

Thomas Strumpf¹, Jörn Strassemeier², Stefanie Krück³, Ursula Stendel¹

Modellierung zu erwartender Kupfergehalte in Regenwurmzönosen mit Modellextrakten von Böden auf langjährig bewirtschafteten Weinbaustandorten; eine Bewertung von NH_4NO_3 - und CaCl_2 -Extrakten

A simple model of possible copper contents in earthworms using model soil extracts from old vineyards; a comparative assessment of NH_4NO_3 and CaCl_2 extracts

479

Zusammenfassung

Die Auswirkungen der im NH_4NO_3 -Extrakt und im CaCl_2 -Extrakt ermittelten Expositionen auf die Bodenfruchtbarkeit unter Nutzung von Regenwürmern als Indikatoren im Sinne einer nachhaltigen Nutzung und Erhaltung der biologischen Vielfalt können erst nach Freilandhebungen der Regenwurmzönose abschließend abgeschätzt werden.

Auf der Grundlage bisher durchgeführter Erhebungen der Regenwurmzönose bei 15 ausgewählten Weinbaubetrieben wurde in einem vereinfachten Ansatz geprüft, ob eine Risikoabschätzung über verfügbare Kupfergehalte in Modellextrakten für den Pfad Boden/Bodenorganismen bei ökologisch und konventionell bewirtschafteten Böden möglich ist. Aufgrund des noch zu geringen Stichprobenumfangs ($n = 49$) sind noch keine abschließenden Wertungen möglich, aber es werden schon Tendenzen erkennbar.

Auf der Grundlage der Flächenwerte konnte bei den Datenpaaren Kupfergehalte im NH_4NO_3 -Extrakt und dem Quotienten aus Gesamtgehalt Bodenorganismen/Gehalt im Bodenextrakt (Biokonzentrationsfaktor – BCF) der Regenwurmzönose ein enger Zusammenhang von $R^2 \sim 0,79$ nachgewiesen werden. Bei Verwendung der auf der Basis im CaCl_2 -Extrakt bestimmten ‚regenwurmverfügbaren‘

Kupferanteile und den analog für jede Teilfläche ermittelten BCF der Regenwurmzönose zeigt sich nur eine mittlere Abhängigkeit von $R^2 \sim 0,52$.

Die Verwendung von BCFs hat den Vorteil, dass alle Faktoren, die die Verfügbarkeit am Standort ausprägen, sich im Ergebnis in konkreten Kupfergehalten in der Regenwurmzönose widerspiegeln und mit den Extraktgehalten direkt in die Modellierung einfließen.

Die bisherigen Untersuchungsbefunde präferieren die Verwendung des NH_4NO_3 -Extrakts als geeignetes Modell zur Beschreibung zu erwartender Kupfergehalte in Regenwurmzönosen auf langjährig bewirtschafteten Weinbaustandorten. Die auf Freilandhebungsdaten beruhenden Expositionsdaten können in einem einfachen Regressionsansatz in Verbindung mit mobilen Anteilen zur Erstabschätzung des Risikopotentials von Kupfer im System Boden/Bodenzönose und ihrer Anreicherung in der Regenwurmzönose verwendet werden.

Bei Gesamtgehalten bis zu ca. 300 mg Cu/kg Boden (TM) wurde das Phänomen einer begrenzten Kupferanreicherung in Lumbriciden beobachtet, welches auf eine Anpassung der Bodenorganismen an die Standortbedingungen hindeutet.

Die Modellierung zu erwartender Kupfergehalte in Indikatoren der Bodengüte erfordert noch weitere Erhebun-

Institut

Julius Kühn-Institut – Bundesforschungsinstitut für Kulturpflanzen, Institut für ökologische Chemie, Pflanzenanalytik und Vorratsschutz, Berlin¹

Julius Kühn-Institut – Bundesforschungsinstitut für Kulturpflanzen, Institut für Strategien und Folgenabschätzung, Kleinfeldforschung²

Freie Beraterin Pflanzenbauliche Forschung, Bodenbiologie, Berlin³

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

17. Juni 2013

gen der Regenwurmzönose, um sicher festlegen zu können, mit welchem Extraktionsverfahren Gehalte in relevanten Organismen, die für eine Risikobetrachtung geeignet sind, bestimmt werden können.

Stichwörter: Kupfer, Weinbauböden, *Plasmopara viticola*, Erhebungen der Regenwurmzönose, Verfügbarkeit für Bodenorganismen, Biokonzentrationsfaktor, Belastung, Exposition, Risikoabschätzung, Pfad Boden/Bodenorganismen, Vergleich NH_4NO_3 - und CaCl_2 -Extraktion

Abstract

Copper contents assessed in an NH_4NO_3 extract and CaCl_2 extract were determined to evaluate their impact on soil fertility using earthworms as indicators of sustainable agriculture and the maintenance of biological diversity. The final evaluation can be conducted when the field surveys on the earthworm coenose have been completed.

So far, the surveys have covered the earthworm coenoses of 15 vineyards. The obtained data were used in a simplified approach to find out whether it is possible to perform a risk assessment on available copper in model extracts for the pathway soil/soil organisms in soils under organic or conventional management. The small sample size ($n = 49$) does not allow for a final evaluation at present. It is, however, possible to see tendencies.

The area values evidenced a high correlation of $R^2 \sim 0.79$ between the copper content in the NH_4NO_3 extract and the quotient of total content in soil organisms divided by the content in the soil extract (bioconcentration factor – BCF) of the earthworm coenose. However, the correlation of earthworm-available copper in the CaCl_2 extract with the BCFs of the earthworm coenose calculated for each area resulted only in a mean coefficient of $R^2 \sim 0.52$.

The use of BCFs has the advantage that all factors responsible for the availability of copper at a given site are reflected by the actual copper contents in an earthworm coenose and are included in the model through the extract contents.

The results obtained so far support the use of the NH_4NO_3 extract as an appropriate model to predict copper contents in earthworm coenoses of vineyards with long-term treatment. The exposure data collected from field surveys and the percentage of mobile copper can be subjected to simple regression analysis to perform a first assessment of the risk potential of copper in the pathway soil/soil coenose and accumulation in the earthworm coenose.

When the total content does not exceed $\sim 300 \text{ mg Cu kg}^{-1}$ soil (TM), copper was found to accumulate in lumbricidae only to a limited amount. This indicates the adaption of soil organisms to site conditions.

The modeling of possible copper contents in soil quality indicators requires further surveys of earthworm coenose further evaluate which extraction procedure is appro-

priate to determine the copper content in organisms suitable for risk assessment.

Key words: Copper, vineyard soils, *Plasmopara viticola*, earthworm monitoring, bioavailability to soil organisms, bioconcentration factor, copper loads, exposure, risk assessment, pathway soil/soil organisms, comparison of two model extractions

Hintergrund und Zielsetzung der Untersuchungen

Zwecks Erarbeitung geeigneter Flächenvorschläge für ein von der EU-Kommission auf nationaler Ebene gefordertes zulassungsbegleitendes Monitoring (Richtlinie 2009/37/EG vom 23. April 2009) wurden im Julius Kühn-Institut (JKI) aktuelle Erhebungen der Kupferbelastungen auf ökologisch und/oder konventionell bewirtschafteten Sonderkulturflächen des Qualitätswein-, Hopfen- und Baumobstbaus durchgeführt.

Dabei stellte sich heraus, dass die nach normierten Verfahren im NH_4NO_3 - und CaCl_2 -Extrakt bestimmten Kupferverfügbarkeiten bei Dauerkulturflächen geringer als bei Ackerbauflächen sind und in Einzelfällen bei langjähriger Bewirtschaftung im Bereich geogener Belastungen liegen.

Da die Verfügbarkeit in direktem Zusammenhang mit den Auswirkungen auf die Bodenzönose steht und damit ein ‚Schlüsselement‘ bei den anstehenden Risiko-Nutzen-Abschätzungen durch die Zulassungsbehörden ist, müssen die standortspezifischen Verfügbarkeiten durch weiterführende Untersuchungen zu den im Boden vorliegenden Bindungsverhältnissen noch charakterisiert werden, um ‚worst case‘ Szenarien sachgerecht abbilden zu können.

Einleitung

Im Ergebnis durchgeführter Verfügbarkeitsstudien mit den gewonnenen Bodenproben wurde in ersten multivariaten Diskriminanzanalysen – in Übereinstimmung mit anderen europäischen Arbeitsgruppen (z.B. WEIDENAUER, 2012; DELLANTONIO, 2012) – bestätigt, dass die Verfügbarkeiten multifaktoriell beeinflusst werden. Ca. 10 Einzelflussfaktoren können auf die schutzzielbezogene Kupferverfügbarkeit bei Standortböden einwirken, von denen Gesamtgehalt, Korngröße (Ton-, Lehm-/Schluffanteil), Kationenaustauschkapazität, pH-Wert, organische Substanz und Bewirtschaftungsart (Bodenbearbeitung, Begrünung) prägende Bedeutung zukommt.

Diese komplexen Abhängigkeiten werden noch vom Alter der Rückstände (Bewirtschaftungsdauer) überlagert, weil Cu^{2+} mit bodeneigenen Bestandteilen vergesellschaftet vorliegt (z.B. SCHILLING und COOPER, 2004) und einem Alterungsprozess (z.B. MA et al., 2006) und Sequestrierung sowie Leaching unterworfen ist. Dies müsste in einem Regressionsansatz gesondert berücksichtigt werden. Die Ableitung von allgemeingültigen Annahmen ist

aufgrund der langjährigen Akkumulation in Böden schwierig (SCHER, 2009). Diese Akkumulation wäre neben den bioverfügbaren Anteilen bei der Berechnung von voraus-sagbaren Umweltkonzentrationen (PECsoil) zu berücksichtigen. Zur Berechnung von PNECs (predicted no effect concentration = vorausgesagte Konzentration eines Stoffes, bis zu der sich keine Auswirkungen auf die Umwelt zeigen) wird deshalb ein Korrekturfaktor („Leaching/Ageing Factor“) benötigt.

Da die EU-Kommission Kupfer nur unter Vorbehalt und befristet bis November 2016 in den Anhang I der Richtlinie 91/414/EWG über das Inverkehrbringen von Pflanzenschutzmitteln aufgenommen hat, könnten vereinfachte Ansätze zur Abschätzung, Betrachtung und Bewertung des Risikos für Bodenorganismen hilfreich sein, in dem vorgegebenen Zeitrahmen solide Bewertungsgrundlagen auf der Basis von Freilanddaten zu erarbeiten.

Bisher hat die Bioverfügbarkeit noch keine angemessene Berücksichtigung bei der Risikobewertung von Kupfer für Bodenorganismen bei Rechtsetzungen auf europäischer Ebene gefunden.

Methoden

Die in den Jahren 2009 bis 2011 vorgenommenen Beprobungen waren konzipiert, eine Übersicht über die Kupfergesamtgehalte in den deutschen Wein-, Hopfen- und Baumobstbaugebieten unter den Aspekten einer möglichst repräsentativen Erfassung der Kupfer-Belastungsverteilung zu erhalten. Über die Methoden und die Ergebnisse der Beprobungen an konventionell und ökologisch bewirtschafteten Standorten wurde bereits berichtet (STRUMPF et al., 2011b; STRUMPF et al., 2011a; STRUMPF und STRASSEMEYER, 2012).

Als Maß für eine mögliche Exposition über die Pfade Boden/Pflanze und Boden/Bodenlebewesen wurden die pflanzenverfügbaren Kupfergehalte im NH_4NO_3 -Extrakt (STEINDL et al., 2011) und die regenwurmverfügbaren Kupfergehalte im CaCl_2 -Extrakt (STRUMPF und STRASSEMEYER, 2012) von den gewonnenen Bodenproben nach normierten Verfahren bestimmt.

Ergebnisse und Diskussion

Absolute Aussagen zur Eignung des im Auftrag der EUROPEAN COPPER TASK FORCE in aktuellen Studien auf Grünland verwendeten CaCl_2 -Extrakts zur Simulierung des Einflusses mobiler Kupferanteile auf Abundanzen und Artenspektrum der Regenwurmzönose sind erst im Vergleich mit anderen Modellextrakten möglich. Mit den gewonnenen Analysebefunden ist die Möglichkeit gegeben, die Leistungsfähigkeit beider Bodenextraktionsmethoden auf ihre Eignung für die Untersuchung mobiler Kupferanteile bei langjährig bewirtschafteten Sonderkulturflächen abzuschätzen.

Im Rahmen von Untersuchungen des Ökosystems Boden (biologisches Monitoring) sollen methodische Vor-

gaben für längerfristige Beobachtungen der Auswirkungen von kupferhaltigen Pflanzenschutzmitteln (PSM) auf Indikatororganismen abgeleitet werden. Dabei werden auch die im NH_4NO_3 -Extrakt und im CaCl_2 -Extrakt ermittelten mobilen Kupferanteile der auf der Grundlage der Bewertungsmatrix ausgewählten Beprobungsflächen mit den gemessenen Kupfergehalten der analysierten Regenwürmer in Verbindung gebracht.

Aussagen zu Anpassungseffekten von Indikatorarten an Kupfergehalte im Boden und zum Einfluss von standortbezogenen Faktoren, Bewirtschaftungsweise, Bodenbearbeitung und Pflanzenschutzmanagement auf die Bioverfügbarkeiten sollen einen Beitrag zur Bewertung der Nachhaltigkeit landwirtschaftlicher Produktion als Grundlage für die Beratung von Behörden und der Betriebe des konventionellen wie ökologischen Anbaus liefern.

Da diese Faktoren oft durch Flurbereinigungen und -neuordnungen überlagert sind und langjährig bewirtschaftete Dauerkulturflächen oft heterogene Belastungsverteilungen aufweisen, erfordert die Darstellung eingetretener Wirkungen von Kupferbelastungen auf die Boden-zönose noch eine standortbezogene Methodenvvalidierung. Dies erfolgt unter Nutzung von Regenwürmern als Indikatoren über Gesamtabundanzen und Abundanzverteilungen auf Lebensformtypen um die Feldbedingungen realistisch abbilden zu können.

Vergleich im CaCl_2 -Extrakt und im NH_4NO_3 -Extrakt bestimmter mobiler Anteile von Schwermetallbelastungen (As, Cr, Cu, Pb, Zn, V) auf den Beprobungsflächen

Durch normierte Aufschlussverfahren wurden nur die mobilen Anteile im 1 M NH_4NO_3 -Extrakt und 0,001 M CaCl_2 -Extrakt der auf den Beprobungsflächen nachgewiesenen Schwermetalle Cu, As, Cr, Pb, Zn und V erfasst.

Die in der Tab. 1 aufgeführten Mittelwerte und Standardabweichungen pflanzenverfügbarer und regenwurmverfügbarer Gehalte unterschiedlicher Schwermetalle auf Prüf-, Referenz- und Kontrollflächen liegen im Mikrogramm-Bereich. Sie resultieren aus einer Vielzahl von ermittelten Einzelwerten und können als valide Datengrundlage in die weiteren Untersuchungen einfließen.

Im NH_4NO_3 -Extrakt liegen die Werte von Arsen und Chrom im Bereich der Nachweisgrenze. Sofern die Elementgesamtgehalte in den Böden für Arsen und Vanadium niedrig sind, wurden im CaCl_2 -Extrakt Gehalte im Bereich der Bestimmungsgrenze gemessen. Bei Blei ist dies teilweise bei beiden Extraktionen der Fall.

Beim Vergleich zwischen den im NH_4NO_3 -Extrakt und den im CaCl_2 -Extrakt mit gleichen Bodenproben bestimmten mobilen Schwermetallanteilen (As, Cr, Cu, Pb, Zn, V) auf Beprobungsflächen des Wein-, Hopfen- und Baumobstbaus (Tab. 1) werden elementabhängige Unterschiede sichtbar, die auf unterschiedlichen Mechanismen bei der Bildung wasserlöslicher Metallkomplexe während der Extraktion beruhen.

Die analysierten mobilen Elementgehalte in Sonderkulturböden variieren in Anhängigkeit des verwendeten

Tab. 1. Vergleich im CaCl₂-Extrakt und im NH₄NO₃-Extrakt bestimmter bioverfügbarer Gehalte unterschiedlicher Schwermetalle (As, Cr, Cu, Pb, Zn, V) auf Beprobungsflächen des Wein-, Hopfen- und Baumobstbaus für den Beprobungshorizont bis 20 cm in µg Me/kg Boden(TS). Basis Mittelwerte mit Standardabweichung (SD), Mediane (P50) und 90. Perzentile (P90)

Kultur	Flächentyp	Element		As		Cr		Cu		Pb		Zn		V												
		Extrakt		NH ₄ HO ₃		CaCl ₂		NH ₄ HO ₃		CaCl ₂		NH ₄ HO ₃		CaCl ₂		NH ₄ HO ₃										
		MW	SD	MW	SD	MW	SD	MW	SD	MW	SD	MW	SD	MW	SD	MW	SD									
µg Me/kg Boden TM																										
Hopfen	Kontrollflächen	16	22	16	6	6	3	7	176	88	128	119	8	12	71	259	58	104	214	387	69	114	13	15		
		110	31	21	7	6	6	1	2	443	300	391	274	5	7	3	10	187	367	711	1102	98	86	14	8	
		60	26	16	8	6	5	1	3	707	1206	2541	7856	4	6	11	34	371	1078	1337	3474	111	123	18	19	
Obst	Kontrollflächen	50	23	19	9	9	6	4	3	111	53	95	99	6	8	8	28	61	108	405	788	43	58	5	5	
		432	23	26	9	9	8	19	5	17	171	127	121	141	6	8	6	31	80	167	509	1065	50	51	7	6
		177	21	18	13	8	8	7	10	138	130	135	273	7	9	82	316	200	401	1144	2187	45	48	7	7	
Wein	Kontrollflächen	152	35	43	11	9	6	3	4	121	70	113	100	8	21	39	159	116	331	337	833	52	61	10	9	
		676	59	49	15	6	6	5	2	3	348	339	427	468	5	8	2	21	54	286	160	994	112	130	15	14
		383	59	45	16	16	7	7	3	4	340	400	476	668	6	11	6	44	69	192	221	774	113	136	15	15
Perzentile																										
		P50	P90	P50	P90	P50	P90	P50	P90	P50	P90	P50	P90	P50	P90	P50	P90	P50	P90	P50	P90	P50	P90	P50	P90	
Hopfen	Kontrollflächen	16	19	45	0	16	8	23	0	14	140	329	97	305	3	34	0	377	23	263	52	1116	31	352	7	42
		110	26	57	0	20	4	13	0	3	390	869	322	795	1	19	0	11	28	616	112	2358	66	208	12	25
		60	21	51	10	20	5	9	0	5	320	1445	318	1483	0	14	0	43	42	664	192	1796	51	281	14	46
Obst	Kontrollflächen	50	16	50	10	20	6	11	3	8	101	190	61	278	3	16	0	29	11	266	84	1357	22	120	5	10
		432	16	42	10	20	5	15	3	5	127	309	83	231	4	15	0	6	17	257	91	1670	30	126	5	14
		177	17	46	10	30	5	20	4	15	102	263	74	204	4	22	0	201	22	761	107	3928	29	114	5	15
Wein	Kontrollflächen	152	22	74	10	27	4	13	1	6	117	202	87	207	0	20	0	37	11	338	13	1191	25	153	8	20
		676	46	120	10	40	4	11	1	5	226	746	244	1054	1	17	0	3	11	84	19	157	72	250	12	30
		383	45	124	10	40	5	15	2	7	222	716	244	1176	2	19	0	6	14	146	18	542	68	249	11	34
Nachweisgrenze			15.5	14.2		2.4	2.4	2.4	2.7	4.8	8.9	13.4	8.9	15.7	4.0	4.1	4.9									
Bestimmungsgrenze			23.3	21.3		3.5	3.6	4.0	7.2	13.3	20.1	13.3	23.6	6.0	6.2	7.3										

Extraktionsverfahrens, des Flächentyps und der angebauten Kultur, was auf multifaktorielle Einflüsse auf die Verfügbarkeit von Schwermetallen – wie Kupfer – zurückzuführen ist. Die im Mittel berechneten bioverfügbaren Gehalte im CaCl_2 -Extrakt und NH_4NO_3 -Extrakt lassen nicht erkennen, welches der beiden gewählten Extraktionsverfahren die real vorliegenden Verfügbarkeitsverhältnisse besser widerspiegelt.

Deshalb können die Auswirkungen der ermittelten Expositionen auf die Bodenfruchtbarkeit unter Nutzung von Regenwürmern als Indikatoren im Sinne einer nachhaltigen Nutzung und Erhaltung der biologischen Vielfalt erst nach Freilandhebungen der Regenwurmzönose abschließend abgeschätzt werden.

Unabhängig davon zeigen die mit zwei unabhängigen Extraktionsmethoden zur Simulierung von Verfügbarkeiten erhaltenen Daten, dass Chrom und Blei auf den Prüf- und Referenzflächen nur in sehr geringen Mengen in bioverfügbarer Form vorliegen.

Im Rahmen der Entwicklung eines Modells zur Risikoabschätzung von Schadelementen (Schwermetallen) im System Boden/Pflanze unter Einbindung von Biokonzentrationsfaktoren (STRUMPF und REICHMUTH, 2009) wurde im Ergebnis von Untersuchungen zum Transfer von Chrom und Blei über den Pfad Boden/Pflanze festgestellt, dass beide ein starkes Anreicherungsverhalten im Wurzel- und unteren Pflanzenbereich in Modellpflanzen zeigen, sodass auch bei deutlicher Überschreitung der Vorsorgewerte für Böden durch Abwaschen der Bodenpartikel und Entfernen der unteren Blätter in der Regel unbedenkliches Erntegut erzeugt werden kann.

Ziel noch anstehender Untersuchungen ist es, aktuelle Daten zu den Auswirkungen der Schwermetallgehalte in Böden im ökologischen Landbau auf das Bodenleben zu erarbeiten. Der Bewirtschaftungshistorie geschuldet sind neben Kupfer weitere Schadelemente (Pb, As, Cr, Zn, V) auf Zielflächen vorhanden. Es müsste untersucht werden, welche und in welchem Ausmaß Schwermetalle im Boden bioverfügbar vorliegen und ob diese auf Regenwurmgemeinschaften additive, synergistische oder antagonistische Effekte ausüben. Die Auswirkungen von Metallsystemen in Sonderkulturflächen werden bisher noch nicht im Bewertungsverfahren berücksichtigt. Aufgrund unterschiedlicher Bewirtschaftungshistorien differieren die Schwermetallbodengehalte von Fläche zu Fläche, so dass ökotoxikologische Untersuchungen in Modellsystemen durchgeführt werden müssten.

Aus Kapazitäts- und Zeitgründen sollten weiterführende Untersuchungen zu den Auswirkungen von Metallsystemen auf die Regenwurmzönose neu konzipiert werden. Die Schwermetalle Chrom und Blei sind in so geringen bioverfügbaren Konzentrationen auf den Beprobungsflächen vorhanden, dass eine Analyse von anthropogenen Einträgen beider Metalle zukünftig nicht mehr erfolgen sollte.

Aufnahme von Kupfer in Regenwürmern – Bewertung mittels Biokonzentrationsfaktoren

Anhand der gewonnenen Daten zur Belastungssituation, Standortbeschreibung und Bewirtschaftungsdauer wur-

den Reblagen ausgewählt, die aufgrund ihrer Eigenschaften einen bestimmten Standorttyp repräsentieren und die standörtlichen Voraussetzungen bieten, durch eine Erhebung zum Vorkommen von Lumbriciden, Rückschlüsse auf das Risiko für Bodenlebewesen zu ziehen, das der Kupferanreicherung im Boden zuzuschreiben ist.

Das Zusammenspiel einer Vielzahl von agrrikulturhistorischen, pedologischen, ökologischen und bewirtschaftungstechnischen Parametern beeinflusst die Kupferverfügbarkeiten, was sich in standortspezifischen Auswirkungen auf Abundanz und Abundanzverteilung innerhalb der Indikator-Lebensgemeinschaft Regenwurm ausdrückt (RIEPERT et al., 2012).

Es dürfte unstrittig sein, dass die Verfügbarkeit in direktem Zusammenhang mit den Auswirkungen auf die Bodenzönose steht und damit elementar für anstehende Risiko-Nutzen-Abschätzungen durch die Zulassungsbehörden ist.

Um bei der Komplexität der Zusammenhänge anstehende Bewertungen im vorgegebenen Zeitrahmen praktikabel gestalten zu können, war es ausschließliches Ziel der durchgeführten Auswertung in einem vereinfachten Ansatz zu prüfen, ob eine Risikoabschätzung über verfügbare Kupfergehalte in Modellextrakten in Verbindung mit gemessenen Kupfergehalten für den Pfad Boden/Bodenorganismen möglich ist.

Die hier vorgestellten Ergebnisse beziehen sich auf bisher durchgeführte Untersuchungen zur Erhebung der Regenwurmzönose bei 15 ausgewählten Weinbaubetrieben mit mindestens einer Prüf-, Referenz- und Kontrollfläche. Aufgrund des noch zu geringen Stichprobenumfangs sind noch keine abschließenden Wertungen möglich, aber es werden bereits Tendenzen erkennbar.

Die in den Voruntersuchungen ermittelte Belastungsverteilung der Kupfergesamtgehalte auf repräsentativ beprobten Flächen deutscher Qualitätsweinanbaugebiete ergab, dass Flächen mit langer Bewirtschaftungsdauer durch die in der Vergangenheit erfolgten hohen Kupferinträge oft hohe Bodengesamtgehalte aufweisen (STRUMPF et al., 2011a). Insofern ist es von Interesse zu prüfen, in wie weit eine Boden-anreicherung (Kupfergesamtgehalte) mit einer Anreicherung in Lumbriciden einhergeht.

Auf der Grundlage des für jede Fläche berechneten Mittelwertes aus den Teilflächen und den dort ausgelesenen Lumbriciden konnte ein Zusammenhang von $R^2 \sim 0,71$ zwischen den Gesamtgehalten im Boden und im Regenwurm (Abb. 1 links) nachgewiesen werden. Die starke Streuung der Einzelwerte lässt darauf schließen, dass die Kupferaufnahme (Bioverfügbarkeit) von einer Vielzahl pedologischer, ökologischer und bewirtschaftungstechnischer Einflüsse geprägt wird.

Abb. 1 zeigt aber auch, dass mit ansteigenden Kupferkonzentrationen die Kupferanreicherung in den Lumbriciden geringer wird. Dies deutet auf eine Anpassung an die Standortbedingungen hin. Da Kupfer ein essentieller Bestandteil des Naturhaushaltes ist (z.B. STRUMPF et al., 2002), könnten Mitglieder der Bodenzönose Mechanismen zur ‚bedarfsorientierten‘ Aufnahme, Ausschleusung oder Detoxifikation (z.B. Entgiftung über unter Stress

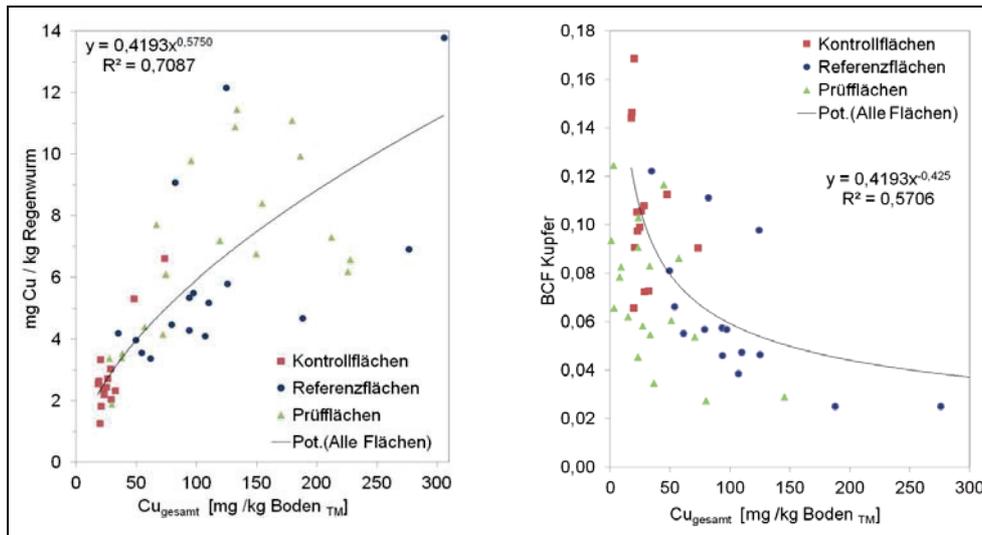


Abb. 1. Potentieller Zusammenhang zwischen Kupfergesamtgehalten im Boden und in der Regenwurmzönose (links) im Vergleich zum Zusammenhang zwischen den Kupfergesamtgehalten und den auf der Basis von Gesamtgehalten berechneten Biokonzentrationsfaktoren (rechts) bezogen auf Mittelwerte der Untersuchungsflächen (n = 49).

gebildete Peptide – Metallothionine) über evolutionäre Anpassungen entwickelt haben.

Die Verwendung von Biokonzentrationsfaktoren (BCF) zur Risikoabschätzung von Schadelementen (Schwermetallen) im System Boden/Pflanze und ihrer Anreicherung im Erntegut hat sich als praktikabel und einfach handhabbar erwiesen (STRUMPF und REICHMUTH, 2009) und wurde deshalb auf die Regenwurmzönose angewandt.

Der BCF ist ein Maß für den Transfer der Elemente vom Boden in Bodenorganismen (Pfad Boden/Bodenorganismus) und ihrer Anreicherung in Bodenorganismen. Er ergibt sich aus dem Quotienten des Elementgehaltes in dem Regenwurm und dem Gesamtgehalt bzw. dem Gehalt im Modellextrakt des Bodens am Standort der Erhebung.

$$BCF = \frac{Cu_{Regenwurm}}{Cu_{Boden}}$$

BCF	Biokonzentrationsfaktor [-]
$Cu_{Regenwurm}$	Kupfer Gesamtgehalt im Regenwurm [mg Cu/kg (TM)]
Cu_{Boden}	Kupfer Gesamtgehalt im Boden bzw. Gehalt im Extrakt [mg Cu/kg (TM)]

Hier zeigt sich ein schwächerer Zusammenhang von $R^2 \sim 0,57$ zwischen den Gesamtgehalten im Boden und den berechneten Biokonzentrationsfaktoren (Abb. 1 rechts). Als Ursache für die Nichteignung von BCFs auf der Basis von Gesamtgehalten zur Risikoabschätzung von Schadelementen (Schwermetallen) im System Boden/Bodenorganismus wäre anzuführen, dass die Verfügbarkeiten multifaktoriell beeinflusst werden. Aus der Literatur ist auch bekannt, dass sich die Toxizität von Kupfer gegenüber Bodenorganismen bei frisch dotierten Laborböden und bei langjährig kontaminierten Freilandböden deutlich unterscheidet (SCHER, 2009; RUYTERS et al., 2013). Dies wird auf Alterungs- und Salzeffekte im Frei-

land zurückgeführt (VAN SPRANG et al., 2008). Auch bei Freilandböden erfolgt durch die jährliche Anwendung kupferhaltiger PSM – wenn auch in jetzt deutlich verringerten Mengen – eine ständige Zufuhr nicht gealterten Kupfers.

Eignung verwendeter Extraktionsverfahren zur Beschreibung des Kupferanreicherungsverhaltens in Regenwürmern

In der nationalen Rechtsetzung werden schädlichen Bodenveränderungen und Altlasten im Ackerbau, Nutzgarten sowie Grünland bezogen auf die Pflanzenqualität und zur Vermeidung von Wachstumsbeeinträchtigungen bei Kulturpflanzen anhand der gemessenen pflanzenverfügbaren Bodengehalte im NH_4NO_3 -Extrakt erfasst (ANONYM, 1999). Der $CaCl_2$ -Extrakt wurde zusätzlich gewählt, weil die Methodik in eine Vornorm (DIN CEN, 2007) zur Untersuchung von Bodenproben auf Verfügbarkeit der Schwermetalle für Bodenlebewesen eingeflossen ist und bei aktuellen Langzeitfeldstudien der Effekte von Kupfer gegenüber Bodenorganismen herangezogen wird (KLEIN et al., 2007).

Zwischen den pflanzenverfügbaren Gehalten im NH_4NO_3 -Extrakt und den Kupfergehalten in den Lumbriciden (Abb. 2 links) sind ebenso wie zwischen den regenwurmverfügbaren Gehalten im $CaCl_2$ -Extrakt und den Kupfergehalten in den Regenwürmern (Abb. 2 rechts) nur mittlere bis schwache Zusammenhänge ($R^2 \sim 0,55$ bzw. $R^2 \sim 0,40$) nachweisbar. Dies liegt ursächlich daran, dass die Regenwurmverfügbarkeit des Kupfers multifaktoriell beeinflusst wird und die in die Auswertung einbezogenen Standorte in ihren Belastungen, bodenkundlichen Eigenschaften, Bewirtschaftungshistorien und -weisen stark differieren.

Die Verwendung eines bestimmten Extraktionsverfahrens allein kann somit keine Aufklärung über die zu erwartende Exposition für die Nachhaltigkeit der Produktion wichtiger Organismengruppen leisten. Dies bedeutet, dass die verwendeten Extraktionsverfahren zur

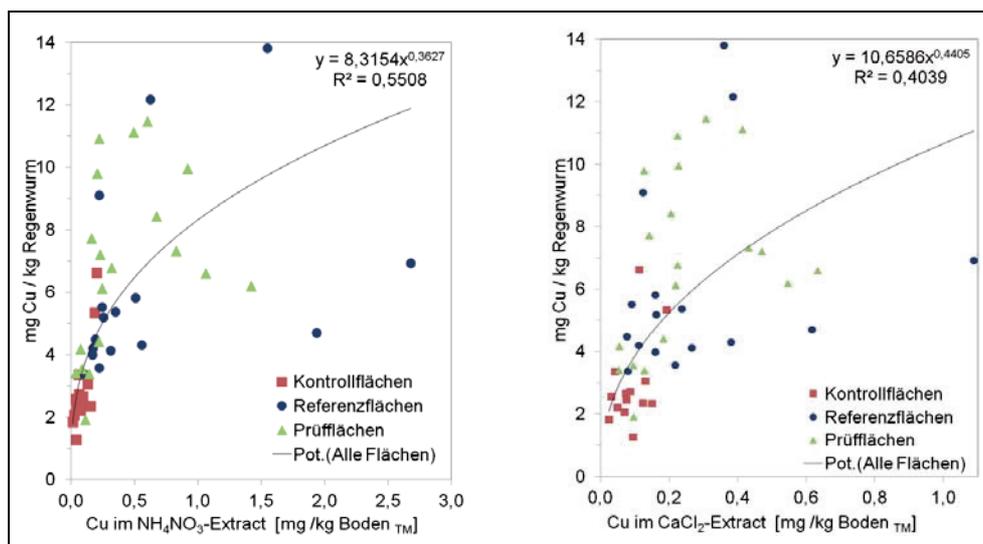


Abb. 2. Potentielle Zusammenhänge zwischen Kupfergehalten im NH_4NO_3 -Extrakt (links) und im CaCl_2 -Extrakt (rechts) der Bodenproben mit den bestimmten Kupfergesamtgehalten in der Regenwurmzönose auf der Basis von Mittelwerten der Untersuchungsflächen im Vergleich (n = 49).

Schnellprognose der Auswirkungen auf die Regenwurmzönose ungeeignet sind, auch wenn der NH_4NO_3 -Extrakt hier tendenziell besser abschneidet. Das Phänomen einer abnehmenden Kupferanreicherung mit zunehmender Kupferkonzentration im Boden ist auch hier erkennbar.

Verwendung von BCF's zur Prognose des Kupferanreicherungsverhaltens in Regenwürmern – Vergleich verwendeter Extraktionsverfahren

Die Verwendung der berechneten BCF's hat den Vorteil, dass alle Faktoren, die die Verfügbarkeit am Standort beeinflussen, im Ergebnis zu konkreten Kupfergehalten in der Regenwurmzönose führen und so über die modellhaft bestimmten Extraktgehalte direkt in die Berechnung eingehen.

Werden die Bodenextraktgehalte der auf den Freilandflächen gesammelten Proben mit den dazugehörigen berechneten Biokonzentrationsfaktoren der erhobenen

Regenwurmzönose korreliert, ergibt sich ein anderes Bild.

Bei den Datenpaaren Kupfergehalte im NH_4NO_3 -Extrakt und berechnete Biokonzentrationsfaktoren der Regenwurmzönose konnte ein enger potentieller Zusammenhang von $R^2 \sim 0,79$ nachgewiesen werden (Abb. 3 links). Bei Verwendung der auf der Basis im CaCl_2 -Extrakt bestimmten ‚regenwurmverfügbaren‘ Kupferanteile und den analog für jede Teilfläche ermittelten BCF der Regenwurmzönose (Abb. 3 rechts) zeigt sich überraschenderweise nur ein mittlerer Zusammenhang von $R^2 \sim 0,52$.

Im internationalen Normungsgeschehen (ISO TC 190 Soil Quality) wird der CaCl_2 -Extrakt für die umweltbezogene Verfügbarkeit insbesondere im Hinblick auf die Bodenfauna als geeignetes Modell für die Verfügbarkeit gegenüber Bodenorganismen herangezogen. Die Methodik beruht auf Untersuchungen mit Singlespezies der Bodenzönose (z.B. PEIJNENBURG et al., 1999a; 1999b) und Lebensgemeinschaften unterschiedlicher trophischer Stu-

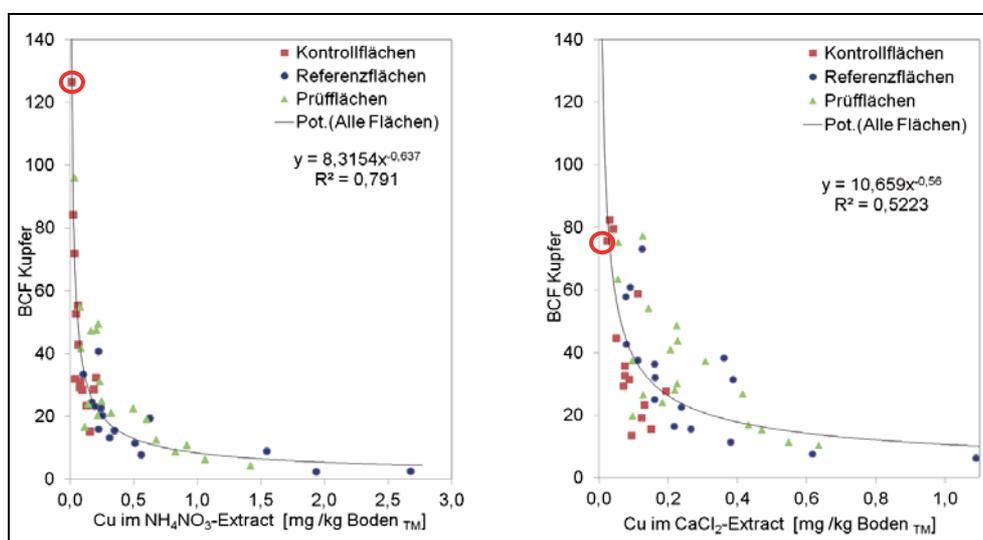


Abb. 3. Potentieller Zusammenhang zwischen den Kupfergehalten im Bodenextrakt und den auf der Basis von Extraktgehalten berechneten Biokonzentrationsfaktoren der Regenwurmzönose bezogen auf Mittelwerte der Untersuchungsflächen im Vergleich – NH_4NO_3 -Extrakt (links) und im CaCl_2 -Extrakt (rechts) – (n = 49).

Tab. 2. Daten zur Berechnung der Biokonzentrationsfaktoren am Beispiel einer Kontrollfläche auf der Basis von bestimmten Einzelwerten (n) der Teilflächen

Teilfläche	Regenwurm		Boden			Regenwurm			pH	KG	Boden				C/N
	n	Druck	KW	NH ₄ NO ₃	CaCl ₂	KW	NH ₄ NO ₃	CaCl ₂			org. S.	N	C	S	
			Cu [mg/kg]			BCF					%				
1	3	1,2	23,9	0,004	0,026	0,05	290	45	6,1	Lt3	9,3	0,4	4,7	0,09	11,4
2	10	1,9	25,8	0,004	0,026	0,07	482	74	6,1	Lt3	9,6	0,4	4,8	0,07	11,8
3	6	1,9	8,7	0,013	0,020	0,22	145	94	7,2	Ls4	10,2	0,1	3,7	0,04	26,4
4	10	1,9	22,7	0,037	0,025	0,08	52	75	7,3	Lt3	12,0	0,4	4,7	0,08	11,8
1-4	29	1,8	20,3	0,015	0,024	0,09	127	76	6,7	Lt3	10,3	0,3	4,5	0,07	15,3

fen (z.B. VAN STRAALLEN et al., 2001; HOBBELEN et al., 2006) in kontaminierten Böden.

Die Höhe eines Biokonzentrationsfaktors beschreibt per se nicht das bestehende Risikopotential. Liegen die bestimmten mobilen Anteile im Bereich der Nachweisgrenze (geogene Hintergrundgehalte), so werden trotz niedriger Gehalte in der Regenwurmzönose hohe BCF berechnet.

Hinzu kommt, dass die Untersuchungsflächen sehr heterogen sind, d.h. die Fläche ist bezüglich ihrer pedologischen Eigenschaften und den Kupfer-Gehalten (Verfügbarkeiten) kleinstrukturiert. Deshalb ist die Datenauswertung des nach DIN ISO 23611-1, 2007 durchgeführten Regenwurmmonitorings nur auf Grundlage der Flächenwerte von umfassend charakterisierten Beprobungsflächen sinnvoll.

Die Einzeldaten einer beprobten Kontrollfläche sind in (Tab. 2) dargestellt (Markierung in Abb. 3).

Die bisherigen Untersuchungsbefunde präferieren die Verwendung des NH₄NO₃-Extrakts als geeignetes Modell zur Beschreibung der Kupferanreicherung in Regenwurmzöosen.

Da die Verwendung von BCFs auf der Basis von Gehalten im NH₄NO₃-Extrakt des Standortbodens zur Erstabschätzung des Risikopotentials von Kupfer im System Boden/Bodenzönose und ihrer Anreicherung in der Regenwurmzönose einfach handhabbar ist, sollte dieses Modell einen praktikablen Ansatz im Vorfeld anstehender Risikobewertungen darstellen. Im Ergebnis des gegenwärtig vorliegenden Erkenntnisfortschritts wird kein Handlungsbedarf zur Änderung bodenschutzrechtlicher Vorgaben für den Pfad Boden/Bodenorganismus in Deutschland gesehen.

Die Modellierung zu erwartender Kupfergehalte in Indikatoren der Bodengüte und deren standortspezifischen Auswirkungen erfordert noch weitere Erhebungen der Regenwurmzönose, um sicher festlegen zu können, mit welchem Extraktionsverfahren Gehalte in relevanten Organismen, die für eine Risikobetrachtung geeignet sind, bestimmt werden können.

Schlussfolgerungen

Die Auswirkungen der im NH₄NO₃-Extrakt und im CaCl₂-Extrakt ermittelten Expositionen auf die Bodenfruchtbarkeit unter Nutzung von Regenwürmern als Indikatoren im Sinne einer nachhaltigen Nutzung und Erhaltung der biologischen Vielfalt können erst nach Freilandhebungen der Regenwurmzönose abschließend abgeschätzt werden.

Ein auf der Grundlage von biologischen Statuserhebungen an 15 charakteristischen Weinbaustandorten mit den bei den Belastungserhebungen gesammelten Bodenproben durchgeführter Vergleich pflanzenverfügbarer Kupferanteile im NH₄NO₃-Extrakt und für Bodenlebewesen (Regenwürmer) verfügbarer Anteile von Kupfer im CaCl₂-Extrakt führt zu folgenden Schlussfolgerungen:

- Das Zusammenspiel einer Vielzahl von agrikhistorischen, pedologischen, ökologischen und bewirtschaftungstechnischen Parametern beeinflusst die Kupferverfügbarkeiten, weshalb in einem einfachen Regressionsansatz zwischen Bodengehalten im NH₄NO₃-Extrakt bzw. CaCl₂-Extrakt und Kupfergehalten in den Regenwürmern nur mittlere bis schwache Zusammenhänge ($R^2 \sim 0,55$ bzw. $R^2 \sim 0,40$) nachweisbar sind.
- Bei Gesamtgehalten bis zu ca. 300 mg Cu/kg Boden (TM) erfolgt eine begrenzte Kupferanreicherung in Lumbriciden, welche auf eine Kupferausschleusung oder Entgiftung über unter Stress gebildete Peptide (Metallothionine) hindeuten könnte.
- Bei Verwendung des Biokonzentrationsfaktors (BCF) wurde in Verbindung mit den Bodengehalten im NH₄NO₃-Extrakt ein enger potentieller Zusammenhang von $R^2 \sim 0,79$ nachgewiesen. Die im CaCl₂-Extrakt bestimmten ‚regenwurmverfügbaren‘ Kupferanteile und analog für jede Beprobungsfläche ermittelten BCF der Regenwurmzönose zeigen dagegen nur eine mittlere Abhängigkeit von $R^2 \sim 0,52$.

- Die bisherigen Untersuchungsbefunde preferieren die Verwendung des NH_4NO_3 -Extrakts als geeignetes Modell zur Beschreibung zu erwartender Kupfergehalte in Regenwurmzönosen auf langjährig bewirtschafteten Sonderkulturflächen.

Im Vorfeld anstehender Risikobewertungen kann der auf Freilandhebungsdaten beruhende Regressionsansatz zur Erstabschätzung des Risikopotentials von Kupfer im System Boden/Bodenzönose und ihrer Anreicherung in der Regenwurmzönose verwendet werden.

Die Modellierung zu erwartender Kupfergehalte in Indikatoren der Bodengüte erfordert noch weitere Erhebungen der Regenwurmzönose, um sicher festlegen zu können, mit welchem Extraktionsverfahren Gehalte in relevanten Organismen, die für eine Risikobetrachtung geeignet sind, bestimmt werden können.

Danksagung

Die Untersuchungen werden seit August 2012 durch die Bundesanstalt für Landwirtschaft und Ernährung (BLE) im Bereich des Bundesprogramms Ökologischer Landbau, Forschungs- und Entwicklungsprojekte (FuE-Projekte) mit dem Vorhaben „Auswirkungen von kupferhaltigen Pflanzenschutzmitteln auf die Bodenfruchtbarkeit unter Nutzung von Regenwürmern als Indikatoren am Beispiel Weinbau“ gefördert (2812NA010).

Literatur

- ANONYM, 1999: Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) vom 12. Juli 1999, BGBl. I S. 1554.
- DELLANTONIO, A., 2012: Risikobewertung für Bodenorganismen. Fachtagung „Kupfer im Pflanzenschutz“ Vortrag. Österreichische Agentur für Gesundheit und Ernährungssicherheit/AGES, Wien, 26. September 2012. <http://www.ages.at/ages/ages-akademie-programm/dokumentation/programm-2012/kupfer-im-pflanzenschutz-26092012/>. Letzter Zugriff 11.01.2013.
- DIN CEN, 2007: Bodenbeschaffenheit – Eluierungsverfahren für die anschließende chemische und ökotoxikologische Untersuchung von Boden und von Bodenmaterialien. Teil 2: Schüttelverfahren mit einem Flüssigkeits-/Feststoffverhältnis von 10 l/kg Trockenmasse ISO/TS 21268.
- HOBBELEN, P.H.F., P.J. VAN DEN BRINK, J.F. HOBBELEN, C.A.M. VAN GESTEL, 2006: Effects of heavy metals on the structure and functioning of detritivore communities in a contaminated floodplain area. *Soil Biology & Biochemistry* **38**, 1596-1607.
- KLEIN, O. et al., 2007: A Field Study to Evaluate the Effects of Copper on the Earthworm Fauna in Central Europe. Draft Interim Report. 187 pp.
- MA, Y., E. LOMBI, I.W. OLIVER, A.L. NOLAN, M.J. MCLAUGHLIN, 2006: Long-term ageing of copper added to soil. *Environ. Sci. Technol.* **40**, 6310-6317.
- 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*. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **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*. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **44**, 294-310.
- RIEPERT, F., D. FELGENTREU, T. STRUMPF, 2012: Auswirkungen von Kupferinträgen im Weinbau auf die Regenwurmzönose – Ergebnisse von Labortests und Feldbeprobungen. 124. VDLUFA-Kongress: „Nachhaltigkeitsindikatoren für die Landwirtschaft: Bestimmung und Eignung“, Passau, 18.-20.09.2012. Kongressband (Eds. B. KILLERMANN, L. NÄTSCHER, K. SEVERIN, K.-H. SÜDEKUM, A. TRENKLE, T. EBERTSEDER, F. WIESLER), Vortrag. VDLUFA-Schriftenreihe 68, 147-156. Darmstadt, VDLUFA-Verlag, ISBN 978-3-941273-13-9, <http://www.vdlufa.de/download/KB2012.pdf>.
- RUYTERS, S., P. SALAETS, K. OORTS, E. SMOLDERS, 2013: Copper toxicity in soils under established vineyards in Europe: A survey. *Science of the Total Environment* **443**, 470-477.
- SCHER (Scientific Committee on Health and Environmental Risks), 2009: Voluntary Risk Assessment Report on Copper and its Compounds, Environmental Part. Letzter Zugriff 25.01.2013 (http://echa.europa.eu/chem_data/transit_measures/vrar_en.asp).
- SCHILLING, M., W.T. COOPER, 2004: Identification of copper binding sites in soil organic matter through chemical modifications and ^{13}C CP-MAS NMR spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* **38**, 5059-5063.
- STEINDL, A., T. STRUMPF, F. RIEPERT, 2011: Erfassung des Kupfergehaltes landwirtschaftlich genutzter Böden von Sonderkulturen in Deutschland – Stand, Fazit, Ausblick. 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., B. ENGELHARD, F. WEHRAUCH, F. RIEPERT, A. STEINDL, 2011a: Erfassung des Kupfergehaltes landwirtschaftlich genutzter Böden von Sonderkulturen in Deutschland – Stand, Fazit, Ausblick. 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., C. REICHMUTH, 2009: Risikoabschätzung von Schadelementen (Schwermetallen) im System Boden/Pflanze. *Gesunde Pflanzen* **61**, 39-50.
- STRUMPF, T., A. STEINDL, J. STRASSEMAYER, F. RIEPERT, 2011b: Erhebung von Kupfergesamtgehalten in ökologisch und konventionell bewirtschafteten Böden. Teil 1: – Gesamtgehalte in Weinbergböden deutscher Qualitätsanbaugebiete. *Journal für Kulturpflanzen* **63** (5), 131-143.
- STRUMPF, T., J. STRASSEMAYER, 2012: 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 CaCl_2 -Extraktion. *Journal für Kulturpflanzen* **64** (12), 452-468.
- 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.
- STRUMPF, T., B.-D. TRAUlsen, W. PESTEMER, 2002: Verfügbarkeit von Kupfer in landwirtschaftlich genutzten Böden mit hohen Kupfergehalten. I. Eine Bestandsaufnahme. *Nachrichtenblatt des Deutschen Pflanzenschutzdienstes* **54** (7), 161-168.
- VAN SPRANG, P., M. VANGHELUWE, A. VAN HYFTE, D. HEIJERICK, M.F. VANDENBROELE, F. VERDONCK, K. OORTS, K. LONG, K. DELBEKE, I. SCHOETERS, B. DWYER, B. ADAMS, 2008: European Union Risk Assessment Report. Voluntary Risk Assessment of Copper, Copper II sulphate pentahydrate, Copper(I)oxide, Copper(II) oxide, Diccopper chloride trihydroxide; Chapter 3.3 – Risk Characterisation, European Copper Institute (ECI), Juni 2008, pp. 143, Berichtstatter Italien. <http://echa.europa.eu/web/guest/copper-voluntary-risk-assessment-reports>. Letzter Zugriff 17.01.2013.
- VAN STRAALen, N.M., R.O. BUTOVSKY, A.D. POKARZHEVSKII, A.S. ZAITSEV, S.C. VERHOEF, 2001: Metal concentrations in soil and invertebrates in the vicinity of a metallurgical factory near Tula (Russia). *Pedobiologia* **45**, 451-466.
- WEIDENAUER, M., 2012: Bioverfügbarkeit von gealterten Kupferückständen in Weinbergböden. Fachgespräch: „Kupfer als Pflanzenschutzmittel“ – Berlin-Dahlem, 1. Dezember 2011. *Berichte aus dem Julius Kühn-Institut* **164**, 11-24.