

Thomas Strumpf¹, Jörn Strassemeier²

Bioverfügbare Kupfergehalte in ökologisch und konventionell bewirtschafteten Böden deutscher Wein-, Hopfen- und Baumobstbaugebiete. Teil 5: – Bestimmung des bioverfügbaren Anteils von Kupfer und anderen Schwermetallen durch CaCl₂-Extraktion

Bioavailable copper and other heavy metal contents in organically and conventionally managed German vineyard, hop and pomiculture soils.

Part 5: – Determination of bioavailable contents of copper and other heavy metals by CaCl₂-extraction

452

Zusammenfassung

Ziel der Untersuchungen war es zu klären, welche Faktoren angesichts unterschiedlicher Bewirtschaftungsweisen und Standortbedingungen maßgeblich die Verfügbarkeit von Kupfer für Regenwürmer auf Wein-, Hopfen- und Baumobstbauflächen bestimmen.

Es konnte eine hohe Korrelation zwischen den regenwurmverfügbaren Gehalten und Gesamtgehalten mit Korrelationskoeffizienten von $r = 0,72-0,81$ nachgewiesen werden. Desweiteren wurden mittlere bis schwache Zusammenhänge mit der Bewirtschaftungsdauer, dem pH-Wert im Boden und dem organischen Substrat im Boden festgestellt. Diese Zusammenhänge lassen darauf schließen, dass die Kupferverfügbarkeit im Boden von einer Vielzahl pedologischer, ökologischer und bewirtschaftungstechnischer Einflüsse geprägt wird.

Die hier durchgeführte Bestimmung des für Bodenlebewesen (Regenwürmer) verfügbaren Anteils von Kupfer und anderen Schwermetallen im CaCl₂-Extrakt führt zu folgenden Schlussfolgerungen:

a) Die im CaCl₂-Extrakt ermittelten mobilen Kupferanteile werden integraler Bestandteil der Bewertungsma-

trix für die Flächenauswahl zur Durchführung der biologischen Zustandserhebung der Regenwurmzönose. Damit wird auch die Vergleichbarkeit gewonnener Daten von langjährig bewirtschafteten Reblagen mit aktuellen Studien der COPPER TASK FORCE auf Grünland sicher gestellt.

- b) Es sind weitere gezielte chemische und biologische Untersuchungen erforderlich, die für die Bioverfügbarkeit verantwortlichen Faktoren Standort, Bewirtschaftungsdauer, Bewirtschaftungsweise, Bodenbearbeitung und Pflanzenschutzmanagement zu identifizieren und hinsichtlich ihrer Auswirkungen zu quantifizieren, z.B.
- Vergesellschaftung von Kupfer mit Bodenbestandteilen
 - Einflussfaktoren auf Abundanzen und postulierte Artenanpassung bei konkreten Belastungssituationen im Freiland.

Stichwörter: Kupfer, Bioverfügbarkeit, Wein, Hopfen, Kern- und Steinobst, *Plasmopara viticola*, *Pseudoperonospora humuli*, *Venturia* ssp., *Nectria galligena*, Belastungsverteilung, Exposition, Risikoabschätzung, Flächenauswahl, Monitoring

Institut

Julius Kühn-Institut – Bundesforschungsinstitut für Kulturpflanzen, Institut für ökologische Chemie, Pflanzenanalytik und Vorratsschutz, Berlin-Dahlem¹

Julius Kühn-Institut – Bundesforschungsinstitut für Kulturpflanzen, Institut für Strategien und Folgenabschätzung, Kleinfachnow²

Kontaktanschrift

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

Zur Veröffentlichung angenommen

5. September 2012

Abstract

Objective of the examinations is to identify relations between bioavailable copper contents in vineyard, hop and pomiculture soils and management or natural factors.

A good correlation ($r = 0,72-0,81$) between bioavailable and total copper contents could not be verified. In addition medium-weak relations of bioavailable copper and duration of cultivation, pH and organic substance in the soil could be demonstrated. These relations prove that the availability of copper depends on a variety of pedological, ecological and cultivation related influences not allowing an exposure assessment for groups of soil organisms relevant for a sustainable culture by using a specific extraction method.

Investigations took place in preliminary studies of biological status report with collected soil samples covering characteristic vine, hop and pomiculture areas to determine the for earthworms available parts of copper and other heavy metals by CaCl_2 extraction resulted in following conclusions:

- a) By CaCl_2 extraction determined soluble copper portion becomes part in the valuation matrix for the selection of areas which representing specific requirements for a biological sampling on species abundance of lumbricidae as an instrument of risk assessment for soil dwelling organisms. By it will be guarantee the comparability obtained data from long time cultivated vine areas with topical studies of the COPPER TASK FORCE in grassland.
- b) It will be up to additional specific chemical and biological investigations to identify the main factors (e.g. soil history, soil and plant protection management or culturing techniques) responsible for the extent of bioavailability, and to quantify their impact e.g.
 - Connection of applied copper containing plant protection residues with main fractions of soil,
 - Which factors influenced the biodiversity and a postulated adaptability to concrete load situations under field conditions?

Key words: Copper, bioavailability, vine, hop, pomiculture, *Plasmopara viticola*, *Pseudoperonospora humuli*, *Venturia* ssp., *Nectria galligena*, load distribution, risk potential, exposure assessment, selection of monitoring areas

Zielsetzung der Untersuchungen

Im Jahre 2009 hat die EU-Kommission kupferhaltige Fungizide in den Anhang I der Richtlinie 91/414/EWG aufgenommen. Die Aufnahme erfolgte jedoch mit Fristsetzung bis November 2016 unter der Auflage, dass die Mitgliedsländer Maßnahmen zur Reduzierung der Anwendung ergreifen. Die EU-Kommission fordert darüber hinaus ein zulassungsbegleitendes Monitoring (Richtlinie 2009/37/EG vom 23. April 2009), damit auf der Grundlage aktuel-

ler Daten zu nicht erwünschten Auswirkungen eine abschließende Entscheidung zum Verbleib (ggf. mit Auflagen) oder zur Streichung kupferhaltiger Verbindungen im Anhang I erfolgen kann.

Die mit den Felderhebungen des Julius Kühn-Instituts, Bundesforschungsinstitut für Kulturpflanzen (JKI) erfolgte erste Erfassung der Belastungsverteilung der Kupfergesamtgehalte und der bioverfügbaren Gehalte auf repräsentativ beprobten Flächen in den deutschen Weinbau-, Hopfen- und Baumobstbaugebieten diente dem Ziel, Vorschläge für geeignete Sonderkulturlagen repräsentativen Charakters, die für eine biologische Zustandserhebung der Regenwurmzönose geeignet erscheinen, den am Zulassungsverfahren beteiligten Behörden vorzulegen.

Da im internationalen Normungsgeschehen (ISO TC 190 Soil Quality) für die umweltbezogene Verfügbarkeit insbesondere im Hinblick auf die Bodenfauna der CaCl_2 -Extrakt als geeignetes Modell für die Verfügbarkeit gegenüber Bodenorganismen herangezogen wird, ist zu prüfen, mit welchen Extraktionsverfahren zu relevanten Organismen Gehalte bestimmt werden können, die für eine Risikobewertung geeignet sind.

Das Ergebnis der Erhebung soll als Baustein für die Auswahl gebietstypischer Anbausituationen dienen, die in Verbindung mit einer spezifischen Expositionsermittlung die Erfassung der Auswirkung von Kupfer auf empfindliche Indikatorarten der jeweiligen Regenwurmzönose ermöglicht. Die damit gewonnene Datengrundlage kann sowohl weiteren spezifischeren Erhebungen als auch der Festlegung von Dauerbeobachtungsflächen dienen und ist Voraussetzung für die Auswahl von Flächen zur Untersuchung der Auswirkungen der Kupferbelastungen auf das Bodenleben im Sinne des „Strategiepapiers zum Einsatz von Kupfer als Pflanzenschutzmittel in der Landwirtschaft unter besonderer Berücksichtigung des ökologischen Landbaus“.

Einleitung

Über die Auswirkungen von kupferhaltigen Pflanzenschutzmitteln und Einträgen aus anderen kupferhaltigen Quellen in der Landwirtschaft auf Bodenorganismen existiert eine umfangreiche Literatur, z.B. (KLEPPER et al., 1999; RIEPERT, 2009; MALKOMES, 2010). Aus diesen Untersuchungen lässt sich ableiten, dass Kupfer bei langjähriger Anwendung schädigend auf viele Arten von Bodenorganismen wirken kann (JÄNSCH und RÖMBKE, 2009). Ein allgemein anerkannter Wert zur Festlegung eines Schwellenwertes oberhalb dessen mit unvermeidbaren Auswirkungen auf das Bodenleben zu rechnen wäre, liegt nach dem derzeitigen Erkenntnisstand aber nicht vor, da bei einer Risikobetrachtung weitere Einflussgrößen wie z.B. Standortbedingungen, Bewirtschaftungsweise (Bodenbearbeitung, Begrünung, Mulchen) und Pflanzenschutzintensität zu berücksichtigen sind. Aufgrund unterschiedlicher artspezifischer Empfindlichkeit gegenüber Kupfer kann es zur Verschiebung des Artengefüges auf kupferbelasteten Standorten und zu einer abnehmenden Biodiver-

sität bei steigendem Kupfergehalt kommen, z.B. (FILSER et al., 1995; PEDERSEN et al., 1999; SPURGEON und HOPKIN, 1999).

Neben den Cu-Gesamtgehalten sind insbesondere die bioverfügbaren Kupfergehalte zur Auswahl geeigneter Monitoring-Flächen auf der Grundlage einer zu entwickelnden ganzheitlichen Bewertungsmatrix von Interesse, da hier direkte Auswirkungen auf die Abundanzen und das Artenspektrum der Regenwurmzönose zu erwarten sind (STEINDL et al., 2011).

Geogenes Kupfer ist überwiegend an die organische Substanz (PETRUZZELLI et al., 1978) und nur in geringerem Ausmaß an Ton- und Schluffbestandteile des Bodens gebunden und daher nur zu einem geringen Anteil bioverfügbar. Aus diesem Grund stellen säurebasierte Kupfergesamtgehalte keine überzeugende Bezugsgröße für die Ableitung allgemeingültiger Schwellenwerte dar.

Durch einfache oder sequentielle Extraktion wird das Maß der Verfügbarkeit von Schwermetallen in Böden simuliert. Dazu gibt es in der Literatur unzählige Arbeiten, z.B. (ARUNACHALAM et al., 1996; PUEYO et al., 2005; ABOLLINO et al., 2006). Inzwischen sind ca. 30 verschiedene Methoden beschrieben und in Anwendung, die im Prinzip alle auf der Verwendung von Komplexbildnern basieren. Alle Methoden korrelieren zwischen Gesamtgehalten und verfügbaren Gehalten mehr oder weniger gut, da sich über die Löslichkeitsprodukte Gleichgewichte einstellen.

Damit bleibt aber noch die Frage zu beantworten, mit welcher Methode die für die Bodenzönose relevanten mobilen Kupferanteile realitätsnah abgebildet werden können.

Auf der Basis von CaCl_2 -Extrakten wurden Auswirkungen auf Einzelmitglieder der Bodenzönose in kontaminierten Böden untersucht (PELJENBURG et al., 1999a, 1999b). Die angewandte Methodik ist in eine Vornorm (DIN CEN, 2007) eingeflossen. Die Untersuchung der Bodenproben auf Verfügbarkeit der Schwermetalle für Bodenlebewesen soll deshalb nach diesem Verfahren aus dem CaCl_2 -Extrakt erfolgen. Dies erfolgt auch aus Gründen der Vergleichbarkeit mit aktuellen Studien der COPPER TASK FORCE auf Grünland.

Die in der vorliegenden Studie erhobenen Daten wurden im Zusammenhang mit der Belastungssituation, Standortbeschreibung, Bewirtschaftungsgeschichte und den mit VDLUFA-Methoden (VDLUFA, 1991) bestimmten Bodenparametern (pH-Wert, C/N-Verhältnis, Bodenart etc.) der einzelnen Proben bewertet.

Methoden

Die in den Jahren 2009 bis 2011 vorgenommenen Beprobungen waren konzipiert, um eine Übersicht der Kupfergesamtgehalte in deutschen Wein-, Hopfen- und Baumobstbaugebieten zu erhalten. Die Beprobungen an konventionell und ökologisch bewirtschafteten Standorten wurden unter den Aspekten einer möglichst repräsentativen Erfassung der Kupfer-Belastungsverteilung vorgenommen. Nach Rücksprache mit den jeweiligen Betrieben wurden jeweils mindestens eine Prüffläche, eine Referenz-

renzfläche und eine Kontrollfläche in die Untersuchungen einbezogen. Dabei ist die Prüffläche eine seit längerem in Nutzung stehende Fläche. Die Referenzfläche oder auch positive Kontrolle ist eine aus der Bewirtschaftung genommene Fläche, auch als Brache bezeichnet. Eine nach Auskunft der beteiligten Betriebe niemals wein- und/oder hopfen- bzw. baumobstbaulich genutzte Fläche – wo niemals Kupfer angewendet wurde –, ist die Kontrollfläche (negative Kontrolle).

Die Probennahme auf den Prüf- und Referenzflächen erfolgte in Anlehnung an die Regeln der Probennahme für landwirtschaftlich genutzte Böden (DIN ISO 10381-1: 2003; DIN ISO 10381-4:2004). Auf jeder Fläche wurden diagonal 5 Proben mit einem Bohrstock (Pürckhauer) entnommen. Bei den Kontrollflächen wurden die entnommenen Einzelproben zu einer Mischprobe vereinigt.

Die Beprobungen von 56 ökologisch und 29 konventionell bewirtschafteten Reblagen, von 4 ökologisch und 9 konventionell bewirtschafteten Hopfenlagen und von 40 ökologisch und 12 konventionell bewirtschafteten Baumobstlagen lieferten 4145 Einzelbodenproben von Prüf-, Referenz- und Kontrollflächen aus den Bodenhorizonten bis 5 cm, bis 20 cm oder 5–20 cm (STRUMPF et al., 2011a, 2011b, 2012). Über die im CaCl_2 -Extrakt für die Bodenhorizonte bis 20 cm und 5–20 cm von 1800 Einzelproben bestimmten bioverfügbaren Kupfergehalte wird hier berichtet (Tab. 1).

Das Maß für eine mögliche Exposition von Bodenlebewesen durch bioverfügbare Kupfergehalte im 0,01 M CaCl_2 -Extrakt wurde für alle Bodenproben mittels ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry) bestimmt.

Durch die Einbindung eines Ultraschallzerstäubers U 5000+ der Firma CETAC Technologies in das Gerätesystem wird die Nachweisgrenze bei einigen Elementen verbessert (s. Tab. 2 – Vergleich NH_4NO_3 -Extraktion Zeile 1 ohne Ultraschallzerstäuber und CaCl_2 -Extraktion Zeile 4 mit

Tab. 1. Anzahl Einzelproben von analysierten Einzelproben für die CaCl_2 -Analysen durchgeführt wurden in Prüf (PF)-, Referenz (RE)- und Kontrollflächen (KO) der drei untersuchten Sonderkulturen

Kultur	Flächentyp	Bodenhorizont	Anzahl
Wein	KO	0–20 cm	81
Wein	PF	0–20 cm	584
Wein	RE	0–20 cm	300
Hopfen	KO	5–20 cm	16
Hopfen	PF	5–20 cm	110
Hopfen	RE	5–20 cm	60
Obst	KO	5–20 cm	49
Obst	PF	5–20 cm	423
Obst	RE	5–20 cm	177

Tab. 2. Vergleich der Nachweisgrenzen im NH_4NO_3 -Extrakt (ohne Ultraschallzerstäuber) und CaCl_2 -Extrakt (mit Ultraschallzerstäuber) bei axialem ICP-OES System

Nachweisgrenze		As	Cr	Cu	Pb	V	Zn
NH_4NO_3 -Extraktion 20 g/50 ml	mg/l	0,0057	0,0010	0,0019	0,0035	0,0019	0,0016
	mg/kg	0,0142	0,0024	0,0048	0,0089	0,0049	0,0040
	$\mu\text{g}/\text{kg}$	14,2	2,4	4,8	8,9	4,9	4,0
CaCl_2 -Extraktion 5 g/50 ml	mg/l	00,16	0,0002	0,0003	0,0013	0,0004	0,0016
	mg/kg	0,0155	0,0024	0,0024	0,0134	0,0041	0,0157
	$\mu\text{g}/\text{kg}$	15,5	2,4	2,7	13,4	4,1	15,7

Ultraschallzerstäuber). Die Verwendung eines Ultraschallzerstäubers für Elementbestimmungen im NH_4NO_3 -Extrakt ist nicht möglich, da der Salzgehalt zu hoch ist.

In Tab. 2 sind die Nachweisgrenzen untersuchter Schlüsselemente für das verwendete axiale ICP-OES System IRIS Intrepid® dargestellt. Die Werte wurden aus 10 Wiederholungsmessungen einer NH_4NO_3 - und CaCl_2 -Lösung nahe dem Blindwert ermittelt. Aus der Standardabweichung wurde mit dem Faktor 2 die Nachweis- und mit dem Faktor 3 die Bestimmungsgrenze ermittelt.

Da die erhaltenen Daten der verfügbaren Kupferkonzentrationen in den drei Sonderkulturen und den verschiedenen Anbauregionen nicht normalverteilt waren, wurde zum Gruppenvergleich der paarweise Wilcoxon-Test angewandt. Die einfachen statistischen Analysen wurden mit der SAS-Prozedur PROC UNIVARIATE (Wilcoxon-Test, paarweise) und die multivariaten Korrelationsanalysen mit der SAS-Prozedur PROC MIXED unter Anwendung der REML-Methode (restricted maximum likelihood) durchgeführt (SAS 9.3, 2010).

Ergebnisse und Diskussion

Bei den Laboruntersuchungen wurde der Frage nachgegangen, ob ständige Bodenbearbeitung/-verschiebung das Verhältnis zwischen Gesamtgehalten und im CaCl_2 -Extrakt modellhaft gemessenen bioverfügbaren Gehalten beeinflusst und inwieweit weitere Faktoren die Bioverfügbarkeit von Kupfer beeinflussen.

In einer ersten Analyse wurden dafür die Verteilungen der bioverfügbaren Kupfergehalte und der prozentualen Verfügbarkeiten von Kupfer [%] in den einzelnen Anbaubereichen der drei Kulturen Wein, Hopfen und Baumobst betrachtet. Die analysierten Werte der bioverfügbaren Kupfergehalte waren innerhalb der einzelnen Gruppen nicht normal verteilt, sondern entsprachen meist einer log-normal Verteilung.

Im Calciumchlorid-Extrakt gemessene Kupfergehalte

In Abb. 1 sind alle analysierten bioverfügbaren Kupferkonzentrationen im CaCl_2 -Extrakt der Bodenschicht bis

20 cm der drei untersuchten Sonderkulturen dargestellt, die Mittelwerte und Perzentile der analysierten Bodenproben sind in Tab. 3 zusammengefasst. Erwartungsgemäß sind die Konzentrationen in den Bodenproben aus den Kontrollflächen signifikant niedriger als in den Prüfflächen oder Referenzflächen (Tab. 3). Die bioverfügbaren Kupferkonzentrationen von Prüf- und Referenzflächen unterscheiden sich dagegen nicht signifikant voneinander.

Ein Vergleich zwischen den bioverfügbaren Kupferkonzentrationen der Prüfflächen der drei Sonderkulturen zeigt, dass Hopfen den höchsten Medianwert mit 0,390 mg Cu/kg Boden(TM), Wein etwas niedrigere Werte von 0,230 mg Cu/kg Boden(TM) und Baumobst die geringsten Konzentrationen mit einem Median von 0,125 mg Cu/kg Boden(TM) aufweist. Diese Unterschiede sind signifikant. Die bioverfügbaren Kupferkonzentrationen der Referenzflächen sind ebenfalls im Hopfenbau (Median = 0,320 mg Cu/kg Boden(TM)) am größten, gefolgt vom Weinbau mit einem Median 0,227 mg Cu/kg Boden(TM) und schließlich den niedrigsten Cu-Konzentrationen im CaCl_2 -Extrakt für den Baumobstbau mit einem Median von 0,112 mg Cu/kg Boden(TM).

Die geringeren Verfügbarkeiten beim Baumobstbau können mit den deutlich geringeren Cu-Aufwandmengen erklärt werden. Im Vergleich zum Wein- und Hopfenbau waren die Cu-Aufwandmengen im Obstbau über den gesamten Bewirtschaftungszeitraum wesentlich niedriger (PALM, 2011).

Berechnet man die prozentualen Anteile an bioverfügbarem Kupfer ($\text{Cu-CaCl}_2/\text{Cu-gesamt} \cdot 100$), ergibt sich ein anderes Bild. Die prozentualen Anteile an bioverfügbarem Kupfer sind in den Kontrollflächen größer als in den Prüf- und Referenzflächen. Diese Unterschiede sind allerdings nur in den Anbaukulturen Wein und Hopfen signifikant (Tab. 3). Die höheren Konzentrationen an bioverfügbarem Kupfer im CaCl_2 -Extrakt in den Prüf- und Referenzflächen werden durch die höheren Kupfergesamtgehalte kompensiert. Für die Kontrollflächen resultiert eine im Mittel höhere prozentuale Verfügbarkeit aus dem Umstand, dass die Kontrollflächen oft als Grünland genutzt wurden. Hier sind im Durchwurzelungshorizont durch Wurzelexudate andere Verfügbarkeiten zu erwarten.

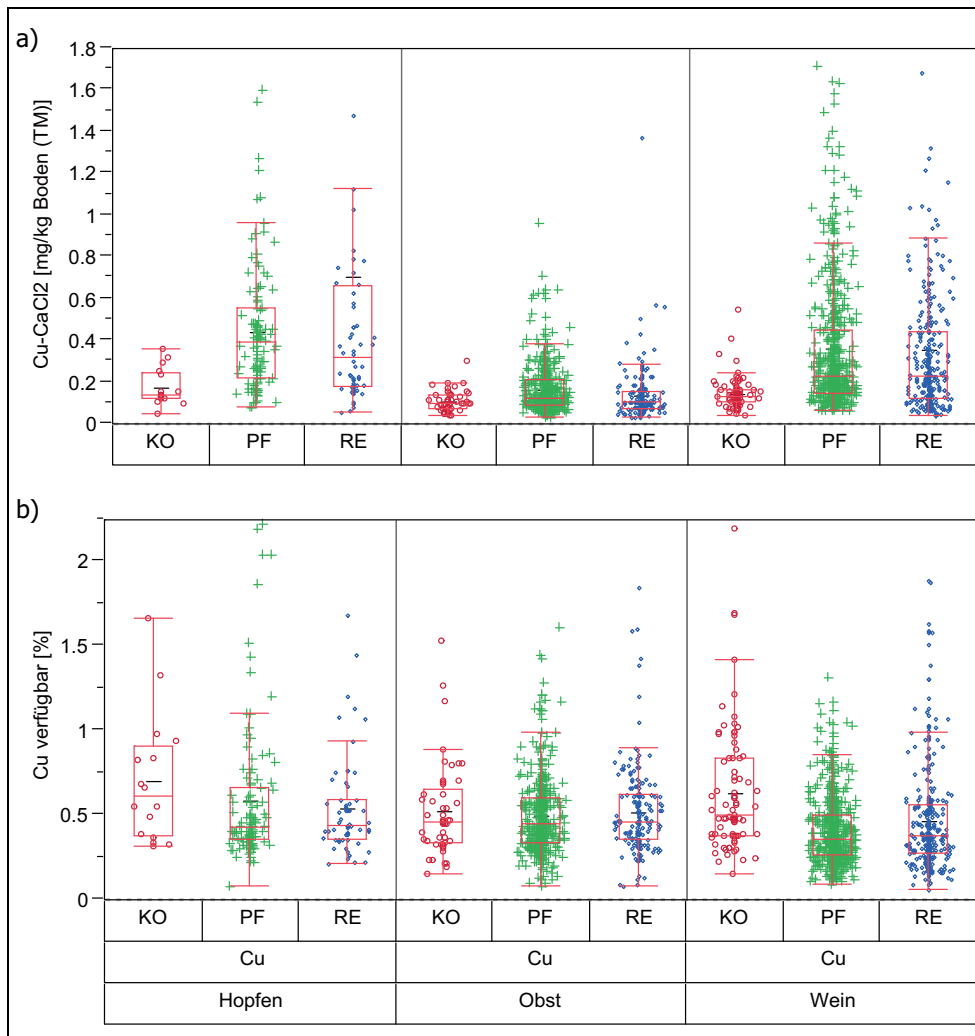


Abb. 1. Einzelwerte und Boxplots der bioverfügbaren Kupfergehalte (a) und der prozentualen Verfügbarkeit von Kupfer (b) auf Kontroll- (KO), Prüf- (PF) und Referenzflächen (RE) bei den Sonderkulturen Wein, Hopfen und Baumobst.

Dies führt trotz Unterschieden in der Höhe der bioverfügbaren Kupferkonzentrationen zwischen den drei Sonderkulturen zu vergleichbaren prozentualen Anteilen an bioverfügbarem Kupfer. Der Medianwert des prozentualen Anteils an bioverfügbarem Kupfer ist im Baumobst und Weinbau annähernd identisch und im Hopfenanbau sogar niedriger als in den beiden anderen Kulturen. Die Medianwerte der prozentualen Anteile an Kupfer liegen in den Prüfflächen je nach Kultur zwischen 0,36 und 0,45%.

In Tab. 4 und Abb. 2 sind die analysierten bioverfügbaren Kupfergehalte im CaCl_2 -Extrakt der Bodenschicht bis 20 cm für Prüfflächen in den einzelnen Anbauregionen der drei untersuchten Sonderkulturen zusammengefasst. In allen drei Kulturen bestehen signifikante Unterschiede zwischen den einzelnen Anbaubereichen bezüglich der Konzentrationen an verfügbarem Kupfer im Boden.

Im Weinbau fällt vor allem der Bereich Mosel mit signifikant höheren Werten an verfügbarem Kupfer auf (Median = 0,589 mg Cu/kg Boden TM). Die Spanne der Mediane aller Qualitätsweinbaubereiche reicht von 0,120 mg Cu/kg Boden TM im Bereich Hessische – Bergstraße bis zum oben genannten Höchstwert von 0,598 mg Cu/kg Boden TM.

In der Sonderkultur Hopfen wurden in Bayern signifikant höhere Konzentrationen an verfügbarem Kupfer (0,431 mg Cu/kg Boden TM) bestimmt als in den anderen beiden Hopfenbauregionen (< 0,378 mg Cu/kg Boden TM).

Beim Baumobst wurden im Bereich Niederelbe die höchsten Konzentrationen an verfügbarem Kupfer mit einem Median von 0,295 mg Cu/kg Boden TM gemessen. Dieser Wert ist ebenfalls signifikant erhöht gegenüber allen anderen Baumobstbaubereichen. Der niedrigste Median wurde im Bereich Ahrweiler bestimmt, mit einem Wert von 0,090 mg Cu/kg Boden TM.

Ein Vergleich der Kupferverteilungsmuster zwischen Gesamtgehalten (STRUMPF et al., 2011a, 2011b) und denen mittels CaCl_2 -Extraktion gewonnenen regenwurmverfügbaren Gehalten bestätigt die Arbeitshypothese, dass die Höhe der bioverfügbaren Gehalte überwiegend von der Höhe der Gesamtgehalte abhängt. Höhere Bodengesamtgehalte führen über die mit dem vorhandenen Bodenwasser eingestellten Lösungsgleichgewichte zu einer Erhöhung des verfügbaren Gehaltsanteils.

Die im CaCl_2 -Extrakt des Bodenhorizonts bis 20 cm bestimmten mobilen Kupferanteile stellen die absoluten regenwurmverfügbaren Gehalte dar. Wenn man die im

Tab. 3. Mittelwerte, Standardabweichung und Perzentile der bioverfügbaren Cu-Gehalte [mg Cu/kg Boden(TM)] und der prozentualen Kupferanteile auf Kontroll- (KO), Prüf- (PF) und Referenzflächen (RE) der drei Sonderkulturen Wein, Hopfen und Obst des Beprobungshorizonts bis 20 cm im CaCl₂-Extrakt

		Flächen- typ	n	Min	10%	25%	Me- dian	75%	90%	Max	Mittel- wert	Std. Abw.	Wilcoxon- Test* (α = 0.05)
Wein	Cu [mg/kg Boden TM]	KO	81	0,041	0,076	0,103	0,133	0,163	0,219	0,546	0,146	0,076	B
Wein	Cu [mg/kg Boden TM]	PF	584	0,063	0,109	0,148	0,230	0,451	0,780	2,491	0,363	0,355	A
Wein	Cu [mg/kg Boden TM]	RE	300	0,040	0,078	0,123	0,227	0,440	0,748	3,699	0,357	0,428	A
Hopfen	Cu [mg/kg Boden TM]	KO	16	0,052	0,082	0,125	0,140	0,249	0,329	0,357	0,176	0,088	B
Hopfen	Cu [mg/kg Boden TM]	PF	110	0,080	0,150	0,222	0,390	0,555	0,869	1,604	0,443	0,300	A
Hopfen	Cu [mg/kg Boden TM]	RE	60	0,053	0,144	0,182	0,320	0,660	1,445	6,200	0,707	1,206	A
Obst	Cu [mg/kg Boden TM]	KO	49	0,037	0,050	0,070	0,100	0,140	0,179	0,302	0,109	0,052	B
Obst	Cu [mg/kg Boden TM]	PF	423	0,036	0,067	0,088	0,125	0,211	0,305	0,966	0,166	0,120	A
Obst	Cu [mg/kg Boden TM]	RE	177	0,032	0,056	0,073	0,112	0,158	0,263	1,371	0,138	0,130	A
Wein	Cu [%]	KO	81	0,151	0,299	0,379	0,504	0,838	1,045	2,195	0,633	0,365	B
Wein	Cu [%]	PF	584	0,096	0,201	0,261	0,362	0,503	0,671	1,317	0,408	0,201	A
Wein	Cu [%]	RE	300	0,062	0,187	0,275	0,374	0,562	0,910	1,892	0,468	0,310	A
Hopfen	Cu [%]	KO	16	0,317	0,321	0,375	0,610	0,915	1,436	1,672	0,705	0,386	B
Hopfen	Cu [%]	PF	110	0,085	0,299	0,354	0,434	0,669	1,093	2,226	0,589	0,418	A
Hopfen	Cu [%]	RE	60	0,210	0,274	0,359	0,437	0,597	1,061	1,686	0,543	0,297	A
Obst	Cu [%]	KO	49	0,158	0,237	0,337	0,463	0,657	0,819	1,538	0,526	0,279	A
Obst	Cu [%]	PF	423	0,082	0,274	0,341	0,448	0,608	0,769	1,614	0,500	0,229	A
Obst	Cu [%]	RE	177	0,083	0,265	0,356	0,460	0,625	0,796	1,850	0,520	0,265	A

* Flächentypen mit unterschiedlichen Buchstaben sind signifikant verschieden

CaCl₂-Extrakt ermittelten Gehalte auf die im Königswasserextrakt ermittelten Gesamtgehalte gleicher Bodenproben bezieht, kommt man zu einem Bewertungsmaß, welches den Anteil mobilen Kupfers zu der Belastungssituation abbildet (prozentuale Cu-Verfügbarkeit – Tab. 5).

Durch die Anwendung von Kupferpräparaten in den früher verwendeten Aufwandmengen (STRUMPF et al., 2011a; ENGELHARD, 2008; STRUMPF et al., 2012) und ihres Verbleibs auf der Zielfläche wäre bei langjährig bewirtschafteten Sonderkulturflächen des Wein- und Hopfenbaus mit höheren Bodenbelastungen mit deutlich höheren bioverfügbaren Kupfergehalten zu rechnen gewesen. Die prozentualen Verfügbarkeiten liegen unter dem Erwartungsbereich (These höhere Gesamtbelastung = höhere mobile Gehalte trifft nicht in Gänze zu). Auch dies spricht dafür, dass die Bioverfügbarkeiten multifaktoriell beein-

flusst werden und Kupfer über die Zeit fester an die Bodenmatrix gebunden wird.

Im Calciumchlorid-Extrakt gemessene Schwermetallbelastungen (As, Cr, Pb, Zn, V) auf den Beprobungsflächen

Es ist von besonderem Interesse zu klären, inwieweit und in welcher Höhe bioverfügbare Gehalte aus den Gesamtgehalten weiterer Schwermetalle resultieren, da diese ebenfalls auf einzelne Glieder der Regenwurmzönose einwirken können. Die Ergebnisse zeigen, dass neben Kupfer auch das Element Zink in höheren Konzentrationen in bioverfügbarer Form vorliegen kann (Abb. 3, Tab. 6). Die gemessenen bioverfügbaren Zink-Konzentrationen sind im Mittelwert niedriger als die Kupferkonzentrationen.

Tab. 4. Mittelwerte, Standardabweichung und Perzentile (50., 75. und 90.) der bioverfügbaren Cu-Gehalte in mg Cu/kg Boden (TM) auf Prüfflächen unterschiedlicher Anbaugebiete des Beprobungshorizonts bis 20 cm im CaCl₂-Extrakt

Anbau-Kultur	Anbau-region	Anzahl	Perzentile			Mittelwert	Std. Abw.	Wilcoxon-Test* ($\alpha = 0.05$)			
			Median	75%	90%			s1	s2	s3	
Wein	Cu	AR	10	0,339	0,513	0,595	0,342	0,190		B	C
Wein	Cu	BA	148	0,305	0,526	0,949	0,427	0,312		B	
Wein	Cu	FR	45	0,165	0,263	0,712	0,267	0,255		B	C
Wein	Cu	HB	20	0,122	0,140	0,155	0,126	0,019			C
Wein	Cu	MO	44	0,589	1,455	2,007	0,852	0,710	A		
Wein	Cu	MR	20	0,209	0,324	0,484	0,252	0,125		B	C
Wein	Cu	NA	15	0,442	0,560	0,921	0,475	0,241		B	C
Wein	Cu	PF	29	0,248	0,503	0,543	0,320	0,165		B	C
Wein	Cu	RG	15	0,174	0,453	0,512	0,259	0,164		B	C
Wein	Cu	RH	75	0,196	0,316	0,687	0,287	0,210		B	C
Wein	Cu	SN	15	0,239	0,275	0,307	0,206	0,087		B	C
Wein	Cu	SU	31	0,120	0,216	0,468	0,178	0,130			C
Wein	Cu	WÜ	117	0,200	0,360	0,922	0,325	0,332		B	C
Hopfen	Cu	BW	10	0,165	0,228	0,266	0,168	0,066		B	
Hopfen	Cu	BY	80	0,431	0,651	0,921	0,500	0,322	A		
Hopfen	Cu	ES	20	0,378	0,449	0,546	0,353	0,143		B	
Obst	Cu	AW	15	0,090	0,144	0,159	0,104	0,039		B	C
Obst	Cu	BO	110	0,135	0,214	0,288	0,163	0,090		B	
Obst	Cu	FK	15	0,105	0,127	0,329	0,134	0,098		B	C
Obst	Cu	NE	54	0,086	0,116	0,218	0,106	0,069			C
Obst	Cu	NL	73	0,259	0,375	0,606	0,294	0,177	A		
Obst	Cu	RE	10	0,151	0,207	0,390	0,182	0,088		B	C
Obst	Cu	RL	34	0,166	0,210	0,289	0,167	0,101		B	C
Obst	Cu	RP	35	0,094	0,105	0,112	0,092	0,016			C
Obst	Cu	WL	77	0,125	0,180	0,252	0,140	0,070		B	C

* Anbauregionen mit unterschiedlichen Buchstaben sind signifikant verschieden

Wein: Ahr (AR), Baden (BA), Franken (FR), Hessische Bergstraße (HB), Mosel-Saar-Ruwer (MO), Mittelrhein (MR), Nahe (NA), Pfalz (PF), Rheingau (RG), Rheinhessen (RH), Sachsen (SN), Saale-Unstrut (SU), Württemberg (WÜ); **Hopfen:** Baden-Württemberg (BW), Bayern (BY), Elbe-Saale (ES); **Obst:** Ahrweiler (AW), Bodensee (BO), Forchheim (FK), Neckartal (NE), Niederelbe (NL), Rheinebene (RE), Rheinland (RL), Rheinland-Pfalz (RP) und Westfalen-Lippe (WL)

Es sind keine signifikanten Unterschiede in den absoluten und den prozentualen Zn-Verfügbarkeiten zwischen Kontroll-, Prüf- und Referenzflächen nachweisbar (Tab. 6).

Die hohe Streuung der Zn-Gehalte im CaCl₂-Extrakt von Kontrollflächen des Qualitätsweinbaus beruht auf Ausreißern mit Werten bis zu 2,234 mg Zn/kg Boden (TM). Diese basieren überwiegend auf beprobten Waldrandlagen mit pH-Werten von 3,6 bis 4,9 in den Weinbaugebieten Mosel und Württemberg. Dieses Beispiel zeigt, dass sich bei Kontrollflächen mit Nadel- oder Laubmischwaldbestand die Boden-pH-Werte von denen der Prüf- und Referenzflächen unterscheiden.

Der relativ hohe Zn-Gehalt im CaCl₂-Extrakt bei Referenzflächen des Hopfenbaus resultiert aus einem Einzelwert von 1,440 mg Zn/kg Boden (TM) aus dem Anbau-

gebiet Tettang. Die Flächen des Hopfens weisen im Mittel verfügbare Kupfer- und Zinkgehalte auf, die Werte von 1 bzw. 2 mg/kg Boden nicht überschreiten.

Auch beim Baumobstbau ist der im CaCl₂-Extrakt bestimmte mittlere Zn-Gehalt bei Referenzflächen auffällig. Dieser Mittelwert beruht auf 179 Einzelwerten, von denen 16 aus dem Anbaugbiet Niederelbe im Bereich 0,80 bis 3,05 mg Zn/kg Boden (TM) und drei aus dem Anbaugbiet Rheinland-Pfalz im Bereich 0,92 bis 1,14 mg Zn/kg Boden (TM) gesammelt wurden.

Das Beispiel der Bodenproben im Weinbau (Abb. 4) zeigt, dass die regenwurmverfügbaren Gehalte des Nährelements Zink und ihre prozentuale Verfügbarkeit regional sehr unterschiedlich sind. Aus der Literatur ist bekannt, dass in sauren Böden mit einem pH < 6,0 Zink in mobilen Bodenfraktionen anzutreffen ist (VOEGELIN et al., 2008),

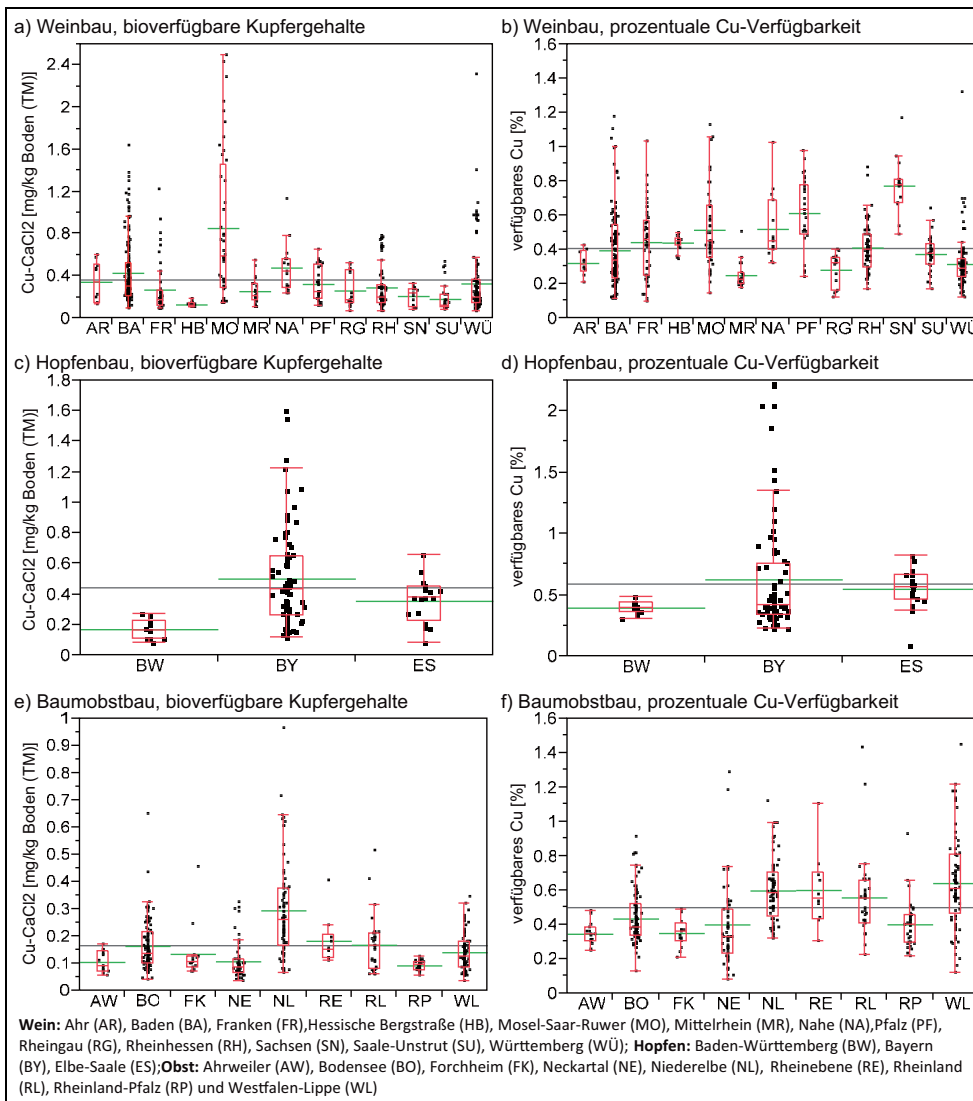


Abb. 2. Einzelwerte und Box-plots der bioverfügbaren Kupfergehalte und prozentualen Verfügbarkeiten auf Prüfflächen unterschiedlicher Anbaugebiete des Beprobungshorizonts bis 20 cm im CaCl_2 -Extrakt.

während in kalkreichen Böden (Boden pH-Wert 7,7–8,4) die prozentualen Zn-Verfügbarkeiten gering sind (KARIMIAN und MOAFPOURYAN, 1999). Langjährige Bioabfallkompostgaben mit daraus resultierender pH-Wert Absenkung (GALLARDO-LARA et al., 1999; YOO und JAMES, 2002) oder kalkstabilisierte Klärschlammgaben mit einhergehender pH-Wert Anhebung (HSIAU und LO, 1997) führen zu vergleichbaren Veränderungen in den Zn-Verfügbarkeiten.

Die im Mittel hohe Zinkverfügbarkeit in Sachsen resultiert aus zwei Beprobungsflächen mit Boden pH-Werten von 5,1 bei einer Prüffläche im Bereich Elstertal und 5,4 bei einer Prüffläche im Bereich Meißen. Die im CaCl_2 -Extrakt gemessenen prozentualen verfügbaren Zn-Anteile liegen bei diesen beiden Flächen im Mittel bei 2,21 bzw. 0,58 bei Gesamtgehalten von 14 resp. 70 mg Zn/kg Boden TM. Dieses Beispiel zeigt exemplarisch, dass die Gesamtgehalte nicht in direktem Zusammenhang mit der Höhe der mobilen Anteile stehen und elementabhängig weitere Faktoren auf die Regenwurmverfügbarkeit einwirken.

Die höheren Zink-Gehalte im CaCl_2 -Extrakt bei Hopfenböden resultieren aus 17 Prüfflächenbeprobungen in den Bereichen Hallertau und Spalt, von denen sieben

Boden pH-Werte im Bereich 4,2 bis 5,9 liegen. Auch hier zeigen sich deutliche Zusammenhänge zwischen pH und Zn-Verfügbarkeit.

Auch die prozentualen Verfügbarkeiten liegen bei Hopfenböden über denen von wein- oder baumobstbaulich genutzten Böden. Hopfenböden werden jährlich bei Bodenbearbeitungsmaßnahmen vermischt, und damit unterliegen die Element bindenden Bodenbestandteile (org. Substanz, Tonminerale) einer ständigen Verjüngung. Dies legt die Vermutung nahe, dass Bodenbearbeitungsmaßnahmen neben weiteren Faktoren (Standort, Bewirtschaftungsdauer, Begrünungs- und Pflanzenschutzmanagement) die Verfügbarkeit von Zink beeinflussen.

Die höchste absolute und prozentuale Zn-Verfügbarkeit wurde in Bayern, die geringste in Baden-Württemberg ermittelt. Die regionalen Unterschiede in den verfügbaren Zinkgehalten fallen in Hopfenböden aber geringer aus als in Weinbergsböden.

Dem gegenüber ist im Baumobstbau bei dem aus dem Median der Prüfflächen bestimmten Zinkgehalten die Differenz zwischen absoluter und prozentualer Regenwurmverfügbarkeit konstant, was als Hinweis auf fehlende

Tab. 5. Mittelwerte, Standardabweichung und Perzentile (50., 75. und 90.) der prozentualen Verfügbarkeiten von Kupfer [%] auf Prüfflächen unterschiedlicher Anbaugebiete des Beprobungshorizonts bis 20 cm im CaCl₂-Extrakt

Anbau- kultur	Anbau- region	Anzahl	Perzentile			Mittel- wert	Std. Abw.	Wilcoxon-Test* ($\alpha = 0.05$)							
			Median	75%	90%			s1	s2	s3	s4	s5	s6	s7	
Wein	Cu Verf. AR	10	0,312	0,389	0,420	0,320	0,068			C	D	E	F	G	
	Cu Verf. BA	148	0,339	0,545	0,644	0,394	0,215				D		F		
	Cu Verf. FR	45	0,457	0,572	0,713	0,442	0,210			C	D		F		
	Cu Verf. HB	20	0,444	0,466	0,493	0,439	0,044			C	D	E	F		
	Cu Verf. MO	44	0,446	0,653	0,871	0,514	0,232		B	C					
	Cu Verf. MR	20	0,223	0,262	0,353	0,249	0,077								G
	Cu Verf. NA	15	0,445	0,689	0,860	0,519	0,197		B	C	D				
	Cu Verf. PF	29	0,634	0,780	0,857	0,612	0,210	A	B						
	Cu Verf. RG	15	0,319	0,353	0,392	0,280	0,096						E	F	G
	Cu Verf. RH	75	0,399	0,490	0,591	0,410	0,138			C	D			F	
	Cu Verf. SN	15	0,777	0,809	1,031	0,772	0,162	A							
	Cu Verf. SU	31	0,373	0,434	0,516	0,372	0,104					D	E	F	G
	Cu Verf. WÜ	117	0,290	0,343	0,417	0,314	0,145						E		G
	Hopfen	Cu Verf. BW	10	0,397	0,434	0,482	0,394	0,052	A						
Cu Verf. BY		80	0,411	0,752	1,331	0,624	0,477	A							
Cu Verf. ES		20	0,566	0,662	0,768	0,547	0,166	A							
Obst	Cu Verf. AW	15	0,341	0,380	0,469	0,345	0,066				C				
	Cu Verf. BO	110	0,386	0,518	0,622	0,434	0,145		B	C					
	Cu Verf. FK	15	0,357	0,410	0,480	0,349	0,079				C				
	Cu Verf. NE	54	0,325	0,486	0,721	0,400	0,288				C				
	Cu Verf. NL	73	0,581	0,701	0,896	0,598	0,183	A							
	Cu Verf. RE	10	0,556	0,706	1,067	0,600	0,222	A	B	C					
	Cu Verf. RL	34	0,552	0,656	0,744	0,557	0,237	A	B						
	Cu Verf. RP	35	0,398	0,456	0,557	0,400	0,138				C				
	Cu Verf. WL	77	0,607	0,806	1,086	0,640	0,266	A							

* Anbauregionen mit unterschiedlichen Buchstaben sind signifikant verschieden

Wein: Ahr (AR), Baden (BA), Franken (FR), Hessische Bergstraße (HB), Mosel-Saar-Ruwer (MO), Mittelrhein (MR), Nahe (NA), Pfalz (PF), Rheingau (RG), Rheinhessen (RH), Sachsen (SN), Saale-Unstrut (SU), Württemberg (WÜ); **Hopfen:** Baden-Württemberg (BW), Bayern (BY), Elbe-Saale (ES); **Obst:** Ahrweiler (AW), Bodensee (BO), Forchheim (FK), Neckartal (NE), Niederelbe (NL), Rheinebene (RE), Rheinland (RL), Rheinland-Pfalz (RP) und Westfalen-Lippe (WL)

regionale Unterschiede gedeutet werden kann. Dies könnte eine Folge einer insgesamt niedrigeren Belastungssituation sowie einer weitgehend vergleichbaren Bewirtschaftung von Baumobstlagen in allen untersuchten Anbaugebieten sein.

Neben Kupfer und Zink wurde auf Prüf- und Referenzflächen As, Cr, Pb und V eingetragen. Die Gehalte an diesen Schwermetallen in den beprobten Böden resultieren aus der Bewirtschaftungshistorie der Hopfenlagen. Über die aus der früheren Anwendung schwermetallhaltiger Pflanzen- und Holzschutzmittel resultierenden Einträge beim Anbau der Raumkultur Hopfen wurde bereits berichtet (STRUMPF et al., 2011b).

Die aus der Bewirtschaftungshistorie resultierenden Schwermetallgehalte von Cr und Pb sind in sehr geringem

Maße auf den untersuchten Flächen aller Sonderkulturen vorhanden und dementsprechend kaum bioverfügbar (Abb. 5). Ein Auftreten von As, Cr, Pb, V und Zn auf den (naturbelassenen) Kontrollflächen wäre nur unter der Annahme möglich, dass anthropogene Einträge aus der Nachbarschaft bewirtschafteter Flächen (Bodenverschiebungen, PSM-Abdrift u.a.) während der Bewirtschaftungsdauer erfolgt sind.

Die Streuung war bei den Arsen- und Vanadiumwerten aller Flächen sehr hoch, was der unterschiedlichen Bewirtschaftungshistorie der einzelnen Lagen geschuldet ist.

Bei den vorliegenden Bodengehaltsdaten sollten bei Hopfen- und Baumobstbau keine Überschreitungen bodenschutzrechtlicher Vorgaben zu befürchten sein.

Tab. 6. Mittelwerte, Standardabweichung und Perzentile der bioverfügbaren Zn-Gehalte [mg/kg Boden(TM)] und der prozentualen Zinkanteile auf Kontroll- (KO), Prüf- (PF) und Referenzflächen (RE) bei den Sonderkulturen Wein, Hopfen und Obst im Calciumchlorid-Extrakt

		Flächen- typ	n	Min	10%	25%	Me- dian	75%	90%	Max	Mittel- wert	Std. Abw.	Wilcoxon- Test* ($\alpha = 0.05$)
Wein	Zn [mg/kg Boden TM]	KO	81	0,000	0,003	0,008	0,016	0,091	0,532	2,234	<u>0,184</u>	0,428	A
Wein	Zn [mg/kg Boden TM]	PF	584	0,000	0,001	0,006	0,013	0,032	0,089	4,110	0,061	0,307	A
Wein	Zn [mg/kg Boden TM]	RE	300	0,000	0,005	0,009	0,018	0,052	0,173	2,318	0,079	0,207	A
Hopfen	Zn [mg/kg Boden TM]	KO	16	0,000	0,000	0,000	0,023	0,045	0,263	0,372	0,058	0,104	A
Hopfen	Zn [mg/kg Boden TM]	PF	110	0,000	0,000	0,000	0,028	0,157	0,616	1,966	0,187	0,367	A
Hopfen	Zn [mg/kg Boden TM]	RE	60	0,000	0,000	0,000	0,042	0,116	0,664	6,120	<u>0,371</u>	1,078	A
Obst	Zn [mg/kg Boden TM]	KO	49	0,000	0,000	0,000	0,011	0,068	0,276	0,440	0,062	0,109	A
Obst	Zn [mg/kg Boden TM]	PF	423	0,000	0,000	0,002	0,017	0,066	0,246	1,322	0,076	0,155	A
Obst	Zn [mg/kg Boden TM]	RE	177	0,000	0,000	0,000	0,022	0,165	0,761	3,052	<u>0,200</u>	0,401	A
Wein	Zn [%]	KO	81	0,000	0,005	0,016	0,036	0,142	1,220	6,818	0,368	0,994	A
Wein	Zn [%]	PF	584	0,000	0,001	0,009	0,020	0,043	0,112	4,897	0,096	0,436	B
Wein	Zn [%]	RE	300	0,000	0,008	0,014	0,030	0,086	0,227	7,637	0,182	0,805	B
Hopfen	Zn [%]	KO	16	0,000	0,000	0,000	0,036	0,133	0,700	1,042	0,136	0,278	A
Hopfen	Zn [%]	PF	110	0,000	0,000	0,000	0,042	0,266	1,594	9,781	0,590	1,578	A
Hopfen	Zn [%]	RE	60	0,000	0,000	0,000	0,067	0,231	1,237	5,416	0,485	1,199	A
Obst	Zn [%]	KO	49	0,000	0,000	0,000	0,023	0,072	0,271	0,722	0,089	0,170	A
Obst	Zn [%]	PF	423	0,000	0,000	0,002	0,027	0,118	0,337	2,964	0,115	0,258	A
Obst	Zn [%]	RE	177	0,000	0,000	0,000	0,032	0,342	0,990	3,504	0,314	0,605	A

* Flächentypen mit unterschiedlichen Buchstaben sind signifikant verschieden

Abhängigkeit der im Calciumchlorid-Extrakt gemessenen Gehalte von unterschiedlichen Faktoren

Unterschiedliche Parameter, wie der Gesamtgehalt, die Bewirtschaftungsdauer und -weise, der Boden pH-Wert, die organische Substanz mit damit verbundener Sequestrierung können die Verfügbarkeit von Kupfer beeinflussen. Auch eine Kombination verschiedener Faktoren könnte Einfluss auf die Kupferverfügbarkeiten haben (BERGER et al., 2011).

Eine multivariate Korrelationsanalyse wurde durchgeführt, um Abhängigkeiten der verfügbaren Cu-Gehalte von den oben genannten Parametern darzustellen. Die Ergebnisse dieser Analyse sind in Tab. 7 zusammengefasst und in den Abb. 6 bis 8 für die drei Sonderkulturen graphisch dargestellt. Außerdem wurde untersucht, inwieweit Begrünungstypen und Bodenbearbeitung Auswir-

kungen auf die bioverfügbaren Cu-Konzentrationen im Boden haben.

Die durchgeführte multivariate Korrelationsanalyse für Prüfflächen (Tab. 7) ergab, dass der im CaCl_2 -Extrakt bestimmte verfügbare Kupfergehalt (Cu-CaCl_2) mit dem Kupfer-Gesamtgehalt (Cu-Gesamt), der Bewirtschaftungsdauer und der organischen Substanz im Boden positiv und mit dem pH-Wert im Boden negativ korreliert ist. Diese Korrelationen sind für die Sonderkulturen Wein (Abb. 6) und Baumobst (Abb. 8) signifikant ($p < 0.0002$). Im Hopfen (Abb. 7) korreliert der verfügbare Kupfergehalt nur mit den Parametern Cu-Gesamtgehalt und dem pH-Wert im Boden. Die Bewirtschaftungsdauer und die organische Substanz im Boden zeigen keine signifikanten Korrelationen.

Die Korrelation zwischen dem verfügbaren Kupfergehalt und Kupfer-Gesamtgehalt ist bei allen drei Sonder-

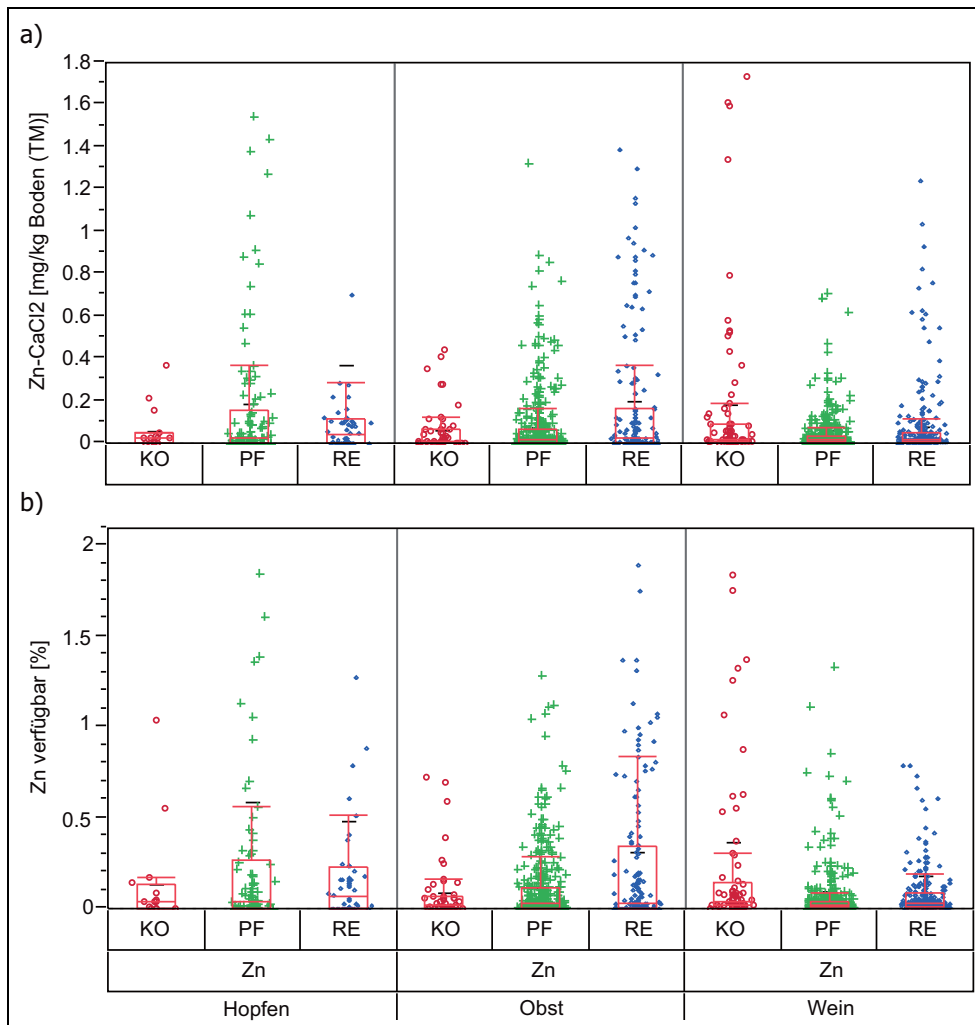


Abb. 3. Einzelwerte und Boxplots der bioverfügbaren Zinkgehalte (a) und der prozentualen Verfügbarkeit von Zink (b) auf Kontroll- (KO), Prüf- (PF) und Referenzflächen (RE) bei den Sonderkulturen Wein, Hopfen und Obst.

kulturen mit Korrelationskoeffizienten von $r > 0,72$ relativ gut. Deutlich schwächer ist die negative Korrelation zwischen Cu-CaCl₂-Gehalten und dem pH-Wert im Boden mit Korrelationskoeffizienten von $r < -0,373$. Der bei den Kulturen Baumobst und Wein beobachtete Zusammenhang zwischen Cu-CaCl₂-Gehalten und der Bewirtschaftungsdauer liegt ebenfalls im schwachen Bereich mit Korrelationskoeffizienten von $r > 0,328$. Am geringsten ist die Korrelation zwischen Cu-CaCl₂-Gehalten und der organischen Substanz im Boden mit $r > 0,16$.

Die Bewirtschaftungsdauer der Prüfflächen ist entscheidend für den Kupfereintrag und damit auch für die Menge an bioverfügbarem Kupfer auf der Fläche. Kupfer und andere in den Boden über die Bewirtschaftung eingetragene Schwermetalle sind mit Strukturbestandteilen des Bodens vergesellschaftet und unterliegen seit Jahrzehnten einem Alterungsprozess (MA et al., 2006).

Mit zunehmender Bewirtschaftungsdauer sollte der Anteil verfügbaren Kupfers ansteigen, weil auf die Flächen neu aufgebrachtes Kupfer zu einer Erhöhung der Kupfergesamtgehalte führt, wenn der Eintrag den Austrag über Erntegut überschreitet. Die im CaCl₂-Extrakt gemessenen mobilen Anteile lassen jedoch nur für den Wein- und Baumobstbau eine Abhängigkeit zwischen Kupferverfüg-

barkeit und Bewirtschaftungsdauer erkennen. Aufgrund des geringen Stichprobenumfangs ist eine Korrelation beim Hopfenbau nicht nachzuweisen.

Die Korrelationen zwischen pH-Wert und Kupfergehalten im CaCl₂-Extrakt bestätigen Literaturangaben, dass der Boden pH-Wert die Verfügbarkeiten beeinflusst (YBING et al., 2006; ZHOU et al., 2008; STEINDL et al., 2011).

Zur Klärung des Einflusses der Art des Begrünungsregimes auf den Prüf- und Referenzflächen von Sonderkulturen und der daraus resultierenden Bodenbearbeitung auf die Cu-Bioverfügbarkeiten wurden die berechneten Mittelwerte der im CaCl₂-Extrakt analysierten Kupfergehalte bei alternierender, spontaner und Dauerbegrünung miteinander verglichen (Abb. 9).

Statistisch signifikante Unterschiede zwischen den beobachteten Begrünungstypen waren auf den **Prüfflächen** des Qualitätsweinbaus nicht zu erkennen. Bei alternierender Begrünung und damit verbundener Bodenbearbeitung wurden niedrigere regenwurmverfügbare Kupfergehalte nachgewiesen (Median). Eine mögliche Erklärung für dieses Phänomen könnte sein, dass im Durchwurzelungshorizont der Einsaaten (Luzerne, Kräuter, Klee u.s.w.) durch diese über die Vegetationsperiode mobiles Kupfer dem Boden zeitweise entzogen wird. Bei den

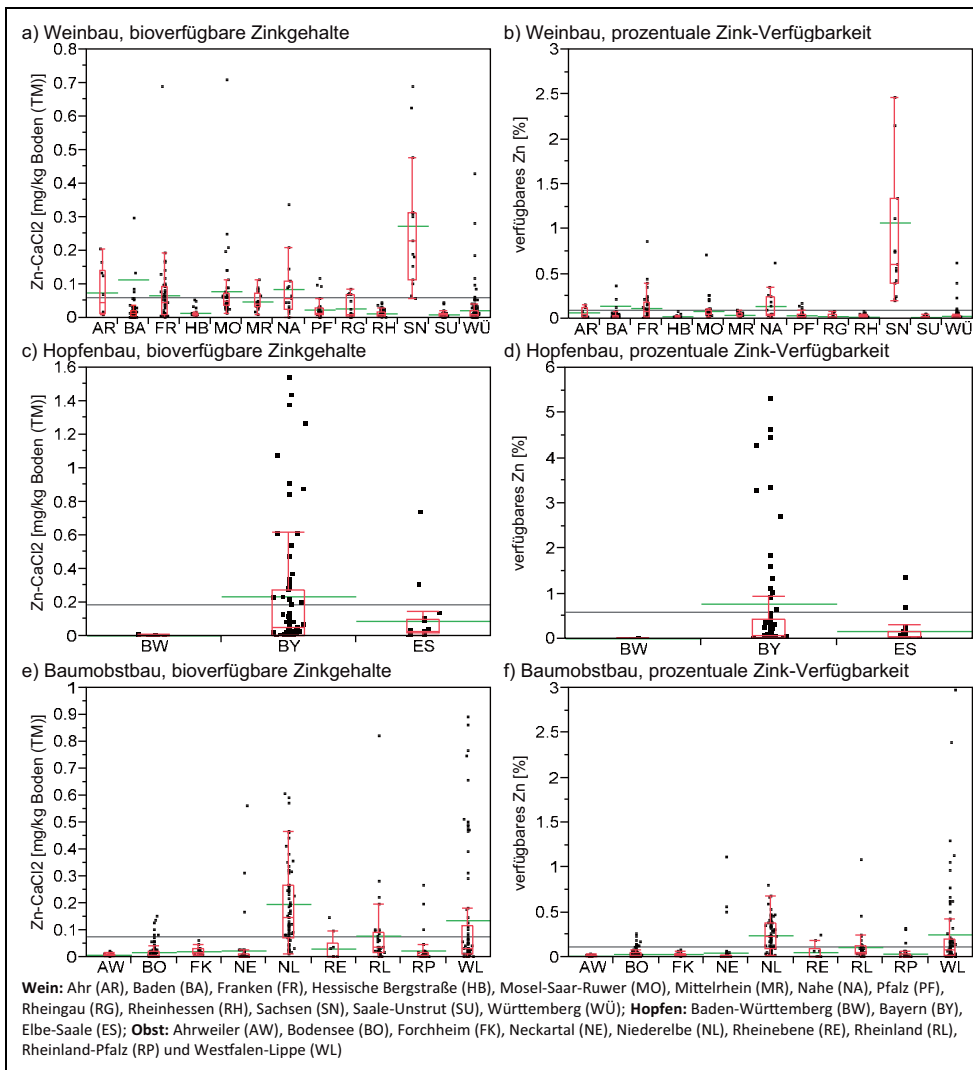


Abb. 4. Einzelwerte und Box-plots der bioverfügbaren Zinkgehalte (a) und der prozentualen Verfügbarkeit von Zink (b) auf Prüfflächen unterschiedlicher Anbaugebiete des Beprobungshorizonts bis 20 cm im CaCl_2 -Extrakt.

Prüfflächen des Hopfenbaus ist der Stichprobenumfang für gesicherte Aussagen zu gering; der Bewirtschaftungsweise geschuldet fehlen beim Baumobst alternierend begrünte Flächen.

Bei den **Referenzflächen** konnten nur im Weinbau signifikante Unterschiede in den Cu-Verfügbarkeiten zwischen den drei Begrünungstypen festgestellt werden. Bei den spontan begrünten Flächen handelt es sich vorrangig um vor längerer Zeit aus der Produktion genommene Sukzessionsflächen des Steillagenweinbaus. Hier scheinen die Ansiedlung von Wildkräutern und -gehölzen und die damit entstandene Wurzelrhizosphäre die Verfügbarkeit im Bodenhorizont bis 20 cm zu beeinflussen.

Dies trifft nicht für dauerbegrünte Referenzflächen des Baumobstbaus zu, wo vorrangig langjährig bewirtschaftete Grünlandflächen mit Viehhaltung und Baumobstbestand in Hofnähe subsummiert sind. Hier liegen die Gesamtgehalte im Bereich der Hintergrundbelastung. Unter ‚spontan begrünten‘ Referenzflächen verbergen sich heute extensiv bewirtschaftete alte Streuobstwiesen ohne Cu-Anwendung, welche in der Vergangenheit intensiven Pflanzenschutzmaßnahmen unterlagen.

Nicht vergleichbar sind die Unterschiede in den Regenwurmverfügbarkeiten von alternierend begrünten Prüf- und Referenzflächen, da in dem berechneten Median von letzteren auch gegenwärtig ackerbaulich genutzte Flächen eingehen.

Mit den zugrunde gelegten Daten wird bestätigt, dass die Cu-Verfügbarkeiten multifaktoriell beeinflusst werden. Ausschließlich auf den Begrünungstypen basierende Einflüsse auf die Bioverfügbarkeit lassen sich statistisch nicht absichern (Tab. 8).

Schlussfolgerungen

In den vorliegenden Untersuchungen konnten schwache bis gute Zusammenhänge zwischen bioverfügbaren Kupfergehalten und dem Kupfer-Gesamtgehalt, der Bewirtschaftungsdauer, dem pH-Wert und der organischen Substanz im Boden ermittelt werden.

Der Einfluss weiterer Parameter – wie Bodentextur, Flurbereinigung und Spritztechnik – auf die Verteilung der regenwurmverfügbaren Kupfergehalte auf den Prüf-

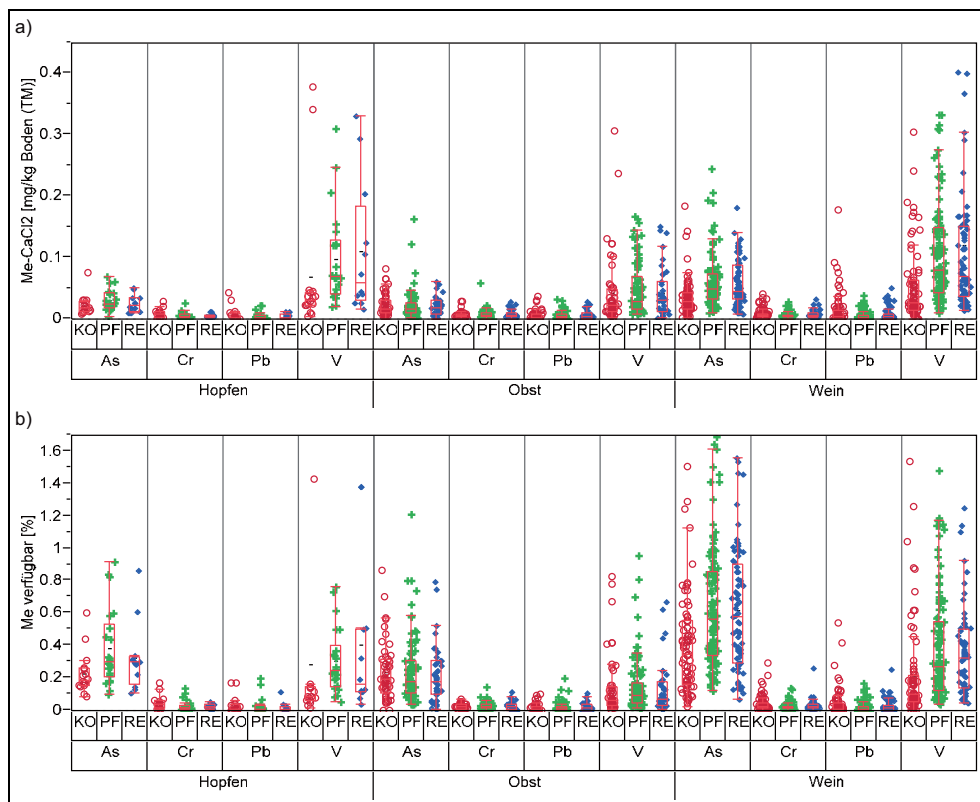


Abb. 5. Einzelwerte und Box-plots der bioverfügbaren Schwermetallgehalte (a) und ihre prozentuale Verfügbarkeit (b) im Mittel auf Prüf-, Referenz- und Kontrollflächen aus allen im Calciumchlorid-Extrakt analysierten Bodenproben des Qualitätswein-, Hopfen- und Baumobstbaus für den Beprobungshorizont bis 20 cm.

Tab. 7. Ergebnisse der multivariaten Korrelationsanalyse für Prüfflächen in den Sonderkulturen Wein-, Hopfen- und Baumobstbau. Es wurden nur die Ergebnisse zusammengefasst, die auf Korrelationen mit dem Parameter Cu-CaCl₂-Gehalten basieren

Variable 1	Variable 2	Korrelationskoeffizient	Probenzahl	Signifikanzniveau
Wein				
Cu-CaCl ₂	Cu-gesamt	0,7256	584	< 0,0001*
Cu-CaCl ₂	Bewirt. Dauer	0,3287	570	< 0,0001*
Cu-CaCl ₂	pH-Wert	-0,3219	584	< 0,0001*
Cu-CaCl ₂	Organische Substanz	0,16	584	0,0001*
Hopfen				
Cu-CaCl ₂	Cu-gesamt	0,8083	110	< 0,0001*
Cu-CaCl ₂	Bewirt. Dauer	0,0797	110	0,4081
Cu-CaCl ₂	pH-Wert	-0,3533	110	0,0002*
Cu-CaCl ₂	Organische Substanz	-0,0756	110	0,4327
Baumobst				
Cu-CaCl ₂	Cu-gesamt	0,7385	423	< 0,0001*
Cu-CaCl ₂	Bewirt. Dauer	0,4631	393	< 0,0001*
Cu-CaCl ₂	pH-Wert	-0,3731	423	< 0,0001*
Cu-CaCl ₂	Organische Substanz	0,1641	423	0,0002*

* Korrelationen zwischen den Variablen 1 und 2 sind signifikant

flächen und die Wechselwirkung verschiedener Faktoren untereinander auf die Verfügbarkeit von Kupfer an Sonderkulturstandorten muss noch untersucht werden.

Es wird deutlich, dass noch mehr Daten zur Bindung der Metalle und insbesondere des Kupfers erforderlich sind, um Bioverfügbarkeiten hinreichend sicher zu modellieren.

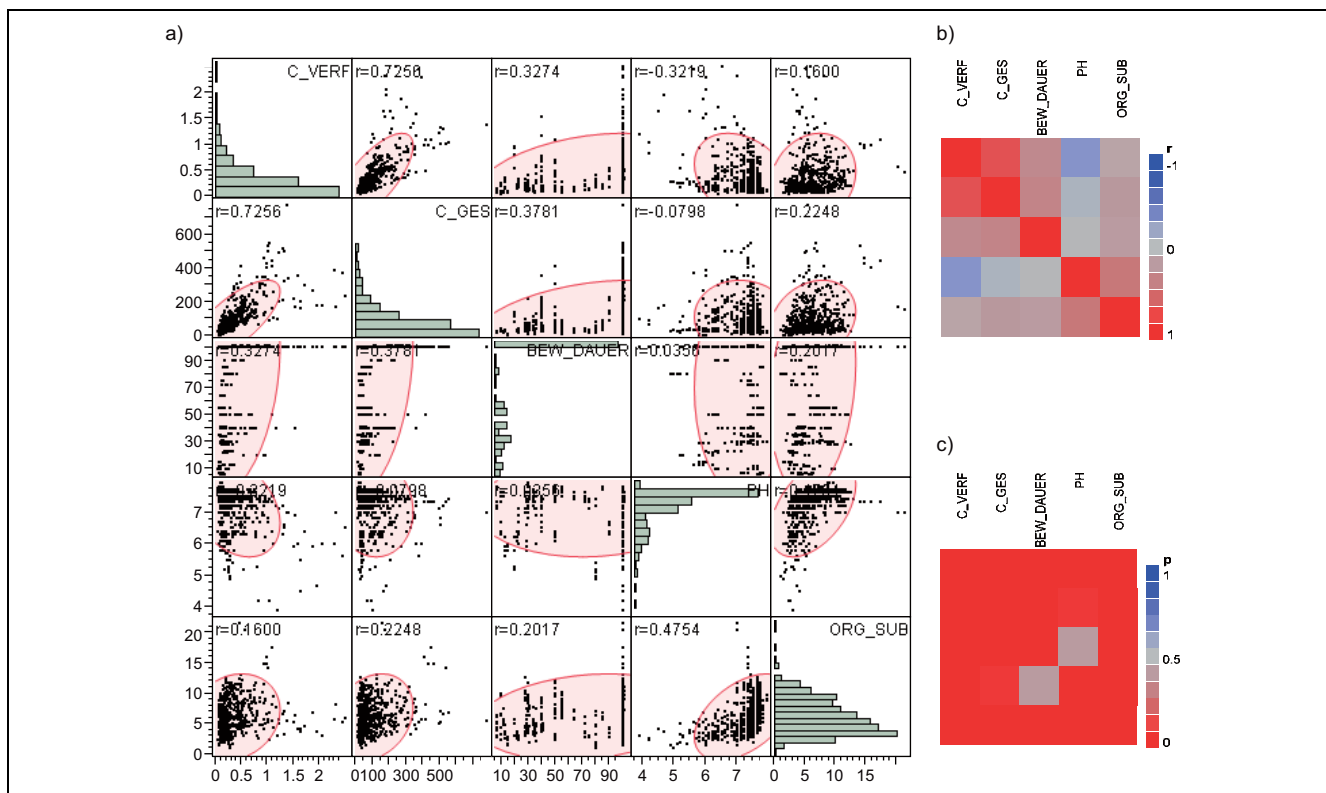


Abb. 6. Scatterplots a) der Multikorrelationsanalyse für die Prüfflächen der Sonderkultur Wein mit den Parametern CU-CaCl₂ (C_VERF, mg/kg Boden(TM)), Cu-Gesamtkonzentration (C_GES, mg/kg Boden(TM)), Bewirtschaftungsdauer (BEW_DAUER, Jahre), pH-Wert im Boden(PH) und organische Substanz im Boden (ORG_SUB, %). Farbdarstellung der b) Regressionskoeffizienten (r) und der c) Signifikanz-Niveaus (p).

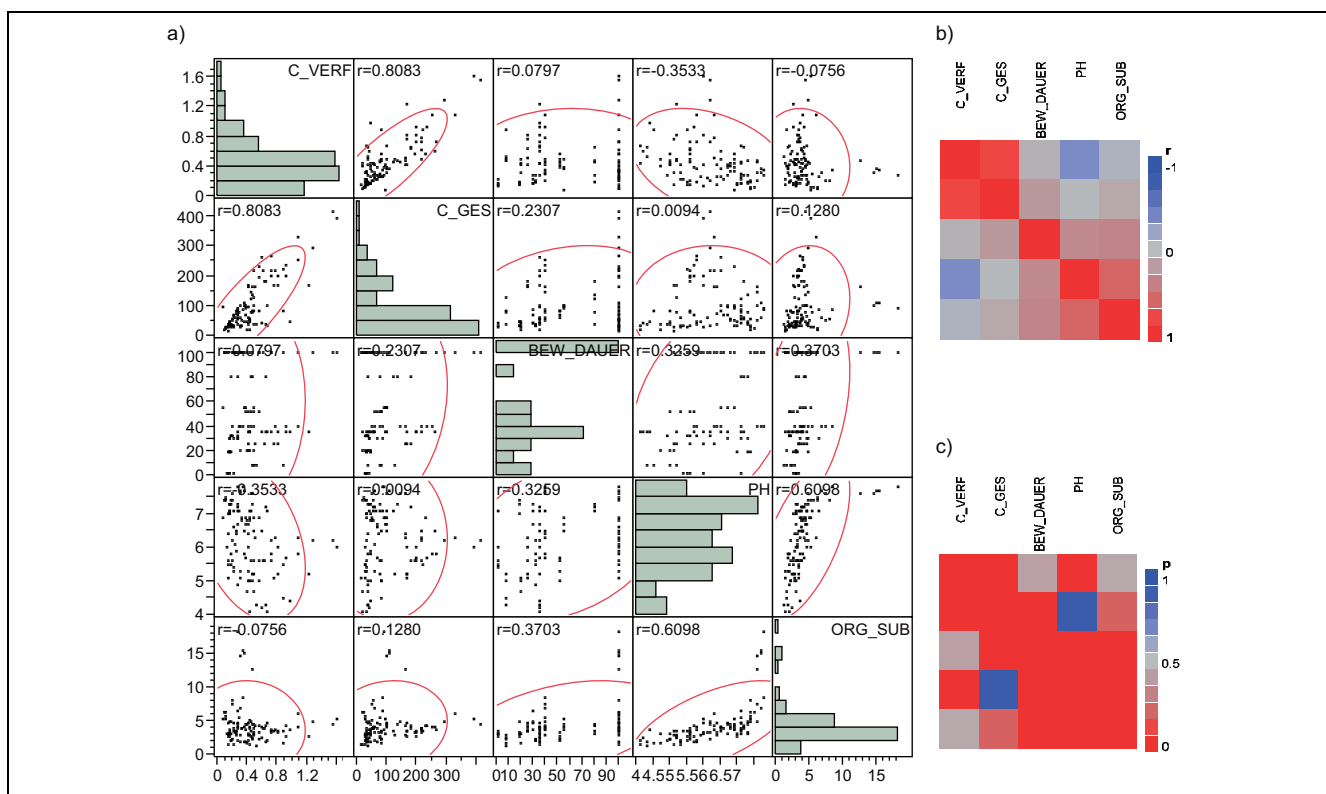


Abb. 7. Scatterplots a) der Multikorrelationsanalyse für die Prüfflächen der Sonderkultur Hopfen mit den Parametern CU-CaCl₂ (C_VERF, mg/kg Boden(TM)), Cu-Gesamtkonzentration (C_GES, mg/kg Boden(TM)), Bewirtschaftungsdauer (BEW_DAUER, Jahre), pH-Wert im Boden(PH) und organische Substanz im Boden (ORG_SUB, %). Farbdarstellung der b) Regressionskoeffizienten (r) und der c) Signifikanz-Niveaus (p).

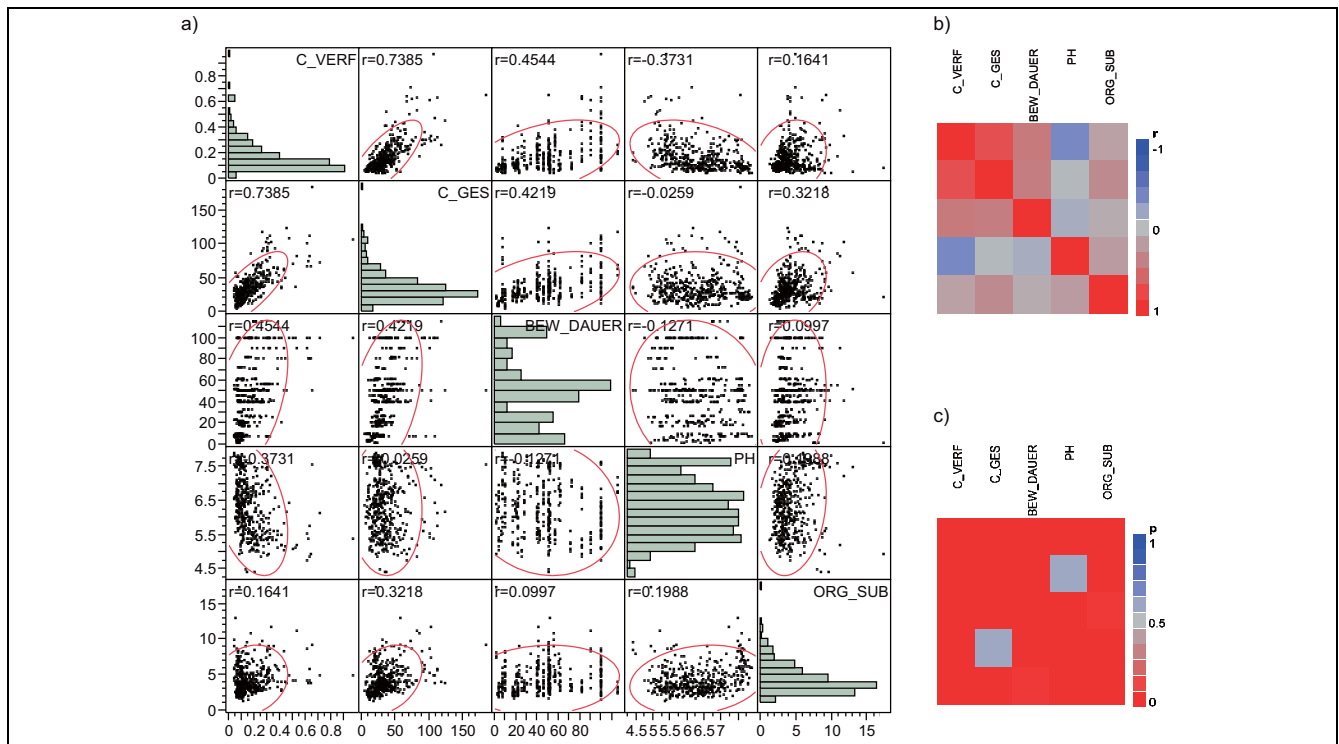


Abb. 8. Scatterplots a) der Multikorrelationsanalyse für die Prüfflächen der Sonderkultur **Baumobst** mit den Parametern Cu-CaCl_2 (C_VERF, mg/kg Boden(TM)), Cu-Gesamtkonzentration (C_GES, mg/kg Boden(TM)), Bewirtschaftungsdauer (BEW_DAUER, Jahre), pH-Wert im Boden (PH) und organische Substanz im Boden (ORG_SUB, %). Farbdarstellung der b) Regressionskoeffizienten (r) und der c) Signifikanz-Niveaus (p).

Tab. 8. Median, Perzentile und Maximum der bioverfügbaren Cu-Gehalte [mg/kg Boden(TM)] im Calciumchlorid-Extrakt auf Prüf- und Referenzflächen der drei Sonderkulturen Wein, Hopfen und Baumobst in Abhängigkeit des Begrünungsregimes

Anbaukultur	Flächentyp	Begrünung	Median	75%	90%	Max	Wilcoxon-Test* ($\alpha = 0.05$)
Wein	Prüffläche	alternierend	0,235	0,462	0,709	2,435	A
		dauerhaft	0,215	0,419	0,870	2,491	A
		spontan	0,310	0,444	0,766	2,287	A
	Referenzfläche	alternierend	0,142	0,217	0,270	0,378	A
		dauerhaft	0,223	0,383	0,588	1,165	B
		spontan	0,329	0,662	1,028	3,699	C
Hopfen	Prüffläche	alternierend	0,286	0,409	0,431	0,431	A
		dauerhaft	0,421	0,718	0,985	1,604	A
		spontan	0,423	0,567	0,662	0,969	B
	Referenzfläche	alternierend	keine Werte				
		dauerhaft	keine Werte				
		spontan	keine Werte				
Obst	Prüffläche	alternierend	keine Werte				
		dauerhaft	0,123	0,209	0,306	0,966	A
		spontan	0,055	0,084	0,084	0,084	A
	Referenzfläche	alternierend	0,078	0,177	0,189	0,191	A
		dauerhaft	0,103	0,160	0,267	1,371	A
		spontan	0,099	0,154	0,188	0,431	A

* Flächentypen mit unterschiedlichen Buchstaben sind signifikant verschieden

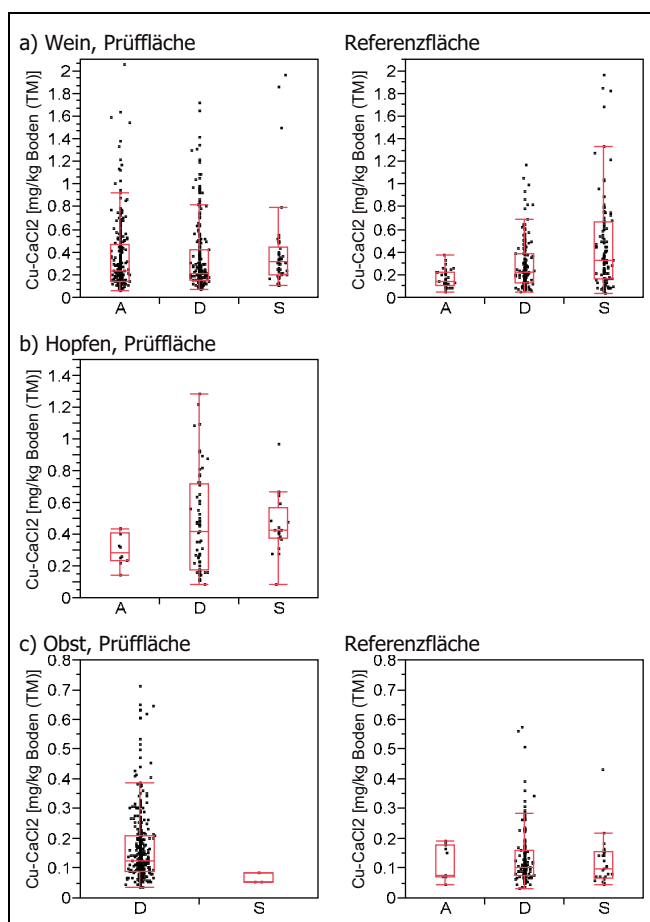


Abb. 9. Einfluss von spontaner (S), alternierender (A) und dauerhafter (D) Begrünung als Einzelwerte und Boxplots der bioverfügbaren Kupfergehalte im CaCl_2 -Extrakt aus Bodenproben von beprobten Prüf- und Referenzflächen der drei Anbaukulturen Wein (a), Hopfen (b) und Baumobst (c) in dem Bodenhorizont bis 20 cm.

Die Verwendung eines einzigen Extraktionsverfahrens – wie des Calciumchloridaufschlusses – lässt keine abschließende Aussage über die zu erwartende Exposition von wichtigen Organismengruppen zu. Es kann z.Z. nicht ausgeschlossen werden, dass mit anderen Extraktionsverfahren die Kupferverfügbarkeit gegenüber wichtigen Indikatoren der Bodengüte besser modelliert werden kann. Dazu sind noch weiterführende Untersuchungen notwendig.

Die Vorbeprobungen waren Voraussetzung zur Erstellung einer Bewertungsmatrix, wonach Flächen für die Durchführung (nach DIN ISO 23611-1, 2007) eines Regenwurmmonitorings ausgewählt werden, das von zusätzlichen Beprobungen zur Erfassung von Gesamt- und bioverfügbaren Gehalten begleitet werden wird. Anhand der gewonnenen Daten zur Belastungssituation, Standortbeschreibung und Bewirtschaftungsdauer werden Lagen den Zulassungsbehörden vorgeschlagen, die aufgrund ihrer Eigenschaften einen bestimmten Standorttyp repräsentieren und die Standortvoraussetzungen bieten, durch eine Erhebung zum Vorkommen von Lumbriciden, Rückschlüsse auf das Risiko für Bodenlebewesen zu ziehen, das der Kupferanreicherung im Boden zuzuschreiben ist.

Die in Vorbereitung der biologischen Statuserhebungen an charakteristischen Standorten mit den bei den Belastungserhebungen gesammelten Bodenproben durchgeführte Bestimmung des für Bodenlebewesen (Regenwürmer) verfügbaren Anteils von Kupfer- und anderen Schwermetallen führt zu folgenden Schlussfolgerungen:

- Die im CaCl_2 -Extrakt ermittelten mobilen Kupferanteile können als integraler Bestandteil der Bewertungsmatrix für die Flächenauswahl zur Durchführung der biologischen Zustandserhebung der Regenwurmzönose herangezogen werden. Damit wird auch die Vergleichbarkeit gewonnener Daten von langjährig bewirtschafteten Reblagen mit aktuellen Studien der COPPER TASK FORCE auf Grünland sicher gestellt.
- Es sind weitere gezielte chemische und biologische Untersuchungen erforderlich, um die für die Bioverfügbarkeit verantwortlichen Faktoren wie Standort, Bewirtschaftungsdauer, Bewirtschaftungsweise, Bodenbearbeitung und Pflanzenschutzmanagement zu identifizieren und hinsichtlich ihrer Auswirkungen zu quantifizieren, z.B.
 - Vergesellschaftung von Kupfer mit anderen Bodenbestandteilen
 - Einflussfaktoren auf Abundanzen und postulierte Artenanpassung bei konkreten Belastungssituationen im Freiland.

Die Auswahl von Beprobungsflächen ist zugleich ein wichtiger Baustein zur Erfüllung der Richtlinie 2009/37/EG vom 23. April 2009 (Auflage von Programmen zur Überwachung gefährdeter Gebiete durch Zulassungsinhaber) in Deutschland und kommt der Forderung der EU-Kommission nach einem zulassungsbegleitenden Monitoring nach, damit auf der Grundlage aktueller Daten zu nicht erwünschten Auswirkungen eine verfeinerte Nutzen-Risikoabschätzung kupferhaltiger Verbindungen erfolgen kann.

Danksagung

Die Autoren danken Frau Ursula STENDEL für ihre technische Assistenz bei den durchgeführten Analysen der regenwurmverfügbaren Kupfergehalte im CaCl_2 -Extrakt mit den gesammelten Wein-, Hopfen- und Baumobstbodenproben.

Literatur

- ABOLLINO, O., A. GIACOMINO, M. MALANDRINO, E. MENTASTI, M. ACETO, R. BARBERIS, 2006: Assessment of metal availability in a contaminated soil by sequential extraction. *Water Air and Soil Pollution* **173** (1-4), 315-338.
- ANONYM, 1999: Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) vom 12. Juli 1999, BGBl. I S. 1554.
- ARUNACHALAM, J., H. EMONS, B. KRASNODEBSKA, C. MOHL, 1996: Sequential extraction studies on homogenized forest soil samples. *Science of the Total Environment* **181** (2), 147-159.
- BERGER, E., G. DERSCH, A. DELLANTONIO, K. MANNER, B. MÖBES-HANSEN, M. STEMMER, 2011: Kupfer als Pflanzenschutzmittel-Strategie für

- einen nachhaltigen und umweltschonenden Einsatz Projekt-Nr: 100537, Österreichische Agentur für Gesundheit und Ernährungssicherheit GmbH, 2. Zwischenbericht, 21. Dezember 2011 – letzter Zugriff 15.08.2012. (http://www.dafne.at/dafne_plus_homepage/index.php?section=dafneplus&content=result&come_from=homepage&&project_id=2922).
- DIN CEN, 2007: Bodenbeschaffenheit – Eluierungsverfahren für die anschließende chemische und ökotoxikologische Untersuchung von Boden und von Bodenmaterialien. Teil 2: Schüttelverfahren mit einem Flüssigkeits-/Feststoff-verhältnis von 10 l/kg Trockenmasse ISO/TS 21268.
- DIN ISO 10381-1:2003: Bodenbeschaffenheit – Probenahme – Teil 1: Anleitung zur Aufstellung von Probenahmeprogrammen.
- DIN ISO 10381-4:2004: Bodenbeschaffenheit – Probenahme – Teil 4: Anleitung für das Vorgehen bei der Untersuchung von natürlichen, naturnahen und Kulturstandorten.
- DIN ISO 23611-1:2007-02: Bodenbeschaffenheit – Probenahme von Wirbellosen im Boden – Teil 1: Handauslese und Formalinextraktion von Regenwürmern (ISO 23611-1:2006).
- ENGELHARD, B., 2008: Strategien zur Reduzierung von kupferhaltigen Pflanzenschutzmitteln im Hopfen – ohne diese Produkte kein Öko-Hopfen. Fachgespräch „Bedeutung von Kupfer für den Pflanzenschutz, insbesondere für den Ökologischen Landbau – Reduktions- und Ersatzstrategien“, Berlin 29.01.2008, pp. 7.
- FILSER, J., H. FROMM, R.F. NAGEL, K. WINTER, 1995: Effects of Previous Intensive Agricultural Management on Microorganisms and the Biodiversity of Soil Fauna. *Plant and Soil* **170**, 123-129.
- GALLARDO-LARA, F., M. AZCON, J.L. QUESADA, A. POLO, 1999: Phytoavailability and extractability of copper and zinc in calcareous soil amended with composted urban wastes. *Journal of Environmental Science and Health Part B-Pesticides Food Contaminants and Agricultural Wastes* **34**, 1049-1064.
- MA, Y.B., E. LOMBI, I.W. OLIVER, A.L. NOLAN, M.J. MCLAUGHLIN, 2006: Long-term ageing of copper added to soil. *Environmental Science & Technology* **40**, 6310-6317.
- MALKOMES H.-P., 2010: Einfluss Kupfer-haltiger anthropogener Einträge auf Bodenmikroorganismen – eine Übersicht. II. Mikrobielle Aktivitäten. *Journal für Kulturpflanzen* **62** (12), 429-443.
- HSHIAU, P.C., S.L. LO, 1997: Effects of lime treatment on fractionation and extractabilities of heavy metals in sewage sludge. *Journal of Environmental Science and Health Part A-Environmental Science and Engineering & Toxic and Hazardous Substance Control* **32**, 2521-2536.
- KARIMIAN, N., G.R. MOAFPOURYAN, 1999: Zinc adsorption characteristics of selected calcareous soils of Iran and their relationship with soil properties. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* **30**, 1721-1731.
- KLEPPER, O., T.P. TRAAS, A.J. SCHOUTEN, G.W. KORTHALS, D. DE ZWART, 1999: Estimating the effect on soil organisms of exceeding no-observed effect concentrations (NOECs) of persistent toxicants. *Ecotoxicology* **8**, 9-21.
- PALM, G., 2011: (Persönliche Mitteilung).
- PEDERSEN, M.B., J.A. AXELSEN, B. STRANDBERG, J. JENSEN, M.J. ATTRILL, 1999: The impact of a copper gradient on a microarthropod field community. *Ecotoxicology* **8**, 467-483.
- PELJENBURG, W.J.G.M., L. POSTHUMA, P.G.P.C. ZWEERS, R. BAERSELMAN, A.C. DE GROOT, R.P.M. VAN VEEN, T. JAGER, 1999a: Prediction of metal bioavailability in Dutch field soils for the oligochaete *Enchytraeus crypticus*. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **43**, 170-186.
- PELJENBURG, W.J.G.M., R. BAERSELMAN, A.C. DE GROOT, T. JAGER, L. POSTHUMA, R.P.M. VAN VEEN, 1999b: Relating environmental availability to bioavailability: soil-type – dependent metal accumulation in the oligochaete *Eisenia andrei*. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **44**, 294-310.
- PETRUZZELLI, G., G. GUIDI, L. LUBRANO, 1978: Organic matter as an influencing factor on copper and cadmium adsorption by soils. *Water, Air and Soil Pollution* **9**, 263-269.
- PUEYO, M., A. SAHUQUILLO, A. RIGOL, J.F. LOPEZ-SANCHEZ, G. RAURET, 2005: A new quality control soil material for monitoring trace metals in accidentally polluted areas. *Analytica Chimica Acta* **533** (1), 41-49.
- RIEPERT, F., 2009: Auswirkungen von Kupferbelastungen auf ausgewählte Indikatoren der Bodenöziose. *Journal für Kulturpflanzen* **61** (4), 131-139.
- SAS INSTITUTE INC., 2010: SAS 9.3 Help and Documentation, Cary, NC: SAS Institute Inc., 2002-2010.
- SPURGEON, D.J., S.P. HOPKIN, 1999: Seasonal variation in the abundance, biomass and biodiversity of earthworms in soils contaminated with metal emissions from a primary smelting works. *Journal of Applied Ecology* **36**, 173-183.
- STEINDL, A., T. STRUMPF, F. RIEPERT, 2011: Bioverfügbare Kupfergehalte in ökologisch und konventionell bewirtschafteten Böden deutscher Wein- und Hopfenanbaugebiete. Teil 3: Bestimmung des pflanzenverfügbaren Anteils Kupfer- und anderer Schwermetallgehalte durch NH_4NO_3 -Extraktion. *Journal für Kulturpflanzen* **63** (5), 156-166.
- STRUMPF, T., 2010: Kupfermonitoring in Deutschland: aktueller Stand [Vortrag, 51. Österreichische Pflanzenschutztag Schloss Seggau 01.-02.12.2010. Tagungsband ISSN 1996-5028, S. 21].
- STRUMPF, T., B. ENGELHARD, F. WEIHRACH, F. RIEPERT, A. STEINDL, 2011b: Erhebung von Kupfergesamtgehalten in ökologisch und konventionell bewirtschafteten Böden. Teil 2: Gesamtgehalte in Böden deutscher Hopfenanbaugebiete, *Journal für Kulturpflanzen* **63** (5), 144-155.
- STRUMPF, T., A. STEINDL, J. STRASSEMAYER, F. RIEPERT, 2011a: Erhebung von Kupfergesamtgehalten in ökologisch und konventionell bewirtschafteten Böden. Teil 1: – Gesamtgehalte in Weinbergsböden deutscher Qualitätsanbaugebiete. *Journal für Kulturpflanzen* **63** (5), 131-143.
- STRUMPF, T., J. STRASSEMAYER, J. KIENZLE, G. PALM, K. KLOPP, A. ENGEL, H.-L. RÖVEKAMP, S. MÜLLER, M. BALMER, J. ZIMMER, D. FELGENTREU, 2012: Erhebung von Kupfergesamtgehalten in ökologisch und konventionell bewirtschafteten Böden. Teil 4: – Gesamtgehalte in Böden deutscher Baumobstbaugebiete. *Journal für Kulturpflanzen* **64** (12), 439-451.
- URE, A., P. QUEVAUVILLER, H. MUNTAU, B. GRIEPINK, 1993: BCR Information, BCR, Community Bureau of References. EUR 14763 EN.
- VDLUF, 1991: Methodenbuch, Band I. Die Untersuchung von Böden, A 5.1.1. Darmstadt, VDLUF-Verlag.
- VOEGELIN, A., G. TOKPA, O. JACQUAT, K. BARMETTLER, R. KRETZSCHMAR, 2008: Zinc fractionation in contaminated soils by sequential and single extractions: Influence of soil properties and zinc content. *Journal of Environmental Quality* **37**, 1190-1200.
- YBING, M., E. LOMBI, I.W. OLIVER, A.L. NOLAN, M.J. MCLAUGHLIN, 2006: Long-term aging of copper added to soils. *Environmental Science & Technology* **40** (20), 6310-6317.
- YOO, M.S., B.R. JAMES, 2002: Zinc extractability as a function of pH in organic waste-amended soils. *Soil Science* **167**, 246-259.
- ZHOU, S.-W., M.-G. XU, Y.-B. MA, S.B. CHEN, D.-P. WIE, 2008: Aging mechanism of copper added to bentonite. *Geoderma* **147**, 86-92.