende einem Pb-, Ni und Cu-dominierten Elutionsverhalten zu erkennen, weshalb die Betrachtung der Anfangs- und Endlöslichkeit (Tabelle 5 & 6) von großer Bedeutung ist.



Abbildung 6: Einwegspritze mit korrodierten Eisenschroten (Rottweil Steel Game) in Quarzsand und Quarzwolle (links) sowie aus der Einwegspritze entfernte Schrote mit Quarzsand (rechts) nach dem letzten Beregnungstermin - *Disposable syringe with corroded iron shot (Rottweil Steel Game) in quartz sand and quartz wool (left) and shot removed from the disposable syringe with quartz sand (right) after the last irrigation date.*

Eine ebenso gute Reproduzierbarkeit liefern die verwendeten Modelllösungen Citro und BiCarb, welche relativ einfach hergestellt werden können. Während die BiCarb Lösung aus dem Carbonat-Pufferbereich abgeleitet werden konnte, mussten Schwarz et al. (2015) für den sauren Bereich zunächst die chemischen Lösungseigenschaften von Boden- bzw. Humuslösungen untersuchen, um hierfür ein geeignetes Surrogat zu finden. Demnach ist Zitronensäure mit pH4 in ihren Lösungseigenschaften für Schwermetalle natürlichen Humuslysimeterlösungen am ähnlichsten. Dies wird durch die Einstellung von pH4 als

kritischster Fall bei der Untersuchung des Langzeitverhaltens schadstoffhaltiger Materialien bei Mülldeponien von Obermann & Cremer (1992) sowie in der DepVerwV unterstützt. Da sich Zitronensäure auch in anderen Bodenuntersuchungen wie der Ermittlung pflanzenverfügbarer Nährstoffe sehr gut als Extraktionsmittel eignet (Fäth et al. 2019a, b), scheint diese nicht nur für Schwermetalle, sondern auch für essentielle Nährelemente wie Kalzium, Magnesium, Kalium oder Phosphor, relativ realitätsnahe Mobilisierungsmechanismen im Boden zu simulieren.

Das verwendete Perkulationsverfahren eignet sich somit aufgrund der Nachstellung von realitätsnahen Korrosions- und Elutionsprozessen im Boden sehr gut für eine vergleichende Abschätzung von möglichen ökotoxikologischen Wirkungen in terrestrischen Systemen durch eingetragenen Jagdschrot. Durch die einfache Handhabbarkeit sowie Reproduzierbarkeit des Verfahrens, sollte dieses analog zur „DIN SPEC 91384“ in einen Normungsprozess einfließen und damit jede auf dem Markt befindliche Büchsen- und Schrotmunition geprüft werden.

3.1.5. Fazit

1. Das Perkulationsverfahren eignet sich sehr gut als standardisiertes Verfahren für eine vergleichende Bewertung des Elutionsverhaltens von Schrotmaterialien in sorptionsschwachen Böden (bodenökologisch ungünstigster Fall).
2. Eine pauschale Aussage über das ökotoxikologische Risiko bestimmter Materialgruppen bzw. Hauptkomponenten für terrestrische Systeme ist anhand der in dieser Teilstudie gewonnenen Ergebnisse nicht möglich.
3. Lediglich die Schrote Steel Game, Steel Shot und Alphamax konnten unter den angewandten Versuchsbedingungen wegen ihres unkritischen Lösungsverhaltens für terrestrische Systeme als unbedenklich bewertet werden.
4. Alle anderen Schrottypen wurden aufgrund einer erhöhten Elution der Elemente Blei, Zink, Nickel oder Kupfer als kritisch eingestuft. Diese zeigten sich als ebenso kritisch, wenn sie aus Legierungszusätzen oder Beschichtungen stammten.

3.2. *Elutionsverhalten im standardisierten aquatischen System*

3.2.1. Lösungsverhalten

Die im Folgenden dargestellten und diskutierten Ergebnisse wurden in Fäth et al. (2018a) sowie Fäth & Göttlein (2019) bereits zum Großteil veröffentlicht.

Die drei **konventionellen Bleischrote** Waidmannsheil, Special und PL 34 setzten sehr hohe Pb-Konzentrationen frei, wobei sich die vier Varianten sehr stark unterschieden (Abbildung 7). Im Wasser aus silikatischem Gestein kam es unter aeroben Bedingungen im Vergleich zu den anderen Varianten bei diesen Schroten zur höchsten Pb-Freisetzung (bis zu 10,3 $\mu\text{mol/l}$). In der kalkhaltigen anaeroben Variante waren die gemessenen Konzentrationen bei diesen Schroten fast immer unterhalb der BG. Aufgrund des höheren pH-Wertes im kalkhaltigen Wasser kommt es entsprechend den Angaben von Lyon (2010) vermutlich durch die Bildung von unlöslichem Bleioxid oder Bleicarbonat zu einer Oberflächenpassivierung der Pb-Schrote. Die mit Stickstoff anaerob gestalteten Milieus haben dagegen wahrscheinlich eine weitgehende Resistenz des metallischen Pb gegen Auflösung (elektrochemische Immunität; Lyon 2010) hervorgerufen. Im Gegensatz dazu waren die Lösungsraten von Sb (bis zu 1,7 $\mu\text{mol/l}$) und As (bis zu 0,4 $\mu\text{mol/l}$) in den kalkhaltigen Varianten am höchsten, jedoch auf einem deutlich niedrigeren Niveau als die Pb-Konzentrationen. Dies entspricht den Ergebnissen der Perkulationsversuche für den terrestrischen Bereich (Kapitel 3.1.1) sowie neuesten Studien (Klitzke & Lang 2009; Schwarz et al. 2015) und sollte v.a. bei Gewässern in Dolomit- oder Kalklandschaften berücksichtigt werden.

Der beschichtete Schrot **Silver** setzte in allen Varianten Nickel frei, mit den höchsten Konzentrationen (bis zu 2,1 $\mu\text{mol/l}$) in der anaeroben und aeroben Variante des Wassers aus silikatischem Gestein. Im basischeren Wasser wurden hingegen Konzentrationen von bis zu 0,8 $\mu\text{mol/l}$ gemessen. Wie bereits zu den Perkulationsversuchen (Kapitel 3.1.1) diskutiert, stammt das gelöste Ni wahrscheinlich aus der Beschichtung. Hingegen kam es bei den vier Gewässervarianten jedoch zu keiner bestimmbarer Cu- oder Pb-Freisetzung, was vermutlich in den deutlich höheren pH-Werten (6,5 bzw. 7,6) sowie der geringeren komplexierenden Eigenschaft der natürlichen Wässer im Vergleich zur Zitronensäure begründet ist.

Wie auch in den Perkulationsversuchen ähnelte **Blind Side** hinsichtlich seines Lösungsverhaltens nicht einem klassischen Fe-basierten Schrot, sondern dem reinen Zn-

Schrot **Hubertus**. Die Zinkkonzentrationen waren in der silikatischen aeroben Variante am höchsten (bis zu 59,0 $\mu\text{mol/l}$). Aufgrund der Tatsache, dass metallisches Zn erst oberhalb eines pH-Wertes von 8,5 eine Oberflächenpassivierung bzw. Immunisierung gegen Auflösung in wässrigen Medien erfährt (Macdonald et al. 1998; Thomas et al. 2012), können diese Schrote insbesondere bei Wässern aus silikatischem Gestein sehr hohe gelöste Zn-Frachten in die aquatische Umwelt freisetzen. Auch in diesem Versuch wurden im Eluat von Blind Side zusätzlich sehr geringe Cr-Konzentrationen bei den silikatischen Varianten gemessen.

Der reine Kupferschrot **Sweet Copper** (Cu/-) setzte v.a. in den aeroben Milieus quantifizierbare Mengen an Cu frei, wobei die Konzentrationen in der silikatischen aeroben Variante am höchsten waren (bis zu 6,5 $\mu\text{mol/l}$; Abbildung 7). Ansonsten waren die geringsten Cu-Konzentrationen (hauptsächlich unter der BG) in den mit N_2 begasten Varianten festzustellen, was an der hohen elektrochemischen Immunität von metallischem Cu im reduktiven Milieu liegt (Talkeno 2005).

Das von den Schroten **Steel Game** und **Steel Shot** relativ moderat freigesetzte Fe (bis zu 3,0 $\mu\text{mol/l}$) war im silikatischen Wasser am höchsten konzentriert, wobei dies mit steigender Expositionszeit abnahm. Außerdem setzten die beiden Eisenschrote Mn frei, dessen Konzentration im silikatischen aeroben Medium am höchsten war, jedoch ebenfalls in einem niedrigen Bereich (bis zu 1,5 $\mu\text{mol/l}$) lag.

Der W-Schrot **Ultimate** setzte nur Sn-Ionen unter anaeroben Bedingungen frei. Wie auch bei den Perkulationsversuchen (Kapitel 3.1.1) kann das Lösungsverhalten aufgrund der unbekannten Zusammensetzung der Beschichtung sowie der Kombination mehrerer Elemente an der Legierung (Fe, Ni, Sn) nicht eindeutig erklärt werden. Dennoch scheint das metallische Sn in den untersuchten Gewässervarianten bei alleiniger Betrachtung hauptsächlich in Zinnoxid überzugehen (Talkeno 2005) wodurch es bei jedem der untersuchten Milieus (pH6,5/pH7,6; aerob/anaerob) vermutlich zu einer Oberflächenpassivierung kommt.

Aufgrund seines geringen Lösungsverhaltens in allen Varianten (nur bis zu 0,9 $\mu\text{mol Fe/l}$ oder 0,07 $\mu\text{mol Mn/l}$; Abbildung 7), wurden beim Bi-basierten Schrot **Alphamax** weder bestimmbare Bi-Ionen noch andere für die Umwelt relevante Stoffe festgestellt.

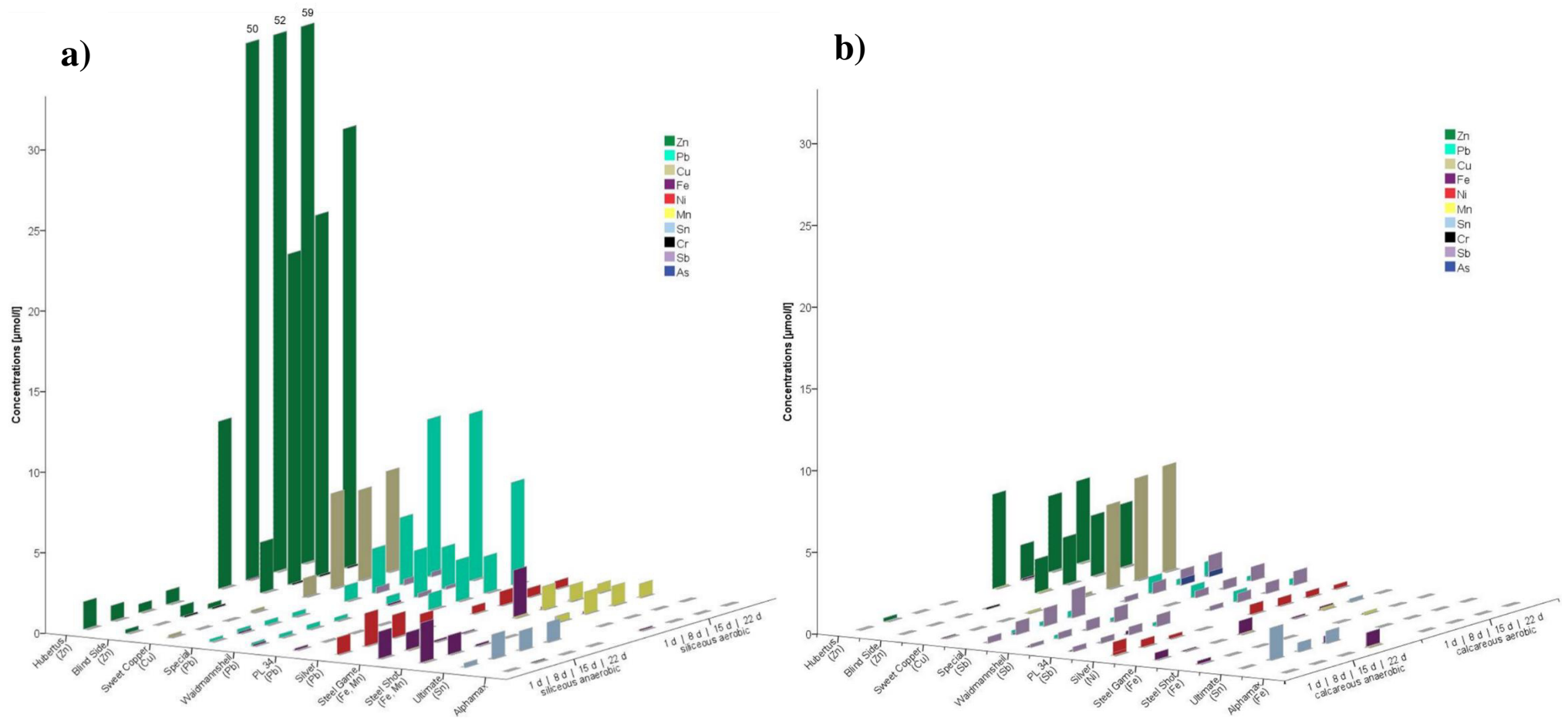


Abbildung 7: Mittlere Konzentration freigesetzter Metalle [$\mu\text{mol/l}$] oberhalb der Bestimmungsgrenze (Tabelle 4) nach 1, 8, 15 und 22 Tagen Schrotexposition in silikatischem a) sowie kalkhaltigem b) Wasser unter aeroben und anaeroben Bedingungen. Das hauptsächlich freigesetzte Metall ist in Klammern angegeben (aus Fäth & Göttlein 2019) – *Mean concentration of leached metals [$\mu\text{mol/l}$] above the limit of quantification (Table 4) after 1, 8, 15 and 22 days of shot exposure in a) siliceous and b) calcareous water under aerobic and anaerobic conditions. The main metal released is given in brackets (from Fäth & Göttlein 2019).*

3.2.2. Ökotoxikologische Bewertung

Im Folgenden werden die Risiken der untersuchten Schrotmaterialien für aquatische Systeme anhand der Ergebnisse der am Lehrstuhl für aquatische Systembiologie durchgeführten akuten Toxizitätstests mit *Daphnia magna* dargestellt und diskutiert. Ferner werden die Ergebnisse der Elutionsversuche mit den vier Gewässervarianten unter Verwendung von EC₅₀-Werten für Daphnien mitberücksichtigt.

Wie bei den Gewässervarianten zeigte der **konventionelle Bleischrot** PL 34 auch in der für den Toxizitätstest verwendeten ADaM Lösung eine deutliche Pb-Freisetzung (Kurzzeit: 1,81 µmol/l; Langzeit: 0,60 µmol/l). Jedoch kam es im Biotest zu keiner gegenüber der Kontrollgruppe signifikant erhöhten Mortalität der Daphnien (Abbildung 8). Selbst die im Vergleich zu ADaM (Tabelle 7) deutlich höheren Freisetzungsraten von Waidmannsheil, Special und PL 34 (bis zu 10,3 µmol Pb/l; Abbildung 7) im silikatischen aeroben Wasser überschritten nicht den EC₅₀-Wert von 17 µmol Pb/l für *Daphnia Magna*. Auch die in den alkalischen Milieus freigesetzten Sb-Konzentrationen sorgten für keine entsprechende Grenzwertüberschreitung. Jedoch sind die gemessenen Pb-Konzentrationen höher als der LC₅₀-Wert (0,54 µmol/l) des Mexikanischen Flohkrebsses (Borgmann et al. 2005) weshalb eine potentiell akute toxische Wirkung derartiger Konzentrationen auf andere Schlüsselorganismen nicht ausgeschlossen werden kann. Weiterhin können derartig freigesetzte Konzentrationen, insbesondere aufgrund des Bioakkumulationspotentials von Pb, langfristige Auswirkungen bei Organismen hervorrufen, die Metallkonzentrationen in ihrem Gewebe nicht aktiv regulieren können (McGeer et al. 2003). Dennoch sind die Schrote Waidmannsheil, Special und PL 34 zumindest für den Großen Wasserfloh als unkritisch einzustufen.

Auch bei dem vermutlich mit Cu/Ni beschichteten Pb-Schrot **Silver** kam es trotz einer deutlichen Ni-Freisetzung (bis zu 2,1 µmol/l; Abbildung 7) weder zu einer signifikant erhöhten Mortalität im akuten Daphnien (Abbildung 8) Test noch zur Überschreitung des entsprechenden EC₅₀ Wertes (124 µmol/l), weswegen auch dieser Schrot für den aquatischen Bereich anhand der durchgeführten Tests als unbedenklich einzustufen ist.

Hingegen kam es nach Elution der Schrote **Blind Side** und **Hubertus** bei *Daphnia magna* zu signifikant erhöhten Mortalitätsraten von bis zu 100 % (Abbildung 8). Auch bei der silikatischen aeroben Gewässervariante (Tabelle 7 & Abbildung 7) kam es zu einer Überschreitung des EC₅₀ Grenzwertes (8,57 µmol Zn/l). Daher sind diese Schrote

aufgrund ihrer sehr hohen Zn-Freisetzungsrates für aquatische Systeme als kritisch einzustufen. Dies bestätigt auch die in Kapitel 1.4.4.3 diskutierte Bedenklichkeit gelöster Zn-Ionen für andere aquatische Lebewesen, wie z.B. des Graskarpfens (Chen et al. 2016). Da es bei den kalkreichen und anaeroben Varianten zu keiner Grenzwertüberschreitung kam, könnte außerdem angenommen werden, dass die festgestellte Bedenklichkeit v.a. für fließende Gewässer in silikatisch geprägten Landschaften gilt. Diese Annahme müsste jedoch anhand weiterer naturnäherer Versuche mit passenden Organismen verifiziert werden.

Beim Cu-basierten Schrot **Sweet Copper** kam es ebenfalls zu Überschreitungen der EC₅₀-Werte (1,46 µmol Cu/l) und zwar in allen aeroben Varianten (Tabelle 7). Entsprechend fielen auch die Daphnientests mit signifikant erhöhten Mortalitätsraten von bis zu 100 % aus. Die bereits umfassend bekannte toxische Wirkung gelöster Cu-Ionen auf aquatische Organismen (Knauer et al. 1997; Tollett et al. 2009; Azevedo and Cássio 2010; Khangarot and Das 2010; Vardy et al. 2014; Shuhaimi-Othman et al. 2011; Khangarot und Ray 1989; Mount und Stephan 1969; Connon et al. 2011) wurde somit auch anhand des mit Elutionsversuchen kombinierten Biotests mit *Daphnia magna* für Schrotmaterialien bestätigt. Daher ist der reine Kupferschrot für aquatische Systeme als bedenklich einzustufen. Aufgrund des sehr niedrigen EC₅₀ Wertes für Cu bei Daphnien, ist davon auszugehen, dass auch der Cu-beschichtete Pb-Schrot Sweet Copper (Pb/+) durch sein Lösungsverhalten den Grenzwert überschreiten würde. Die unterbliebene Überschreitung des EC₅₀ in den anaeroben Varianten, deren Cu-Konzentrationen sogar fast immer unter der BG lagen, könnte sich die abgeleitete Bedenklichkeit von Kupferschrot oder -beschichtungen womöglich auf fließende Gewässer beschränken. Da dies anhand weiterführender Elutionsversuche und Biotests jedoch nicht verifiziert ist, muss man bei der Gesamtbewertung für aquatische Systeme (wie auch bei Blind Side und Hubertus) nach dem Vorsorgeprinzip den ungünstigsten Fall zur Einwertung heranziehen.

Trotz des vernachlässigbaren Lösungsverhaltens der Fe-basierten Schrote **Steel Game** und **Steel Shot** darf Eisenschrot nach den Ergebnissen dieser Teilstudie nicht generell als unbedenklich angesehen werden. Um dies eindeutig zu garantieren, müssen zusätzlich andere Legierungsanteile wie z.B. Cr sowie Beschichtungen berücksichtigt werden. Dies wird durch die hohe Zn-Freisetzung des Stahlschrotes Blind Side, welche zu einer ebenso kritischen Bewertung wie dem reinen Zinkschrot Hubertus beitrug, verdeutlicht. Dennoch sind die Schrote Steel Game und Steel Shot für aquatische Systeme als unbedenklich einzustufen.

Auch der W-Schrot **Ultimate** ist trotz Beschichtung sowie seiner Sn Lösungsrate (bis zu 2,0 $\mu\text{mol Sn/l}$; Abbildung 7) hinsichtlich seiner ökotoxikologischen Wirkung in aquatischen Systemen (EC_{50} für Sn bei *Daphnia magna*: 182 $\mu\text{mol Sn/l}$) als unbedenklich einzustufen (Tabelle 7). Das bereits zu den Perkulationsversuchen diskutierte Passivierungsverhalten von Sn (Kapitel 3.1.1) konnte auch bei den Gewässerelutionsversuchen (Kapitel 3.2.1) bestätigt werden, weswegen die Verwendung dieses Metalls auch hinsichtlich der Unbedenklichkeit für diesen Bereich gefördert werden sollte.

Aufgrund nicht quantifizierbarer Freisetzungsraten sowie keiner signifikant erhöhten Mortalität der Daphnien ist auch der Bi-Schrot **Alphamax** für aquatische Systeme als unkritisch zu bewerten.

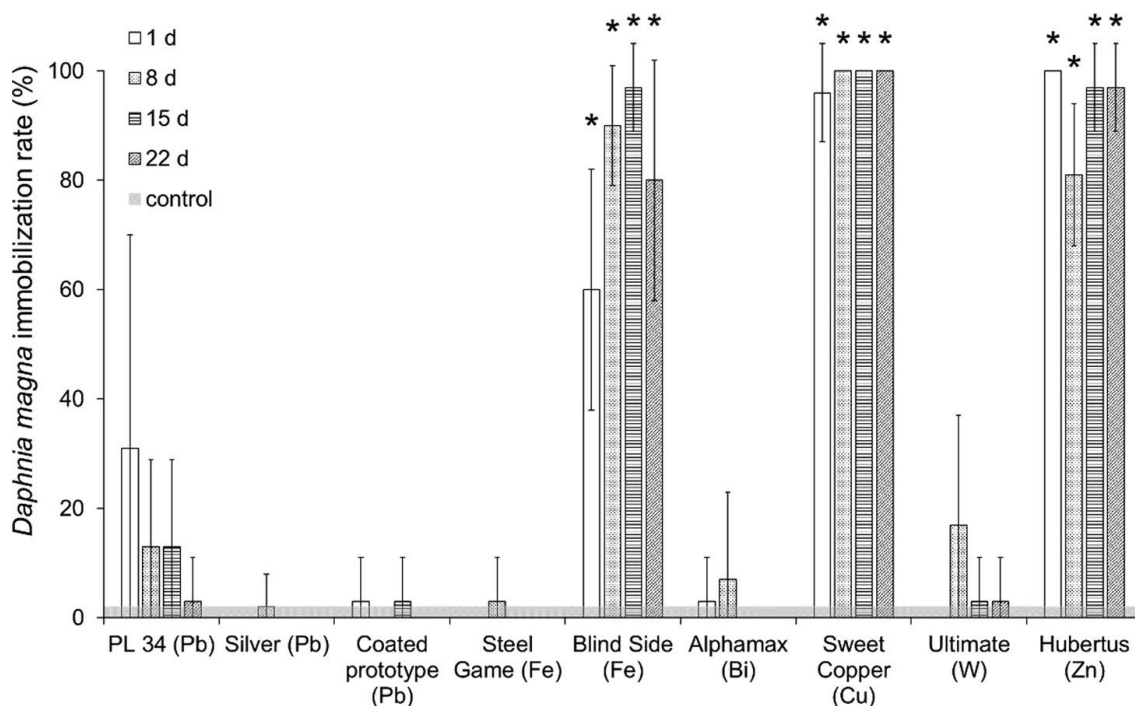


Abbildung 8: Mittlere Immobilisierungsrate und Standardabweichung im 48-stündigen akuten Toxizitätstest mit *Daphnia magna* nach 1, 8, 15 und 22 Tagen Schrotexposition in ADaM. Die Kontrolle spiegelt die mittlere Immobilisierungsrate unbehandelter Daphnien für jeden Zeitraum wieder. Sternchen markieren signifikante Unterschiede ($p < 0.05$) der Varianten zur Kontrolle. Die Hauptkomponente der Schrote ist in Klammern angegeben (aus Fäth et al. 2018a) - Average immobilization rate and standard deviation after the 48-hour toxicity test with *Daphnia magna* after 1, 8, 15 and 22 days of shot exposure in ADaM. Asterisks mark significant differences ($p < 0.05$) from control. The main component of the shots is indicated in parentheses (from Fäth et al. 2018a).

Tabelle 7: Mittelwert und Standardfehler relevanter Schwermetallkonzentrationen [$\mu\text{mol/l}$] je Wasservariante für das Kurzzeit- (1 d; 8 d) und Langzeitverhalten (15 d; 22 d) der Schrote bei den Elutionsversuchen zum aquatischen Bereich (aus Fäth & Göttlein 2019) - *Mean and standard error of relevant heavy metal concentrations [$\mu\text{mol/l}$] per water variant for the short-term (1 d; 8 d) and long-term (15 d; 22 d) behavior during the elution experiments for the aquatic compartment (from Fäth & Göttlein 2019).*

Schrottyp (Hauptkomponente)	Eluiertes Element	ADaM	silikatisch aerob	kalkhaltig aerob	kalkhaltig anaerob	silikatisch anaerob
Kurzzeitverhalten						
PL 34 (Pb)	Pb	1.81 $\pm$ 0.26	1.77 $\pm$ 0.36	0.32 $\pm$ 0.15	<BG ^a	<BG
	Sb	<NWG ^b	<BG	0.39 $\pm$ 0.06	0.31 $\pm$ 0.08	<BG
Blind Side (Fe)	Zn	13.39 $\pm$ 3.35	11.82 $\pm$ 3.91	2.47 $\pm$ 0.26	<NWG	0.21 $\pm$ 0.01
Hubertus (Zn)	Zn	33.79 $\pm$ 4.56	29.99 $\pm$ 9.02	3.96 $\pm$ 0.81	<BG	1.33 $\pm$ 0.19
Silver (Pb)	Ni	0.59 $\pm$ 0.08	0.68 $\pm$ 0.09	0.55 $\pm$ 0.06	0.65 $\pm$ 0.10	1.56 $\pm$ 0.47
Sweet Copper (Cu)	Cu	1.91 $\pm$ 0.51	3.53 $\pm$ 1.06	2.63 $\pm$ 1.12	<BG	0.14 $\pm$ 0.01
Ultimate (W)	Sn	<NWG	<NWG	<NWG	0.89 $\pm$ 0.44	0.89 $\pm$ 0.29
Langzeitverhalten						
PL 34 (Pb)	Pb	0.60 $\pm$ 0.25	4.30 $\pm$ 1.12	0.20 $\pm$ 0.09	<BG	<BG
	Sb	<BG	<BG	0.75 $\pm$ 0.05	0.59 $\pm$ 0.05	<BG
Blind Side (Fe)	Cr	<BG	0.10 $\pm$ 0.00	<BG	<BG	0.10 $\pm$ 0.01
	Zn	34.70 $\pm$ 0.92	24.82 $\pm$ 1.29	3.78 $\pm$ 0.16	<NWG	0.49 $\pm$ 0.11
Hubertus (Zn)	Zn	30.48 $\pm$ 1.79	55.71 $\pm$ 3.75	4.83 $\pm$ 0.15	<BG	0.69 $\pm$ 0.10
Silver (Pb)	Ni	1.34 $\pm$ 0.19	0.52 $\pm$ 0.02	0.31 $\pm$ 0.04	<BG	1.20 $\pm$ 0.23
Sweet Copper (Cu)	Cu	4.11 $\pm$ 0.37	5.92 $\pm$ 0.27	6.35 $\pm$ 0.10	<BG	<BG
Ultimate (W)	Sn	<BG	<NWG	<NWG	0.65 $\pm$ 0.08	1.23 $\pm$ 0.07

^a BG = Bestimmungsgrenze; ^b NWG = Nachweisgrenze; Fettgedruckte Werte zeigen mittels ANOVA bestimmte homogene Untergruppen mit einem signifikant höheren Mittelwert als die restlichen untersuchten Lösungsmedien. Graue Zelleinfärbungen markieren Konzentrationen, die den EC₅₀-Wert für *Daphnia magna* nach Khangarot und Ray (1989) übersteigen.

3.2.3. Methodik

Kritische Reflexion

Die reproduzierbare Methodik der Elutionsversuche ermöglicht es, das Lösungsverhalten verschiedener Schrotmaterialien in Süßwassersystemen im direktem Zusammenhang mit potentiell daraus resultierenden ökotoxikologischen Auswirkungen (durch Biotest verifiziert) abschätzen zu können. Dies ist ein wichtiger Schritt, um umfassende sowie belastbare Prüfverfahren zur Bewertung potentieller ökologischer Auswirkungen von Schrotmaterialien auf die Umwelt entwickeln zu können, was auch von anderen Ökologen bereits mehrfach gefordert wurde (Thomas 2019; Thomas and Guitart 2003).

Um möglichst realitätsnahe Bedingungen zu schaffen wurden für die Freisetzungsversuche zusätzlich zur synthetisch für den Biotest hergestellten ADaM-Lösung zwei natürliche Wässer verwendet. Wegen der großen Spanne an geologischen Substraten wurden hierfür zwei Extrema von Quellwässern, welche zum einen aus einem silikatischen Grundgestein (Buntsandstein) und zum anderen aus einem kalkreichen

Ausgangssubstrat (Münchner Schotterebene) stammen, gewählt. Die zusätzliche Einstellung aerober und anaerober Verhältnisse (Begasung mit Luft oder N₂), welche zwischen fließenden und stehenden Gewässern teils stark variierende Redoxbedingungen simulieren, diente als weiterer, für das Lösungsverhalten von Metallen wichtiger Umweltfaktor. Aufgrund begrenzter Ressourcen war ein zusätzlicher Einsatz verschiedener Sedimente nicht möglich. Außerdem konnten andere Gewässer mit einem sehr niedrigen pH-Wert, wie beispielsweise Wässer aus Mooren in dieser Studie nicht berücksichtigt werden, was zur weiteren Verifizierung der Ergebnisse wichtig wäre. Dennoch konnte ein umfassender Korridor für das Elutionsverhalten von Schrotmaterialien in Süßwasser abgedeckt (Abbildung 3) und ein signifikanter Einfluss von Geologie und Redoxbedingungen (Tabelle 7) auf das Lösungsverhalten verschiedener Schrotmaterialien in Süßwasser festgestellt werden. Obwohl die ADaM Lösung hinsichtlich ihres pH-Wertes dem kalkhaltigen Wasser ähnlicher ist (Abbildung 3), kam es in ihr dennoch zu Lösungsraten, die sich von der Kalkvariante signifikant unterschieden. Gleichzeitig gab es trotz deutlicher pH-Unterschiede, bezüglich der Lösungsraten bedenklicher Elemente, größtenteils zu keinem signifikanten Unterschied zwischen ADaM und der silikatischen aeroben Variante (Tabelle 7). Dies könnte auf die durch die synthetische Zusammensetzung (Kapitel 2.2.2) hervorgerufene hohe Ionenstärke der ADaM-Lösung zurückzuführen sein.

Ableitung einer standardisierbaren Testprozedur

Zusammenfassend stellt die synthetische gemeinsam mit der silikatischen aeroben Variante das kritischste Szenario also den Fall mit der höchsten Schwermetalllöslichkeit dar. Da die Eigenschaften natürlich gewonnener Wässer stark variieren können und somit nicht reproduzierbar sind, würde sich die ADaM Lösung somit hervorragend für ein standardisierbares Elutionsverfahren zur Abschätzung ökotoxikologischer Auswirkungen von Schrotmaterialien in aquatischen Systemen eignen. Aufgrund der im Vergleich zur anaeroben Variante meist sogar signifikant höheren Lösungsraten im aeroben ist als schlimmster Fall eine Begasung mit Luft zu empfehlen. Hinsichtlich der hohen Verfügbarkeit von Literaturwerten für die Beurteilung der toxikologischen Wirkung gelöster Metalle auf aquatische Organismen, v.a. für *Daphnia magna* (Khangarot and Ray 1989; Okamoto et al. 2015), wäre es hinreichend, die bei den Elutionsversuchen gemessenen Konzentrationen anhand der entsprechenden EC₅₀-Werte zu bewerten.

3.2.4. Fazit

1. Als Ergebnis der Elutionsversuche und Biotests sind Schrote, die Zink oder Kupfer freisetzen, hinsichtlich ihrer ökotoxikologischen Wirkung im aquatischen Bereich als kritisch einzustufen.
2. Konventioneller und beschichteter Bleischrot sowie der Wolfram- und Wismutschrot sorgten hingegen weder für eine Überschreitung der EC₅₀-Werte noch für eine signifikant erhöhte Mortalität von *Daphnia magna*.
3. Da Beschichtungen das Elutionsverhalten dominieren können, ist auch für den aquatischen Bereich keine Pauschalisierung des ökotoxikologischen Risikos über die Materialgruppe oder Hauptkomponente eines Schrotes möglich.
4. Der Biotest mit *Daphnia magna* lieferte als erste Studie einen direkten Zusammenhang zwischen dem Lösungsverhalten von Schroten in Süßwasser und potentiell daraus resultierenden ökotoxikologischen Risiken.
5. Zur standardisierten Bewertung verschiedener Schrotmaterialien hinsichtlich ihrer ökotoxikologischen Wirkung in aquatischen Systemen ist der Elutionstest in der standardisierten ADaM-Lösung unter Anwendung von in der Literatur vorhandenen EC₅₀ Werten zu empfehlen.

3.3. Zielballistische Leistung

Teile der anschließend dargestellten Ergebnisse wurden bereits veröffentlicht (Fäth et al. 2018b; Fäth et al. 2020).

3.3.1. Technisch begründete Ergebnisse

Da es bereits während der Beschüsse zu einigen Auffälligkeiten kam, werden diese im Folgenden beschrieben und sollen als zusätzliche Grundlage für die Ergebnisdiskussion in Kapitel 3.3.3 und 3.4.1 dienen.

Bei dem Alternativschrot FOB Sweet Copper blieben beim Verlassen der Mündung viele Schrote im Becher stecken und schlugen als großes „Geschoss“ in der hinter der Zielscheibe befindlichen Holzverschalung ein (Abbildung 9). Durch die im Becher zusammengebackenen Schrote ergab sich eine reduzierte Deckung und damit auch eine geringere zielballistische Leistung (siehe Ergebnisse zur Deckung).



Abbildung 9: Im Becher zusammengebackene und in der Holzverschalung eingeschlagene Schrotklumpen nach Beschuss mit FOB Sweet Copper (aus Fäth et al. 2018b) – *Stuck shot lump in the cup and the wood panel after shooting with FOB Sweet Copper (from Fäth et al. 2018b).*

Außerdem wurde im Zuge der Korngewichtsanalyse dieses Schrottyps bei bis zu 12 % der Vorlage eine höhere Kornmasse (0,32 g) festgestellt, als es reine Kupferschrote (~ 0,26 g) bei dem Durchmesser (3,75 mm) vermuten lassen. Die entsprechenden Anteile der schwereren Schrote wurden bei der Berechnung der Kornenergie berücksichtigt.

Es wurde in Vorversuchen weiterhin festgestellt, dass es bei dem Beschuss der Voll- und $\frac{3}{4}$ -Chokes mit dem Wolframschrot Ultimate zu einer sehr hohen Belastung dieser beiden Chokeformen kommt und das Gesamtexperiment aufgrund der Gefahr von irreversiblen Schäden an den verwendeten Flintenlaufkonfigurationen gefährdet war. Deswegen wurden die Voll- und $\frac{3}{4}$ -Chokes aller Hersteller nicht mit dieser Schrotpatrone beschossen.

3.3.2. Ergebnisdarstellung und –modellierung in huntR

Da die Erarbeitung standardisierter Verfahren für die Bewertung konventioneller und alternativer Schrotmunition einen Teilbereich dieser Thesis darstellt, wurde in Zusammenarbeit mit dem StaBLab der LMU München die Applikation „huntR“ mit dem Paket shiny (Chang et al. 2020) entwickelt. Insbesondere aufgrund der zahlreichen Varianten und Variablen wurde mit deren Hilfe die Darstellung der statistischen Analyse und der Ergebnisse deutlich erleichtert. Die Entwicklung der App erfolgte in zwei Schritten, wobei die grundlegende Plattform (1. Schritt) mit den Beschüssen des Referenzlaufes als Trainingsdatensatz erarbeitet und in Form einer Webanwendung (<https://hunt-r.shinyapps.io/shinyapp/>) zugänglich gemacht wurde (Fäth et al. 2018b). Im zweiten Schritt wurde diese durch die Implementierung zusätzlicher Variablen der restlichen Beschüsse (Chokeformen- und hersteller) erweitert (Fäth et al. 2020). Die App beinhaltet verschiedene Bereiche, wobei beim Öffnen der deskriptiv-statistische Teil erscheint, worin verschiedene deskriptive Kennzahlen (z.B. $\text{Deckung}_{\text{Energie}}$ und $\text{Deckung}_{\text{Treffer}}$) und die einzelnen Schussbilder aller Varianten spezifiziert werden können (Abbildung 10).

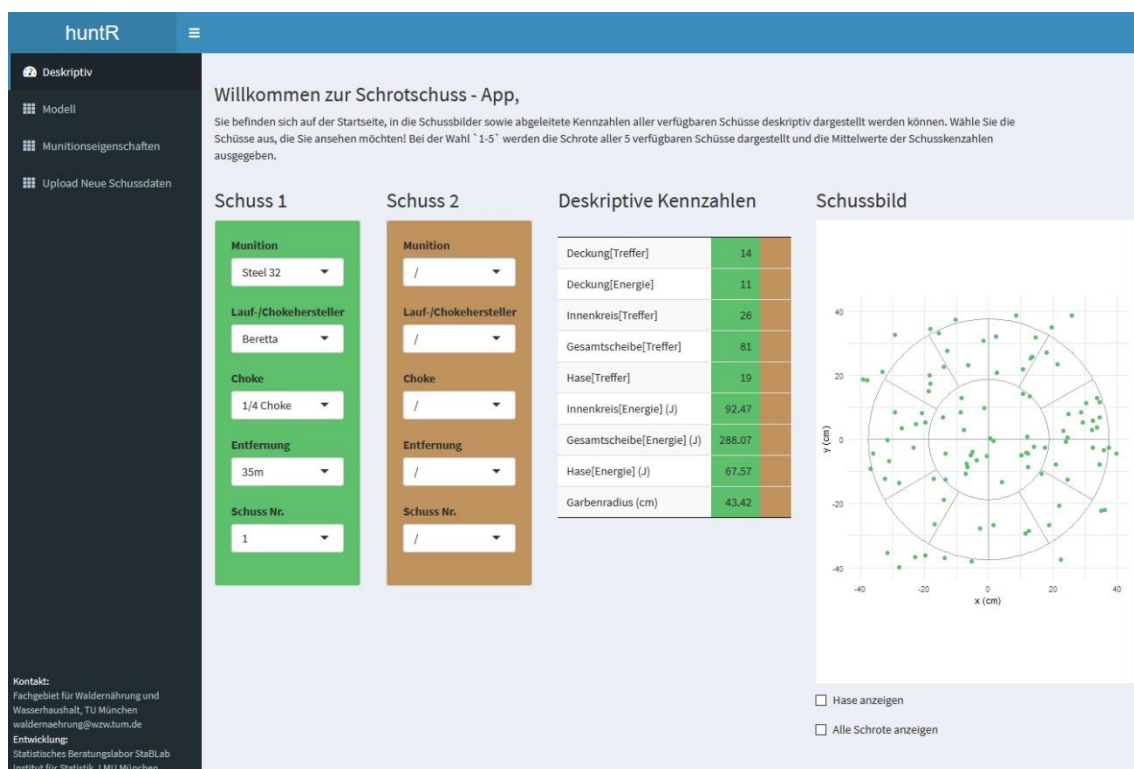


Abbildung 10: Deskriptiv-statistischer Bereich der shiny App "huntR" zur Illustration der Beschussergebnisse (aus Fäth et al. 2020) - *Descriptive-statistical section of the shiny app "huntR" for illustrating the ballistic results (from Fäth et al. 2020).*

Im Bereich „Modell“ sind die Ergebnisse der statistischen Modellierung (siehe Kapitel 2.3.4) dargestellt, welche je nach Variante oder Kennzahl ausgewählt werden können. Für jedes der zielballistischen Kriterien kann darüberhinaus mittels des geschätzten Regressionsmodells die Wahrscheinlichkeit bestimmt werden, dass ein spezifizierbarer Grenzwert bei einer Beschussvariante von dem ausgewählten Kriterium überschritten wird. Auch kann dieser Wert zusätzlich in die Diagramme eingetragen werden.

Weiterhin können in dem Reiter „Munitionseigenschaften“ verschiedene Informationen über die physikalischen Eigenschaften der Schrote, wie zum Beispiel Geschwindigkeit oder Korngewicht, variantenspezifisch eingesehen werden. Erleichtert wird dies durch eine zusätzliche Suchfunktion.

Für die Auswertung zukünftiger Beschussdaten dient die Oberfläche zum Hochladen neuer Schussdaten (Abbildung 11). Hierbei kann der Benutzer mehrere Koordinatendateien einer Beschussvariante gleichzeitig in Form von .csv-Dateien laden und auswerten. Voraussetzung ist, dass jede Datei die zwei Spalten 'x' und 'y' mit den Koordinaten der einzelnen Schrote mit einer Zeile je Korn enthält. Zusätzliche Spalten werden von dem Programm ignoriert. Weiterhin wird erwartet, dass die Koordinatendateien einem 300 dpi Scan der beschossenen Zielscheiben entstammen. Zusätzlich werden die hochgeladenen Schussdaten über eine Mittelpunktkorrektur mittels des Medians automatisch auf die digitale 16-Felderscheibe zentriert. Mit Hilfe der Anzeige jedes Einzelschussbildes ist eine Qualitätssicherung der Trefferkoordinaten möglich. Analog zum deskriptiv-statistischen Bereich können die Zielkriterien der zusätzlichen Beschüsse nach Eingabe der Energie [J] je Schrotkorn direkt ausgewertet werden. Mit einem Klick auf „Zeige mittlere Schusskennzahlen“ werden die jeweiligen Kriterien in Form eines Mittelwertes sowie dem dazugehörigen 95% Konfidenzintervall (wenn Anzahl hochgeladener Schüsse $n \geq 5$, in Klammern dahinter) angezeigt. Diese können als Tabelle in Form einer Textdatei heruntergeladen werden. Eine zusätzliche Funktion stellt der Vergleich hochgeladener Schüsse mit allen Varianten des in dieser Studie erarbeiteten Gesamtdatenkollektivs dar. Die neuen Ergebnisse werden mit der Bezeichnung „New Data“ als zusätzliche Kategorie auf der x-Achse mit einem geschätzten 95% Konfidenzintervall bei $n \geq 5$ angezeigt.

huntR

Deskriptiv

Modell

Munitionseigenschaften

Upload Neue Schussdaten

Zusätzliche Schussdaten

Auf dieser Seite können Sie Schusskoordinaten aus zusätzlichen Beschüssen in einer .csv Datei hochladen und mit den analysierten Daten vergleichen. Pro Schuss wird eine .csv Datei erwartet, es können mehrere Schüsse gleichzeitig hochgeladen werden. Für jede .csv Datei sollte in zwei Spalten "x" und "y" die Koordinaten der einzelnen Schrote eines Schusses übergeben werden (pro Schrot eine Zeile), weitere Spalten in den Dateien werden ignoriert. Die einzelnen Spalten der .csv Datei müssen durch ein (pro Datei) einheitliches Separatorsymbol getrennt sein, z.B. ";" oder "," oder " " (Tabstop). Werden mehrere Dateien hochgeladen wird davon ausgegangen, dass diese aus Beschüssen mittels einer Kombination von Munition, Lauf, Choke und Distanz stammen. Es wird erwartet, dass die Koordinaten "dots" aus einem 300dpi Scan der beschossenen Zielscheibe entsprechen.

Nach erfolgreichem Upload wird ein Erfolgsbericht, bzw. Hinweise auf eventuelle Fehler ausgegeben. Danach können schusspezifische Kennzahlen, sowie ein grafischer Vergleich mit den Modellergebnissen der analysierten Schüsse erfolgen. Wurden 5 oder mehr Schüsse hochgeladen werden im grafischen Vergleich sowie der Tabelle der mittleren Schusskennzahlen approximative 95% Konfidenzintervalle berichtet. Zur Berechnung und Darstellung der energiebasierten Schusskennzahlen muss ein schrotspezifischer Energiewert in Joule übergeben werden.

Wähle .csv Datei(en)
Browse... 5 Files
Upload complete

Für Energiekriterien:
Energie pro Schrot (J)
5.2

☒ Zeige mittlere Schusskennzahlen
☒ Betrachte einzelnen Schuss
Wähle Schuss
1111.1.csv

☐ Hase anzeigen
☐ Alle Schrote anzeigen
☐ Schusskennzahlen in Tabelle
☒ Schusskennzahlen mit Modell vergleichen
Kriterium
Deckung[Treffer]

Vergleiche mit:
Distanz
15m
Lauf-/Chokehersteller
Beretta
Choke
Zylinder
☐ Grenzwert einzeichnen

Uploadbericht:
5/5 Datensätze erfolgreich hochgeladen und eingelesen.

Mittlere Schusskennzahlen

Deckung[Treffer]	8.2 (5.6, 10.8)
Deckung[Energie]	6.2 (3, 9.4)
Innenkreis[Treffer]	80.2 (70.5, 89.9)
Gesamtscheibe[Treffer]	103.6 (92.5, 114.7)
Hase[Treffer]	47.6 (32.8, 62.4)
Innenkreis[Energie] (J)	417 (366.4, 467.7)
Gesamtscheibe[Energie] (J)	538.7 (481.2, 596.2)
Hase[Energie] (J)	247.5 (170.7, 324.3)
Garbenradius (cm)	21.3 (19.2, 23.4)

Download

Einzelner Schuss

Vergleich Kriterium mit Modellergebnissen

Kontakt:
Fachgebiet für Waldernährung und
Wasserhaushalt, TU München
waldernaehrung@wzw.tum.de

Entwicklung:
Statistisches Beratungslabor StaBLab
Institut für Statistik, LMU München

Abbildung 11: Oberfläche zum Hochladen neuer Daten in der shiny App "huntR" (aus Fäth et al. 2020) - Interface for uploading new data in the shiny app "huntR" (from Fäth et al. 2020).

3.3.3. Bewertung & Diskussion

Bewertungsmethodik

Zur Beurteilung der Beschüsse wurde das „Wannseer Prüfverfahren“ aus Lampel & Seitz (1983) als etablierte Bewertungsmethode für die zielballistische Leistung alternativer und konventioneller Jagdschrotmunition angewandt und modifiziert (vgl. Kapitel 2.3). Das zusätzlich abgeleitete Kriterium $\text{Deckung}_{\text{Energie}}$ stellt unter zusätzlicher Berücksichtigung der kinetischen Energie pro Fläche zu den bisher lediglich betrachteten Trefferzahlen ($\text{Deckung}_{\text{Treffer}}$) eine bessere Vergleichbarkeit von verschiedenen Materialien bei den verschiedenen Prüfbedingungen (z.B. Chokeform & -hersteller sowie Entfernung) her. Zur Klärung der Frage nach einer Gewichtung der Kriterien $\text{Deckung}_{\text{Treffer}}$ und $\text{Deckung}_{\text{Energie}}$ Ergebnisse bei den Bleischroten Special 36 und Waidmannsheil auf 35 m zu betrachten. In diesen Varianten sind $\text{Deckung}_{\text{Treffer}}$ und $\text{Deckung}_{\text{Energie}}$ immer identisch (Tabelle 8 und 9). Dies ist mit der ähnlichen Kornenergie zu der aus Lampel & Seitz (1983) abgeleiteten Energie eines Bleischrotes mit entsprechendem Durchmesser auf 35 m zu erklären. Hingegen zeigen die Alternativmaterialien auf 35 m einen deutlichen Unterschied von $\text{Deckung}_{\text{Treffer}}$ und $\text{Deckung}_{\text{Energie}}$, weswegen eine Gleichbehandlung beider Kriterien erforderlich ist. Nach Lampel & Seitz (1983) wird beim Szenario „Hase“ für eine ausreichende zielballistische Leistung vorausgesetzt, dass mindestens neun Segmente gedeckt sein müssen. Entsprechend dem Gleichbehandlungsprinzip müssen somit beide Deckungskriterien ($\text{Deckung}_{\text{Energie}}$ und $\text{Deckung}_{\text{Treffer}}$) mindestens den Wert neun erreichen, damit die jeweilige Beschussvariante die Mindestanforderung erfüllt.

Die für das Kriterium $\text{Deckung}_{\text{Energie}}$ geltende Anforderung ist spezifiziert als Mindestenergie pro Fläche. Demnach kann die für die Deckung in einem Segment nötige Mindestenergie von 29,5 J auch durch 30 Schrote mit je 1,0 J erfüllt werden werden, wobei nicht bekannt ist, ab welcher Einzelkornenergie mehrere Schrote einen Gewebeschock bei der entsprechenden Wildart auslösen können. Deswegen muss man zusätzlich eine Mindestkornenergie fordern, die so groß wie die eines Standard Bleischrotes für die Bejagung eines Hasen auf 35 m nach Lampel & Seitz (1983), also 5,9 J sein muss.

Da die von Lampel & Seitz (1983) abgeleiteten Mindestanforderungen nach dem bisherigen Wissensstand eine erweiterte und zeitgemäße Bewertungsgrundlage bieten, werden nachfolgend Unterschiede in der zielballistischen Leistung bei den verschiedenen

Beschussvarianten bei simultaner Berücksichtigung von $\text{Deckung}_{\text{Energie}}$ und $\text{Deckung}_{\text{Treffer}}$ sowie der Kornenergie anhand einer Bewertungsmatrix diskutiert.

Ergebnisse & Bewertung

Generell erfüllten die untersuchten Schrottypen bei kurzer Distanz mit Zylinderchoke und z.T. $\frac{1}{4}$ -Choke sowie auf längere Distanz mit den engeren Würgeborungen ($\frac{3}{4}$ - und Vollchoke) in den meisten Fällen die Grenzwerte (Tabelle 11). Die geringere Deckung bei engen Würgeborungen und kurzer Schussdistanz (Tabelle 8 & 9) liegt an der spezifischen Zählsystematik der Felderscheibe (Abbildung 4). Hierbei wird nicht nur die Deckung mittiger Segmente, sondern auch die der äußeren Feldkombinationen betrachtet, um auch bei einer schlechteren Trefferlage eine genügende zielballistische Leistung zu erreichen. Überdies wurden deutliche Unterschiede zwischen Chokeherstellern (z.B. Beretta vs. Browning) bei gleicher Würgeborung (z.B. Vollchoke oder Zylinder) festgestellt. Beim Eisenschrot Steel Shot mit Zylinderchoke gab es selbst bei gleicher Entfernung (35 m) mit Werten zwischen 3,8 J (Browning) und 3,0 J (Beretta) sehr große Unterschiede in der Kornenergie. Der deutliche Energieunterschied ist maßgeblich für die $\text{Deckung}_{\text{Energie}}$ und lässt Maßunterschiede zwischen den Chokeherstellern mit Zylinderborung vermuten. Auch bei Blind Side und Steel Game waren bei Beschuss mit Voll-, $\frac{3}{4}$ - und $\frac{1}{2}$ -Choke auf 15 m entsprechende Unterschiede festzustellen. Weiterhin wiesen bleihaltige Varianten (Silver Selection, Special 36 und Waidmannsheil) im Mittel eine höhere Kornenergie und damit auch eine erhöhte $\text{Deckung}_{\text{Energie}}$ auf als die meisten bleifreien Alternativen (Tabelle 9 & 10). Hingegen enthalten Bleischrotpatronen bei gleichem Vorlagengewicht aufgrund der hohen Dichte von Pb eine geringere Schrotanzahl und liefern im Vergleich zu weniger dichten Materialien eine entsprechend geringere $\text{Deckung}_{\text{Treffer}}$ (Tabelle 8). Ein Beispiel hierfür ist der Schrottyp Silver Selection, wobei oft die $\text{Deckung}_{\text{Treffer}}$ den Flaschenhals bei der gemeinsamen Bewertung darstellt (Tabelle 11). Deswegen erfüllt dieser Schrot bei größeren Schussdistanzen, vor allem bei den $\frac{1}{2}$ - und Zylinder-Chokes, relativ selten die Mindestanforderung für dieses Deckungskriterium. Grund dafür ist jedoch auch die geringere Vorlage von 32 g, welche bei Special 36 dagegen 36 g beträgt. Dies bedeutet, dass nicht nur Chokeform, Chokehersteller oder die Entfernung, sondern auch die Vorlage einen deutlichen Einfluss auf die zielballistische Leistung von Schrotpatronen übt. Waidmannheil und Special 36 erfüllen die Mindestanforderungen dagegen bei fast jeder Beschussvariante. Die Nichterfüllung von $\text{Deckung}_{\text{Treffer}}$ könnte bei den wenigen betroffenen Varianten durch eine Erhöhung der Vorlage behoben werden.

Auf eine Entfernung von 35 m war bei Beschuss von PL34 neben der Deckung_{Energie} hauptsächlich die Kornenergie einschränkend, welche der geforderten Mindestenergie von 5,9 J nicht gerecht wurde. Die hellgraue Färbung der Zellen kennzeichnet dies in den jeweiligen Fällen (Tabelle 11). Insbesondere bei den Eisenschroten Blind Side, Steel Shot und Steel Game ist ebenfalls die Bewertung der Kornenergie relevant. Bei lediglicher Betrachtung beider Deckungskriterien würden diese bei den jeweils untersuchten Beschussvarianten ähnlich wie die Bleischrote Waidmannsheil und Special 36 bewertet werden. Setzt man für eine ausreichende zielballistische Leistung zusätzlich eine Mindestenergie von 5,9 J je Korn voraus, wird diese von den Eisenschroten auf 35 m nicht erreicht. Steel Shot erfüllt alle drei geforderten Grenzwerte bei jedem Chokehersteller ausschließlich mit ¼- und Zylinderchoke auf 15 m. Steel Game erreicht dagegen bei allen Varianten die drei Mindestanforderungen auf 25 m sowie mit ¼- und Zylinderchoke auf 15 m. Blind Side liefert ebenfalls auf 25 m sowie mit ¼-Choke auf 15 m bei allen Chokeherstellern sowohl bezüglich der Deckungskriterien als auch der Kornenergie eine ausreichende Leistung. Generell fällt bei allen Eisenschroten auf, dass die Mindestkornenergie auf 35 m in keinem Fall erreicht werden kann (Tabelle 10). Dieses Erkenntnis deckt sich mit der in Kapitel 1.4.5 beschriebenen, maximal zulässigen Mündungsgeschwindigkeit nach C.I.P (2017), weswegen Eisenschrotpatronen in den betroffenen Mitgliedsstaaten auf diese Entfernung nicht die nötige Leistung erbringen können.

Der Schrotdurchmesser der Bi-Variante Alphamax ist mit 3,3 mm zwar etwas geringer, wobei man unter Berücksichtigung von Deckung_{Energie} und Kornenergie dennoch prüfen kann, ob diese Patrone die Mindestanforderungen zur Bejagung eines Hasen in Abhängigkeit festgelegter Beschussvarianten erfüllt. Analog zu den Eisenschroten ist hierbei die Bewertung der Kornenergie am maßgebendsten, wobei ausschließlich bei der Variante 25 m mit ½-Choke jeder Chokehersteller alle drei Grenzwerte erreicht. Bei der größten Entfernung (35 m) ist bei Alphamax unter Verwendung einer geringen Würgeborungen mit einer zu geringen Deckung_{Energie} zu rechnen.

Außer bei einer geringen Entfernung von 15 m erfüllt der Wolframschrot Ultimate alle drei Mindestanforderungen, wobei Voll- und ¾-Choke aufgrund von Problemen in Vorversuchen (vgl. Kapitel 3.3.1) bei Beschuss dieses Schrottyps nicht verwendet wurden. Wegen ihrer hohen Dichte wurde die erforderliche Kornenergie von den Wolframschroten mit Werten zwischen 9,3 und 18,0 J unter allen Prüfbedingungen

deutlich überschritten, jedoch ist auf 15 m bei den Varianten ½- und ¼-Choke die Deckung_{Treffer} problematisch.

Wie, aufgrund der in Kapitel 3.3.1 genannten Gründe zu erwarten, lieferte der Schrottyp Sweet Copper bei vielen Beschussvarianten ohne ein bestimmtes Muster eine relativ schlechte Deckung_{Treffer}. Durch die im Becher festgebackenen Schrote kam es unvorhersehbar zu einem fliegenden Klumpen und letztendlich zu einer schlechten Deckung. Ausschließlich bei diesem Schrottyp gab es auch Beschussvarianten, bei denen keiner der geforderten Grenzwerte (schwarze Einfärbung in Tabelle 11) erfüllt wurde.

Tabelle 8: Bewertung der Deckung_{Treffer} in Anlehnung an Lampel & Seitz (1983). Werte < 9 sind grau hinterlegt (aus Fäth et al. 2020) - *Evaluation of the Coverage_{Hits} based on Lampel & Seitz (1983). Values < 9 are shaded gray (from Fäth et al. 2020).*

Deckung _{Treffer}		Zylinder			1/4 Choke			1/2 Choke			3/4 Choke			Vollchoke		
		Beretta	Browning	Perazzi	Beretta	Browning	Perazzi	Beretta	Browning	Perazzi	Beretta	Browning	Perazzi	Beretta	Browning	Perazzi
Silver Selection (Pb)	15m	9,6	15,4	11,0	9,4	14,2	8,6	8,8	15,0	5,4	5,2	13,2	4,0	4,2	9,4	4,0
	25m	6,6	10,4	8,8	6,6	11,2	9,6	11,2	12,0	13,4	13,2	14,6	11,4	11,8	15,8	10,2
	35m	4,8	7,4	4,4	5,8	6,6	5,6	5,6	5,8	11,8	10,6	9,6	13,2	14,2	13,4	12,6
Special 36 (Pb)	15m	14,6	15,6	14,0	14,4	15,6	11,2	9,8	14,6	4,0	5,4	11,8	4,0	4,0	6,6	4,2
	25m	10,4	13,6	12,2	11,6	13,6	14,8	12,8	14,0	15,0	15,0	14,4	14,8	11,2	15,2	12,6
	35m	9,4	9,0	9,4	7,4	9,6	11,6	13,4	9,8	15,6	12,8	11,2	15,2	14,6	14,6	14,6
Waidmannsheil (Pb)	15m	15,2	15,4	14,4	14,0	15,8	8,0	8,0	14,6	4,2	5,4	12,2	4,0	4,0	5,2	4,0
	25m	12,6	12,6	13,2	13,2	15,2	15,0	14,6	14,4	14,2	14,6	14,6	13,2	13,8	15,2	13,4
	35m	11,6	10,6	9,4	8,2	11,8	13,4	13,6	12,6	15,0	14,2	14,2	16,0	15,0	15,0	15,4
PL 34 (Pb)	15m	14,6	15,0	15,4	16,0	15,8	14,2	13,2	15,6	6,0	9,6	14,4	4,0	4,0	8,6	4,2
	25m	14,2	15,2	13,2	13,6	14,4	15,6	16,0	14,2	15,8	15,6	15,8	15,4	15,8	15,8	14,2
	35m	10,8	12,0	11,8	11,8	12,8	12,8	15,2	12,6	14,8	15,8	14,0	16,0	15,2	15,4	16,0
Steel Shot (Fe)	15m	16,0	16,0	16,0	15,2	16,0	12,2	8,0	15,4	11,8	4,2	11,6	6,0	5,2	6,4	7,0
	25m	16,0	15,8	15,8	15,8	16,0	15,6	16,0	16,0	16,0	15,8	16,0	15,8	15,2	15,8	14,8
	35m	14,4	14,8	15,2	15,6	13,4	15,4	15,8	15,8	16,0	15,6	16,0	15,8	16,0	15,8	15,8
Steel Game (Fe)	15m	15,2	16,0	15,8	15,8	15,6	10,2	5,4	13,4	5,6	4,8	8,4	5,0	4,6	6,2	5,0
	25m	16,0	16,0	15,6	15,8	15,8	16,0	15,6	15,8	16,0	15,6	15,6	15,2	13,2	15,2	13,6
	35m	13,8	14,0	13,4	12,8	13,3	14,6	15,2	14,4	15,8	15,8	15,0	15,8	15,8	16,0	14,8
Blind Side (Fe)	15m	8,2	12,6	7,4	9,6	10,0	10,6	8,2	11,8	8,0	7,6	13,2	8,0	5,8	11,8	5,4
	25m	14,2	15,4	14,8	15,2	16,0	16,0	14,8	15,8	15,6	15,2	16,0	15,6	15,2	16,0	15,6
	35m	15,4	15,2	15,2	15,0	14,8	13,8	14,8	15,0	15,4	15,2	15,4	15,4	14,2	15,6	15,4
Alphamax (Bi)	15m	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0	15,8	15,2	16,0	12,4	12,0	16,0	8,2	5,8	10,6	5,0
	25m	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0
	35m	11,0	14,2	12,2	14,2	14,8	15,0	15,8	15,0	15,6	16,0	15,6	16,0	15,8	16,0	16,0
Ultimate (W)	15m	10,8	11,2	10,2	7,4	11,2	5,0	4,6	9,6	4,0	Systemverträglichkeit I					
	25m	14,2	14,4	15,6	13,4	14,8	14,0	13,2	12,8	9,4						
	35m	14,2	13,8	13,4	13,8	13,8	14,0	14,0	12,8	14,6						
Sweet Copper (Cu)	15m	8,4	10,6	8,4	7,0	9,8	7,6	6,8	8,8	6,0	4,4	6,8	6,0	5,0	6,6	4,8
	25m	9,6	10,2	8,8	8,0	11,0	12,8	11,8	11,0	12,2	11,4	11,8	13,6	12,0	12,8	13,0
	35m	5,2	9,4	4,4	5,8	4,6	12,0	11,4	7,8	13,0	12,0	9,2	14,8	13,0	11,8	14,6

Tabelle 9: Bewertung der Deckung_{Energie} in Anlehnung an Lampel & Seitz (1983). Werte < 9 sind grau hinterlegt (aus Fäth et al. 2020) - *Evaluation of the Coverage_{Energie} based on Lampel & Seitz (1983). Values < 9 are shaded gray (from Fäth et al. 2020).*

Deckung _{Energie}		Zylinder			1/4 Choke			1/2 Choke			3/4 Choke			Vollchoke		
		Beretta	Browning	Perazzi	Beretta	Browning	Perazzi	Beretta	Browning	Perazzi	Beretta	Browning	Perazzi	Beretta	Browning	Perazzi
Silver Selection (Pb)	15m	13,4	16,0	15,6	15,4	16,0	14,0	12,0	16,0	9,4	8,6	15,4	5,6	5,2	13,8	4,8
	25m	10,4	15,2	12,6	11,6	14,6	14,4	14,4	15,0	15,4	15,6	14,6	14,2	16,0	13,8	
	35m	7,0	10,0	7,2	5,8	11,2	8,2	5,6	10,4	14,2	10,6	12,6	14,4	15,2	14,8	14,4
Special 36 (Pb)	15m	15,8	16,0	15,4	15,6	16,0	15,2	13,8	15,8	6,6	9,4	15,0	6,2	4,2	12,2	6,8
	25m	12,6	14,4	13,6	14,4	14,6	16,0	15,6	15,6	15,8	15,8	16,0	15,8	13,4	16,0	15,0
	35m	9,4	9,0	9,4	7,4	9,6	11,6	13,4	9,8	15,6	12,8	12,4	15,4	14,6	14,6	14,6
Waidmannsheil (Pb)	15m	16,0	16,0	15,8	16,0	16,0	13,8	11,4	15,4	6,8	7,2	15,4	5,2	4,4	11,8	6,4
	25m	14,6	13,8	15,6	15,4	16,0	15,6	15,6	15,6	15,2	15,4	15,6	15,6	15,6	16,0	15,8
	35m	11,6	10,6	9,4	8,2	11,8	13,4	13,6	12,6	15,0	14,2	14,2	16,0	15,6	15,8	15,6
PL 34 (Pb)	15m	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0	15,4	15,4	15,8	7,8	13,4	15,6	4,8	4,0	11,4	4,4
	25m	14,8	15,8	14,8	13,6	15,6	15,8	16,0	15,0	15,8	15,8	16,0	15,8	16,0	16,0	15,6
	35m	8,2	8,8	9,6	6,2	4,2	11,0	14,2	10,6	14,2	14,6	12,0	15,2	15,0	14,8	15,4
Steel Shot (Fe)	15m	16,0	16,0	16,0	15,6	16,0	13,8	9,6	16,0	13,4	6,6	14,4	7,4	7,0	7,0	7,8
	25m	15,4	15,8	15,8	15,8	15,8	16,0	16,0	16,0	15,8	16,0	15,8	16,0	15,6	14,8	13,6
	35m	4,2	10,6	11,8	9,0	8,0	13,0	15,2	13,0	14,6	15,8	14,8	12,8	14,6	15,6	13,4
Steel Game (Fe)	15m	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0	14,8	8,6	15,4	8,0	7,0	13,8	8,2	6,6	10,6	6,8
	25m	16,0	16,0	15,6	16,0	16,0	16,0	16,0	15,8	16,0	16,0	16,0	15,6	14,6	15,4	14,8
	35m	12,4	10,4	10,6	9,6	11,5	14,2	14,4	13,2	15,6	14,8	13,8	15,4	15,8	15,2	14,6
Blind Side (Fe)	15m	11,2	15,6	11,4	12,6	11,4	14,0	12,6	14,4	12,6	11,0	14,2	11,8	8,2	14,6	8,4
	25m	14,2	15,6	14,8	15,2	16,0	16,0	14,8	15,8	15,6	15,2	16,0	15,6	15,2	16,0	15,6
	35m	10,0	13,4	14,0	6,6	10,8	9,4	10,2	13,6	13,0	11,2	14,8	13,8	12,4	14,0	14,4
Alphamax (Bi)	15m	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0	15,8	15,2	16,0	12,4	12,0	16,0	8,2	5,8	10,6	5,0
	25m	15,6	14,8	15,2	15,2	14,4	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0	15,8	16,0	16,0	16,0
	35m	0,8	0,4	0,4	0,8	2,2	3,6	5,4	3,8	10,8	9,6	6,2	9,0	10,0	10,8	11,4
Ultimate (W)	15m	16,0	15,2	15,6	14,0	15,8	11,2	11,2	14,6	5,0	Systemverträglichkeit !					
	25m	15,2	15,8	16,0	15,4	15,8	15,4	14,8	16,0	12,8						
	35m	15,4	15,0	15,6	15,2	15,0	14,8	15,0	15,0	16,0						
Sweet Copper (Cu)	15m	12,4	14,8	13,0	12,0	15,0	9,8	10,2	14,4	9,6	6,8	11,6	7,8	7,8	9,6	6,6
	25m	11,6	13,2	11,6	10,6	12,6	13,4	13,4	15,2	14,0	13,8	13,8	15,2	14,2	13,8	14,2
	35m	4,0	9,4	4,4	3,6	3,0	9,0	11,4	7,8	13,0	10,2	9,2	13,6	11,0	11,8	12,8

Tabelle 10: Einzelkornenergie der Schrote [J]. Bei Werten < 5,9 sind die Felder grau eingefärbt (aus Fäth et al. 2020) - *Single grain energy of the shots [J]. For values < 5.9, the fields are shaded gray (from Fäth et al. 2020).*

Kornenergie		Zylinder			1/4 Choke			1/2 Choke			3/4 Choke			Vollchoke		
		Beretta	Browning	Perazzi	Beretta	Browning	Perazzi	Beretta	Browning	Perazzi	Beretta	Browning	Perazzi	Beretta	Browning	Perazzi
Silver Selection (Pb)	15m	14,7	14,2	15,5	15,7	15,9	16,0	14,0	12,9	15,9	14,7	14,5	17,0	15,6	15,7	16,8
	25m	10,6	10,3	10,7	11,3	11,1	10,7	10,0	9,1	11,2	10,2	10,5	11,5	11,2	10,8	11,2
	35m	7,4	7,5	7,7	7,1	7,7	7,5	7,1	7,8	8,0	6,6	7,5	7,8	7,8	7,7	7,7
Special 36 (Pb)	15m	11,9	12,6	13,9	14,0	14,0	14,6	13,9	14,7	14,6	13,8	14,2	15,4	13,7	14,8	14,9
	25m	8,9	9,1	9,7	10,0	9,6	10,0	10,1	10,4	9,7	9,8	10,1	10,6	9,8	10,3	10,5
	35m	6,7	6,3	6,7	6,5	7,0	7,3	6,9	7,0	6,2	6,5	7,4	7,4	7,1	7,3	7,2
Waidmannsheil (Pb)	15m	13,4	13,7	14,7	14,1	15,0	15,1	13,7	14,7	15,8	14,4	14,2	15,6	15,1	15,5	16,1
	25m	9,5	9,6	10,1	10,1	10,2	10,3	9,5	10,2	10,3	10,1	9,8	10,7	10,6	10,5	11,0
	35m	6,8	7,1	6,9	7,2	7,1	7,1	6,5	7,0	7,0	6,5	6,8	7,5	7,4	7,8	7,6
PL 34 (Pb)	15m	10,8	12,1	11,2	10,2	10,4	12,3	11,4	11,9	12,3	11,4	12,1	12,8	12,0	12,5	11,8
	25m	7,6	7,9	7,4	7,0	7,5	7,9	7,7	8,9	7,9	7,9	8,1	8,8	8,5	8,5	7,9
	35m	5,3	5,6	5,0	4,6	3,7	5,1	5,0	5,5	5,5	5,2	5,3	5,6	5,5	5,6	5,3
Steel Shot (Fe)	15m	7,6	8,4	8,5	8,6	8,1	8,6	9,0	8,7	9,1	9,2	9,0	8,5	8,5	9,8	8,1
	25m	5,1	6,1	5,8	5,9	5,6	5,8	6,1	5,7	5,9	6,1	6,7	5,5	5,9	6,6	5,5
	35m	3,0	3,8	3,7	3,6	3,7	3,9	3,7	3,5	3,8	3,8	3,8	3,5	3,9	4,0	3,5
Steel Game (Fe)	15m	10,5	11,6	11,7	11,3	11,1	12,1	12,1	11,2	12,0	11,7	12,7	11,1	12,3	12,6	11,2
	25m	7,2	8,0	7,7	8,0	7,6	8,1	8,2	7,8	8,2	7,6	8,6	7,5	8,3	8,4	7,5
	35m	4,9	5,4	5,3	4,6	5,1	5,1	5,0	5,1	5,4	4,8	5,9	5,0	5,5	5,7	5,4
Blind Side (Fe)	15m	11,7	10,8	12,1	9,9	9,7	11,2	9,9	11,2	10,4	10,7	11,6	10,8	10,2	11,2	10,5
	25m	6,8	7,5	7,3	6,2	6,1	7,0	6,2	7,1	6,4	6,8	7,8	7,1	6,1	7,3	7,0
	35m	4,0	4,4	4,4	3,1	3,4	4,2	3,6	4,8	4,2	4,0	5,0	4,4	3,8	4,4	4,4
Alphamax (Bi)	15m	5,6	5,4	5,4	5,7	6,1	6,3	6,2	6,6	6,5	6,5	6,3	6,4	6,2	6,8	7,0
	25m	3,6	3,5	3,2	3,3	3,8	3,8	3,9	4,5	3,7	4,2	4,5	4,3	4,0	4,4	4,4
	35m	2,3	1,8	2,0	2,3	2,5	2,4	2,2	2,9	2,7	2,6	2,7	2,6	2,3	2,7	2,9
Ultimate (W)	15m	16,0	18,4	17,2	17,5	17,9	18,0	16,5	17,1	18,0	Systemverträglichkeit !					
	25m	12,4	13,7	12,9	13,2	13,3	13,4	12,4	13,0	13,5						
	35m	9,7	10,2	9,8	9,6	9,5	9,8	9,3	9,4	9,9						
Sweet Copper (Cu)	15m	11,8	12,8	13,4	11,1	12,3	13,6	12,0	14,2	12,5	12,2	12,7	11,9	11,6	14,0	12,4
	25m	8,4	9,0	9,3	8,4	8,7	8,8	8,6	10,0	8,1	8,5	9,2	8,2	8,2	9,2	7,6
	35m	5,1	5,9	6,5	5,3	5,8	5,9	6,1	7,1	5,9	5,3	6,2	5,5	5,5	6,2	5,3

Tabelle 11: Zusammenfassende Beurteilung der Beschussvarianten anhand der Bewertung aus Tabelle 8, 9 und 10. Varianten, welche beide Deckungskriterien (Werte > 9) und die Mindestkornenergie (Werte > 5,9 J) erfüllen, sind weiß hinterlegt. Wenn eines der Deckungskriterien nicht erreicht wurde, sind die Felder (unabhängig von der erreichten Mindestkornenergie) dunkelgrau gefärbt. Im entsprechenden Fall sind die jeweiligen Einzelkriterien, welche nicht erreicht wurden, in den betreffenden Feldern eingetragen. Varianten, die beide Deckungskriterien, jedoch aber nicht die Mindestkornenergie erfüllten sind hellgrau hinterlegt. Wenn kein einziger Grenzwert erfüllt wurde sind die Zellen schwarz (aus Fäth et al. 2020) - *Summarized assessment of the shelling variants based on the evaluation from Tables 8, 9 and 10. Variants that meet both coverage criteria (values > 9) and the minimum grain energy (values > 5.9 J) are highlighted in white. If one of the two coverage criteria is not met, the fields (regardless of the minimum grain energy) are colored dark gray. For respective cases, the individual criteria which were not achieved are inserted in the relevant fields. Variants that met both coverage criteria but not the minimum grain energy are highlighted in light gray. If no single threshold value was met, the cells are black (from Fäth et al. 2020).*

		Zylinder			1/4 Choke			1/2 Choke			3/4 Choke			Vollchoke		
		Beretta	Browning	Perazzi	Beretta	Browning	Perazzi	Beretta	Browning	Perazzi	Beretta	Browning	Perazzi	Beretta	Browning	Perazzi
Silver Selection (Pb)	15m						DT	DT		DT	DT & DE		DT & DE	DT & DE		DT & DE
	25m	DT		DT	DT											
	35m	DT & DE	DT	DT & DE	DT & DE	DT	DT & DE	DT & DE	DT							
Special 36 (Pb)	15m									DT & DE	DT		DT & DE	DT & DE	DT	DT & DE
	25m															
	35m				DT & DE											
Waidmannsheil (Pb)	15m						DT	DT		DT	DT		DT	DT & DE	DT	DT & DE
	25m															
	35m				DT & DE											
PL 34 (Pb)	15m															
	25m															
	35m	DE & $E_{kin}/Korn$	DE & $E_{kin}/Korn$		DE & $E_{kin}/Korn$	DE & $E_{kin}/Korn$										
Steel Shot (Fe)	15m							DT			DT & DE		DT & DE	DT & DE	DT & DE	DT & DE
	25m															
	35m	DE & $E_{kin}/Korn$				DE & $E_{kin}/Korn$										
Steel Game (Fe)	15m							DT & DE		DT & DE	DT & DE	DT	DT & DE	DT & DE	DT	DT & DE
	25m															
	35m															
Blind Side (Fe)	15m	DT		DT				DT		DT	DT		DT	DT & DE		DT & DE
	25m															
	35m				DE & $E_{kin}/Korn$											
Alphamax (Bi)	15m												DT & DE	DT & DE		DT & DE
	25m															
	35m	DE & $E_{kin}/Korn$	DE & $E_{kin}/Korn$	DE & $E_{kin}/Korn$	DE & $E_{kin}/Korn$	DE & $E_{kin}/Korn$	DE & $E_{kin}/Korn$	DE & $E_{kin}/Korn$	DE & $E_{kin}/Korn$			DE & $E_{kin}/Korn$				
Ultimate (W)	15m				DT		DT	DT		DT & DE	Systemverträglichkeit !					
	25m															
	35m															
Sweet Copper (Cu)	15m	DT		DT	DT		DT	DT	DT	DT	DT & DE	DT	DT & DE	DT & DE	DT	DT & DE
	25m			DT	DT											
	35m			DT & DE				DT & DE								

Alle Grenzwerte erreicht	Deckungsgrenzwerte nicht erreicht
Deckungsgrenzwerte aber nicht E_{kin} pro Korn erreicht	Keinen Grenzwert erreicht

DT: Deckung_{Treffer}DE: Deckung_{Energie} $E_{kin}/Korn$: Kornenergie

3.3.4. Methodik

Statistik

Eine diskrete Modellierung der in dieser Thesis vorgestellten Deckungskriterien orientiert sich nahe an den von Lampel & Seitz (1983) mit Hilfe der 16-Felderscheibe etablierten Kriterien zur Beurteilung der zielballistischen Leistung von Bleischrotmunition. In einem modernen, perspektivischen Ansatz könnten die erfolgten Modellierungen mittels GLMs durch eine geglättete Modellierung des Punktprozesses der Schrote ersetzt werden. Aus dem geschätzten Punktprozess könnten dann direkt Zielkriterien abgeleitet werden, wobei ein solcher Ansatz für verlässliche Ergebnisse komplexere statistische Methoden sowie eine größere Wiederholungsanzahl bei den Beschüssen benötigt.

Im Zuge der Beurteilung der Deckungskriterien (mittlere Deckung aus fünf Wiederholungen) wurden die Vorgaben von Lampel & Seitz (1983) strikt angewandt, um die Mindestanforderung von neun gedeckten Segmenten bezüglich der Energie sowie der Treffer zu prüfen. Jedoch wäre eine Bewertung der aus den in Kapitel 2.3.4 beschriebenen Regressionsmodellen ableitbaren Modellwahrscheinlichkeiten ebenfalls denkbar. Zum Beispiel könnte man fordern, für ein bestimmtes Kriterium eine Mindestwahrscheinlichkeit von 80 % zu erreichen. Diese würde im Vergleich zu der von Lampel & Seitz (1983) vorgegebenen Bewertung über einen Mittelwert eine höhere Zuverlässigkeit bieten. Allerdings müssten dann auch die in Kapitel 3.3.3 angewandten Grenzwerte (z.B. $\text{Deckung}_{\text{Energie}} \geq 9$) angepasst werden, da die zu erfüllenden Anforderungen über Modellwahrscheinlichkeiten ansonsten deutlich strenger und nicht realitätsnah wären. Jedoch existieren keine Vorgaben oder Erfahrungswerte dazu, welche Kombinationen aus Mindestanforderung und Modellwahrscheinlichkeit einen sinnvollen Ansatz zur Beurteilung der zielballistischen Leistung von Schrotmunitionen darstellen würden, weshalb die Anwendung der Kriterien von Lampel & Seitz (1983) derzeit ohne Alternative ist.

Bewertungsverfahren

Generell lieferten die Bleischrote auf 35 m nahezu identische Werte zu $\text{Deckung}_{\text{Energie}}$ und $\text{Deckung}_{\text{Treffer}}$ (Tabelle 8 & 9), was an den ähnlichen Werten zu der aus Lampel & Seitz (1983) entnommenen Kornenergie von 5,9 J liegt. Mit Ausnahme von Blind Side lieferten die Eisenschrote dagegen bei einer Entfernung von 25 m ähnliche Werte beider Deckungskriterien, was sich mit den Bewertungsergebnissen zur Mindestkornenergie von

5,9 J deckt (Tabelle 10). Dies bezeugt die ebenfalls hohe Relevanz der Energie pro Schrotkorn neben der Energie pro Fläche, wobei jedoch nicht bekannt ist, wie hoch die Energie pro Einzelkorn mindestens sein muss, um bei Wild einen Schocktod hervorzurufen. Weiterhin ist zu berücksichtigen, dass Alternativmetalle eine deutlich geringere Verformbarkeit als Blei besitzen und deswegen auch wahrscheinlich anders wirken, was lediglich über die kinetische Energie nicht ganzheitlich abgebildet werden kann. In anzuknüpfenden Studien sollte deswegen die Verformung bestimmter Alternativmaterialien nach Beschuss ausgewählter Simulanzien untersucht und daraus materialspezifische Grenzwerte abgeleitet werden. Auch wird das Trefferbild bei Beschuss beweglicher Ziele verzerrt und erreicht in der Realität andere Werte, weshalb es bei Verwendung der hier vorgestellten Kriterien zu differenzierteren Resultaten zwischen den verschiedenen Patronen kommen kann. Dies sollte in künftigen Untersuchungen ebenfalls berücksichtigt werden. Ungeachtet dieses Ausblicks bietet Tabelle 11 eine erste Übersicht für alle untersuchten Beschussvarianten, woraus erste Empfehlungen für den Einsatz von Jagdschrotmunition ableitbar sind. Die zusätzliche Kennzeichnung nicht erreichter Kriterien stellt darüberhinaus eine wichtige Hilfe zur Weiterentwicklung praxistauglicher Schrotmunition dar.

Allgemein verdeutlichen die Ergebnisse, dass eine einheitliche Prüfung der zielballistischen Leistung von auf dem Markt befindlicher Schrotpatronen durchaus sinnvoll wäre. Vor allem die bei gleicher Chokeform und Entfernung starken Differenzen der $\text{Deckung}_{\text{Energie}}$ zwischen den Chokeherstellern beim Eisenschrot Steel Shot unterstreichen die Sinnhaftigkeit einer derartigen Prüfung. Auch die Relevanz eines festzulegenden Grenzwertes für die Prüfung einer Mindestenergie pro Fläche ($\text{Deckung}_{\text{Energie}}$) sowie einer Mindestkornenergie konnte zur Vergleichbarkeit verschiedener Schrotmaterialien in dieser Studie beitragen. Die Grenzwerte wurden zusammen mit dem Kriterium $\text{Deckung}_{\text{Treffer}}$ aus Angaben zu Bleischroten von Lampel & Seitz (1983) für die Bejagung eines Hasen abgeleitet. Die im Rahmen dieser Thesis entwickelte shiny App „huntR“ liefert ebenso einen wichtigen ersten Ansatz zur Erfassung der zielballistischen Leistung von Schrotpatronen und könnte bei einem entsprechenden Normungsprozess zur Erarbeitung allgemeingültiger Standards berücksichtigt werden.

Die aus Lampel & Seitz (1983) entnommene Mindestkornenergie sowie abgeleitete Deckungsgrenzwerte müssten jedoch eigentlich empirisch geprüft und unter Umständen

neu formuliert werden. Aufgrund der vielen Einflussfaktoren (Chokeform, Chokehersteller, Entfernung, Vorlage) ist eine generelle Bewertung von Schrotmaterialien selbst unter standardisierten Testbedingungen jedoch sehr schwierig, weswegen Erkenntnisse aus Feldstudien wegen der in Kapitel 1.4.5 genannten, zusätzlich zu berücksichtigenden Faktoren, kritisch zu sehen sind. Darüberhinaus bieten die bislang für Bleimunition gültigen Bewertungskriterien von Lampel & Seitz (1983) sowohl nachweisbare als auch wirksame Referenzen für den jagdpraktischen Schrotschuss, weswegen das in vorliegender Thesis dargestellte Beschuss- und Auswerteverfahren unter Berücksichtigung verschiedener Bewertungskriterien einen ersten gangbaren Ansatz zur vergleichenden zielballistischen Bewertung konventioneller und alternativer Schrotmunition darstellt.

3.3.5. Fazit

1. Aufgrund der Relevanz vieler verschiedener Einflussvariablen ist die zielballistische Leistung konventioneller und alternativer Schrotmunition nicht über das Material bzw. die Hauptkomponente generalisierbar.
2. Anhand der Beschussversuche können dennoch erste Empfehlungen (Tabelle 11) über sinnvolle Kombinationen zwischen Waffe, Munition und Einsatzszenarien abgeleitet werden.
3. Alle drei Eisenschrote erfüllten in keiner der untersuchten Varianten auf 35 m die Mindestanforderungen. Für eine Eignung von Eisenschrot auf diese Entfernung müssen C.I.P.-Regularien angepasst werden.
4. Die Alternativschrotpatrone Sweet Copper ist nicht nur bezüglich ihrer zielballistischen Leistung, sondern auch hinsichtlich einer potenziellen Gefährdung im Jagdbetrieb kritisch zu sehen. Die in der Patrone anteilig zugemischten Bleischrote stellen zudem eine Kundentäuschung dar.
5. Deswegen wäre aufbauend auf diese Untersuchungen eine einheitliche Prüfung jeder auf dem Markt befindlichen Jagdschrotmunition nötig.

3.4. *Disziplinübergreifende Diskussion*

3.4.1. Ergebnisse der Teilstudien

Aufgrund des standardisierten Charakters der in dieser Thesis durchgeführten Untersuchungen zu den Aspekten „Ökotoxikologie terrestrische Systeme“, „Ökotoxikologie aquatische Systeme“ und „Zielballistische Leistung“ werden deren Ergebnisse im Folgenden verglichen und diskutiert. Eine direkte Gegenüberstellung anderer Aspekte, wie z.B. Wildbrethygiene ist wegen der verschiedenen möglichen Szenarien sowie fehlender Ergebnisse unter standardisierten Bedingungen nur bedingt möglich. Zwar ist im Zweifel der kritischste Fall heranzuziehen, jedoch ist es ebenso wichtig, zu berücksichtigen, wie häufig dieser eintritt. Bei der standardisierten Testprozedur zum Elutionsverhalten in terrestrischen Systemen (Kapitel 3.1) ist beispielsweise ein saurer Boden mit pH4 für die meisten Schwermetalle der kritischste Fall, welcher nach den Ergebnissen der deutschlandweiten Waldbodenzustandserhebung (Wellbrock et al. 2016) mit dem Median der pH-Werte im Oberboden übereinstimmt. Im Bereich Wildbrethygiene/Humantoxikologie hängt die Gefährdung hingegen vom Wildfleischkonsumverhalten von Menschen ab (Kapitel 1.4.3), welches nach Gerofke et al. (2018) im Durchschnitt selbst bei einer erhöhten Bleikontamination von seiner Häufigkeit her nicht relevant ist. Der hierbei mögliche kritischste Fall (Vielverzehrer wie z.B. Jägerhaushalte) kommt im Vergleich zum sauren Boden mit pH4 somit nicht repräsentativ vor und kann deshalb nicht direkt verglichen werden. Hierzu wären außerdem vorerst standardisierbare Simulationsmethoden, wie zum Beispiel nach Paulsen et al. (2015) anzuwenden. Auch anhand der gewonnenen Daten zur Zielballistik ist aufgrund der starken Abhängigkeit physikalischer Werte der Schrote von der entsprechenden Konfiguration von Waffen- und Munitionskomponente (Chokeform, Chokehersteller, Schrotvorlage, Schrotdurchmesser, etc) sowie verschiedener Einsatzszenarien (Entfernung, Wald/Gewässer) ebenfalls ein direkter Vergleich mit anderen Literaturangaben wie z.B. zum potenziellen Abprallverhalten (Teilaspekt der jagdlichen Sicherheit, Kapitel 1.4.2) nicht möglich. Demnach müssten auch hierzu vorerst standardisierte Tests unter Berücksichtigung der genannten Einflussvariablen stattfinden. Um diese, für eine umfassende Bewertung zu berücksichtigenden Aspekte dennoch nicht zu vernachlässigen, werden derartige Literaturstellen zusätzlich zu den in dieser Thesis genauer untersuchten Aspekte im Folgenden berücksichtigt und in Tabelle 12 als weitere

Hinweise angezeigt. Diese sind zudem als weiterer Forschungsbedarf zur Untersuchung von Schrotpatronen anhand von standardisierten Verfahren zu verstehen.

Bleischrote

Die in den Elutionstests nachgewiesene Pb-Freisetzung von Waidmannsheil, Special 36 und PL34 war nach der Bewertung für den terrestrischen Bereich (vgl. Kapitel 3.1.2) kritisch zu sehen. Hingegen wurde in den Untersuchungen zum aquatischen Bereich der EC₅₀-Wert von Pb für *Daphnia magna* in keiner der Gewässervarianten überschritten (Abbildung 7, Tabelle 9) und es kam zu keiner signifikant erhöhten Daphnienmortalität im Biotest (Abbildung 8). Die Beschichtung der beiden Pb-basierten Schrote Silver Selection und RUAG-Sn bewirkte hingegen ein differenziertes Bild. Demnach ist Silver aufgrund der Freisetzung von drei Schwermetallen (Cu, Ni, Pb), welche alle die Grenzwerte der BBodSchV überschritten (Tabelle 5 & 6), im Gegensatz zum aquatischen Bereich (keine signifikant erhöhte Daphnienmortalität und EC₅₀-Überschreitung) für den terrestrischen Bereich ebenfalls als kritisch zu sehen. Der beschichtete Schrot RUAG-Sn zeigte hingegen lediglich eine *geringe* Grenzwertüberschreitung für Sn (Tabelle 6) im standardisierten terrestrischen System, weshalb die Beschichtung wegen ihrer positiven Elutionseigenschaften (Kapitel 3.1.2) eine vielversprechende Alternative wäre. Diesbezüglich ist jedoch zu beachten, dass unversehrte Schrote verwendet wurden. Demnach könnten die Beschichtungen im Zuge des Schusses verletzt werden, was zu einem modifizierten Freisetzungsverhalten der Schrote (Schwarz et al. 2015), insbesondere dann auch im Magen von Vögeln, führen könnte. Hinsichtlich der hohen Relevanz einer potenziellen Offenlegung des Kerns beschichteter Bleischrote auch für weitere Aspekte, wie Avifauna und Wildbrethygiene (Tabelle 12) sollte dies in künftigen Untersuchungen bei der vielversprechenden Sn-Beschichtung berücksichtigt werden. Hinsichtlich der zielballistischen Leistung war hingegen eindeutig zu erkennen, dass die bleihaltigen Varianten aufgrund ihrer erhöhten Kornenergie (Tabelle 10) im Vergleich zu den alternativen Patronen in den meisten Fällen die zielballistische Anforderung erfüllen (Tabelle 12). Dies ist insofern wichtig, da hierbei die Materialdichte mitberücksichtigt wird, welche nach Pierce et al. (2015) ebenfalls ausschlaggebend für die Tötungswirkung von Jagdschrot ist.

Generell ist somit v.a. das Elutionsverhalten von Pb-Schroten in terrestrischen Systemen weiter zu verfolgen. Überdies sollten auch die Aspekte Avifauna und Wildbrethygiene v.a. bezüglich beschichteter Schrote möglichst unter standardisierten Bedingungen weiter

untersucht werden. Dabei ist insbesondere bezüglich des Aspektes Wildbrethygiene die Relevanz einer Bleikontamination durch Schrot für verschiedene Konsumentengruppen (analog zu Gerofke et al. 2018) zu berücksichtigen.

Eisenschrote

Die beiden Fe-basierten Schrote Steel Game und Steel Shot zeigten in den ökotoxikologischen Prüfverfahren kein bedenkliches Elutionsverhalten. Dennoch ist bei den Eisenschroten keine Verallgemeinerung über die Hauptkomponente bezüglich jeder der in dieser Thesis untersuchten Aspekte möglich. Dies belegte der mit Zn beschichtete Eisenschrot Blind Side, welcher sowohl für den terrestrischen als auch den aquatischen Bereich eine dominierende Zn-Freisetzung zeigte. Die vor Korrosion schützende Zinkbeschichtung sorgte für derartig hohe Konzentrationen (Abbildung 5 & 7), dass sowohl die ohnehin schon sehr hohen Prüfwerte für den Wirkungspfad Boden-Grundwasser (Tabelle 5 & 6) als auch die EC₅₀- und Mortalitätswerte für *Daphnia magna* (Abbildung 8) deutlich überschritten wurden. In diesem Zusammenhang ist ebenso zu berücksichtigen, dass die dominierende Zn-Freisetzung aus dem eigentlich als generell „untoxisch“ geltenden Eisenschrot ebenso einen Einfluss auf die Avifauna haben könnte, da auch Zn bei Vögeln eine toxische Wirkung hervorrufen kann (vgl. Kapitel 1.4.4.1). Auch der bereits in Kapitel 1.4.4.2 erwähnte Fall von Chromgehalten in Eisenschroten mit bis zu 27 %, welche aufgrund ihrer erhöhten Elution nach Levonmäki und Kairesalo (2001) bezüglich der Wirkung in Böden aber auch für den Menschen (IARC 1990; Freeman 1997; Urbano 2008) als kritisch zu sehen sind, unterstreicht die Problematik einer Verallgemeinerung der (öko)toxikologischen Wirkung von Eisenschroten.

Hinsichtlich der Zielballistik sind Fe-basierte Schrotmaterialien ebenfalls sehr differenziert zu betrachten, was durch die z.T. festgestellten Unterschiede der Kornenergie dieses Schrottyps zwischen den verschiedenen Chokeherstellern deutlich erschwert wurde (Tabelle 10). Dennoch erreichten die drei Eisenschrote bei gleichen Versuchsbedingungen im Vergleich zu den Bleischroten in deutlich weniger der untersuchten Fälle (< 50 %) alle drei zielballistischen Mindestanforderungen, insbesondere auf größere Entfernungen. Für die positiven Beschussszenarien können anhand Tabelle 11 jedoch Empfehlungen für die jeweilige Patrone abgeleitet werden. Die Notwendigkeit einer differenzierten Betrachtungsweise widerspricht somit den allgemeinen Schlussfolgerungen aus Feldstudien, wonach Eisenschrote hinsichtlich ihrer zielballistischen Leistung Bleischroten generell gleichzusetzen sind (Hebert et al. 1984;

Humburg et al. 1982; Mikula et al. 1977; Pierce et al. 2015). Zusätzlich ist anzumerken, dass bei Eisenschroten unter bestimmten Szenarien nach DEVA (2013) und Kneubuehl (2013) sowie aufgrund ihres erhöhten Schermoduls (vgl. Kapitel 1.4.2) mit Abprallern zu rechnen ist, weswegen der Aspekt bezüglich dieser Materialgruppe in Zukunft nochmals kritisch zu prüfen ist. Da der Eisenschrot Blind Side hinsichtlich jedes in dieser Thesis genauer untersuchten Aspektes als kritisch zu betrachten ist, kann unter zusätzlicher Berücksichtigung des Aspektes Jagdliche Sicherheit keine allgemeine Unbedenklichkeit von Eisenschroten ausgesprochen werden. Für den Einsatz entsprechender Patronen müssten strenge Verwendungseinschränkungen gelten, welche anhand von standardisierten Verfahren erarbeitet werden können. Darüberhinaus müsste für diese Materialgruppe eine Anpassung der nach C.I.P (2017) geltenden Prüfmerkmale für harte Schrotmaterialien erfolgen, um die in Kapitel 3.3.3 beschriebene Einschränkung der zielballistischen Leistung durch eine maximal zulässige Mündungsgeschwindigkeit aufzuheben.

Zinkschrote

Hinsichtlich der ökotoxikologischen Bewertung der in dieser Thesis durchgeführten standardisierten Testverfahren für terrestrische und aquatische Systeme ist der unbeschichtete Zinkschrot Hubertus mindestens so kritisch wie der Zn-beschichtete Eisenschrot Blind Side zu bewerten (vgl. Kapitel 3.1.2). Durch die zusätzliche akute toxische Wirkung von metallischem Zink bei Vögeln (Tabelle 12) ist das Schwermetall Zn somit sowohl für Beschichtungen als auch als Hauptkomponente bei Schrotmunition aus ökotoxikologischer Sicht besonders bedenklich.

Aufgrund begrenzter Ressourcen konnte der Schrottyp Hubertus nicht in den zielballistischen Untersuchungen berücksichtigt werden, weswegen hierzu keine Ergebnisse existieren.

Kupferschrote

Der hinsichtlich jedes in dieser Thesis untersuchten Aspektes auffälligste Schrottyp stellte Sweet Copper dar. Die bereits nach der Delaborierung der Schrotpatronen erfolgten Kornmassebestimmungen zeigten eine deutliche Diskrepanz, welche mit kupferbeschichteten Bleischroten mit einem Anteil von bis zu 12 % zu erklären sind. Neben den Elutionsversuchen für den terrestrischen Bereich (Abbildung 5) lieferte ein

zusätzlicher Stauchversuch einen eindeutigen Nachweis für das deutlich plastischere Schwermetall bei den anteilig zugemischten Schroten (Abbildung 12).



Abbildung 12: Schrote der als bleifrei deklarierten Kupferschrotpatrone FOB Sweet Copper nach Stauchversuch; links: Kupferschrot; rechts: kupferbeschichteter Bleischrot (aus Fäth et al. 2018a) - *Shot of the FOB Sweet Copper cartridge (declared as lead-free) after crush test; left: copper shot; right: copper-coated lead shot (from Fäth et al. 2018a).*

Sowohl die Elutionsversuche zum terrestrischen (bis zu *sehr hohe* Überschreitung des Cu-Grenzwertes nach BBodSchV; Kapitel 3.1.2) und aquatischen Bereich (Überschreitung der EC₅₀-Werte für *Daphnia magna*; Kapitel 3.2.2) als auch der mit Daphnien durchgeführte Biotest (signifikant erhöhte Mortalität der Daphnien um bis zu 100 %; Abbildung 8) verdeutlichen die ökotoxikologische Bedenklichkeit des eigentlich für Vögel (Kapitel 1.4.4.1) als untoxisch geltenden Alternativmaterials Kupfer. Neben den bereits größtenteils negativ bewerteten Zielballistikszenerarien (Tabelle 12) stellt der mit den Schroten gefüllte Becher (Abbildung 9) als großes und schweres Geschoss wegen seiner deutlich höheren Querschnittsbelastung und Flugweite sowie dessen Unberechenbarkeit außerdem eine deutliche Unfallgefahr in der Jagdpraxis dar, weswegen dieser Schrottyp hinsichtlich Zielballistik und jagdlicher Sicherheit kritisch zu sehen ist.

Aufgrund zugemischter Bleischrote sowie der zusammengebackenen Schrote im Becher können diese Ergebnisse mit Ausnahme der Bewertungen zum Elutionsverhalten in terrestrischen und aquatischen Systemen (Kupferschrote und beschichtete Bleischrote wurden getrennt betrachtet) jedoch nicht generell auf Cu als Schrotmaterial übertragen werden. Jedoch verdeutlicht diese Art der Verbrauchertäuschung (FOB Sweet Copper wird als Pb-Substitut verkauft; Nobel Sport 2015) neben der Bedenklichkeit beider enthaltenen Schrotvarianten ebenso die Notwendigkeit einheitlicher und verpflichtender Prüfverfahren für auf dem Markt erhältliche Jagdschrotmunition.

Wolframschrot

Die von dem Wolframschrot in den Elutionsversuchen freigesetzten Schwermetalle Ni und Sn sind je nach betrachtetem Umweltkompartiment unterschiedlich zu bewerten. Wie bereits in Kapitel 1.4.4 erwähnt, ist die Elution geringer Sn-Mengen für terrestrische und aquatische Bereiche sowie für die Avifauna ungefährlich, was nun zumindest größtenteils (*geringe* Überschreitung des Sn-Grenzwertes im Perkulationsversuch; Kapitel 3.1.2) durch die Versuche belegt wurde. Die freigesetzten Ni-Ionen stellen für den terrestrischen Bereich jedoch aufgrund der zusätzlichen Überschreitung des Ni-Prüfwertes (Tabelle 6) für den Wirkungspfad Boden-Grundwasser ebenfalls ein Problem dar, wohingegen der aquatische Bereich diesbezüglich unkritisch zu sehen ist. Hinsichtlich der Hauptkomponente (W) wurde in beiden Lösungsversuchen hingegen keine stattfindende Elution festgestellt. Bei der Untersuchung der Zielballistikkriterien musste anlässlich von Laufbeschädigungen bei der Vollchoke-Variante in Vorversuchen zur Sicherheit auf den Beschuss der $\frac{3}{4}$ - und Vollchokes im Hauptversuch verzichtet werden, weshalb der hohen Dichte und Härte von Wolfram bezüglich dem Aspekt Systemverträglichkeit in Zukunft mehr Aufmerksamkeit geschenkt werden sollte. Deswegen wurde diese Patrone von der in Tabelle 12 dargestellten Fallbewertung zur Zielballistik ausgeschlossen. Aus diesem Grund ist eine generelle Bewertung der zielballistischen Leistung dieses Schrottyps nicht möglich, sondern muss entsprechend Tabelle 11 abhängig von den nicht ganzheitlich untersuchten Einsatzszenarien betrachtet werden.

Zusätzlich zur Bedenklichkeit von Ultimate bzgl. der Ökotoxizität in terrestrischen Systemen sollte der Aspekt Jagdliche Sicherheit weiterhin berücksichtigt werden (Tabelle 12).

Wismutschrot

Aufgrund seiner sehr geringen Schwermetallfreisetzung war der Wismutschrot Alphamax in den Elutionsversuchen für den terrestrischen und aquatischen Bereich als unbedenklich zu bewerten. Dennoch ist die in Kapitel 3.1.1 dargestellte Pb-Freisetzung zu berücksichtigen, welche im Rahmen der Bewertung für den terrestrischen Bereich (Kapitel 3.1.2) wegen der geringen Konzentration nicht relevant war. Jedoch bestätigen diese Ergebnisse die von Kanstrup et al. (2019) festgestellte Pb-Verunreinigung von Bi-basierten Schroten (bis zu 0,7 %), was selbst in diesen niedrigen Anteilen bereits die Gefahr einer Bleivergiftung von Vögeln bewirken kann (Kanstrup et al. 2019). Im Zuge von standardisierten Vogelmagensimulationen müsste dies für den untersuchten

Wismutschrot jedoch verifiziert werden. Weiterhin ist Bi nach Tsuji & Nieboer (1997) auch bezüglich des Aspektes Wildbrethygiene bzw. Humantoxikologie als kritisch zu sehen (Tabelle 12). Ähnlich wie bei den Eisenschroten war die Bewertung der zielballistischen Leistung von Alphamax am meisten von der Mindestkornenergie abhängig und er erfüllte in nur 20 % (Tabelle 12) der Fälle die zielballistische Mindestanforderung, wobei hierzu der geringere Schrotdurchmesser zu beachten ist.

Deswegen sind hinsichtlich dieses Schrotmaterials v.a. Zielballistik und Wildbrethygiene bzw. Humantoxikologie in Zukunft kritisch zu prüfen.

Tabelle 12: Abschließende Bewertung der in dieser Thesis genauer untersuchten Aspekte zur vergleichenden Betrachtung konventioneller und alternativer Schrotmunition mit Verweis zu anderen anhand von Literatur zusätzlich als bedenklich angegebenen Aspekten. Eine negative Bewertung der Elutionsversuche ist durch Angabe der freigesetzten Schwermetalle in grauen Zellen gekennzeichnet. Das „+“ Markiert hingegen die ökologische Unbedenklichkeit des jeweiligen Elutionsverhaltens. Für den Aspekt aquatische Systeme wurden nur jene Schrotpatronen gekennzeichnet, dessen Bewertung durch den Biotest mit *Daphnia magna* verifiziert wurde. Zur Bewertung der Zielballistik wurde der Anteil der Fälle berechnet, in denen die zielballistische Mindestanforderung erfüllt wurde (vgl. Tabelle 11). Zellen mit entsprechenden Fällen < 50 % wurden grau eingefärbt. Aufgrund des geringeren Durchmessers wurden die Fälle der Schrote Fiocchi PL 34 und Eley Bismuth Alphamax kursiv dargestellt. Zellen der für den jeweiligen Aspekt nicht untersuchten Schrotpatronen wurden freigelassen - *Final evaluation of the aspects examined in this thesis for the comparative consideration of conventional and alternative shotgun ammunition with reference to other aspects additionally indicated as being of concern on the basis of literature. A negative evaluation of the elution tests is marked by indicating the leached heavy metals in gray cells. A "+" marks a ecological harmlessness of the shots elution behavior. For the aspect aquatic systems only those shot types were marked, whose evaluation was verified by the bioassay with Daphnia magna. To evaluate target ballistics, the percentage of cases in which the minimum target ballistic requirement was met was calculated (see Table 11). Cells with respective cases < 50% are colored gray. Due to the smaller diameter, cases of Fiocchi PL 34 and Eley Bismuth Alphamax shot are shown in italics. Cells of the shot cartridges not examined for the respective aspect were left blank.*

Schrotbezeichnung	Haupt- element	Beschich- tung	Ökotoxikologie: Terrestrische Systeme	Ökotoxikologie: Aquatische Systeme	Zielballistik	Literaturhinweise zur Bedenklichkeit des Hauptelements
Rottweil Waidmannsheil	Pb	Nein	Pb		80%	Avifauna ¹ Wildbrethygiene ²
Rottweil Special 36	Pb	Nein	Pb		84%	
Fiocchi PL 34	Pb	Nein	Pb	+	67%	
Rottweil Silver Selection	Pb	Ja	Pb, Ni, Cu	+	60%	
RUAG Sn-Beschichtung	Pb	Ja	Sn	+		
Rottweil Steel Game	Fe	Nein	+	+	49%	Jagdliche Sicherheit ³
Fiocchi Steel Shot	Fe	Ja	+		31%	
Winchester Blind Side	Fe	Ja	Zn	Zn	49%	
SK Hubertus Zink	Zn	Nein	Zn	Zn		Avifauna ⁴
Rottweil Ultimate	W	Ja	Ni, Sn	+		Jagdliche Sicherheit ³
Eley Bismuth Alphamax	Bi	Ja	+	+	20%	Wildbrethygiene ⁵
FOB Sweet Copper	Cu, Pb	Nein	Cu, Pb	Cu	44%	Avifauna ¹ , Wildbrethygiene ² , Jagdliche Sicherheit ⁶

¹Grandy et al. (1968), Irby et al. (1967), Locke et al. (1967), Kelly et al. (1998), Sanderson et al. (1997), Brewer et al. (2003); ²Tsuji et al. (1999), Johansen et al. (2004), Lanphear et al. (2000), Canfield et al. (2003), Deutch (2003), Chiodo et al. (2004); ³DEVA (2013), Kneubuehl (2013); ⁴Grandy et al. (1968), Levengood et al. (1999, 2000); ⁵Tsuji & Nieboer (1997); ⁶Kapitel 3.1.1

3.4.2. Problematik von Pauschalisierungen

Die abschließende Bewertung in Tabelle 12 verdeutlicht, dass es unter den untersuchten Produkten keine alternative Schrotpatrone gibt, welche hinsichtlich jedem der untersuchten Aspekte positiv zu bewerten war. Überdies gibt es jeweils für mindestens einen weiteren in dieser Thesis nicht näher untersuchten Bereich (z.B. Avifauna oder Wildbrethygiene) Literaturhinweise zur entsprechenden Bedenklichkeit der Hauptkomponente. Jedoch ist eine Pauschalisierung über die Hauptkomponente von Schrotmaterialien nach den Ergebnissen dieser Thesis insbesondere für die mittels standardisierten Versuchen stärker beleuchteten Aspekte nicht zielführend. Vielmehr müssen Eigenschaften, wie zum Beispiel eine geringe Schwermetallfreisetzung in der Umwelt sowie eine minimal zu erreichende zielballistische Leistung in Abhängigkeit verschiedener Szenarien gefordert und geprüft werden. Ebenso ist es ohnehin nicht zielführend, alle Alternativmaterialien als eine einzige Gruppe hinsichtlich ihrer Eigenschaften mit denen von konventionellen Bleischroten gegenüberzustellen. Die unterschiedlichen chemischen sowie physikalischen Eigenschaften von Fe, Cu, Bi, Zn oder W sorgen bei den zu untersuchenden Parametern (z.B. Zielballistik oder Elutionsverhalten) durch eine zusammengefasste Betrachtung aller Alternativmaterialien für eine derartig starke Streuung, dass es letztlich zu keinem signifikanten Unterschieden kommen kann (vgl. Kapitel 1.2 & 1.4.2). Eine daraus abzuleitende Schlussfolgerung darf daher nicht sein, dass aufgrund keines signifikanten Unterschiedes alle Materialien eine echte Alternative darstellen, sondern dass es einige gibt, die jeweils hinsichtlich des betrachteten Aspekts eine Substitution rechtfertigen und andere nicht.

Auch liegt bei der Diskussion über die Ökotoxizität von Munitionsbestandteilen oft der Schutz bestimmter Vogelarten im Fokus, wobei ebenso über die Hauptkomponente pauschalisiert wird. Daher wird die Bezeichnung „non-toxic shot“ meist als Synonym für „non-lead shot“ verwendet, was jedoch zum einen von der Begrifflichkeit und zum anderen von der Faktenlage u.a. aufgrund der in Kapitel 1.4.4.1 dargelegten Toxizität von Zink gegenüber Vögeln nicht richtig ist. Die in Kapitel 3.1.1 dargestellten Ergebnisse für den Elutionsversuch zum terrestrischen Bereich unterstützen zudem die von Kanstrup et al. (2019) publizierte Gefahr von Pb-verunreinigtem Bi-Material (mit bis zu 0,7 % Pb). Demnach kann auch selbst der geringe Pb-Anteil in Wismutschrot die Gefahr einer Bleivergiftung von Vögeln entsprechend dem gleichen Muster einer Vergiftung durch reine Bleischrote hervorrufen (Kanstrup et al. 2019). Auch können weitere toxische

Metalle in Form von Legierungen oder Beschichtungen in Schrotmaterialien vorkommen, welche gerade für das Elutionsverhalten in der Umwelt z.T. mindestens so wichtig sind wie das Hauptelement (vgl. Kapitel 3.1.5 und 3.2.4). Dies zeigte unter anderem der akute Toxizitätstest für den aquatischen Bereich, worin ein über das Hauptmaterial eigentlich als generell untoxisch einzustufender Eisenschrot (Blind Side) aufgrund seiner Zinkbeschichtung für eine nahezu 100%ige Mortalität der getesteten Daphnien sorgte. Auch die Perkulationsversuche zeigten, dass der beschichtete Bleischrot Silver Selection zusätzlich Ni und Cu freisetzte, welche als Alternativelemente ebenfalls als kritisch zu sehen sind. Wegen zusätzlicher Legierungsbestandteile setzte der im selben Versuch als allgemein inert angesehene Wolframschrot (Heumann & Stolica 1971; Ducros et al. 1999) ebenfalls deutliche Ni-Konzentrationen frei. Aufgrund dessen beziehen sich die Ergebnisse zu den Teilaspekten der Ökotoxikologie (Tabelle 12) nicht nur auf die Hauptkomponente, sondern auch auf Legierungsbestandteile und Beschichtungen.

Die vergleichende Betrachtung der zielballistischen Eigenschaften alternativer und konventioneller Schrotmunition zeigte ebenfalls, dass pauschale Aussagen über ein Material unmöglich sind. Die selbst unter standardisierten Bedingungen erfolgten Beschussversuche bewiesen, dass sehr viele Faktoren (Entfernung, Schrotkorngröße, Laborierung, Chokeform, Chokehersteller) einen zusätzlichen Einfluss auf die Zielballistische Leistung von Jagdschrotpatronen haben, weshalb hierbei jede einzelne Variante separat betrachtet und hieraus bestenfalls Empfehlungen abgeleitet werden können. Selbst unter den drei untersuchten Eisenschroten Steel Shot, Steel Game und Blind Side kam es bei gleichen Beschussvarianten zu derartig unterschiedlichen Ergebnissen, dass diese im Einzelnen betrachtet und je nach Beschussszenario bewertet werden mussten (vgl. Kapitel 3.3.3). Aus diesem sowie aus Gründen des Einflusses weiterer Faktoren (z.B. Urteilsvermögen, Schussfertigkeiten und das allgemeine Verhalten des Jägers sowie Windverhältnisse; Mondain-Monval et al. 2015) sind aus Feldversuchen abgeleitete pauschale Aussagen zur Tötungswirkung von Schrot (Hebert et al. 1984; Humburg et al. 1982; Mikula et al. 1977; Pierce et al. 2015) kritisch zu sehen.

3.4.3. Notwendigkeit standardisierter Verfahren

Aufgrund der in Kapitel 3.4.2 diskutierten Problematik einer Pauschalisierung wäre eine vergleichende Bewertung insbesondere von alternativer Schrotmunition über die Anwendung standardisierter Testverfahren zur Prüfung jeder auf dem Markt befindlichen Schrotmunition sinnvoll. Hierdurch könnten die zu fordernden Eigenschaften, wie z.B.

reduzierte Umweltbelastung oder ausreichende zielballistische Leistung im Einzelnen geprüft werden.

Auch Thomas (2019) weist auf die Problematik einer pauschalen Betrachtung der Hauptkomponente von Schrotmaterialien hin und versucht diese Verallgemeinerung auch für Legierungsbestandteile, welche ebenso toxisch wirken können, zu vereinfachen. Hierbei wird sich auf das gesetzlich geltende Testprotokoll (USFWS 1997) zur Zulassung von Schromunition in den U.S.A. berufen. Dieses Verfahren stützt sich in der ersten Stufe hauptsächlich auf theoretische Überlegungen zur Wirkung von Schwermetallen in der Umwelt. Hierbei wird zum Beispiel für den aquatischen Bereich davon ausgegangen, dass sich ein Schrotkorn in einem Kubikfuß Wasser vollkommen auflöst, woraus sich dann eine Konzentration gelöster Ionen errechnen lässt, welche mit Literaturwerten, wie EC_{50} für *Daphnia magna* verglichen werden. Aufgrund des sehr unterschiedlichen Lösungsverhaltens alternativer Schrotmaterialien (vgl. Kapitel 3.1.1 und 3.2.1) sind derartige Abschätzungen nicht realistisch. Sie ignorieren die Inertheit und folglich das elektrochemische Verhalten sowie die Bildung unlöslicher Produkte (z.B. Metalloxide) einiger Metalle wie Wolfram, welches sich in der Natur nie vollständig auflösen würde. Zwar könnte die komplette Auflösung eines Schrotkorns eine Art „kritischster Fall“ sein, jedoch muss durch zusätzliche Elutionstests geprüft werden, ob Bestandteile (z.B. dünne Beschichtungen) mit geringem Masseanteil bei einem höheren Feststoff-Flüssigkeits-Verhältnis dennoch ökotoxikologisch relevant sind. Zum Beispiel würde die Beschichtung des Fe-Schrotes Blind Side mit einer Dicke von bis zu 3 μm aufgrund eines maximalen Masseanteiles von 0,33 % (Fäth & Göttlein 2019) die von Thomas (2019) vorgeschlagene Grenze von 1 % Zn nicht überschreiten. Dennoch dominierte die Zn-Beschichtung das Lösungsverhalten des Fe-basierten Schrotes (vgl. Kapitel 3.2.1, Abbildung 7) und sorgte für eine nahezu 100%ige Mortalität der Daphnien (vgl. Kapitel 3.2.2, Abbildung 8). Somit sollten vereinfachte Grenzwerte für Haupt-, Legierungs- und Beschichtungsbestandteile, wie z.B. nach Thomas (2019), durch standardisierte Elutionstests für terrestrische und aquatische Habitate ergänzt werden (siehe auch Thomas & Guitart 2003). Hierdurch könnten die Risiken jedes Schrotmaterials inklusive der Wirkung von Beschichtungen für die Umwelt umfassend bewertet werden. Durch die dennoch anzuwendenden Materialgrenzwerte von Thomas (2019) könnten potenzielle Kundentäuschungen, wie zum Beispiel der Anteil Cu-beschichteter Pb-Schrote in den Patronen von FOB Sweet Copper, aufgedeckt und verhindert werden. Auch dürfte die toxische Wirkung gegenüber Vögeln hierbei nicht vernachlässigt werden. Aufgrund ihrer

sehr hohen Zn-Freisetzung wirken sich die Schrote Hubertus und Blind Side vermutlich nicht nur negativ auf aquatische (vgl. Kapitel 3.2.2) und terrestrische Habitats (vgl. Kapitel 3.1.2), sondern auch auf die Avifauna aus. Deswegen sollten zusätzlich zu den von Thomas (2019) geforderten Grenzwerten bereits existierende Tests mittels Vogelmagensimulationen (Kimball & Munir 1971; Levengood & Skowron 2001; Thomas & McGill 2008; Martinez-Haro et al. 2009) durchgeführt werden.

Eine ebenso umfassende Prüfung für auf dem Markt erhältliche Schrotmunition muss bezüglich des Aspektes Tötungswirkung erfolgen. Aufgrund der in Kapitel 3.4.3 diskutierten Problematik einer Pauschalisierung der Ergebnisse aus Feldstudien, muss dies unter standardisierten Bedingungen für verschiedene Schussszenarien stattfinden. Insbesondere die starken Unterschiede zwischen Chokeherstellern (vgl. Kapitel 3.3) erfordern hierbei neben Entfernung und Choke eine zusätzliche Berücksichtigung dieses relevanten Parameters. Da es für die Prüfung zur jagdlichen Verwendung bisher ausschließlich das Wanseer Prüfverfahren von Lampel & Seitz (1983) gibt, sollte aus Gründen der Aktualität das in dieser Thesis modifizierte Verfahren, welches für eine mit den untersuchten Schrotdurchmessern zu bejagende Wildart (Hase) exemplarisch angewendet wurde, für die Bewertung von sowohl konventionellen als auch alternativen Schrotpatronen verwendet werden.

3.4.4. Ausblick

Um für auf dem Markt befindliche Schrotmunition eine Reduzierung der Umweltbelastung bei gleichzeitiger Sicherung einer ausreichenden zielballistischen Leistung zu gewährleisten, müssten die in Kapitel 3.1, 3.2 und 3.3 beschriebenen Methoden analog zur „DIN SPEC 91384“ in ein Normungsverfahren münden und somit als Empfehlung für die Industrie geltend gemacht werden. Aufgrund der nach Tabelle 12 zusätzlich zu berücksichtigenden Aspekte könnten diese zudem durch die in Kapitel 1.4.4.1 genannten Vogelmagensimulationsversuche (Abdeckung des Bereichs Avifauna), welche z.B. in den USA bereits etabliert sind, erweitert werden. Auch existiert für den Bereich Wildbrethygiene bzw. Humantoxikologie bereits ein standardisierbares Verfahren (Paulsen et al. 2015), welches ebenfalls für die Prüfung von Schrotmunition herangezogen werden könnte. Eine Gewichtung der verschiedenen Bewertungsaspekte kann in dieser Thesis jedoch nicht abgeleitet werden. Es ist schwer bzw. nahezu unmöglich zu ermitteln, ob das Leben eines Wasserfloh mehr oder weniger Wert ist, als das Leben einer Ente oder eines Regenwurms. Eine Gewichtung oder Fokussierung

müsste letztendlich durch die Politik mit Bezug zu den jeweiligen Normen bzw. Methoden erfolgen.

Würden derartige verpflichtende Normen bzw. Methoden in Deutschland oder der EU etabliert, wäre zur Beurteilung verschiedener Alternativmaterialien keine Pauschalisierung über die Hauptkomponente notwendig, welche oft auch ein Produkt der Politik für vereinfachte Lösungen bzw. Entscheidungen, wie z.B. Bleiverbote, ist.

4. Allgemeine Schlussfolgerungen

Die Ergebnisse dieser Thesis zeigen, dass die aspektübergreifende Bewertung konventioneller und alternativer Schrotmunition selbst unter standardisierten Bedingungen sehr komplex ist und deswegen obligatorische Testmethoden für auf dem Markt befindliche Jagdschrotpatronen sinnvoll wären. Die eingangs dargestellten Wissenslücken zur Wirkung von Schrotmaterialien, insbesondere in den Bereichen Ökotoxikologie und Zielballistik, konnten durch die Erarbeitung und Anwendung standardisierter Testprozeduren zum Elutionsverhalten von Schrot in der Umwelt sowie zu dessen zielballistischer Leistung zumindest für die untersuchten Schrottypen geschlossen werden. Dabei gab es unter den untersuchten Patronen keine Alternative, welche hinsichtlich jedem der untersuchten Aspekte als unkritisch zu betrachten ist. Zudem wurde festgestellt, dass eine pauschale Bewertung über die Hauptkomponente des Schrotmaterials, wie z.B. Eisen, sowohl für den Umweltbereich als auch für die Tötungswirkung nicht ausreichend ist. Stattdessen müssen Eigenschaften, wie die reduzierte Freisetzung toxischer Metalle oder eine ausreichende zielballistische Leistung festgelegt werden, woran jede auf dem Markt befindliche Jagdschrotmunition geprüft werden sollte. Da hierbei zusätzliche Einflussfaktoren, wie zum Beispiel Flintenlaufkonfiguration (Chokeform, Chokedurchmesser), weitere Patronenmerkmale (Ladung, Vorlage, Schrotdurchmesser) oder Einsatzszenario (Entfernung, Gewässer/Wald) eine Rolle spielen, könnten hieraus zusätzlich Verwendungsempfehlungen für jede Schrotpatrone abgeleitet werden. Eine hauptkomponentenunabhängige Untersuchung würde letztendlich jene Patronen identifizieren, welche tatsächlich hinsichtlich der in dieser Thesis genannten Aspekte, wie Ökotoxikologie, Tötungswirkung, Wildbrethygiene/Humantoxikologie und jagdliche Sicherheit unkritisch sind. Darunter könnten sich, sofern sie alle Anforderungen erfüllen, gegebenenfalls auch innovative Bleischrote (z.B. mit starker Zinnbeschichtung) befinden. Durch die Einführung eines entsprechenden Bewertungsprozesses für auf dem Markt erhältliche Jagdschrotmunition wären Entscheidungen sowie Diskussionen über das Verbot bestimmter Materialgruppen außerdem überflüssig.

5. Literaturverzeichnis

- Ampleman G., Thiboutot S., Lewis J., Marois A., Martel R., Lefebvre R., Gauthier C., Ballard J., Ranney T. (2004): Evaluation of the environmental impact of live firing training at Canadian force base Shilo. In: The First Conference on Sustainable Range Management.
- Azevedo M.M., Cassio F. (2010): Effects of metals on growth and sporulation of aquatic fungi. *Drug and Chemical Toxicology* 33, S. 269-278, doi:10.3109/01480540903431440.
- Bååth E. (1989): Effects of heavy metals in soil on microbial processes and populations (a review). *Water, Air, and Soil Pollution* 47, S. 335-379, doi:10.1007/BF00279331.
- Blume H.-P., Brümmer G.W., Horn R., Kandeler E., Kögel-Knabner I., Kretzschmar R., Stahr K., Wilke B.-M. (2016): Scheffer/schachtschabel: Lehrbuch der bodenkunde. 16. Auflage. Springer-Verlag.
- Böck C. (2018): Generelles Bleiverbot in Europa? *Oberösterreichischer Jäger* Dezember 2018, S. 14-16.
- Borgmann U., Couillard Y., Doyle P., Dixon D.G. (2005): Toxicity of sixty-three metals and metalloids to *Hyalella azteca* at two levels of water hardness. *Environmental Toxicology and Chemistry* 24, S. 641-652, doi:10.1897/04-177R.1.
- Brewer L., Fairbrother A., Clark J., Amick D. (2003): Acute toxicity of lead, steel, and an iron-tungsten-nickel shot to mallard ducks (*Anas platyrhynchos*). *Journal of Wildlife Diseases* 39, S. 638-648, doi:10.7589/0090-3558-39.3.638.
- Bundesbodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) vom 12. Juli 1999 (BGBl. I S. 1554), die zuletzt durch Artikel 3 Absatz 4 der Verordnung vom 27. September 2017 (BGBl. I S. 3465) geändert worden ist.
- C.I.P. (2014): Beschluss XXXII-45 - Grundlagendokument für die Spezifikationen für Munition mit bleifreien Schrotten. Ständige Internationale Kommission zur Prüfung von Handfeuerwaffen. <https://www.cip-bobp.org/homologation/uploads/ciptexts/decisions-xxxii-44-49-de.pdf> (abgerufen am 06.07.2020).
- C.I.P. (2015): Abmessungen und Toleranzen der Messläufe für Schrotpatronen. <http://www.cip-bobp.org/homologation/uploads/annexe/anliii-de-cr4.pdf> (abgerufen am 06.07.2020).
- Calmano W. (1989): Schwermetalle in kontaminierten Feststoffen: chemische Reaktionen, Bewertung der Umweltverträglichkeit, Behandlungsmethoden am Beispiel von Baggerschlämmen. Verlag TÜV Rheinland, Köln.
- Canfield R.L., Henderson C.R., Cory-Slechta D.A., Cox C., Jusko T.A., Lanphear B.P. (2003): Intellectual impairment in children with blood lead concentrations below 10 μg per deciliter. *New England Journal of Medicine* 348, S. 1517-1526, doi:10.1056/NEJMoa022848.
- Chang, W., J. Cheng, J.J. Allaire, Y. Xie, J. McPherson (2020). shiny: Web Application Framework for R. R package version 1.4.0. <https://CRAN.R-project.org/package=shiny> (abgerufen am 31.03.2020).
- Chen W.Y., Chen T.Y., Hsieh N.H., Ju Y.T. (2016): Site-specific water quality criteria for lethal/sublethal protection of freshwater fish exposed to zinc in southern Taiwan. *Chemosphere* 159, S. 412-419, doi:10.1016/j.chemosphere.2016.06.027.

- Chiodo L.M., Jacobson S.W., Jacobson J.L. (2004): Neurodevelopmental effects of postnatal lead exposure at very low levels. *Neurotoxicology and Teratology* 26, S. 359-371, doi:10.1016/j.ntt.2004.01.010.
- Connon R.E., Beggel S., D'Abronzio L.S., Geist J.P., Pfeiff J., Loguinov A.V., Vulpe C.D., Werner I. (2011): Linking molecular biomarkers with higher level condition indicators to identify effects of copper exposures on the endangered delta smelt (*Hypomesus transpacificus*). *Environmental Toxicology and Chemistry* 30, S. 290-300, doi:10.1002/etc.400.
- Deponieverwertungsverordnung (DepVerwV) vom 25. Juli 2005 zuletzt geändert durch Verordnung zur Umsetzung der Ratsentscheidung vom 19. Dezember 2002 zur Festlegung von Kriterien und Verfahren für die Annahme von Abfällen auf Abfalldeponien vom 13. Dezember 2006 (BGBl. I S. 2860).
- Deutch B. (2003): The human health programme in Greenland 1997-2001. In: Deutch, B., Hansen, JC (Hrsg.), *Human Health AMAP Greenland and the Faroe Islands 1997-2001*, Ministry of Environment, Danish Environmental Protection Agency, S. 53-122.
- DEVA (2011): Schlussbericht vom 15. Februar 2011 zum Forschungsvorhaben „Abprallverhalten von Jagdmunition“. Deutsche Versuchs- und Prüfanstalt für Jagd- und Sportwaffen, Altenbeken.
- DEVA (2013): Schlussbericht Schrote vom 28. März 2013 zum Forschungsvorhaben „Abprallverhalten von Jagdmunition“. Deutsche Versuchs- und Prüfanstalt für Jagd- und Sportwaffen, Altenbeken.
- DIN (2003): Bodenbeschaffenheit – Anleitung zur ökotoxikologischen Charakterisierung von Böden und Bodenmaterialien (DIN ISO 15799:2003). Deutsches Institut für Normung, Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- DIN (2008). Chemical analysis - Decision limit, detection limit and determination limit under repeatability conditions - Terms, methods, evaluation. DIN 32645:2008-11. Deutsches Institut für Normung, Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- DIN (2013). Water Quality – Determination of the inhibition of the mobility of *Daphnia magna* Straus (Cladocera, Crustacea) – Acute toxicity test (ISO 6341:2012); German version EN ISO 6341:2012. Deutsches Institut für Normung, Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- DIN (2014): Bodenbeschaffenheit – Anleitung für Elutionsverfahren für die nachfolgende chemische und ökotoxikologische Prüfung von Böden und Bodenmaterialien (ISO 18772:2008); Deutsche Fassung EN ISO 18772:2014. Deutsches Institut für Normung, Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- DIN (2017): Geschäftsplan für ein DIN SPEC-Projekt nach dem PAS-Verfahren zum Thema „Mindestanforderungen an Jagdbüchsen- und Gewehrpatronen – Teil 1: Letale Wirksamkeit“. Deutsches Institut für Normung, Berlin.
- Directive 2011/65/EU of The European Parliament and of the council of 8 June 2011 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment(recast). *Official Journal of the European Communities*, 2011.
- Ducros V., Weill A., Cognard C., Piotin M., Moret J. (1999): Corrosion of tungsten spirals. *Journal of Peritherapeutic Neuroradiology, Surgical Procedures and Related Neurosciences* 5, S. 81-82, doi:10.1177/159101999900500115.

- Durner W. (2019): Das "Verschlechterungsverbot" und das "Verbesserungsgebot" im Wasserwirtschaftsrecht. *Natur und Recht* 41, S. 1-14, doi:10.1007/s10357-018-3458-3.
- ECHA (2018): The European Chemicals Agency (ECHA) Recommends that Measures are Needed to Regulate the Use of Lead Ammunition in Terrestrial Environments in Addition to Those Proposed for Wetlands. <https://echa.europa.eu/-/echa-identifies-risks-to-terrestrial-environment-from-lead-ammunition> (abgerufen am 16.01.2020).
- Ettl R., Fäth J., Göttlein A. (2017): Results of a standardized investigation of the setback force of conventional and alternative rifle bullets. *Allgemeine Forst und Jagdzeitung* 188, S. 140-151, doi:10.23765/afiz0002009.
- Ettl R., Weis W., Göttlein A. (2010): Laboratory experiment evaluating organic-ash-pellets and a lime-ash mixture as potential products for nutrient recycling to forests. *Forstarchiv* 81, S. 12-20.
- Fahrmeir L., Kneib T., Lang S., Marx B. (2007) *Regression - Modelle, Methoden und Anwendungen*. Springer. Heidelberg.
- Fäth J., Feiner M., Beggel S., Geist J., Göttlein A. (2018a): Leaching behavior and ecotoxicological effects of different game shot materials in freshwater. *Knowledge and Management of Aquatic Ecosystems* 419, 24, doi:10.1051/kmae/2018009.
- Fäth J., Goretzko D., Pargent F., Gessinger M., Pfeiffer W., Brack L., Liu T., Warter T., Günther F., Küchenhoff H., Göttlein A. (2018b): Investigating target ballistic characteristics of conventional and alternative shotgun ammunition for the applicability in hunting. *Allgemeine Forst und Jagdzeitung* 189, S. 161-172, doi:10.23765/afjz0002028.
- Fäth J., Göttlein A. (2015): Ökotoxizität von Jagdbüchsen geschossen. *AFZ-DerWald* 22, S. 36-40.
- Fäth J., Göttlein A. (2017): Comparative investigation of the metal leaching from conventional and alternative game shot in a percolation experiment. *Allgemeine Forst und Jagdzeitung* 188, S. 222-232, doi:10.23765/afjz0002016.
- Fäth J., Göttlein A. (2019): Assessing the leaching behavior of different gunshot materials in natural spring waters. *Environmental Sciences Europe* 31, 57, doi:10.1186/s12302-019-0249-2.
- Fäth J., Günther F., Gessinger M., Langer F., Küchenhoff H., Göttlein, A. (2020): Target ballistic properties of conventional and alternative shot ammunition with different shotgun configurations. *Allgemeine Forst und Jagdzeitung* 191, S. 37-49, doi: 10.23765/afjz0002058.
- Fäth J., Kohlpaintner M., Blum U., Göttlein A., Mellert K.H. (2019a): Assessing phosphorus nutrition of the main European tree species by simple soil extraction methods. *Forest Ecology and Management* 432, S. 895-901, doi:10.1016/j.foreco.2018.10.007.
- Fäth J., Mellert K., Blum U., Göttlein A. (2019b): Citric acid extraction-An underestimated method in forest nutrition? *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, S., doi:10.1002/jpln.201900056.
- Forsythe W.E., Worthing A.G. (1925): The properties of tungsten and the characteristics of tungsten lamps. *The Astrophysical Journal* 61, S. 146-185.

- Franson J.C., Lahner L.L., Meteyer C.U., Rattner B.A. (2012): Copper Pellets Simulating Oral Exposure to Copper Ammunition: Absence of Toxicity in American Kestrels (*Falco sparverius*). *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 62, S. 145-153, doi:10.1007/s00244-011-9671-1.
- Freeman N.C., Stern A.H., Liou P.J. (1997): Exposure to Chromium Dust from Homes in a Chromium Surveillance Project. *Archives of Environmental Health* 52, S. 213-219, doi:10.1080/00039899709602889.
- Fuchs C.J. (1842): Die schädlichen Einflüsse der Bleibergwerke auf die Gesundheit der Haustiere, insbesondere des Rindviehes. Veit & Comp., Berlin.
- Geebelen W., Vangronsveld J., Adriano D.C., Carleer R., Clijsters H. (2002): Amendment-induced immobilization of lead in a lead-spiked soil: Evidence from phytotoxicity studies. *Water, Air, and Soil Pollution* 140, S. 261-277, doi:10.1023/A:1020147901365.
- Gerofke A., Ulbig E., Martin A., Muller-Graf C., Selhorst T., Gremse C., Spolders M., Schafft H., Heinemeyer G., Greiner M., Lahrssen-Wiederholt M., Hensel A. (2018): Lead content in wild game shot with lead or non-lead ammunition - Does "state of the art consumer health protection" require non-lead ammunition? *PLoS One* 13, doi:10.1371/journal.pone.0200792.
- Grandy J.W., Locke L.N., Bagley G.E. (1968): Relative Toxicity of Lead and Five Proposed Substitute Shot Types to Pen-Reared Mallards. *The Journal of Wildlife Management* 32, S. 483-488, doi:10.2307/3798926.
- Guderian R. (2013): Handbuch der Umweltveränderungen und Ökotoxikologie: Band 2A: Terrestrische Ökosysteme Immissionsökologische Grundlagen Wirkungen auf Boden Wirkungen auf Pflanzen. Springer-Verlag, Heidelberg.
- Hebert C.E., Wright V.L., Zwank P.J., Newsom J.D., Kasul R.L. (1984): Hunter Performance Using Steel and Lead Loads for Hunting Ducks in Coastal Louisiana. *Journal of Wildlife Management* 48, S. 388-398, doi:10.2307/3801170.
- Heumann T., Stolica N. (1971): The electrochemical behaviour of tungsten—I. The dissolution of tungsten and tungsten oxides in buffer solutions. *Electrochimica Acta* 16, S. 643-651, doi:10.1016/0013-4686(71)85175-7.
- Hermes U., Brümmer, G. (1984): Einflußgrößen der Schwermetalllöslichkeit und -bindung in Böden. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*, 147, S. 400-424, doi:10.1002/jpln.19841470313.
- Humburg D.D., Sheriff S.L., Geissler P.H., Roster T. (1982): Shotshell and Shooter Effectiveness: Lead vs. Steel Shot for Duck Hunting. *Wildlife Society Bulletin* (1973-2006) 10, S. 121-126.
- IARC (1990) Chromium and chromium compounds. In: IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans (Hrsg.) Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, vol 49. S. 49–256. International Agency for Research on Cancer, Lyon.
- Idil A.S., Donaldson N. (2018): The use of tungsten as a chronically implanted material. *Journal of Neural Engineering* 15, S. 2, doi:10.1088/1741-2552/aaa502.
- Irby H.D., Locke L.N., Bagley G.E. (1967): Relative Toxicity of Lead and Selected Substitute Shot Types to Game Farm Mallards. *The Journal of Wildlife Management* 31, S. 253-257, doi:10.2307/3798314.
- Johansen P., Asmund G., Riget F. (2004): High human exposure to lead through consumption of birds hunted with lead shot. *Environmental Pollution* 127, S. 125-129, doi:10.1016/S0269-7491(03)00255-0.

- Johansen P., Pedersen H.S., Asmund G., Riget F. (2006): Lead shot from hunting as a source of lead in human blood. *Environmental Pollution* 142, S. 93-97, doi:10.1016/j.envpol.2005.09.015.
- Jørgensen S.S., Willems M. (1987): The Fate of Lead in Soils: The Transformation of Lead Pellets in Shooting-Range Soils. *Ambio* 16, S. 11-15
- Kalinich J.F., Emond C.A., Dalton T.K., Mog S.R., Coleman G.D., Kordell J.E., Miller A.C., McClain D.E. (2005): Embedded weapons-grade tungsten alloy shrapnel rapidly induces metastatic high-grade rhabdomyosarcomas in F344 rats. *Environmental Health Perspectives* 113, S. 729-734, doi:10.1289/ehp.7791.
- Kanstrup N., Chriel M., Dietz R., Sondergaard J., Balsby T.J.S., Sonne C. (2019): Lead and Other Trace Elements in Danish Birds of Prey. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 77, S. 359-367, doi:10.1007/s00244-019-00646-5.
- Kaye G.W.C., Laby T.H. (1993): Tables of physical and chemical constants. 15. Auflage, Longman, London.
- Kelly M.E., Fitzgerald S.D., Aulerich R.J., Balander R.J., Powell D.C., Stickle R.L., Stevens W., Cray C., Tempelman R.J., Bursian S.J. (1998): Acute effects of lead, steel, tungsten-iron, and tungsten-polymer shot administered to game-farm mallards. *Journal of Wildlife Diseases* 34, S. 673-687, doi:10.7589/0090-3558-34.4.673.
- Kenntner N., Tataruch F., Krone O. (2001): Heavy metals in soft tissue of white-tailed eagles found dead or moribund in Germany and Austria from 1993 to 2000. *Environmental Toxicology and Chemistry* 20, S. 1831-1837, doi:10.1002/etc.5620200829.
- Khargarot B.S., Daas S. (2010): Effects of copper on the egg development and hatching of a freshwater pulmonate snail *Lymnaea luteola* L. *Journal of Hazardous Materials* 179, S. 665-675, doi:10.1016/j.jhazmat.2010.03.054.
- Khargarot B.S., Ray P.K. (1989): Investigation of Correlation between Physicochemical Properties of Metals and Their Toxicity to the Water Flea *Daphnia-Magna* Straus. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 18, S. 109-120, doi:10.1016/0147-6513(89)90071-7.
- Kimball W.H., Munir Z.A. (1971): The Corrosion of Lead Shot in a Simulated Waterfowl Gizzard. *The Journal of Wildlife Management* 35, S. 360-365, doi:10.2307/3799614.
- Klitzke S., Lang F. (2009): Mobilization of Soluble and Dispersible Lead, Arsenic, and Antimony in a Polluted, Organic-rich Soil - Effects of pH Increase and Counterion Valency. *Journal of Environmental Quality* 38, S. 933-939, doi:10.2134/jeq2008.0239.
- Klüttgen B., Dülmer U., Engels M., Ratte H.T. (1994): ADaM, an artificial freshwater for the culture of zooplankton. *Water Research* 28, S. 743-746, doi:10.1016/0043-1354(94)90157-0.
- Knauer K., Behra R., Sigg L. (1997): Effects of free Cu^{2+} and Zn^{2+} ions on growth and metal accumulation in freshwater algae. *Environmental Toxicology and Chemistry* 16, S. 220-229, doi:10.1002/etc.5620160218.
- Kneubuehl B. (2011): Vergleich der Gefährdung durch abgeprallte bleihaltige und bleifreie Jagdgeschosse. Zentrum Forensische Physik/Ballistik, Universität Bern.

- Kneubuehl B. (2013): Vergleich der Gefährdung durch abgeprallte bleihaltige und bleifreie Flintenlaufgeschosse und Schrot. Zentrum Forensische Physik/Ballistik, Universität Bern.
- Kneubuehl B., Coupland R.M., Rothschild M.A., Thali M. (2008): Wundballistik: Grundlagen und Anwendungen. Springer Medizin Verlag, Heidelberg.
- Knutsen H.K., Brantsæter A.-L., Alexander J., Meltzer H.M. (2014): Associations between consumption of large game animals and blood lead levels in humans in Europe: The Norwegian experience. In: Oxford Lead Symposium, 2014.
- Krone O., Kenntner N., Tataruch F. (2009): Gefährdungsursachen des Seeadlers (*Haliaeetus albicilla* L. 1758). *Denisia* 27, S. 139-146.
- Lampel W., Seitz G. (1983): Jagdballistik: Die Lehre vom jagdlichen Schuss. 3. Auflage, Neumann-Neudamm, Melsungen.
- Lanphear B.P., Dietrich K.N., Berger O. (2003): Prevention of Lead Toxicity in US Children. *Ambulatory Pediatrics* 3, S. 27-36, doi:10.1367/1539-4409(2003)003<0027:POLTIU>2.0.CO;2.
- Levengood J.M., Sanderson G.C., Anderson W.L., Foley G.L., Brown P.W., Seets J.W. (2000): Influence of diet on the hematology and serum biochemistry of zinc-intoxicated mallards. *Journal of Wildlife Diseases* 36, S. 111-123.
- Levengood J.M., Sanderson G.C., Anderson W.L., Foley G.L., Skowron L.M., Brown P.W., Seets J.W. (1999): Acute toxicity of ingested zinc shot to game-farm mallards. *Illinois Natural History Survey Bulletin* 36, S. 1-36.
- Levengood J.M., Skowron L.A. (2001): Use of a simulated gizzard to measure bioavailability of metals and other elements to waterfowl. *Ecotoxicology* 10, S. 299-304, doi:10.1023/A:1016763418647.
- Levonmäki M., Kairesalo T. (2002): Do steel shots raise a chromium problem on shooting range areas. *ISSF News* 2, S. 9-10.
- Li H., Yu H., Zhou T., Yin B., Yin S., Zhang Y. (2015): Effect of tin on the corrosion behavior of sea-water corrosion-resisting steel. *Materials & Design* 84, S. 1-9, doi:https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.06.121.
- Locke L.N., Irby H.D., Bagley G.E. (1967): Histopathology of Mallards Dosed With Lead and Selected Substitute Shot. *Bulletin of the Wildlife Disease Association* 3, S. 143-147, doi:10.7589/0090-3558-3.4.143.
- Lucks, U. J. (1991): Boden- und Grundwasserkontamination. *Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung* 3, S. 92–94.
- Lyon S. (2010): Corrosion of Lead and its Alloys. *Shreir's Corrosion*, S. 2053-2067.
- Ma W.C. (1989): Effect of soil pollution with metallic lead pellets on lead bioaccumulation and organ/body weight alterations in small mammals. *Arch Environ Contam Toxicol* 18, S. 617-622, doi:10.1007/BF01055030.
- Macdonald D.D., Ismail K.M., Sikora E. (1998): Characterization of the Passive State on Zinc. *Journal of The Electrochemical Society* 145, S. 3141-3149, doi:10.1149/1.1838777.
- Markowitz G., Rosner D. (2000): "Cater to the children": the role of the lead industry in a public health tragedy, 1900-1955. *American journal of public health* 90, S. 36-46, doi:10.2105/ajph.90.1.36.
- Martin A., Gremse C., Selhorst T., Bandick N., Muller-Graf C., Greiner M., Lahrssen-Wiederholt M. (2017): Hunting of roe deer and wild boar in Germany: Is non-lead

- ammunition suitable for hunting? PLoS One 12, doi:10.1371/journal.pone.0185029.
- Martin A., Müller-Graf C., Selhorst T., Gerofke A., Ulbig E., Gremse C., Greiner M., Lahrssen-Wiederholt M., Hensel A. (2019): Comparison of lead levels in edible parts of red deer hunted with lead or non-lead ammunition. *Science of the Total Environment* 653, S. 315-326, doi:10.1016/j.scitotenv.2018.10.393.
- Martinez-Haro M., Taggart M.A., Green A.J., Mateo R. (2009): Avian Digestive Tract Simulation To Study the Effect of Grit Geochemistry and Food on Pb Shot Bioaccessibility. *Environmental Science & Technology* 43, S. 9480-9486, doi:10.1021/es901960e.
- Mateo R., Kanstrup N. (2019): Regulations on lead ammunition adopted in Europe and evidence of compliance. *Ambio* 48, S. 989-998, doi:10.1007/s13280-019-01170-5.
- McGeer J.C., Brix K.V., Skeaff J.M., DeForest D.K., Brigham S.I., Adams W.J., Green A. (2003): Inverse relationship between bioconcentration factor and exposure concentration for metals: implications for hazard assessment of metals in the aquatic environment. *Environmental Toxicology and Chemistry* 22, S. 1017-1037, doi:10.1002/etc.5620220509.
- Mikula E.J., Martz G.F., Ryel L.A. (1977): A Comparison of Lead and Steel Shot for Waterfowl Hunting. *Wildlife Society Bulletin* 5, S. 3-8.
- Mitchell R.R., Fitzgerald S.D., Aulerich R.J., Balander R.J., Powell D.C., Tempelman R.J., Stickle R.L., Stevens W., Bursian S.J. (2001): Health effects following chronic dosing with tungsten-iron and tungsten-polymer shot in adult game-farm mallards. *Journal of Wildlife Diseases* 37, S. 451-458, doi:10.7589/0090-3558-37.3.451.
- Mondain-Monval J.Y., du Rau P.D., Guillemain M., Olivier A. (2015): Switch to non-toxic shot in the Camargue, France: effect on waterbird contamination and hunter effectiveness. *European Journal of Wildlife Research* 61, S. 271-283, doi:10.1007/s10344-014-0897-x.
- Mount D.I., Stephan C.E. (1969): Chronic Toxicity of Copper to the Fathead Minnow (*Pimephales promelas*) in Soft Water. *Journal of the Fisheries Research Board of Canada* 26, S. 2449-2457, doi:10.1139/f69-236.
- Müller K., Altenkamp R., Brunnberg L. (2007): Morbidity of free-ranging white-tailed sea eagles (*Haliaeetus albicilla*) in Germany. *Journal of Avian Medicine and Surgery* 21, S. 265-274, doi:10.1647/2007-001r.1.
- Nobel Sport (2015): Katalog – FOB Cartouches chasse & tir. <http://www.cartouchesfob.fr/wp-content/themes/fob/assets/docs/fob-catalogue-produit-public.pdf>. Abgerufen am 23.07.2020.
- Nriagu J.O. (1996): A history of global metal pollution. *Science* 272, S. 223-224, doi:10.1126/science.272.5259.223.
- Obermann P., Cremer S. (1992): Mobilisierung von Schwermetallen in Porenwässern von belasteten Böden und Deponien: Entwicklung eines aussagekräftigen Elutionsverfahrens. Landesamt für Wasser und Abfall Nordrhein-Westfalen.
- OECD (2001): Guidance Document on Transformation/Dissolution of Metals and Metal Compounds in Aqueous Media. OECD Series on Testing and Assessment, Number 29. Organisation for Economic Co-operation and Development, Paris.
- OECD (2008): Considerations regarding Applicability of the guidance on Transformation/Dissolution of Metals and Metal Compounds in Aqueous Media.

- OECD Series on Testing and Assessment, Number 98. Organisation for Economic Co-operation and Development, Paris.
- Okamoto A., Yamamuro M., Tatarazako N. (2015): Acute toxicity of 50 metals to *Daphnia magna*. *Journal of Applied Toxicology* 35, S. 824-830, doi:10.1002/jat.3078.
- Pain D.J., Amiardtriquet C. (1993): Lead-Poisoning of Raptors in France and Elsewhere. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 25, S. 183-192, doi:10.1006/eesa.1993.1017.
- Pain D.J., Mateo R., Green R.E. (2019): Effects of lead from ammunition on birds and other wildlife: A review and update. *Ambio* 48, S. 935-953, doi:10.1007/s13280-019-01159-0.
- Paulsen P., Bauer F., Sager M., Schuhmann-Irschik I. (2015): Model studies for the release of metals from embedded rifle bullet fragments during simulated meat storage and food ingestion. *European Journal of Wildlife Research* 61, S. 629-633, doi:10.1007/s10344-015-0926-4.
- Paulsen P., Sager M. (2017): Nickel and copper residues in meat from wild artiodactyls hunted with nickel-plated non-lead rifle bullets. *European Journal of Wildlife Research* 63, 63, doi:10.1007/s10344-017-1123-4.
- Pierce B.L., Roster T.A., Frisbie M.C., Mason C.D., Roberson J.A. (2015): A comparison of lead and steel shot loads for harvesting mourning doves. *Wildlife Society Bulletin* 39, S. 103-115, doi:10.1002/wsb.504.
- R Core Team (2020): R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Wien, Österreich. <https://www.R-project.org/> (abgerufen am 15.04.2020).
- Ringelman J.K., Miller M.W., Andelt W.F. (1993): Effects of Ingested Tungsten-Bismuth-Tin Shot on Captive Mallards. *Journal of Wildlife Management* 57, S. 725-732, doi:10.2307/3809072.
- Salminen R., Batista M.J., Bidovec M., Demetriades A., De Vivo B., De Vos W., Duris M., Gilucis A., Gregorauskiene V., Halamic J., Heitzmann P., Lima A., Jordan G., Klaver G., Klein P., Lis J., Locutura J., Marsina K., Mazreku A., O'Connor P.J., Olsson S.Å., Ottesen R.-T., Petersell V., Plant J.A., Reeder S., Salpeteur I., Sandström H., Siewers U., Steenfelt A., Tarvainen T. (2006): Geochemical Atlas of Europe. Part 1 - Background Information, Methodology, and Maps. Geological survey of Finland, Espoo.
- Sanderson G.C., Anderson W.L., Foley G.L., Skowron L.M., Brawn J.D., Seets J.W. (1997): Acute toxicity of ingested bismuth alloy shot in game-farm mallards. *Illinois Natural History Survey Bulletin* 35, 3, doi:10.5962/bhl.title.50157.
- Schwarz D., Fäth J., Göttlein A. (2015): Development of a standardized test method for investigating the environmental solubility of metal ions from materials used in rifle bullets. *Allgemeine Forst und Jagdzeitung* 186, S. 175-187.
- Shuhaimi-Othman M., Yakub N., Ramle N.-A., Abas A. (2011): Toxicity of Metals to a Freshwater Ostracod: *Stenocypris major*. *Journal of Toxicology* 2011, S. 1-8, doi:10.1155/2011/136104.
- Soeder D.J., Miller C.V. (2003): Ground-Water Contamination From Lead Shot at Prime Hook National Wildlife Refuge, Sussex County, Delaware. U.S. Department of the Interior and U.S. Geological Survey in cooperation with the U.S. Fish and Wildlife Service.

- Spehar R.L., Anderson R.L., Fiandt J.T. (1978): Toxicity and Bioaccumulation of Cadmium and Lead in Aquatic Invertebrates. *Environmental Pollution* 15, S. 195-208, doi:10.1016/0013-9327(78)90065-4.
- Strigul N., Koutsospyros A., Arienti P., Christodoulatos C., Dermatas D., Braida W. (2005): Effects of tungsten on environmental systems. *Chemosphere* 61, S. 248-258, doi:10.1016/j.chemosphere.2005.01.083.
- Takeno N. (2005): Atlas of Eh-pH diagrams. Geological survey of Japan open file report No. 419, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology Research Center for Deep Geological Environments, Ibaraki, Japan.
- Thomas S., Birbilis N., Venkatraman M., Cole I. (2012): Corrosion of Zinc as a Function of pH. *Corrosion, The Journal of Science and Engineering* 68, S. 1-9, doi:10.5006/1.3676630.
- Thomas V.G. (2016): Elemental tungsten, tungsten-nickel alloys and shotgun ammunition: resolving issues of their relative toxicity. *European Journal of Wildlife Research* 62, S. 1-9, doi:10.1007/s10344-015-0979-4.
- Thomas V.G. (2019): Chemical compositional standards for non-lead hunting ammunition and fishing weights. *Ambio* 48, S. 1072-1078, doi:10.1007/s13280-018-1124-x.
- Thomas V.G., Guitart R. (2003): Evaluating non-toxic substitutes for lead shot and fishing weights. *Environmental Policy and Law* 33, S. 150-154.
- Thomas V.G., McGill I.R. (2008): Dissolution of copper, tin, and iron from sintered tungsten-bronze spheres in a simulated avian gizzard, and an assessment of their potential toxicity to birds. *Science of the Total Environment* 394, S. 283-289, doi:10.1016/j.scitotenv.2008.01.049.
- Tierschutzgesetz in der Fassung der Bekanntmachung vom 18. Mai 2006 (BGBl. I S. 1206, 1313), das zuletzt durch Artikel 1 des Gesetzes vom 17. Dezember 2018 (BGBl. I S. 2586) geändert worden ist.
- Tollett V.D., Benvenuti E.L., Deer L.A., Rice T.M. (2009): Differential Toxicity to Cd, Pb, and Cu in Dragonfly Larvae (Insecta: Odonata). *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 56, S. 77-84, doi:10.1007/s00244-008-9170-1.
- Trinogga A.L., Courtiol A., Krone O. (2019): Fragmentation of lead-free and lead-based hunting rifle bullets under real life hunting conditions in Germany. *Ambio* 48, S. 1056-1064, doi:10.1007/s13280-019-01168-z.
- Tsuji L.J.S., Nieboer E. (1997): Lead Pellet Ingestion in First Nation Cree of the Western James Bay Region of Northern Ontario, Canada: Implications for a Nontoxic Shot Alternative. *Ecosystem Health* 3, S. 54-61, doi:10.1111/j.1526-0992.1997.00706.pp.x.
- Tsuji L.J.S., Nieboer E., Karagatzides J.D., Hanning R.M., Katapatuk B. (1999): Lead Shot Contamination in Edible Portions of Game Birds and Its Dietary Implications. *Ecosystem Health* 5, S. 183-192, doi:10.1046/j.1526-0992.1999.09929.x.
- Tsuji L.J.S., Wainman B.C., Martin I.D., Sutherland C., Weber J.-P., Dumas P., Nieboer E. (2008): Lead shot contribution to blood lead of First Nations people: The use of lead isotopes to identify the source of exposure. *Science of the Total Environment* 405, S. 180-185, doi:10.1016/j.scitotenv.2008.06.048.
- Urbano A., Rodrigues C., Alpoim M. (2008): Hexavalent chromium exposure, genomic instability and lung cancer. *Gene Therapy and Molecular Biology* 12, S. 219-238.

- USEPA (2005): Best management practices for lead outdoor shooting ranges. EPA-902-B-01-001. United States Environmental Protection Agency, Region II, New York, US.
- USFWS (1997): Migratory bird hunting: Revised test protocol for nontoxic approval procedures for shot and shot coating; 50 CFR Part 20; Department of the Interior. U.S. Fish and Wildlife Service. Washington, DC. Federal Register 62, S. 63608-63615.
- VanderSchee C.R., Kuter D., Bolt A.M., Lo F.-C., Feng R., Thieme J., Chen-Wiegart Y.-c.K., Williams G., Mann K.K., Bohle D.S. (2018): Accumulation of persistent tungsten in bone as in situ generated polytungstate. *Communications Chemistry* 1, 8, doi:10.1038/s42004-017-0007-6.
- Vardy D.W., Santore R., Ryan A., Giesy J.P., Hecker M. (2014): Acute toxicity of copper, lead, cadmium, and zinc to early life stages of white sturgeon (*Acipenser transmontanus*) in laboratory and Columbia River water. *Environmental Science and Pollution Research* 21, S. 8176-8187, doi:10.1007/s11356-014-2754-6.
- Vinodhini R., Narayanan M. (2008): Bioaccumulation of heavy metals in organs of fresh water fish *Cyprinus carpio* (Common carp). *International Journal of Environmental Science and Technology* 5, S. 179-182, doi:10.1007/BF03326011.
- von Wissmann H. (1967): *Der Schrotschuss: Ballistik; Trefferleistung und Wirkung; Ausführung und Funktion von Schrotgewehren; Prüfverfahren; Gefährdungsbereiche von Schrotschüssen*. 2. Auflage. Verlag Paul Parey, Hamburg und Berlin.
- Wellbrock N., Bolte A., Flessa H. (2016): *Dynamik und räumliche Muster forstlicher Standorte in Deutschland: Ergebnisse der Bodenzustandserhebung im Wald 2006 bis 2008*. Johann Heinrich von Thünen Institut. Braunschweig.
- Zeitler R. (2012): Wirklich besser, schneller, gesünder? Jagd in Bayern 5, S. 37-38.

6. Liste der Vorveröffentlichungen

Publikationen

- Fäth J., Feiner M., Beggel S., Geist J., Göttlein A. (2018a): Leaching behavior and ecotoxicological effects of different game shot materials in freshwater. *Knowledge and Management of Aquatic Ecosystems* 419, 24, doi:10.1051/kmae/2018009.
- Fäth J., Goretzko D., Pargent F., Gessinger M., Pfeiffer W., Brack L., Liu T., Warter T., Günther F., Kuchenhoff H., Göttlein A. (2018b): Investigating target ballistic characteristics of conventional and alternative shotgun ammunition for the applicability in hunting. *Allgemeine Forst und Jagdzeitung* 189, S. 161-172, doi:10.23765/afjz0002028.
- Fäth J., Göttlein A. (2017): Comparative investigation of the metal leaching from conventional and alternative game shot in a percolation experiment. *Allgemeine Forst und Jagdzeitung* 188, S. 222-232, doi:10.23765/afjz0002016.
- Fäth J., Göttlein A. (2019): Assessing the leaching behavior of different gunshot materials in natural spring waters. *Environmental Sciences Europe* 31, 57, doi:10.1186/s12302-019-0249-2.
- Fäth J., Günther F., Gessinger M., Langer F., Küchenhoff H., Göttlein, A. (2020): Target ballistic properties of conventional and alternative shot ammunition with different shotgun configurations. *Allgemeine Forst und Jagdzeitung* 191, S. 37-49, doi: 10.23765/afjz0002058.

Tagungsbeiträge

- Fäth, J., Göttlein, A. (2018). Vergleichende Bewertung der Metallionenfreisetzung konventioneller und alternativer Jagdschrotmaterialien. In: *Berichte des Forschungszentrums Waldökosysteme der Universität Göttingen, Reihe B, Band 83, Forstwissenschaftliche Tagung 2018 in Göttingen*; ISBN 978-3-940617-11-8, S. 398.

Forstliche Forschungsberichte München

Schriftenreihe des Zentrums Wald Forst Holz Weihenstephan

Stand: 09.11.2021

* zuzüglich 7 % USt, einschließlich Versand

lfd. Nr.	Jahr	Autor	Titel	Bezugspreis*
222	2022	J. Fäth	Vergleichende Betrachtung konventioneller und alternativer Schrotmaterialien hinsichtlich ihrer Wirkung in der Umwelt sowie ihrer zielballistischen Eigenschaften anhand standardisierter Verfahren; 96 S.	20,00 €
221	2021	K. Stimm (Hrsgb.)	Die Eiche - Facetten zu Ökologie, Naturschutz, Wachstum und waldbaulichen Perspektiven; 306 S.	30,00 €
220	2020	J. Ewald, A. Göttlein, J. Prietzel, M. Kohlpaintner, B. Reger, M. Olleck	Alpenhumus als klimasensitiver C-Speicher und entscheidender Standortfaktor im Bergwald; 154 S.	25,00 €
219	2021	B. Felbermeier, B. Stimm (Hrsgb.)	Waldbau weltweit 2.0 - Festschrift anlässlich der Verabschiedung von Prof. Dr. Dr. Reinhard Mosandl; 282 S.	30,00 €
218	2020	J. Hamberger (Hrsgb.)	Beiträge zur Forstgeschichte: Festschrift zur Ruhestandsversetzung von LWF-Präsident Olaf Schmidt; 214 S.	30,00 €
217	2017	E. Thurm	Mixed stands of Douglas-fir and European beech compared to pure stands: Patterns and growth analyses in dependence of site conditions	25,00 €
216	2017	J. Hamberger (Hrsgb.)	Forum Forstgeschichte - Festschrift zum 25-jährigen Bestehen des Arbeitskreises Forstgeschichte; 162 S.	25,00 €
215	2016	A. König, M. Scheingraber, J. Mitschke	Energiegehalt und Qualität der Nahrung von Rehen (<i>Capreolus capreolus</i>) im Jahresvergleich in zwei unterschiedlich geprägten Habitaten	25,00 €
214	2015	A. Wallner, R. Seitz, (Hrsgb.)	Der gepixelte Wald - Reloaded; 148 S.	25,00 €
213	2015	A. Schubert, W. Falk, U. Stetter (Hrsgb.)	Waldböden in Bayern - Ergebnisse der BZE II; 144 S.	25,00 €
212	2014	A. Göttlein, K. Katzensteiner, A. Rothe	Standortsicherung im Kalkalpin - SicALP; Abschlussbericht zum Forschungsprojekt INTERREG BY/Ö J00183	18,00 €
211	2012	S. Korten, J. Hamberger, R. Pausch	Beiträge zur Forstlichen Arbeitswissenschaft und Angewandten Informatik - Festschrift zur Emeritierung von Prof. Dr. Walter Warkotsch	15,00 €
210	2011	B. Michler, A. Fischer	Arzneipflanzen in Bayerischen Wäldern: Analyse des natürlichen, nachhaltig nutzbaren Potenzials	15,00 €
209	2010	O. Schmidt, R. Seitz	Der gepixelte Wald - Forstliche Fernerkundung vor dem Hintergrund aktueller Entwicklungen in Umwelt und Technik	15,00 €
208	2010	B. Beinhofer	Zur Anwendung der Portfoliotheorie in der Forstwissenschaft	20,00 €
207	2009	S. Höllerl	Auswirkung von waldbaulichen Maßnahmen auf die Stabilität von Fichtenreinbeständen in der Bergmischwaldstufe der Bayerischen Alpen	25,00 €
206	2009	J. Hamberger	Forum Forstgeschichte Festschrift zum 65. Geburtstag von Prof. Dr. Egon Gundermann	25,00 €
205	2007	E. Gundermann, O. Schmidt	Forum Forstgeschichte Ergebnisse des Arbeitskreises Forstgeschichte in Bayern 2005 - 2007	15,00 €
204	2007	S. Korten	Holzernteschäden an Fichten-Buchen-Verjüngung Ausmaß, Verteilung, Prognose und Bewertungsansätze	41,00 €
203	2007	R. Schmidt	Forstgeschichte des Hochstifts Eichstätt von den Anfängen bis zur Säkularisation	vergriff.
202	2006	M. Heurich	Evaluierung und Entwicklung von Methoden zur automatisierten Erfassung von Waldstrukturen aus Daten flugzeuggetragener Fernerkundungssensoren	43,00 €
201	2006	F. Schönfeld et al.	Einfluss des Häutungshemmers Diflubenzuron auf die Fauna von Waldlebensgemeinschaften	20,00 €
200	2005	S. Wittkopf	Zur Bereitstellung von Hackgut zur thermischen Verwertung durch Forstbetriebe in Bayern	18,00 €
199	2005	R. Pausch	Ein System-Ansatz zur Darstellung des Zusammenhangs zwischen Waldstruktur, Arbeitsvolumen und Kosten in naturnahen Wäldern Bayerns	38,00 €
198	2005	E. Gundermann, O. Schmidt, R. Beck	Forum Forstgeschichte Ergebnisse des Arbeitskreises Forstgeschichte in Bayern 2003/2004	15,00 €
197	2004	A. Fischer, U. Wotschikowsky	Wald und Schalenwild in den Isaraunen Waldökologisch-wildbiologisches Gutachten für das Rotwildgebiet Isaraunen	18,00 €
196	2003	R. Blaschke, B. Felbermeier	Satellitendaten für die Forstwirtschaft - Nutzeranforderungen der forstlichen Praxis und Potential der optischen Satellitenfernerkundung	23,00 €

195	2003	T. Nörr	Wurzeldeformationen - ein Risiko für die Bestandesstabilität? Entstehung, Entwicklung und Auswirkungen von Wurzeldeformationen	24,00 €
194	2003	M. Zierhut	Die Geschichte der Traunsteiner Salinenwälder	50,00 €
193	2003	T. Knoke	Eine Bewertung von Nutzungsstrategien für Buchenbestände (<i>Fagus sylvatica</i> L.) vor dem Hintergrund des Risikos der Farbkernbildung - eine waldbaulich-forstökonomische Studie	15,00 €
192	2003	R. Mosandl, H. El Kab, B. Stimm	Waldbau - weltweit Beiträge zur internationalen Waldbauforschung Silviculture - worldwide Contributions to international silvicultural research	18,00 €
191	2003	E. Gundermann, R. Beck	Forum Forstgeschichte Ergebnisse des Arbeitskreises Forstgeschichte in Bayern 2000-2002	15,00 €
190	2002	A. Spangenberg	Stickstoffbelastung an Waldrändern- Untersuchungen in südbayerischen Regionen mit hoher Ammoniakemission	13,00 €
189	2002	O. Bauer	Von der ungeregelten Waldnutzung zur nachhaltigen Forstwirtschaft. Eine Analyse der Prozesse in Bayern an der Schwelle zum 19. Jahrhundert	vergriff.
188	2002	J. Hamberger	GPS als Mittel zum umweltschonenden Maschineneinsatz: Navigation von Forstmaschinen und Dokumentation ihrer Fahrbewegungen	15,00 €
187	2002	A. Schubert	Bayerische Waldboden-Dauerbeobachtungsflächen - Bodenuntersuchungen -	46,00 €
186	2002	H.-P. Dietrich, S. Raspe, T. Preuhsler	Inventur von Biomasse- und Nährstoffvorräten in Waldbeständen	15,00 €
185	2001	K. Hammel, M. Kennel	Charakterisierung und Analyse der Wasserverfügbarkeit und des Wasserhaushaltes von Waldstandorten in Bayern mit dem Simulationsmodell BROOK90	12,00 €
184	2001	S. Raspe	Konzepte für eine integrierende Standardauswertung der Messergebnisse von den bayerischen Waldklimastationen	13,00 €
183	2001	S. Reimeier	Analyse der Zuwachsveränderungen von Waldbeständen und Möglichkeiten der Prognose aus Daten permanenter Stichprobeninventuren	18,00 €
182	2001	A. Bauer	Möglichkeiten zur Extensivierung der Forsteinrichtung im Hochgebirge durch Einsatz moderner Techniken der Luftbilddauswertung	13,00 €
180	2000	E. Gundermann, R. Beck	Forum Forstgeschichte Ergebnisse des Arbeitskreises Forstgeschichte in Bayern 1998/1999	13,00 €
179	2000	B. Küster	Die Auswirkungen unterschiedlicher waldbaulicher Behandlungen auf das Wachstum und die Qualitätsentwicklung junger Traubeneichen (<i>Quercus petraea</i> (Matt.) Liebl.)	18,00 €
178	2000	E. Gundermann, G. Braun	Waldbelange der Infrastrukturplanung	7,50 €
177	1999	F. J. Mayer	Beziehungen zwischen der Belaubungsdichte der Waldbäume und Standortparametern - Auswertung der bayerischen Waldzustandsinventuren -	12,00 €
176	1999	A. Fischer, R. Mössmer	Forschung in Sturmwurf-Ökosystemen Mitteleuropas	12,00 €
175	1999	KOLLOQUIUM	Die Bedeutung forstwirtschaftlicher Zusammenschlüsse als Marktpartner Herausforderungen und Entwicklungsmöglichkeiten	7,50 €
174	1998	W. Warkotsch, K. Dummel	Formec '98 32. Internationales Symposium Mechanisierung der Waldarbeit	12,00 €
173	1998	E. Gundermann, R. Beck	Forum Forstgeschichte Ergebnisse des Arbeitskreises Forstgeschichte in Bayern 1997	12,00 €
172	1998	P. Bartelheimer, M. Moog, M. Suda	Waldbewirtschaftung und Holzimage Konzepte und Probleme	7,50 €
171	1998	M. Bachmann	Indizes zur Erfassung der Konkurrenz von Einzelbäumen. Methodische Untersuchung in Bergmischwäldern	20,50 €
170	1998	T. Knoke	Analyse und Optimierung der Holzproduktion in einem Plenterwald - zur Forstbetriebsplanung in ungleichaltrigen Wäldern	vergriff.
169	1998	H. Moeschke	Abflußgeschehen im Bergwald - Untersuchungen in drei bewaldeten Kleinzugsgebieten im Flysch der Tegerseer Berge	20,50 €
168	1998	M. Kennel	Modellierung des Wasser- und Stoffhaushaltes von Waldökosystemen Fallstudien: Forsthydrologisches Forschungsgebiet Krofdorf Referenzeinzugsgebiet Große Ohe	24,00 €
167	1998	K.-H. Mayer	Die Forstgeschichte des Fichtelgebirges	vergriff.
166	1997	T. Preuhsler, W. Grimmeisen	Methoden zur Bodenfeuchte-Erfassung	12,00 €
165	1997	W. Warkotsch	Entwicklungen in der Forstlichen Arbeitswissenschaft, Verfahrenstechnik und Angewandten Informatik	10,50 €
164	1997	A. Menzel	Phänologie von Waldbäumen unter sich ändernden Klimabedingungen - Auswertung der Beobachtungen in den Internationalen Phänologischen Gärten	15,50 €

			und Möglichkeiten der Modellierung von Phänodaten	
163	1997	A. Rothe	Einfluß des Baumartenanteils auf Durchwurzelung, Wasserhaushalt, Stoffhaushalt und Zuwachsleistung eines Fichten-Buchen-Mischbestandes am Standort Höglwald	vergriff.
162	1997	KOLLOQUIUM	Entwicklung der Wirtschaftsbeziehungen zu Osteuropa - Bedrohung oder Chance	7,50 €
161	1997	E. Gundermann, R. Beck	Forum Forstgeschichte. Ergebnisse des Arbeitskreises Forstgeschichte in Bayern 1996	vergriff.
160	1996	M. Reuther et al.	Waldzustandserfassung im Fichtelgebirge und Erzgebirge mit Hilfe der Fernerkundung	20,50 €
159	1996	K. Böswald	Zur Bedeutung des Waldes und der Forstwirtschaft im Kohlenstoffhaushalt, eine Analyse am Beispiel des Bundeslandes Bayern	10,50 €
158	1996	Ch. Ammer	Konkurrenz um Licht - Zur Entwicklung der Naturverjüngung im Bergmischwald	16,50 €
157	1996	D. Matthies	Neuartige Verfahren zur Bestimmung der Gasleitfähigkeit von porösen Materialien, insbesondere von Böden	16,50 €
156	1996	KOLLOQUIUM	Großschutzgebiete. Ökonomische und politische Aspekte	10,00 €
155	1996	M. Wäber	Aktives Biomonitoring von Immissionswirkungen. Bewertung ausgewählter Methoden	15,50 €
154	1996	J. Breitsameter	Untersuchungen zum Feststoffaustrag aus unterschiedlich dicht bewaldeten Kleineinzugsgebieten im Flysch und in den Kalkalpen der Tegernseer Berge	16,50 €
153	1995	T. Preuhsler	Methoden der Permanent-Zuwachsmessung	10,50 €
152	1995	E. Gundermann, R. Beck	Forum Forstgeschichte. Ergebnisse des Arbeitskreises Forstgeschichte in Bayern 1995	10,50 €
151	1995	S. Nüsslein	Struktur und Wachstumsdynamik jüngerer Buchen-Edellaubholz-Mischbestände in Nordbayern	18,00 €
150	1995	K.-H. Häberle	Wachstumsverhalten und Wasserhaushalt eines Fichtenklones (Picea abies (L.)Karst.)unter erhöhten CO ₂ - und O ₃ -Gehalten der Luft bei variierter Stickstoff- und Wasserversorgung	12,00 €
149	1995	E. Kolb	Einfluß einer Klimaerwärmung auf den Stickstoffhaushalt von Waldböden	10,50 €
148	1995	H. Breinlinger	Wavelet-Transformation und Neuronale Netze als Verfahren der Digitalen Signalverarbeitung für forstwissenschaftliche Anwendungen	10,00 €
147	1995	KOLLOQUIUM	Marketing für Forst- und Holzprodukte.Bestandsaufnahme und Perspektiven	7,50 €
146	1994	U. Ammer, A. Fischer, R. Mössmer, H. Ut-schick	Das Seeholz bei Diessen am Ammersee. Pflege- und Entwicklungsplanung für ein waldreiches Naturschutzgebiet	27,00 €
145	1994	E.-M. Mössmer, U. Ammer, T. Knoke	Technisch-biologische Verfahren zur Schutzwaldsanierung in den oberbayerischen Kalkalpen	10,50 €
144	1994	M. Schmitt	Waldwachstumskundliche Untersuchungen zur Überführung fichtenreicher Baumhölzer in naturnahe Mischbestände mit Dauerwaldcharakter	17,50 €
143	1994	M. Suda, E. Gundermann	Auswirkungen und monetäre Bewertung von Wildschäden im Bereich wasserwirtschaftlicher Sanierungsflächen des Bayerischen Alpenraumes	16,50 €
142	1994	H. Löffler & Messe München GmbH	7. Internationaler Kongreß Interforst Juli 1994. Wald und Holz im Dienst der Umwelt	17,00 €
141	1994	M. Kahn	Modellierung der Höhenentwicklung ausgewählter Baumarten in Abhängigkeit vom Standort	17,00 €
140	1994	E.-M. Mössmer, U. Ammer	Pioniereigenschaften von Gehölzen in schneegleitgefährdeten Schutzwaldlagen im montanen und subalpinen Bereich der Bayerischen Kalkalpen	17,50 €
139	1994	C. Hofmann, H. Fischer, K.-E. Rehfuess	Bodenkundliche und hydrologische Untersuchungen in den Hochlagen des Inneren Bayerischen Waldes - Ein Beitrag zur Aufklärung der montanen Vergilbung von Fichtenbeständen	17,50 €
138	1994	J. Guttenberger	Energetische Bedingungen für die Schneeverdunstung im Wald und im Freiland	17,00 €
137	1994	E. Gundermann, K.-R. Volz	Forum Forstgeschichte. Ergebnisse des Arbeitskreises Forstgeschichte in Bayern 1994	7,50 €
136	1994	KOLLOQUIUM	Rohholzabsatz als Organisationsproblem	8,50 €
135	1993	H.-G. Michiels	Die Stellung einiger Baum- und Straucharten in der Struktur und Dynamik der Vegetation im Bereich der hochmontanen und subalpinen Waldstufe der Bayerischen Kalkalpen	14,00 €

134	1993	B. Felbermeier	Der Einfluß von Klimaänderungen auf die Areale von Baumarten. Methodenstudie und regionale Abschätzung für die Rotbuche (<i>Fagus sylvatica</i> L.) in Bayern	13,00 €
133	1993	Ch. Kölling	Die Zusammensetzung der Bodenlösung in sturmgeworfenen Fichtenforst (<i>Picea abies</i> (L.)Karst.)- Ökosystemen	10,50 €
131	1993	A. Fuchs	Wiederholungsaufnahme und Auswertung einer permanenten Betriebsinventur im Bayerischen Forstamt Ebrach	12,00 €
130	1993	W. Koch	Langjähriger Reinluft/Standortluft-Vergleich des Gaswechsels von Fichte unter Freilandbedingungen - Ein Beitrag zur Waldschadensforschung	5,50 €
129	1993	R. Kotru	Structure and developmental dynamics of natural spruce (<i>Picea smithiana</i> (Wall.) Boissier) - silver fir (<i>Abies pindrow</i> Royle) forests in the Indian North-western Himalayas under varying degrees of human impact	13,00 €
128	1993	A. Brunner	Die Entwicklung von Bergmischwaldkulturen in den Chiemgauer Alpen und eine Methodenstudie zur ökologischen Lichtmessung im Wald	14,00 €
127	1993	KOLLOQUIUM	Perspektiven für Angebot und Nachfrage auf den Industrieholzmärkten	6,50 €
126	1993	P. Burschel, E. Kürsten, B. C. Larson	Die Rolle von Wald und Forstwirtschaft im Kohlenstoffhaushalt - Eine Betrachtung für die Bundesrepublik Deutschland	vergriff.
125	1992	R. Mössmer et al.	Erhebung des Waldzustandes in Bayern 1989 bis 1991. Landesweite terrestrische Erhebung, Luftbilder, Dauerbeobachtungsflächen	12,00 €
124	1992	M. Freist-Dorr	Struktur und Wachstum süddeutscher Trauben-Eichen-Buchen-Mischbestände. Darstellung am Beispiel langfristig beobachteter Versuchsflächen	13,00 €
123	1992	S. Ammer	Auswirkungen experimenteller saurer Beregnung und Kalkung auf die Lumbricidenfauna und deren Leistungen (Höglwaldexperiment)	13,00 €
122	1992	H. WERNER	Das Indigopapier - Sensitives Element zum Aufbau von Passivsammlern zur Messung von Ozonimmissionen	12,00 €
121	1992	KOLLOQUIUM	Die Waldbesitzstruktur in Deutschland als Problem der Forst- und Holzwirtschaft	6,50 €
120	1992	G. Heiss	Erfassung und Bewertung großflächiger Waldgebiete zum Aufbau eines Schutzgebietssystems in der Bundesrepublik Deutschland	vergriff.
119	1992	F. Binder	Aufforstung in Waldschadensgebieten -Untersuchungen zur künstlichenVerjüngung von Beständen im Frankenwald, Fichtelgebirge und in den Bayerischen Kalkalpen	13,00 €
118	1992	A. Hantge	Eignung der Isoenzymmuster von Peroxidase, Superoxid-Dismutase und Saurer Phosphatase aus Nadeln der Fichte (<i>Picea abies</i> (L.)Karst.)zur Indikation von Schadstoffeinflüssen	12,00 €
117	1992	A. K. Khattak	Development of a model forest management plan for the Panjul forest in Western Himalaya (Pakistan)	12,00 €
116	1992	H. Wolf	Untersuchungen zur genetischen Variation des Monoterpenmusters im Nadelharz der Weißtanne (<i>Abies alba</i> Mill.)	12,00 €
115	1992	H. Pretzsch	Konzeption und Konstruktion von Wachstumsmodellen für Rein- und Mischbestände	15,50 €
114	1991	U. Sauter	Versuche zur Wirkung von sulfatisch, carbonatisch und silikatisch gebundenem Magnesium auf Ernährungszustand und Wachstum junger Fichten, chemischen Bodenzustand und Sickerwasserbefrachtung	17,00 €
113	1991	KOLLOQUIUM	Chancen und Probleme für die Forst- und Holzwirtschaft im geeinten Deutschland	7,50 €
112	1991	J. Hamberger	Geschichte des Waldes der Stadt Iphofen	12,00 €
111	1991	H. El Kateb	Der Einfluß waldbaulicher Maßnahmen auf die Sproßgewichte von Naturverjüngungspflanzen im Bergmischwald	12,00 €
110	1991	G. Ohrner	Zur Herleitung von Stücklohntarifen in der Holzernte, dargestellt am Beispiel der Holzernte in den bayerischen Hochgebirgsforstämtern	14,00 €
109	1991	M. Weber	Waldbauliche Untersuchungen zu den neuartigen Waldschäden in jungen Fichtenbeständen Ostbayerns	7,50 €
108	1990	K.-R. Volz	Die staatliche Waldankaufspolitik als Bestandteil der Forstpolitik - Eine Untersuchung am Beispiel der Landesforstverwaltung Baden-Württemberg -	12,00 €
107	1990	H. Weisgerber	Beiträge zur genetischen Variation der Waldbäume und Gefahren der Genverarmung durch Pflanzenzüchtung	15,00 €
106	1990	H.-W. Führer	Einflüsse des Waldes und waldbaulicher Maßnahmen auf Höhe, zeitliche Verteilung und Qualität des Abflusses aus kleinen Einzugsgebieten - Projektstudie im Krodorfer Buchenforst	15,50 €
105	1990	W. Foerster	Zusammenfassende ertragskundliche Auswertung der Kiefern-Düngungsversuchsflächen in Bayern - ein Beitrag zur Beschreibung des Kiefernwachstums in Süddeutschland	15,00 €

104	1990	J. Schmidt	Überlegungen zur Erfassung und Beschreibung von Wachstumsgängen am Beispiel der Durchmesserentwicklung der letzten Jahrzehnte von Fichtenaltbeständen in Bayern unter besonderer Berücksichtigung witterungsbedingter Zuwachsreaktion	12,00 €
103	1990	KOLLOQUIUM	Aktivitäten der EG aus der Sicht der deutschen Forst- und Holzwirtschaft	7,50 €
102	1990	M. Alcubilla, R. Heibl, K.-E. Rehfuess	Langfristige Effekte von Düngungsmaßnahmen auf die chemische Zusammensetzung von Fichtenbast und -holz und ihre Hemmwirkung gegenüber Heterobasidion annosum (Fr.) Bref. - Ein Beitrag zur Rotfäuleforschung -	10,50 €
101	1990	T. Preuksler	Einfluß von Grundwasserentnahmen auf die Entwicklung der Waldbestände im Raum Genderkingen bei Donauwörth	6,50 €
100	1989	M. Fischer	Schwefel-Vorräte und -Bindungsformen süddeutscher Waldböden in Abhängigkeit von Gestein und atmogener Deposition	13,00 €
99	1989	B.-M. Liss	Die Wirkung der Weide auf den Bergwald - Ergebnisse mehrjähriger Untersuchungen -	7,50 €
98	1989	W. Netsch	Entstehung und Umsetzung weiderechtlicher Bestimmungen des Bayerischen Forstrechtegesetzes (FoRG) von 1958	18,00 €
97	1989	U. Utschig	Waldwachstumskundliche Untersuchungen im Zusammenhang mit Waldschäden. Auswertung der Zuwachstrendanalyseflächen des Lehrstuhls für Waldwachstumskunde für die Fichte (Picea abies (L.) Karst.) in Bayern	12,00 €
96	1989	KOLLOQUIUM	Der EG-Binnenmarkt. Chancen und Risiken aus Sicht von Forst- und Holzwirtschaft	7,50 €
95	1989	M. Suda	Stammfäuleschäden im Fichtelgebirge. Inventur, Statistische Analyse und Bewertung von Wurzel- und Wundfäule an Fichte	7,50 €
94	1988	E. Kennel, A. Reitter	Waldschadensinventur Bayern Ergebnisse 1986 und 1988	12,00 €
93	1988	W. Hauke	Die Geschichte des Schnitzhandwerks und der Waldnutzung in Oberammergau und im Werdenfeller Land im Vergleich zu anderen traditionellen Schnitzlandschaften	15,50 €
92	1988	F. Franz, H. Pretzsch	Zuwachsverhalten und Gesundheitszustand der Waldbestände im Braunkohlekraftwerkes Schwandorf	7,50 €
91	1988	F. Straubinger	Untersuchungen zur ertragskundlichen Charakterisierung langfristiger Verjüngungsgänge in Buchen-Eichen-Kiefern-Mischbeständen des Forstamtes Ebrach und zu ihrer Erfassung durch Stichproben	10,00 €
90	1988	KOLLOQUIUM	Anbau schnellwachsender Laubbaumarten in Kurzumtrieben auf landwirtschaftlichen Nutzflächen als Problem von Forst- und Holzwirtschaft	7,50 €
89	1988	U. Pröbstl	Auswirkungen des Waldsterbens auf Erholung und Fremdenverkehr in waldreichen Mittelgebirgslandschaften Bayerns	10,00 €
88	1988	H. Löffler	Langzeitlagerung von Stammholz und Schnittholz	11,00 €
87	1988	B.-M. Liss	Versuche zur Waldweide - Der Einfluss von Weidevieh und Wild auf Verjüngung, Bodenvegetation und Boden im Bergmischwald der ostbayerischen Alpen	vergriff.
86	1988	R. Hüser, K.-E. Rehfuess	Stoffdeposition durch Niederschläge in ost- und südbayerischen Waldbeständen	7,50 €
85	1987	W. Warkotsch, R. Neubert	Untersuchungen zur Erhöhung der Tragfähigkeit von forstlichen Fahrwegen und deren Nachweis mittels dynamischer Verdichtungsprüfung	7,50 €
84	1987	W. Philipp	Die Aufforstung als Beitrag zur Lösung des Überschußproblems in der Landwirtschaft Bayerns	15,50 €
83	1987	H. Röhle	Entwicklung von Vitalität, Zuwachs und Biomassestruktur der Fichte in verschiedenen bayerischen Untersuchungsgebieten unter dem Einfluss der neuartigen Walderkrankungen	7,50 €
82	1987	A. Knorr	Ernährungszustand, Standortansprüche und Wuchsleistung der Esche (Fraxinus excelsior L.) in Bayern	10,00 €
81	1987	T. Preuksler	Wachstumsreaktionen nach Trassenhieb in Kiefernbeständen	10,00 €
80	1987	KOLLOQUIUM	Die Produktion nachwachsender Rohstoffe auf bisherigen landwirtschaftlichen Flächen aus Sicht von Forst- und Holzwirtschaft	vergriff.
79	1987	K. Foerst, U. Sauter, W. Neuerburg	Bericht zur Ernährungssituation der Wälder in Bayern und über die Anlage von Walddüngeversuchen	6,00 €
78	1987	U. Ammer et al.	Der Einfluss des Altmühlüberleiters bei Gunzenhausen auf die Entwicklung des Artenspektrums, die Vitalität und das Wachstum der benachbarten Kiefernbestände	8,50 €
77	1987	K. v. Gadow	Untersuchungen zur Konstruktion von Wuchsmodellen für schnellwüchsige Plantagenbaumarten	7,50 €

76	1986	H. Weiger	Experimentelle Untersuchungen in nordbayerischen Nadelwaldbeständen über den Wasserhaushalt und den Stickstoffeintrag nach Stickstoffdüngungen	15,50 €
75	1986	Ch. Bosch	Standorts- und ernährungskundliche Untersuchungen zu den Erkrankungen der Fichte (<i>Picea abies</i> (L.) Karst.) in höheren Gebirgslagen	10,00 €
74	1986	R. Amtmann	Dynamische Windbelastung von Nadelbäumen	vergriff.
73	1986	R. Mössmer	Verteilung der neuartigen Waldschäden an der Fichte nach Bestandes- und Standortmerkmalen in den Bayerischen Alpen	7,50 €
72	1986	KOLLOQUIUM	Produktionsziele, Zielsortimente und Rohholzvermarktung aus Sicht von Forst- und Holzwirtschaft	5,00 €
71	1986	R. Plochmann, Ch. Hieke	Schadensereignisse in den Wäldern Bayerns - Eine Zusammenstellung der forstlichen Literatur seit Beginn des 18. Jahrhunderts	7,50 €
70	1986	E. Kennel, A. Reitter	Waldschadensinventur Bayern 1985	vergriff.
69	1986	E. Reigber, G. Braun, H. Tränkner	Forstliche Bioindikatoruntersuchungen in Bayern - Die Kombination von Luftbildauswertung und Bioindikatoruntersuchung, dargestellt am Beispiel Oberallgäu 1983	10,00 €
68	1985	E. Reigber, G. Braun	Forstliche Bioindikatoruntersuchungen in Bayern - Methodik und erste Ergebnisse 1981/ 1982 -	10,00 €
67	1985	G. Zwirgmaier, H. Löffler, W. Patzak	Struktur und Frühinvalidität der Waldarbeiterschaft der Bayerischen Staatsforstverwaltung	7,50 €
66	1985	KOLLOQUIUM	Forderungen an eine Bundeswaldinventur aus der Sicht von Forst- und Holzwirtschaft	5,00 €
65	1985	H. Pretzsch	Wachstumsmerkmale süddeutscher Kiefernbestände in den letzten 25 Jahren	7,50 €
64	1985	E. Kennel, G. Zwirgmaier	Waldschadensinventur Bayern 1984	vergriff.
63	1985	E.-M. Mössmer	Einflußfaktoren für die Blaikenerosion auf beweideten und aufgelassenen Almflächen im kalkalpinen Bereich der Landkreise Miesbach und Rosenheim	6,50 €
62	1984	G. Maier	Aufnahme und Auswertung von Fichtenbeobachtungsflächen in Bayern	5,00 €
61	1984	R. Mosandl	Löcherhiebe im Bergmischwald	vergriff.
60	1984	KOLLOQUIUM	Der Holzaußenhandel als Problem von Forst- und Holzwirtschaft	6,00 €
59	1984	C.-Th. Bues	Radiodensitometrische Untersuchung der Variation von Jahringbreite und Holzdichte in südafrikanischen <i>Pinus radiata</i> -Beständen unter dem Einfluss des Klimas und verschiedener Durchforstungsmaßnahmen	6,50 €
58	1984	K. Uebelhör	Struktur und Dynamik von <i>Nothofagus</i> -Urwäldern in den Mittellagen der valdivianischen Anden Chiles	10,00 €
57	1983	E. Kennel	Waldschadensinventur Bayern 1983 - Verfahren und Ergebnisse -	7,50 €
56	1983	W. Mergner	Einfluss des Schalenwildes auf die bäuerliche Waldwirtschaft	vergriff.
55	1983	H.-U. Grosse	Untersuchungen zur künstlichen Verjüngung des Bergmischwaldes	vergriff.
54	1983	KOLLOQUIUM	Möglichkeiten der Stabilisierung des Rohholzmarktes als Problem von Forst- und Holzwirtschaft	6,00 €
53	1982	H. Rodenkirchen	Wirkungen von Meliorationsmaßnahmen auf die Bodenvegetation eines ehemaligen streugennutzten Kiefernstandortes in der Oberpfalz	vergriff.
52	1982	KOLLOQUIUM	Beschränkungen in der Produktion durch externe Einflüsse als Problem von Forst- und Holzwirtschaft	6,50 €
51	1982	H. Röhle	Struktur und Wachstum von Stieleichen-Mischbeständen auf grundwasserbeeinflussten Standorten in den Auewäldern Südbayerns	7,50 €
50	1982	A. Karameris	Analyse und Prognose der Erholungsnachfrage in Wäldern als forstlicher Beitrag zur Raumplanung	8,50 €
49	1981	KOLLOQUIUM	Die Statistik über Forst- und Holzwirtschaft - Bestandsaufnahme und Folgerungen	6,00 €
48	1981	M. Horndasch, F. Franz	Die Standortserkundung in den Staatswaldungen der Oberforstdirektion Augsburg	6,50 €
47	1981	W. Laatsch, B. Zenke	Verfahren zur Reichweiten- und Stoßdruckberechnung von Fließlawinen	7,50 €
46	1980	KOLLOQUIUM	Öffentlichkeitsarbeit als Problem von Forst- und Holzwirtschaft	6,00 €
45	1979	T. Preuhsler	Ertragskundliche Merkmale oberbayerischer Bergmischwald-Verjüngungsbestände auf kalkalpinen Standorten im Forstamt Kreuth	7,50 €

44	1979	A. van Laar	Biometrische Methoden in der Forstwissenschaft; Teil I: Verfahrensgrundlagen, Teil II: Auswertung forstlicher Versuche	7,50 €
43	1979	KOLLOQUIUM	Marktordnung für Rohholz als Problem für Forst- und Holzwirtschaft	7,50 €
42	1978	SYMPOSIUM	100 Jahre Forstwissenschaft in München	7,50 €
41	1978	E. Gundermann	Die Beurteilung der Umwelteinwirkungen von Forststraßen im Hochgebirge	7,50 €
40	1978	W. Kroth, G. Gleißner	Leistungen der bayerischen Forstbetriebe zur Verbesserung der Erholungs- und Schutzfunktion des Waldes	7,50 €
39	1978	KOLLOQUIUM	Mobilisierung der Nutzungsrückstände und Nutzungsreserven im Kleinprivatwald als Problem der Forst- und Holzwirtschaft	7,50 €
38	1977	P. Burschel, R. Eder, K.-E. Rehfuess, D. Kantarci	Waldbauliche, ökologische und bodenkundliche Untersuchungen in jungen Kiefernökosystemen nach unterschiedlichen Bodenbearbeitungen	7,50 €
37	1977	P. Burschel, H. Löw, C. Mettin	Waldbauliche Untersuchungen in den Hochlagen des Werdenfelser Landes	7,50 €
36	1977	U. Ammer, A. Pohlmann	Beispiele zur Rekultivierung von Aufschüttungen und Abgrabungen in stadtnahen Wäldern	7,50 €
35	1977	R. Mößmer, U. Ammer	Reiten in stadtnahen Wäldern - Modellplanung Forstenrieder Park München	7,50 €
34	1977	R. Lammel, R. Plochmann	Die Nutzung des Kleinprivatwaldes in Ostbayern und Perspektiven ihrer künftigen Entwicklung	7,50 €
33	1977	W. Warkotsch	Entscheidungshilfen zur Planung von Holzerntemaßnahmen	7,50 €
32	1977	G. Braun, A. v. Schönborn, E. Weber	Zur Feststellung und Bewertung von Waldschäden durch Immissionen	7,50 €
31	1977	H. Bleymüller	Untersuchungen über den Einfluss von Wirkstoffbehandlung, Pfropfung und Umweltveränderung auf das vegetative Wachstum und die Blühinduktion bei Fichte und Kiefer	7,50 €
30	1976	A. van Laar	Einzelbaum-Parameter der Fichte unter dem Einfluss von Standort und Umwelt	7,50 €
29	1976	KOLLOQUIUM	Die Holzaufkommensprognose für Bayern - Folgerungen für Forst und Holzwirtschaft	7,50 €
28	1976	H. Rall	Ziele und Struktur holzwirtschaftlicher Betriebe - Grundlagen und Ergebnisse empirischer Zielforschung im Landkries Rosenheim	7,50 €
27	1976	R. Lammel	Untersuchungen über die Struktur bäuerlicher Betriebe mit Wald und die Einstellungen und Ziele bäuerlicher Waldbesitzer	7,50 €
26	1976	J. Timinger	Beitrag zur Entwicklung eines Informationssystems für die Holzernte	7,50 €
25	1975	P. Bartelheimer, B. Frhr. v. Droste zu Hülsoff	Möglichkeiten der Zusammenarbeit von Forst- und Holzwirtschaft - Eine Modellkonzeption für die Optimierung der Wertschöpfung	7,50 €
24	1975	R. Stitzinger, M. Plettenberg, W. Guglhör, J. Timinger	Beiträge zum Rücken von Nadelschwachholz und zur Kalkulation von Maschinenkosten	7,50 €
23	1975	E. Seltzer	Untersuchungen über Struktur und Wachstum von Flurgehölzen in Oberbayern	7,50 €
22	1975	KOLLOQUIUM	Schalenwildbestände und Leistungsfähigkeit des Waldes als Problem der Forst- und Holzwirtschaft	7,50 €
21	1974	F. Bichlmaier, E. Gundermann	Beiträge zur Quantifizierung der Sozialfunktion des Waldes im bayerischen Hochgebirge	7,50 €
20	1974	KOLLOQUIUM	Die Rohstofffunktion im Rahmen der Wald funktionsplanung	7,50 €
19	1974	B. Nille	Ertragskundliche Untersuchungen von Aufforstungsbeständen im Rekultivierungsgebiet der Bayerischen Braunkohle-Industrie AG in Wackerdorf/Oberpfalz	7,50 €
18	1973	B. Deckelmann	Bayerische Waldinventur 1970/71; Inventurabschnitt III: Listenstichprobe	7,50 €
17				
16	1973	KOLLOQUIUM	Ergebnisse der Bayerischen Waldinventur 1970/71 - Folgerungen für die Forst- und Holzwirtschaft	7,50 €
15	1973	F. Franz, E. Kennel	Bayerische Waldinventur 1970/71; Inventurabschnitt I: Großrauminventur Kartenband	7,50 €
14	1973	F. Franz, E. Kennel	Bayerische Waldinventur 1970/71; Inventurabschnitt I: Großrauminventur Sondertabellen	7,50 €

13	1973	F. Franz, E. Kennel	Bayerische Waldinventur 1970/71; Inventurabschnitt I: Großrauminventur Strukturtabellen	7,50 €
12	1973	F. Franz, E. Kennel	Bayerische Waldinventur 1970/71; Inventurabschnitt I: Großrauminventur Basisabellen	7,50 €
11	1973	F. Bachler, B. Deckelmann, E. Kennel, R. Kennel, A. Schmidt, U. Wotschikowsky	Bayerische Waldinventur 1970/71, Inventurabschnitt I: Großrauminventur Aufnahme- und Auswertungsverfahren	7,50 €
10				
9	1973	A. van Laar	Nadel-Biomasse, Zuwachs und Zuwachsverteilung von Pinus Radiata in Südafrika unter dem Einfluss von Astung und Durchforstung	7,50 €
8	1972	KOLLOQUIUM	Der Rohholzpreis als Problem der Forst- und Holzwirtschaft	7,50 €
7	1972	R. Kennel	Die Buchendurchforstungsversuche in Bayern von 1870 bis 1970	7,50 €
6	1972	R. Erlbeck, H.-W. Jordan	Erholungsplanung für den Naturpark Bayerischer Wald	7,50 €
5				
4	1972	E. Gundermann	Untersuchungen zur Erfassung, Wertung und Ordnung der Erholungsfunktion von Waldbeständen im Bayerischen Hochgebirge	7,50 €
3	1971	J. Timinger	Arbeitsuntersuchung bei der Seilbringung in Nadelholztrieben oberbayerischer Gebirgsforstämter	7,50 €
2	1971	F. Franz	Grundlagen und Verfahren standortbezogener Leistungsschätzung - mit Fichten-Leistungstabellen für einige Standorteinheiten in Mittelschwaben	7,50 €
1	1971	A. Schmidt	Wachstum und Ertrag der Kiefer auf wirtschaftlich wichtigen Standorteinheiten der Oberpfalz	7,50 €