

Thomas Strumpf, Ursula Stendel, Catrin Vetter

Gesamtgehalte von Kupfer in Böden des Kernobstanbaus, Weinbergen und Hopfenanlagen

Total Copper Contents in Apple Orchard Soils, Vineyard Soils and Hop-field Soils

Zusammenfassung

Eine Sichtung der Literaturdaten zu Kupfergesamtgehalten bei Dauerflächen von Sonderkulturen führt zu folgendem Sachstand:

- a) Die Datenverfügbarkeit zu Cu-Gesamtgehaltsdaten für Sonderkulturflächen aus der Literatur nimmt in Abhängigkeit der Größe der Anbauflächen in der Reihenfolge Weinbau > Apfelbau > Hopfenbau ab,
- b) Weinbaugebiete mit langer Cu-Anwendung (Mosel, Bordeaux, Champagne, Beaujolais, Rias Baixas) weisen durchschnittlich höhere Bodengesamtgehalte auf als Anbaugebiete, die in den letzten Jahrzehnten für die Weinerzeugung neu erschlossen worden sind (Australien, Neuseeland),
- c) langjährige Cu-Applikationen führen bei allen Sonderkulturen (Apfel, Wein, Hopfen) zu nachweisbaren Bodenreicherungen,
- d) unsachgemäße (erhöhte) Aufwandmengen in der Vergangenheit haben zu extremen Bodengesamtgehalten geführt (einzelne Kartoffelbauflächen in Spanien, Weinbauböden in Südbrasilien), die neben anderen Auswirkungen auch phytotoxische Schädigungen der Pflanzen erwarten lassen und
- e) die Cu-Gehalte im Erntegut bleiben auch bei hoch belasteten Flächen gering. Bei holzigen Dauerkulturen (z. B. Obstbäume, Reben) kann man aufgrund des Aufnahme- und Verteilungsmusters von Kupfer in diesen Nutzpflanzen ein Verbraucherrisiko über den Pfad Boden/Pflanze ausschließen. Aus der Literatur wurden bisher noch keine Arbeiten bekannt, wo aus hoch belasteten Böden hohe Cu-Belastungen im Erntegut resultierten, die in der Folge Nutzungsbeschränkungen erforderlich gemacht hätten.

Stichwörter: Kupfer, Boden, Kernobst, Wein, Hopfen, Verbleib, Biokonzentration, Regulierung

Abstract

A survey of data gained from literature concerning total copper contents found on areas of specialized crops under permanent use results in the following status:

- a) The availability of data about total copper contents in areas under specialized cultivation that can be found in literature decreases along with the size of cultivated area in the following order: viticulture > apple culture > hop culture.
- b) Vineyards treated with copper for many years (Mosel, Bordeaux, Champagne, Beaujolais, Rias Baixas) show on average higher total copper contents than vineyards that were newly developed within the last decades.
- c) Long term applications of copper containing plant protection products result in all specialized crops (apple, grape, hops) in significant copper accumulation.
- d) In the past, improper (increased) application rates of copper have resulted in extremely high total copper contents in some arable soils (some potato areas in Spain, vineyard soils in South Brazil) which are expected to cause phytotoxic damages as well as further consequences in the agro-ecosystem.
- e) Even on highly contaminated sites, copper contents found in harvest products are low. Due to the uptake and distribution patterns of copper in plants of ligneous permanent crops (e.g. fruit trees, vine) a consumer risk resulting from the soil-plant path can be excluded. So far, there are no references reporting that high copper contents in soils result in high copper contents

Institut

Julius Kühn-Institut – Bundesforschungsinstitut für Kulturpflanzen, Institut für ökologische Chemie, Pflanzenanalytik und Vorratsschutz, Berlin

Kontaktanschrift

Dr. Thomas Strumpf, Julius Kühn-Institut - Bundesforschungsinstitut für Kulturpflanzen, Institut für ökologische Chemie, Pflanzenanalytik und Vorratsschutz, Königin-Luise-Straße 19, 14195 Berlin, Germany, E-Mail: thomas.strumpf@jki.bund.de

Zur Veröffentlichung angenommen

Februar 2009

in harvest products. Consequently no usage limitations for copper fungicides are required.

Key words: Copper, soil, orchards, apple, vine, hop, fate, bio-concentration, regulation

Einleitung

Kupfer ist ein essentieller Bestandteil des Naturhaushaltes. Die Kupfergesamtgehalte in landwirtschaftlich genutzten Böden variieren in Abhängigkeit des Standortes, seiner landbaulichen Nutzung und den geogenen Hintergrundgehalten.

Trotz hoher Gesamtgehalte in diesen Böden sind die in Bodenextrakten nachweisbaren Kupferanteile sehr gering. Zudem sind Kupferbelastungen über den Pfad Boden-Nutzpflanze aus humantoxikologischer Sicht nicht relevant. Pflanzen besitzen Schutzmechanismen gegen zu hohe Cu-Gehalte, so dass phytotoxische Effekte bereits unterhalb des humantoxikologisch wirksamen Bereichs auftreten können (Tab. 1).

Über die in der Literatur bekannten biologischen und bioziden Eigenschaften des Kupfers wird berichtet (ZULIANI et al., 2005; STRUMPF et al., 2002a).

Rechtsetzungen des Bundes, in denen eine Begrenzung der Kupfer-Gehalte auf direktem oder indirektem Wege für verschiedene Schutzziele vorgesehen ist

Der Eintrag von Kupfer in Umweltkompartimente wird durch Rechtssetzungen für verschiedene Schutzziele und -güter begrenzt (Tab. 2). Die Begrenzung erfolgt auf direktem (Anwendungsverbote) oder indirektem Wege (Verkehrsverbote) mit dem Ziel, Kupfergehalte im Erntegut (Lebensmittel, Futtermittel) zu minimieren.

Zustandserhebung Deutscher Böden

Datenabfrage bei den Ländern

Eine Datenabfrage des Pflanzenschutzreferats des Bundesministers für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (BMELV) bei den Länderreferenten für Pflanzenschutz im September 2008 ergab, dass dort keine aktuellen Erfassungsdaten zur Höhe der Bodenbelastung durch Kupfer auf diesen Flächen vorliegen.

Ergebnisse einer Literaturrecherche zu Cu-Gehalten in Sonderkulturflächen, Erntegut und Lebensmitteln

Es ist bekannt, dass es in den letzten hundert Jahren in Böden unterschiedlicher Sonderkulturflächen (Apfel, Wein, Hopfen) zu einer deutlichen Erhöhung der Kupfergesamtgehalte gekommen ist (Tab. 3). Diese resultieren sowohl aus natürlichen Cu-Gehalten der bodenbildenden Gesteine, wie z. B. beim Devon-Schiefer, als auch aus anthropogenen Einträgen durch kupferhaltige Pflanzenschutzmittel (PSM) und Holzschutzmittel (mit Kupfer-Chrom-Arsenaten imprägnierte Pfähle), Komposte, die unter Verwendung der Pressrückstände (Trester) mit Kupfer behandelte Trauben hergestellt wurden und Siedlungsabfälle, die zur Humusversorgung der Böden und/oder als Erosionsschutz vor allem in Steillagen aufgebracht wurden.

Das Phänomen einer Kupferanreicherung in Böden nach langjähriger Anwendung von Cu-haltigen Spritzmitteln ist schon sehr lange bekannt (z.B. HERSCHLER, 1939).

Zustandserhebung der Südtiroler Böden im Obstbau

Beispielhaft für ein langjährig intensiv genutztes Sonderkulturanbaugesamt werden nachfolgend Daten einer vorliegenden Zustandserhebung der Südtiroler Böden vorgestellt. In dieser Zustandserhebung erfolgte eine Bewertung der Cu-Gesamtgehalte im Hinblick auf Ertragsbeeinträchtigung (Phytotoxizität). Die Beurteilung der Schwermetallgehalte in den Böden (STIMPFEL et al., 2006) erfolgte nach den Orientierungswerten von EIKMANN und KLOKE (1993) (Tab. 4).

Erläuterungen zu Tab. 4:

Unbedenklichkeitsbereich (<BW I): Uneingeschränkte Nutzung. Die Gehalte entsprechen den natürlichen Konzentrationen der meisten land- und forstwirtschaftlich genutzten Böden.

Toleranzbereich (von BW I bis BW II): Tolerierbare Gehalte, die nach bisherigen Erkenntnissen den Kulturpflanzen keinen Schaden zufügen. Eine gesundheitliche Belastung von Tier und Mensch ist nicht anzunehmen.

Sicherheitsbereich (von BW II bis BW III): Es sind noch keine Pflanzenschäden zu erwarten. Einträge von Schwermetallen müssen vermieden werden. In diesem Bereich ist mit einem leicht erhöhten Gesundheitsrisiko zu rechnen. Bei der Beurteilung muss im Einzelfall über Vorsorgemaßnahmen entschieden werden unter Einbeziehung vieler verschiedener Faktoren wie beispielsweise Nutzungsart, pH-Wert, Bodenart, Humus.

Tab. 1. Kupfernormalgehalte in Blättern von Sonderkulturen in mg/kg (TM) nach BERGMANN (1988)

Kultur	beprobtes Blatt	Cu von ... bis
Apfel	mittlere Blätter einjähriger Triebe Juli/August	5 ... 12
Weinrebe	Blätter gegenüber Trauben zur Blüte // K/Mg ≤ 6	6 ... 12
Hopfen	voll entwickelte Blätter zur Vegetationsmitte	6 ... 12

Toxizitätsbereich (> BW III): Schäden an Pflanzen, Tier, Mensch und am Ökosystem können auftreten, Schutzmaßnahmen sind erforderlich.

Die Kupfergesamtgehalte (Königswasser-Auszug) im Oberboden streuen in einem weiten Bereich zwischen 21 und 1390 mg/kg (Median: 65 mg/kg) (Tab. 5). 35.7%

der Gehalte liegen im Unbedenklichkeitsbereich (U), 30.6% im Toleranzbereich (T), 22.5% im Sicherheitsbereich (S) und 11.2% im Toxizitätsbereich (Tox). Die Kupfergehalte im Calciumchlorid/DTPA-Auszug liegen im Oberboden zwischen 3.4 und 757 mg/kg (Median: 20 mg/kg). Der Quotient (ausgedrückt in %) aus dem

Tab. 2. Begrenzung der Kupfer-Gehalte auf direktem oder indirektem Wege für verschiedene Schutzziele

Schutzgut	Rechtssetzung	
	direkte Begrenzung	indirekte Begrenzung
Mensch und Tier		PflSchG in Verbindung mit PflSchmittelVO: Zulassung Cu-haltiger PSM
Lebensmittel einschl. Obst, Gemüse, Fleisch- und Fischwaren	RHMV (§ 1 Abs. 1 Nr. 2 - Anlage 2) Höchstmengenbegrenzung in mg Cu/kg TM: Bei Hopfen 1000; Blattsellerie 50; Gewürzen, Tee, Trauben je 40; übrigen Gemüse und Obst je 20; anderen pflanzlichen Lebensmitteln je 10 AVV Lebensmittel-Monitoring - AVV LM Bestimmungsgrenzen (FS bzw. Angebotsform in mg/kg) Blumenkohl, Gemüsepaprika, Melone/Honigmelone, Papaya, Rhabarber, Zuchtchampignon, Zwiebeln je 0,5 Makrele/Makrelenfilet geräuchert, Pute frisch/tiefgefroren, Pute/Leber frisch, Thunfisch in eigenem Saft, Konserve je 1 Leinsamen, braun; Nougatkrem, süßer Brotaufstrich je 2	
Pflanze (Futtermittel)	FMV (§§ 11 bis 14, 18 - Anlage 2) kupferhaltige Verbindungen können als Zusatzstoffe in Alleinfuttermitteln in folgenden Höchstmengen (mg/kg) - bezogen auf 88 v. H. Trockensubstanz - für folgende Tierarten zugesetzt werden: Kälber 4 bis 15 (Milchaustauschfuttermittel), 8 bis 30 (Ergänzungsfuttermittel) bzw. 120 (nur in Ergänzungsfuttermitteln zu Magermilch), Ferkel + Mastschweine bis 50 kg 20; Mastschweine 40 bis 80; Schweine 700 (Mineralfuttermittel)	BBodSchV - Maßnahmewert für Wirkungspfad Boden - Nutzpflanze (Grünland) nach § 8 Abs. 1 Satz 2 Nr. 2 BBodSchG: 1300 mg/kg TM [KW] - Prüfwert für Wirkungspfad Boden - Nutzpflanze nach § 8 Abs. 1 Satz 2 Nr. 1 BBodSchG (Wachstumsbeeinträchtigungen): 1 mg/kg TM [NH ₄ NO ₃] DüMV Anlage 2: Tabelle 1, Pkt. 1.2: Grenzwert in Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten oder Pflanzenhilfsmitteln: 70 mg Cu/kg TM (Wirtschaftsdünger, Klärschlämme und Bioabfälle sind ausgenommen)
Naturhaushalt		PflSchG in Verbindung mit PflSchmittelVO: Zulassung Cu-haltiger PSM
Boden	BBodSchV: Vorsorgewert für Böden nach § 8 Abs. 2 Nr. 1 BBodSchG in mg/kg TM [KW]: Ton → 60; Lehm/Schluff → 40; Sand → 20 AbfKlärV (§ 4 Abs. 12): Eintrag bei Ausschöpfung des GW 1.333 g ha ⁻¹ a ⁻¹ (5 t ha ⁻¹ in 3 Jahren bei 800 mg/kg TM KS) BioAbfV (§ 4 Abs. 3 Satz 1): Eintrag bei Ausschöpfung des GW 666 g ha ⁻¹ a ⁻¹ (20 t ha ⁻¹ in 3 Jahren bei 100 mg/kg TM) BioAbfV (§ 4 Abs. 3 Satz 2): Eintrag bei Ausschöpfung des GW 700 g ha ⁻¹ a ⁻¹ (30 t ha ⁻¹ in 3 Jahren bei 70 mg/kg TM) VwV TA Abfall: oberirdische Ablagerung von Abfällen: Eluatgehalt ≤ 10 mg/l VwV TA Siedlungsabfall: Eluatgehalte: Deponieklasse I ≤ 1 mg/l; Deponieklasse II ≤ 5 mg/l;	BBodSchG (§ 17 Abs. 1): Für die landwirtschaftliche Bodennutzung gilt „Gute fachliche Praxis“ BBodSchV: Zulässige zusätzliche Fracht über alle Wirkungspfade nach § 8 Abs. 2 Nr. 2 BBodSchG: 360 g ha ⁻¹ a ⁻¹ AbfKlärV (§ 4 Abs. 8): Aufbringungsverbot bei Überschreitung des Vorsorgewertes von 60 mg/kg TM [KW]; weitere Aufbringungsverbote und Beschränkungen für Sonderkulturen und Wasserschutzgebiete nach § 4 BioAbfV (§ 9 Abs. 2): Aufbringungsverbot bei Überschreitung des Vorsorgewertes in mg/kg TM [KW]: Ton → 60; Lehm/Schluff → 40; Sand → 20

Tab. 2. Fortsetzung

Schutzgut	Rechtssetzung	
	direkte Begrenzung	indirekte Begrenzung
Wasser	RL 98/83/EG (Wasser für den menschlichen Gebrauch) → 2 mg/l = TrinkwV (Anlage 2, Teil II): Grenzwert von 2 mg Cu/l RL 75/440/EWG (Oberflächenwasser für die Trinkwassergewinnung) → Grenzwert < 50 µg/l RL 78/659/EWG (Qualität von Süßwasser) → Richtwert für Fischgewässer < 40 µg/l Abwasserverordnung -AbwV Abwasser aus einem Metallbe- und -verarbeitungsbetrieb darf vor der Vermischung mit anderem Abwasser nur 0,5 mg/l enthalten Rahmen-AbwasserVwV: Mindestanforderungen für Industrie an das Einleiten von Cu-haltigem Abwasser in Gewässer 0,1 ... 10 mg/l	Grundwasserverordnung Das Einleiten von Stoffen der Liste II in das Grundwasser sowie ... bedürfen der behördlichen Erlaubnis, soweit ... BBodSchV: Prüfwert für Wirkungspfad Boden - Grundwasser nach § 8 Abs. 1 Satz 2 Nr. 1 BBodSchG: 50 µg/l VwVwS (Verwaltungsvorschrift wassergefährdende Stoffe) Einstufung von Kupferverbindungen in Wassergefährdungsklassen
Luft	17. BImSchV § 5 (Verordnung über Verbrennungsanlagen für Abfälle und ähnliche brennbare Stoffe) Emissionsgrenzwert: Anlagen sind so zu errichten und zu betreiben, dass der Summenparameter der Metalle Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V, Sn und ihrer Verbindungen 0,5 mg/m ³ nicht überschreitet	

Tab. 3. Cu-Gehalte in Sonderkulturflächen, Erntegut und Lebensmitteln (Auswahl)

Pflanze/Teil	Gehalte µg/g TM	Bemerkungen
Kartoffel		
Kartoffel	2 -- 3	Marktware, Slowenien (ZULIANI et al., 2005)
Kartoffel	~ 2,3	Lebensmittelmonitoring, Schweiz (AUERMANN et al., 1980)
Kartoffel	~ 1,22	geschält, Frischgewicht, Schweiz (ANDREY et al., 1988)
Kartoffel	~ 4,6	Gehalt in Lagen von Nichteisen-Metallindustrie (AUERMANN et al., 1980)
Kartoffel	~ 510	Bodengesamtgehalt bis 3688 µg/g, Spanien (CALA-RIVERO et al., 1985)
Apfel		
Blätter	2 -- 11	Kanada (IHNAT et al., 2000)
Apfelsaft	0.51 -- 45	Lebensmittelmonitoring, Schweden (JORHEM, 2000)
Honig	0.25 -- 1.10, 0.23 -- 2.41	25 Honigproben, Türkei (TUZEN and SOYLAK, 2005; TUZEN et al., 2007)
Holz	8.9 -- 66	China (LI et al., 2005)
Böden	bis 1108	Japan (AOYAMA, 1998; AOYAMA and NAGUMO, 1996; AOYAMA and NAGUMO, 1997)
Böden	140 -- 144	langjährige Sekundärrohstoffdüngeraufbringung, Japan (KUNITO et al., 2001)
Böden	2.5 -- 9	jährliche Anreicherung bei Vergleich 0, 5, 10, 20, 30 alter Apfelanlagen (Bodenhorizont 0-10 cm) (LI et al., 2005)
Wein		
Beere	1.52 (0.03 -- 10.32)	Slowenien (MACEK et al., 1977b)
Beere	0,515	(66 Rot- und Weißweinsorten), Spanien (OLALLA et al., 2004)
Blatt	2.85 -- 7.77	Marktware, Türkei (TUZEN and SOYLAK, 2007)
Wein	0,148 (0,020 -- 640)	(35 Rot- und Weißweine), Methodenentwicklung ETAAS, Ungarn (AJTONY et al., 2008)
Traubensaft	0,063	(60 Rot- und Weißweinsäfte), Spanien (OLALLA et al., 2004)
Traubensaft	0.02 -- 0.42	Methodenentwicklung, FS FAAS, Brasilien (FERREIRA et al., 2008)
Kernöl	0,0538 -- 0,674	Methodenentwicklung, dPSA, Italien (DUGO et al., 2004)
Böden	> 100	alte Weinbergsböden auf Nemea, Griechenland (VAVOULIDOU et al., 2005)

Tab. 3. Fortsetzung

Pflanze/Teil	Gehalte µg/g TM	Bemerkungen
Böden	1,300 -- 1,400	Brasilien, Rio Grande do Sul (Bodenhorizont 0-10 cm) (NACHTIGALL et al., 2007)
Böden	< 3200	Südbrasilien (MIRLEAN et al., 2007)
Böden	344,1 +/- 36.5	Slowenien (UDOVIC and LESTAN, 2007)
Böden	71 -- 120 (83 -- 93)	Slowenien (RUSJAN et al., 2007)
	800	Bordeaux (RUSJAN et al., 2007)
	161	Südtirol (RUSJAN et al., 2007)
Böden	100 -- 1500	Champagne, Beaujolais (BESNARD et al., 2001; DUCAROIR et al., 1996; FLORES-VELEZ et al., 1996)
Böden	176.6; 133.2 -- 252.9	Italien (VITI et al., 2007)
Böden	278; 22 -- 398, 200 -- 500; 32 -- 1,030	Frankreich (MARIN et al., 2008; BRUN et al., 1998; MICHAUD et al., 2007; CHAIGNON et al., 2003)
Böden	246 -- 259 (96 -- 583)	Spanien (FERNANDEZ-CALVINO et al., 2008c; FERNANDEZ-CALVINO et al., 2008b; NOVOA-MUNOZ et al., 2007)
Böden	206 (60 -- 560) ~ 64 ~ 100 -- 132	Spanien, Galizien (Rias Baixas) (FERNANDEZ-CALVINO et al., 2008a; ARIAS et al., 2006) neu aufgepflanzt (FERNANDEZ-CALVINO et al., 2008a; ARIAS et al., 2006) langjährige Nutzung (FERNANDEZ-CALVINO et al., 2008a; ARIAS et al., 2006)
Böden	475 (26 -- 114) 70 (46 -- 2880)	Repräsentative Bestandsaufnahme Cu-Bodengesamtgehalte in Rebanlagen; Deutschland (KLOSKOWSKI, 1998); Mittelmosel, Saar und Baden; Bodenhorizont 0-20 cm nach 1945 angelegt 25 Standorte langjährige Nutzung 188 Standorte
Böden	16,5 -- 656,1 176 (19 -- 656) 151 (18 -- 569) 34 (17 -- 112) 30 (6 -- 63)	Mosel, verschiedene geologische Ausgangssubstrate (123 Stichproben) (TÜLP, 2004) Rebfläche Weinbrache Grünbrache Wald
Begleitflora	11,2 (2,4 -- 43,5) 4,8 (3,7 -- 6,1) 22,1 (8,6 -- 34,6)	Kupfergehalte in beprobten Gräsern, Kräutern, Leguminosen etc. (419 Vegetationsproben) (TÜLP, 2004) Mäuseschwanz-Schwingel (<i>Vulpia myuros</i>) Rainkohl (<i>Lapsana communis</i>)
Böden	~ 250	20-30jährige Nutzung, Australien, Victoria (PIEKZAK and MCPHAIL, 2004)
Böden	130 -- 1280	Europa (WIGHTWICK et al., 2008)
Böden	6 -- 150	Australien (WIGHTWICK et al., 2008)
Böden	5 -- 523	Neuseeland (GAW et al., 2006)
Böden	3	Anreicherung nach Cu-Applikationen über 6 Jahre (Bodenhorizont 0-15 cm), USA (EPSTEIN and BASSEIN, 2001)
Böden	370 -- 800	Bodengehalte nach 70jährigem Anbau (CLAUS, 1979; SCHOLL und ENKELMANN, 1984; GÄRTEL, 1985; MOHR, 1985)
Hopfen		
Hopfen - Bier	0.032 -- 0.054	Untersuchung von PSM-Rückständen, Slowenien (SOVLJANSKI et al., 1978)
Hopfen - Bier	3 -- 13	Methodenentwicklung ETAAS, Spanien (VINAS et al., 2002)
Hopfen - Zapfen	181.9 -- 252.2	langjährige Cu-Applikation, Slowenien (MACEK et al., 1977a)
Hopfen - Zapfen	171.5 -- 751.5	intensive Cu-Applikation, Untersuchung von PSM-Rückständen (SOVLJANSKI et al., 1978)
Hopfen, Pflanze	187 -- 653	intensive Cu-Applikation, Untersuchung von PSM-Rückständen (BIENDL, 1999)
Böden	20 -- 449 21 -- 449 21 -- 275 31 -- 102	Bestandsaufnahme Cu-Bodengesamtgehalte in Hopfengärten; Deutschland; 55 Standorte (KLOSKOWSKI, 1998) davon Hallertau; Tettngang; Spalt und Hersbruck
Böden	bis 450	Deutschland; Bayern (SCHRAMMEL et al., 2000)

Tab. 4. Klassifizierung der Richtwerte für Kupfer (in mg/kg Boden) nach Bodengesamtgehalten (modifiziert nach EIKMANN und KLOKE, 1993)

Unbedenklichkeitsbereich (U)	Toleranzbereich (T)	Sicherheitsbereich (S)	Toxizitätsbereich (Tox)
(< BW I) < 50	(BW I - BW II) 50-100 ¹⁾	(BW II - BW III) 100-200	(> BW III) > 200

¹⁾ Aufgrund der Erfahrungen im Obst- und Weinbau wurde der Bodenwert II für Kupfer für landwirtschaftliche Böden mit 100 mg/kg Boden festgelegt (Amt für Agrarökologie, Land- und Forstwirtschaftliches Versuchszentrum Laimburg).

Tab. 5. Kupfergesamtgehalte in Südtiroler Obstbauböden (98 Beprobungsstellen)

Cu-Gehalt im KW-Auszug [mg/kg] im Oberboden, 0-20cm					
Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	25. Perzentil	75. Perzentil
126	65	21	1390	46	136
pflanzenverfügbare Cu-Gehalte im CAT-Auszug [mg/kg] im Oberboden, 0-20 cm					
51	20	3.4	757	11	45

Kupfergehalt im CAT-Auszug und demjenigen im KW-Auszug ergibt 30.8% im Oberboden und sinkt auf 18.6% in der 4. Bodenschicht. Die Löslichkeit des Kupfers ist somit vergleichsweise hoch und nimmt mit zunehmender Schichttiefe ab.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Größenordnung der Gesamtgehalte ähnlich derjenigen deutscher Anbaugelände ist.

Auswirkungen von PSM-Gaben auf die Cu-Verteilung und -Verlagerung im System Boden-Pflanze

Die ermittelten Kupfergehalte in den Ernteproben lagen nach Applikation von jährlich 4 kg Cu/ha trotz erhöhter Bodengesamtgehalte im Bereich der Normalgehalte, so dass ein durch hohe Kupfergaben resultierendes Verbraucherrisiko nahezu ausgeschlossen werden kann. Die Beurteilung der Verfügbarkeit des Kupfers für den Wirkungspfad Boden-Grundwasser führte zu dem Ergebnis, dass der nach Bundesbodenschutz-Verordnung (BBodSchV) vorgegebene Prüfwert in keinem Fall überschritten wurde. Unter den gewählten 'worst case' - Bedingungen waren die Pflanzenschutzmittelgaben nicht mit negativen Auswirkungen auf die Cu-Verteilung und -Verlagerung im System Boden-Pflanze und im Wirkungspfad Boden-Grundwasser verbunden (STRUMPF et al., 2002b).

Kupferaufnahme von Pflanzen und Pflanzenteilen aus Böden mit erhöhten Cu-Gehalten

Durch anthropogene Tätigkeiten aufgebracht Kupfer kann nur über die Pfade Boden-Pflanze und in verhältnis-

mäßig kleinen Mengen über den Pfad Boden-Wasser im Naturhaushalt verteilt werden. So ist das meiste Kupfer mit der organischen Matrix des Bodens und Sulfiden vergesellschaftet.

Für die Beurteilung von Kupfergehalten in Böden ist die Konzentration in der Bodenlösung (Sickerwasser) von entscheidender Bedeutung, weil der Transfer in die Pflanze (Nahrungskette) über die gelöste Form erfolgt.

Vor einer Aufnahme in die Pflanze müssen die Elemente deshalb aus dem Boden 'herausgelöst' werden. Dies erfolgt, indem die Wurzelhyphen ein aus niedermolekularen organischen Säuren (Oxalsäure, Äpfelsäure, Zitronensäure etc.) bestehendes Exudat ausscheiden und anschließend die in der Bodenlösung vorhandenen pflanzenverfügbaren Anteile in Abhängigkeit des Wasserverbrauchs in oberirdischen Pflanzenteilen mit einer Saugspannung von ca. 0,95 bar mit dem Transpirationsstrom aufnehmen.

Ziel von Untersuchungen am Julius Kühn-Institut (JKI) zum Transfer von Kupfer über den Pfad Boden-Pflanze war es, eine einfache Abschätzung von Auswirkungen erhöhter Kupferbodenbelastungen auf die Aufnahme- und Verteilungsmuster von Cu in Modellpflanzen zu erhalten. Die Modellpflanzen Sellerie, Tabak, Zuckerrübe, Tomate und Sonnenblume wurden über eine ganze Vegetationsperiode kultiviert und beprobt, was zur Ableitung gesicherter Aussagen des Aufnahme- und Verteilungsmusters von Schadelementen führt. Modellpflanzen sollten zudem eine große Blattoberfläche (hohe Transpirationsrate und damit hohes Aufnahmevermögen) besitzen und in Böden mit erhöhten Schwermetallgesamtgehalten ('worst case' - Bedingungen) kultiviert werden (s. Tab. 7).

Das Versuchsfeld des JKI in Berlin-Dahlem kann als typisch für urbane Standorte mit naturbedingt und großflächig siedlungsbedingt erhöhten Hintergrundgehalten an Kupfer eingestuft werden.

Der Boden ist ein lehmiger Sand, zum Teil mit Parabraunerde über einer mächtigen Tonschicht in zwei Meter Tiefe. Die Bodengüte liegt im Durchschnitt bei 40 Bodenpunkten (Tab. 6).

Aufgrund relativ komplizierter bodenschutzrechtlicher Vorgaben (unterschiedliche Bodenarten, geogen bedingte Hintergrundsituationen, Gesamt- und pflanzenverfügbare Gehalte; Berücksichtigung des pH-Wertes bei einzelnen Elementen, Frachtenregelung) bot sich bei über den Werten der BBodSchV liegenden, aber nicht homogen verteilten Cu-Bodengesamtgehalten die Verwendung von Biokonzentrationsfaktoren als Bewertungsgrundlage an.

Biokonzentrationsfaktor (BCF)

Der Biokonzentrationsfaktor ist ein Maß für den Transfer der Elemente vom Boden in die Pflanze (Pfad Boden/Pflanze) und ihrer Anreicherung im Erntegut (Tab. 7). Er ergibt sich aus dem Quotienten des Elementgehaltes in der Pflanze und dem Gesamtgehalt des Elements im Boden.

$$\text{Biokonzentrationsfaktor (BCF)} =$$

$$\frac{\text{Gesamtgehalt in oberirdischen Pflanzenteilen (TS)}}{\text{Gesamtgehalt im Boden (TS)}}$$

Aus den ermittelten Biokonzentrationsfaktoren lassen sich allgemeingültige Aussagen zum Transport bodenbürtigen Kupfers in Nutzpflanzen ableiten (PASCHKE et al., 2007):

- Es bestätigt sich die Faustregel, dass je höher die Transpirationsrate der Pflanzen (große Blattoberfläche) ist, desto intensiver erfolgt der Transport des Kupfers mit dem Transpirationsstrom in oberirdische Pflanzenteile.

- Das Spurennährelement Cu wird besser als die Schwermetalle Pb und Cr durch Pflanzenwurzeln aufgenommen und gleichmäßig in den Blattetagen und in den Blättern verteilt. Ein ähnliches Verteilungsmuster wird auch bei dem Spurennährelement Zink beobachtet.
- Bezogen auf die Bodengesamtgehalte wurden max. 20 v.H. des bodenbürtigen Kupfers von den ausgewählten Modellpflanzen aufgenommen. In ruralen Gebieten führt der Anteil pflanzenverfügbarer Kupfergehalte i.d.R. nicht zu Risiken bei der Erzeugung von Ernteprodukten (~ 90 v.H. der landwirtschaftlich und gärtnerisch genutzten Gesamtfläche). In Ballungsgebieten und auf Flächen mit Altlast können bei Punktbelastungen deutliche Überschreitungen der Vorsorgewerte für Böden nach BBodSchV auftreten (~ 10 v.H. der insbesondere gärtnerisch und durch Sonderkulturen genutzten Gesamtfläche).

Weitere Literaturdaten über Cu-Normalgehalte in Pflanzen/Erntegut/Nahrungsmitteln und erhöhte Cu-Gehalte in Pflanzen / Erntegut bei unterschiedlicher Bodenkontamination (geogene und anthropogene Einflüsse) liegen bei den Autoren vor.

Literatur

AJTONY, Z., N. SZOBOSZLAI, E.K. SUSKO, P. MEZEI, K. GYOERGY, L. BENCs, 2008: Direct sample introduction of wines in graphite furnace atomic absorption spectrometry for the simultaneous determination of arsenic, cadmium, copper and lead content. *Talanta* 76, 627-634.

ANDREY, D., T. RIHS, E. WIRZ, 1988: Monitoring program „Heavy Metals in Food“. II. Lead, cadmium, zinc, and copper in Swiss potatoes. *Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene* 79(3), 327-338.

AOYAMA, M., 1998: Effects of heavy metal accumulation in apple orchard soils on the mineralization of humified plant residues. *Soil Science and Plant Nutrition* 44, 209-215.

Tab. 6. Wichtige Bodenparameter der untersuchten Böden der Anbaufläche

Fläche	pH	H ₂ O-Gehalt	Organische Substanz	Sand	Schluff	Ton
				2-0,063mm	0,063-0,002mm	<0,002mm
%						
F 24	6,6	0,75	3,33	73,1	19,2	7,8

Tab. 7. Biokonzentrationsfaktoren von Kupfer bei *Apium graveolens* L., *Nicotiana tabacum* L., *Beta vulgaris* var. *altissima* L., *Solanum lycopersicum* L. und *Helianthus annuus* L. bei Bodengesamtgehalten von 15 ... 23 mg Cu/kg Boden(TS) am Versuchsstandort Berlin

BCF (Biokonzentrationsfaktor)															
Sellerie		Tabak		Betarübe		Tomaten				Sonnenblumen					
Blätter	Knolle	Blätter		Blätter	Rübe	Blätter	Frucht	Blätter	Stamm	Fruchtstand	Presskuchen	Öl			
		2. Etage	8. Etage	1. Etage	5. Etage	1. Etage	5. Etage	1. Etage	10. Etage						
0,24	0,49	0,46	0,35	0,72	0,19	0,49	0,78	0,47	0,44	1,26	0,35	0,28	0,48	1,29	0,04

- AOYAMA, M., T. NAGUMO, 1996: Factors affecting microbial biomass and dehydrogenase activity in apple orchard soils with heavy metal accumulation. *Soil Science and Plant Nutrition* 42, 821-831.
- AOYAMA, M., T. NAGUMO, 1997: Effects of heavy metal accumulation in apple orchard soils on microbial biomass and microbial activities. *Soil Science and Plant Nutrition* 43, 601-612.
- ARIAS, M., M. PARADELO, E. LOPEZ, J. SIMAL-GANDARA, 2006: Influence of pH and soil copper on adsorption of metalaxyl and penconazole by the surface layer of vineyard soils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 54, 8155-8162.
- AUERMANN, E., H.G. DÄSSLER, J. JACOBI, J. CUMBROWSKI, U. MECKEL, 1980: Untersuchungen zum Schwermetallgehalt von Getreide und Kartoffeln. (Heavy metal content of cereals and potatoes). *Nahrung* 24(10), 925-937.
- BERGMANN, W. (Hrsg.) 1988: Ernährungsstörungen bei Kulturpflanzen. Entstehung, visuelle und analytische Diagnose. Stuttgart, New York, Gustav Fischer Verlag, ISBN 3-437-30562-X. SS. 317-322.
- BESNARD, E., C. CHENU, M. ROBERT, 2001: Influence of organic amendments on copper distribution among particle-size and density fractions in Champagne vineyard soils. *Environmental Pollution* 112, 329-337.
- BIENDL, M., 1999: Residue testing of the 1997 hop harvest. *Brauwelt International* 17, 27-28, 4 ref.
- BRUN, L.A., J. MAILLET, J. RICHAUTE, P. HERRMANN, J.C. REMY, 1998: Relationships between Extractable Copper, Soil Properties and Copper Uptake by Wild Plants in Vineyard Soils. *Environmental Pollution* 102, 151-161.
- CALA-RIVERO, V., J. RODRIGUEZ-SANCHIDRIAN, 1985: Estudio de la contaminación por metales pesados en diversas especies vegetales de la vega de Aranjuez. I. Distribución en las partes constitutivas. (Heavy metal contamination of different plant species on the Aranjuez plain. I. Distribution in plant parts). *Anales de Edafología y Agrobiología* 44(9/10), 1495-1504, 8 ref.
- CHAIGNON, V., I. SANCHEZ-NEIRA, P. HERRMANN, B. JAILLARD, P. HINSINGER, 2003: Copper bioavailability and extractability as related to chemical properties of contaminated soils from a vine-growing area. *Environmental Pollution* 123, 229-238.
- CLAUS, P., 1979: 90 Jahre Kupferanwendung im Weinbau und immer noch Erkenntnislücken? *Weinberg & Keller* 26(5), 142-172, 192-218.
- DUCAROIR, J., A.M. JAUNET, M. ROBERT, 1996: Study of the distribution of copper in an acid sandy vineyard soil by three different methods. *European Journal of Soil Science* 47, 523-532.
- DUGO, G., L. LA PERA, G.L. LA TORRE, D. GIUFFRIDA, 2004: Determination of Cd(II), Cu(II), Pb(II), and Zn(II) content in commercial vegetable oils using derivative potentiometric stripping analysis *Food Chemistry* 87, 639-645.
- EIKMANN, T., A. KLOKE, 1993: Nutzungsmöglichkeiten und Sanierung belasteter Böden. (VDLUFA-Schriftenreihe; 34). Darmstadt, VDLUFA-Verlag, Deutschland.
- EPSTEIN, L., S. BASSEIN, 2001: Pesticide applications of copper on perennial crops in California 1993 to 1998. *Journal of Environmental Quality* 30, 1844-1847.
- FERNANDEZ-CALVINO, D., J.C. NOVOA-MUNOZ, E. LOPEZ-PERIAGO, M. ARIAS-ESTEVEZ, 2008a: Changes in copper content and distribution in young, old and abandoned vineyard acid soils due to land use changes. *Land Degradation & Development* 19, 165-177, 190-197.
- FERNANDEZ-CALVINO, D., M. PATEIRO-MOURE, E. LOPEZ-PERIAGO, M. ARIAS-ESTEVEZ, J.C. NOVOA-MUNOZ, 2008b: Copper distribution and acid-base mobilization in vineyard soils and sediments from Galicia (NW Spain). *European Journal of Soil Science* 59, 315-326.
- FERNANDEZ-CALVINO, D., J.A. RODRIGUEZ-SUAREZ, E. LOPEZ-PERIAGO, M. ARIAS-ESTEVEZ, J. SIMAL-GANDARA, 2008c: Copper content of soils and river sediments in a winegrowing area and its distribution among soil or sediment components. *Geoderma* 145, 91-97.
- FERREIRA, S.L.C., E.G.P. DA SILVA, L.A. PORTUGAL, G.D. MATOS, F.A. DE SANTANA, M.G.A. KORN, A.C.S. COSTA, 2008: Evaluation and application of the internal standard technique for the direct determination of copper in fruit juices employing Fast Sequential Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Analytical Letters* 41, 1571-1578.
- FLORES-VELEZ, L.M., J. DUCAROIR, A.M. JAUNET, M. ROBERT, 1996: Study of the distribution of copper in an acid sandy vineyard soil by three different methods. *European Journal of Soil Science* 47, 523-532.
- GÄRTEL, W., 1985: Belastung von Weinbergsböden durch Kupfer. Aus: Pflanzenschutzmittel und Boden. Berichte über Landwirtschaft, 198. Sonderheft, Hamburg und Berlin, P. Parey, 123-133.
- GAW, S.K., A.L. WILKINS, N.D. KIM, G.T. PALMER, P. ROBINSON, 2006: Trace element and Sigma DDT concentrations in horticultural soils from the Tasman, Waikato and Auckland regions of New Zealand. *Science of the Total Environment* 355, 31-47.
- HERSCHLER, A., 1939: Kupfer und Arsen in Weinbergsböden und Reben. *Wein und Rebe* 1, 1-17.
- INHAT, M., G.H. NEILSEN, E.J. HOGUE, 2000: Elemental content relationships in greenhouse grown apple seedlings supplemented with copper and peat. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 31, 803-825.
- JORHEM, L., 2000: Determination of metals in foods by atomic absorption spectrometry after dry ashing: NMKL1 collaborative study. *Journal of AOAC International* 83, 1204-1211.
- KLOSKOWSKI, R., 1998: Verbleib von Kupfer in Boden und Wasser nach Anwendung von kupferhaltigen Pflanzenschutzmitteln. *Berichte aus der BBA*, 34-36.
- KUNITO, T., K. SAEKI, S. GOTO, H. HAYASHI, H. OYAZU, S. MATSUMOTO, 2001: Copper and zinc fractions affecting microorganisms in long-term sludge-amended soils. *Bioresource Technology* 79, 135-146.
- LI, W.Q., M. ZHANG, H.R. SHU, 2005: Distribution and fractionation of copper in soils of apple orchards. *Environmental Science and Pollution Research* 12, 168-172.
- MACEK, J., J. CENCELJ, M. DORER, 1977a: (28), 61-72; 6 ref.: Contamination of hop-field soils and hop cobs with residues of copper, lindane, dichlordiphenyltrichlorethane (DDT) and organic phosphorus residues in Slovenia (Kontaminacija zemlje iz hmeljišč ter storzkov hmelja z rezidui bakra, lindana, diklordifeniltrikloretana in organskih fosfornih estrov v Sloveniji). *Zbornik Biotehniške Fakultete Univerze v Ljubljani, Kmetijstvo*.
- MACEK, J., J. CENCELJ, M. DORER, 1977b: (28), 73-84; 7 ref.: Contamination of vineyard soil and grapes with copper, DDT, HCH, lindane, captan + folpet and difolatan residues in Slovenia (Kontaminacija zemlje iz vinogradov ter grozdja z rezidui bakra, DDT, HCH, linda, captana + folpeta ter difolatana v Sloveniji). *Zbornik Biotehniške Fakultete Univerze v Ljubljani, Kmetijstvo*.
- MARIN, B., E.I.B. CHOPIN, B. JUPINET, D. GAUTHIER, 2008: Comparison of microwave-assisted digestion procedures for total trace element content determination in calcareous soils. *Talanta* 77, 282-288.
- MICHAUD, A.M., M.N. BRAVIN, M. GALLEGUILLOS, P. HINSINGER, 2007: Copper uptake and phytotoxicity as assessed in situ for durum wheat (*Triticum turgidum durum* L.) cultivated in Cu-contaminated, former vineyard soils. *Plant and Soil* 298, 99-111.
- MIRLEAN, N., A. ROISENBERG, J.O. CHIES, 2007: Metal contamination of vineyard soils in wet subtropics (southern Brazil). *Environmental Pollution* 149, 10-17.
- MOHR, H. D., 1985: Schwermetalle in Boden, Rebe und Wein - Untersuchungen zur Anreicherung von Schwermetallen aus Siedlungsabfällen (Müllkompost, Müllklärschlammkompost) in Weinbergsböden, Reben, Most und Wein. *Schriftenreihe des Bundesministers für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten, Reihe A: Angewandte Wissenschaft, H. 308. Münster-Hiltrup, Landwirtschaftsverlag*, 213 S.
- NACHTIGALL, G.R., R.C. NOGUEIRO, L.R.F. ALLEONI, M.A. CAMBRI, 2007: Copper concentration of vineyard soils as a function of pH variation and addition of poultry litter. *Brazilian Archives of Biology and Technology* 50, 941-948.
- NOVOA-MUNOZ, J.C., J.M.G. QUELJEIRO, D. BLANCO-WARD, C. ALVAREZ-OLLEROS, A. MARTINEZ-CORTIZAS, E. GARCIA-RODEJA, 2007: Total copper content and its distribution in acid vineyards soils developed from granitic rocks. *Science of the Total Environment* 378, 23-27.
- OLALLA, M., J. FERNANDEZ, C. CABRERA, M. NAVARRO, R. GIMENEZ, M.C. LOPEZ, 2004: Nutritional study of copper and zinc in grapes and commercial grape juices from Spain. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 52, 2715-2720.
- PASCHKE, P., N. FRANKE, S. HUCK, T. STRUMPF, D. MURKEN, H.-J. KEFEDER, 2007: Handreichungsbroschüre „Gärtnern trotz Bodenbelastungen“. Hrsg. Bundesverband Deutscher Gartenfreunde e. V. (BDG), 14050 Berlin, Platanenallee 37.
- PIEKZAK, U., D.C. MCPHAIL, 2004: Copper accumulation, distribution and fractionation in vineyard soils of Victoria, Australia. *Geoderma* 122, 151-166.
- RUSJAN, D., M. STRLIC, D. PUCKO, Z. KOROSKORUZA, 2007: Copper accumulation regarding the soil characteristics in Sub-Mediterranean vineyards of Slovenia. *Geoderma* 141, 111-118.
- SCHOLL, W., R. ENKELMANN, 1984: Zum Kupfergehalt von Weinbergsböden. *Landwirtsch. Forschung* 37, 286-297.
- SCHRAMMEL, O., B. MICHALKE, A. KETTRUP, 2000: Study of the copper distribution in contaminated soils of hop fields by single and sequential extraction procedures. *Science of the Total Environment* 263, 11-22.
- SOVLJANSKI, R., J. KISGEČI, D. MILIN, B. ZIVANOVIC, 1978: Pesticidi in hop growing and their residues in cones and beer (Pesticidi u hmeljarstvu i njihovih ostaci u sisarkama hmelja u pivu). *Bilten za Hmelj i Sirak* 10(32-33), 29-37; 9 ref.

- STIMPF, E., M. AICHNER, A. CASSAR, C. THALER, O. ANDREAS, A. MATTEAZZI, 2006: Zustandserhebung der Südtiroler Böden im Obstbau, *Laimburg Journal* Vol. 3(1), 74-134.
- STRUMPF, T., B.-D. TRAULSEN, W. PESTEMER, 2002a: Verfügbarkeit von Kupfer in landwirtschaftlich genutzten Böden mit hohen Kupfer-Gehalten. I. Eine Bestandsaufnahme (Availability of Copper in Arable Soils with High Copper Contents. I. A Status Review), *Nachrichtenblatt Dt. Pflanzenschutzdienst* 54(7), 161-168.
- STRUMPF, T., B.-D. TRAULSEN, W. PESTEMER, E. BODE, 2002b: Verfügbarkeit von Kupfer in landwirtschaftlich genutzten Böden mit hohen Kupfer-Gehalten. II. Auswirkungen von Kupfereinträgen (Availability of Copper in Arable Soils with High Copper Contents. II. Effects of Copper input), *Nachrichtenblatt Dt. Pflanzenschutzdienst* 54(9), 226-232.
- TÜLP, H.C., 2004: Die Kupfergehalte in Böden und Vegetation bewirtschafteter und aufgelassener Weinberge der Mosel – Gefährdungsabschätzung einer Beweidung durch Schafe-. Diplomarbeit. Universität Trier. Mai 2004.
- TUZEN, M., S. SILICI, D. MENDIL, M. SOYLAK, 2007: Trace element levels in honeys from different regions of Turkey. *Food Chemistry* 103, 325-330.
- TUZEN, M., M. SOYLAK, 2005: Trace heavy metal levels in microwave digested honey samples from Middle Anatolia, Turkey. *Journal of Food and Drug Analysis* 13, 343-347.
- TUZEN, M., M. SOYLAK, 2007: Evaluation of trace element contents in canned foods marketed from Turkey. *Food Chemistry* 102, 1089-1095.
- UDOVIC, M., D. LESTAN, 2007: EDTA leaching of Cu contaminated soils using ozone/UV for treatment and reuse of washing solution in a closed loop. *Water Air and Soil Pollution* 181, 319-327.
- VAVOULIDOU, E., E.J. AVRAMIDES, P. PAPADOPOULOS, A. DIMIRKOU, A. CHAROULIS, S. KONSTANTINIDOU-DOLTSINIS, 2005: Copper content in agricultural soils related to cropping systems in different regions of Greece. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 36, 759-773.
- VINAS, P., N. AGUINAGA, I. LOPEZ-GARCIA, M. HERNANDEZ-CORDOBA, 2002: Determination of cadmium, aluminium, and copper in beer and products used in its manufacture by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Journal of AOAC International* 85, 736-743.
- VITI, C., D. QUARANTA, R. DE PHILIPPIS, G. CORTI, A. AGNELLI, R. CUNIGLIO, L. GIOVANNETTI, 2007: Characterizing cultivable soil microbial communities from copper fungicide-amended olive orchard and vineyard soils. *World Journal of Microbiology and Biotechnology* 24, 309-318(2008); Krishnamurti, G.S.R., M. Pigna, M. Arienzo, A. Violante: Solid-phase speciation and phytoavailability of copper in representative soils of Italy. *Chemical Speciation and Bioavailability* 19, 57-67.
- WIGHTWICK, A.M., M.R. MOLLAH, D.L. PARTINGTON, G. ALLINSONO, 2008: Copper fungicide residues in Australian vineyard soils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 56, 2457-2464.
- ZULIANI, T., B.L. KRALJ, V. STIBILJ, R. MILACIC, 2005: Minerals and trace elements in food commonly consumed in Slovenia. *Italian Journal of Food Science* 17, 155-166.