

Thomas Strumpf¹, Nadine Herwig¹, Ursula Stendel¹, Jörn Strassemeier², Peter Horney², Dieter Felgentreu¹, Bernd Hommel¹

Kupferverfügbarkeiten in Sonderkulturen – Bewertung verschiedener Extraktionsverfahren zur Prognose des Kupferanreicherungsverhaltens in Regenwurmzönosen bei Weinbaustandortböden

Copper availability in specialty crops – Assessment of different extraction processes to predict the accumulation behaviour of earthworm conenoses at vineyard soils

360

Zusammenfassung

Die Kupferverfügbarkeit steht in direktem Zusammenhang mit den Auswirkungen auf die Bodenzönose und ist damit ein ‚Schlüsselement‘ bei den Risiko-Nutzen-Bewertungen durch die Zulassungsbehörden.

Die Erfahrungen aus den langjährigen Untersuchungen zur Belastungsverteilung im Boden im Allgemeinen und die Studien zum Verhalten, Verbleib, Exposition und zu den Auswirkungen auf Bodenorganismen im Speziellen zeigen, dass eine realitätsnahe Risikoabschätzung von Kupferbodengehalten nur auf Basis von bioverfügbaren Anteilen und nicht wie bisher auf Grundlage von Gesamtgehalten möglich ist.

Mit gewonnenen Bodenproben aus durchgeführten Freilanduntersuchungen der Regenwurmzönose bei 16 ausgewählten Weinbaubetrieben wurde nach Verknüpfung bioverfügbarer Kupferanteile mit berechneten Biokonzentrationsfaktoren der Regenwurmzönose in einfachen Regressionsansätzen geprüft, mit welchem normierten Bodenextrakt ($\text{Cu}_{\text{Extrakt}}$) das Kupferanreicherungsverhalten in Regenwurmzönosen am besten prognostiziert werden kann. Mit dem Extrakt mit dem engsten Zusammenhang zwischen Gehalt und Kupferanreicherung im Gewebe von Regenwurmgesellschaften soll ein Modellansatz für eine vollzugsrelevante ökotoxikologische

Bewertung für Böden auf Basis der bioverfügbaren Fraktion für die Risikoabschätzung der Auswirkungen auf Bodenorganismen entwickelt werden.

Stichwörter: Kupfer, Weinbauböden, Belastung, Exposition, Verfügbarkeit für Bodenorganismen, Pfad Boden/Bodenorganismen, Regenwurmzönose, VDLUFA Methoden, Biokonzentrationsfaktor, freiwillige Risikoabschätzung

Abstract

The copper availability is directly related to the impact on the soil conenoses, making it a 'key element' in the risk-benefit assessments by the regulatory authorities.

The experience of the longtime studies on the load distribution in the soil in general and the studies on the behaviour, fate, exposure and effects on soil organisms in particular, that a realistic risk assessment of soil total copper contents is only possible on the basis of bio available fractions and not as previously on the basis of total contents.

With obtained soil samples from conducted field studies of earthworm conenoses at 16 selected wine farms bio concentration factors of earthworm tissue were calcu-

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, Kleinmachnow²

Kontaktanschrift

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

Zur Veröffentlichung angenommen

3. August 2015

lated and linked with help of simple regression approaches of bio available copper values to test with which normalized soil extract (Cu_{Extract}) the copper enrichment behaviour can best be predicted. With the extract with the closest correlation between content and copper accumulation in the tissues of the earthworm communities a model approach to enforcement relevant eco-toxicological evaluation should be developed for agricultural soil on the basis of the bio available fraction for risk assessment of the effects on soil organisms.

Key words: Copper, vineyard soils, copper loads, exposure, bioavailability to soil organisms, pathway soil/soil organisms, earthworm communities, extraction processes of VDLUFA, bio concentration factor, voluntary risk assessment

Zulassung kupferhaltiger Pflanzenschutzmittel in der EG

Kupferverbindungen sind für eine Verwendung als Bakterizid und Fungizid im Anhang II der Verordnung (EU) Nr. 540/2011 zur Durchführung der Verordnung (EG) 1107/2009 (ANONYMUS, 2009) des Europäischen Parlaments und des Rates über das Inverkehrbringen von Pflanzenschutzmitteln in der Liste zugelassener Wirkstoffe unter Nr. 277 aufgeführt (ANONYMUS, 2011a). Die Befristung der Zulassung endet am 31. Januar 2018 (ANONYMUS, 2014).

In allen europäischen Staaten, in denen die Sonderkultur Wein angebaut wird, hat die langjährige Anwendung kupferhaltiger Fungizide zu Kupferbelastungen in Böden geführt, was auf den hohen Aufwandmengen an Cu-haltigen Pflanzenschutzmitteln in der Vergangenheit beruht (DELUSIA et al., 1996; KOMÁREK et al., 2008; FERNÁNDEZ-CALVIÑO et al., 2008; STRUMPF et al., 2011; BERGER et al., 2012; ROMIĆ et al., 2014). Wegen damit verbundener möglicher Auswirkungen auf Bodenorganismen und die Bodenfruchtbarkeit hat die EU-Kommission Kupfer nur unter Vorbehalt und Auflagen befristet in die Verordnung (EG) Nr. 1107/2009 aufgenommen.

Die Kommission wird auf der Grundlage der von den Mitgliedsländern bereitgestellten aktuellen Daten abschließend über die Aufnahme von Kupfer in diese Verordnung entscheiden, wovon die Verfügbarkeit von Kupfer als chemisches Pflanzenschutzmittel in der Landwirtschaft nach dem Jahr 2018 abhängen wird.

In der Verordnung (EG) 1107/2009 wird das chemikalienrechtliche Element einer vergleichenden Bewertung als neuer Ansatz für Wirkstoffe mit dem Ziel angewendet, risikobehaftete Stoffe zu substituieren. Die Europäische Kommission ist angehalten, eine Liste von zu substituierenden Wirkstoffen (candidates for substitution – CFS) nach Artikel 80 (7) der Verordnung vorzulegen:

„Bis zum 14. Dezember 2014 legt die Kommission eine Liste der in Anhang I der RL 91/414/EWG des Rates gelisteten Wirkstoffe vor, die die Bedingungen des Artikels 4 des Anhangs II dieser Verordnung erfüllen und die unter die Bestimmungen von Artikel 50 dieser Verordnung fallen. ...

Ein Wirkstoff, der die Bedingungen des Artikels 4 erfüllt, wird für eine Dauer von höchstens sieben Jahren genehmigt und substituiert, wenn er eines oder mehrere der in Ziffer 4 des Anhangs II festgelegten zusätzlichen Kriterien nicht erfüllt“.

Bezug nehmend auf Artikel 24 werden die vereinbarten sieben – in Anhang II unter Nummer 4 der Verordnung (EG) No1107/2009 aufgeführten – Bedingungen genannt. Diese basieren auf den intrinsischen gefährlichen Eigenschaften des Wirkstoffs in Kombination mit seiner Verwendung. Ein Wirkstoff wird als „Substitutionskandidat“ angesehen, wenn eine der Bedingungen erfüllt ist.

Bei Pflanzenschutzmitteln (PSM) mit diesen Wirkstoffen beurteilen die Mitgliedstaaten, ob sie durch andere geeignete Lösungen (chemische und nicht-chemische) ersetzt (substituiert) werden können.

Vor Listung der Substitutionskandidaten durch die Kommission wurden in einer Studie die intrinsischen Eigenschaften aller in der Verordnung (EG) 1107/2009 zugelassenen und im Anhang der Verordnung (EU) 540/2011 aufgeführten Wirkstoffe mit dem Ziel analysiert, ob sie aufgrund der in der Verordnung festgelegten Bedingungen als Substitutionskandidat einzustufen wären (TRAON et al., 2013).

Der Entwurf der gelisteten 77 Wirkstoffe vom Januar 2015 enthält auch Kupferverbindungen (Kupferhydroxid, Kupferoxychlorid, Kupferoxid, Bordeaux-Mischung und dreibasisches Kupfersulfat) (ANONYMUS, 2015b), obwohl Kupfer als 'terrestrisches' Element die Kriterien, die für die Beurteilung eines (organischen) Pflanzenschutzmittels verwendet werden (Persistenz, Bioakkumulation und Aquatotoxizität), nicht erfüllen kann:

- die Halbwertszeit im Boden beträgt mehr als 120 Tage; in Süß- und Brackwassersedimenten mehr als 120 Tage und in Meeressedimenten mehr als 180 Tage,
- die langfristige Konzentration ohne beobachtete Wirkung (NOEC) für Meeres- und Süßwasserorganismen (Fische, Algen, Daphnien) ist kleiner als 0,01 mg/l.

Hintergrund und Zielsetzung der Untersuchungen

Die Zulassungsbehörde muss hinsichtlich der Neuzulassung von kupferhaltigen PSM im Vorfeld anstehender Nutzen-Risikoabschätzungen abwägen, ob wie bisher auf Grundlage von Gesamtgehalten oder in einem neuen Bewertungsansatz auf Grundlage von bioverfügbaren Kupfergehalten das aus der Anwendung dieser PSM ausgehende Risiko für Bodenorganismen beschrieben werden soll.

Bei der Untersuchung von 30 Weinbauflächen in den Anbaugebieten Deutschlands konnte unabhängig vom Gesamtkupfergehalt gezeigt werden, dass die Diversität und Abundanz von Regenwurmgesellschaften sowie Mikroorganismengesellschaften von sehr vielen – vom Menschen beeinflussbaren und nicht beeinflussbaren – Faktoren abhängen (STRUMPF et al., 2015a). Neben den

Bodengesamtgehalten führt die Summe aller Einzel-faktoren (Bodenparameter, Bewirtschaftungsdauer und -management, Klima) zu standortbezogenen Expositionen, weil sich diese Faktoren von Fläche zu Fläche unterscheiden. Der in Bodenextrakten als Maß für eine mögliche Exposition bestimmte mobile Kupferanteil ist deshalb immer standortspezifisch. Dies drückt sich auch in flächenabhängigen Gehaltsunterschieden bei der Modellierung der verfügbaren Anteile mit Hilfe eines Bodenextrakts aus.

In bisherigen Freilanduntersuchungen wurde sich auf das nach Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) (ANONYMUS, 1999) pflanzenverfügbare Kupfer im NH_4NO_3 -Extrakt und das nach DIN CEN, 2007 im CaCl_2 -Extrakt für die Bodenfauna verfügbare Kupfer beschränkt. Die Ergebnisse zeigen, dass die bisher verwendeten Extrakte nur tendenziell mit den Gesamtkupfergehalten korrelieren $R^2 \leq 0,6$ (STRUMPF et al., 2015b). Die hier vorgestellten Ergebnisse stellen eine Erweiterung des bisher verwendeten Methodenspektrums dar. Präsentiert werden die Ergebnisse zweier weiterer in der Praxis häufig anzutreffender VDLUFA Extraktionsverfahren (EDTA, CAT) zur Bestimmung von Spurennährstoffen in landwirtschaftlich genutzten Böden.

Mit Hilfe des Vergleichs der Ergebnisse von nun insgesamt fünf Extraktionsverfahren (Königswasser-, CaCl_2 -, NH_4NO_3 -, EDTA-, CAT-Extraktion) erfolgt eine Eignungsprüfung zur Prognose des Kupferanreicherungsverhaltens in Regenwurmzönosen mit dem Ziel, realitätsnahe Expositionen und die damit verbundenen Auswirkungen gegenüber wichtigen Indikatoren der Bodengüte einen Modellansatz für eine vollzugsrelevante ökotoxikologische Bewertung für Böden auf Basis der bioverfügbaren Fraktion für die Risikoabschätzung der Auswirkungen auf Bodenorganismen entwickeln zu können. Weiterhin wurde der Frage nachgegangen, ob durch alternative Extraktionsverfahren (EDTA und CAT) der durch die Königswasserextraktion erfasste Kupfergesamtgehalt auf den potentiell insgesamt im Boden verfügbaren mobilisierbaren Kupfergehalt begrenzt werden kann. Im Königswasserextrakt wird ein bedeutender Kupfergehalt miterfasst, der für eine Mobilisierung aufgrund von chemischen und biologischen Bodeneigenschaften nicht zur Verfügung steht. Damit erklärt sich auch zum Teil, warum der Zusammenhang von Kupfergesamtgehalt (Königswasserextrakt) und biologischer Konzentration im Regenwurm gering ist.

Material und Methoden

Im 2014 zu Ende gegangenen F-/E-Projekt „Auswirkungen von kupferhaltigen Pflanzenschutzmitteln auf die Bodenfruchtbarkeit unter Nutzung von Regenwürmern als Indikatoren am Beispiel Weinbau (2812NA010)“ wurden biologische Statuserfassungen unter Nutzung von Regenwürmern als empfindliche Indikatororganismen zur Darstellung der Auswirkungen von Kupfereinträgen auf die Bodenfruchtbarkeit nach normierten Verfahren

(DIN EN ISO, 2011-09) durchgeführt. Auf jeder Untersuchungsfläche wurden $4 \times 0,25 \text{ m}^2$ (4 Versuchsglieder/Teilflächen) beprobt, wie bereits bei RIEPERT et al. (2013) beschrieben. Ausgewählt wurden jeweils mindestens eine mit Reben bestockte Prüffläche, eine seit längerem aus der Nutzung genommenen Rebfläche mit Kupferaltlast – Referenzfläche – und eine Fläche ohne anthropogene Kupferbelastung – Kontrollfläche. Mit den aus dieser Studie gewonnen Bodenproben von 16 Qualitätsweinbaubetrieben, 52 Flächen (Prüf-, Referenz- und Kontrollflächen) mit ihren 208 Teilflächen wurden nach normierten Verfahren die Kupfergehalte im EDTA – Ethylendiamintetraessigsäure (VDLUFA, 1997) und $\text{CaCl}_2/\text{DTPA}$ – Diethylentriamin-pentaessigsäure (CAT) (VDLUFA, 2002) bestimmt.

Im Journal für Kulturpflanzen Band 65 (12) 2013 wurden von STRUMPF et al., die Kupfergesamtgehalte im Königswasser-Extrakt (VDLUFA, 1991), mobile Kupferanteile in den Modellextrakten NH_4NO_3 (DIN ISO, 1997), CaCl_2 (DIN CEN, 2007), Kupfergehalte im Regenwurm und berechneten Biokonzentrationsfaktoren (BCF's) zunächst von insgesamt 49 Bodenproben dargestellt. In den Jahren 2013 bis 2015 erfolgten weitere Probenahmen von Bodenproben und Regenwürmern im Rahmen des bereits genannten F-/E-Projektes (2812NA010). Die bis dahin gesammelten Ergebnisse mit einer verbreiteten Datenbasis von 229 Bodenproben (78 Flächen, 24 Weinbaubetriebe) wurden im Band 67 (1) 2015 veröffentlicht (STRUMPF et al., 2015b).

Um eine Vergleichbarkeit aller bisher angewendeten Extraktionsverfahren zu erreichen, wurden die alten und neu gewonnenen Ergebnisse auf Basis von 52 Flächen bzw. 208 Teilflächen ausgewertet.

Alle Elementgehalte in den verschiedenen Extrakten und Aufschlüssen wurden mittels Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry) mit einem IRIS Intrepid® (UBA TEXTE, 1995) bestimmt.

Zur Beschreibung der Auswirkungen kupferhaltiger PSM auf Bodenorganismen wurde das Quadrat des multiplen Korrelationskoeffizienten (Bestimmtheitsmaß R^2) verwendet. Dies erfolgte unter der Annahme, dass zwischen der Kupferkonzentration (Bodengesamt- bzw. Bodenextrakt-Gehalt) und der Auswirkung (Kupferakkumulation in Regenwurmzönosen) eine modellierbare Abhängigkeit besteht.

Ergebnisse und Diskussion

Die analysierten Kupfergehalte (Cu_{ges} , Mittelwerte der Teilflächen) der gewählten 20 bewirtschafteten Rebflächen decken bei der vorliegenden Studie einen Bereich zwischen 7 und 346 mg Cu/kg Boden (TM) ab, während die gemittelte Flächenbelastung der in Nachbarschaft liegenden 16 Weinbrachen Belastungen zwischen 7 und 394 mg und die 16 Flächen ohne Kupferbelastung (Kontrollen) Kupfergesamtgehalte zwischen 4 und 113 mg Cu/kg Boden (TM) aufweisen.

In der zahlreichen Literatur werden für die Modellierung der Kupferverfügbarkeiten verschiedene Einzel-

Extraktionsverfahren verwendet (z.B. HORNBERG und BRUEMMER, 1993; PETERS, 1999; TANDY et al., 2004; SABIENÉ et al., 2004). Die Anwendung der verschiedenen Methoden hat das Ziel, einen Mangel bzw. einen Überschuss von Elementen (Kupfer) in Anhängigkeit verschiedener Bodeneigenschaften (pH, C_{org} , C_{anorg} , KAK ...) festzustellen, ohne einen Test auf Organismen durchführen zu müssen.

In einem Modellansatz wurden die Bodengesamtgehalte zu den Bodenextrakt-Gehalten (KW, NH_4NO_3 , $CaCl_2$, EDTA, und CAT) in Beziehung zueinander gestellt und anschließend mit den zuvor ermittelten Regenwurmgewebegehalten (STRUMPF et al., 2015b) an den Freilandstandorten verknüpft.

Es war zu klären, ob mit zur Bestimmung von verfügbaren Kupferanteilen in der landwirtschaftlichen Praxis verwendeten Modellextrakten (EDTA und CAT) das Kupferanreicherungsverhalten in Regenwürmern noch valider abgebildet werden kann, als mit dem nach der BBod-SchV (ANONYMUS, 1999) die pflanzenverfügbaren Anteile beschreibenden NH_4NO_3 -Extrakt. Im Folgenden werden Kupfergesamtgehalte im Boden und Regenwurm mit den Kupfergehalten im jeweiligen Extrakt verglichen.

1. Zusammenhang zwischen Gesamtkupfergehalt im Königswasser (KW-Extrakt) und Kupfergehalt in den Extrakten (EDTA, CAT, NH_4NO_3 und $CaCl_2$)

Abb. 1 zeigt den Zusammenhang zwischen Cu-Bodengesamtgehalt (C_{ges}) und mobilem Kupfer der verwendeten Extrakte Cu_{EDTA} , Cu_{CAT} , $Cu_{NH_4NO_3}$ und Cu_{CaCl_2} von 208 Teilflächenproben.

Der Kupfergehalt im EDTA- und CAT-Extrakt korreliert sehr gut mit den Kupfergesamtgehalten ($R^2 \geq 0,89$) aber

etwas weniger gut untereinander ($R^2 = 0,87$). Die Gehalte im EDTA-Extrakt erreichen im Mittel 45% und im CAT-Extrakt 30% derjenigen der Königswasserextraktionen. Der enge Zusammenhang zwischen verfügbarem Kupfer und dem Cuges bei Verwendung der beiden Chelatbildner EDTA und CAT ist dadurch zu erklären, da diese die lösliche plus die insgesamt nachlieferbare Fraktion beschreiben. Mit diesen beiden Extrakten werden nur potentiell verfügbare und nicht aktuell bioverfügbare Metalle berücksichtigt (MICHAUD et al., 2007; CHRASTNY et al., 2008). Sie wurden auf der Grundlage zahlreicher Einzelbefunde mit ackerbaulich genutzten Freilandböden ausgewählt, um eine Grundlage für Handlungsoptionen zum Zwecke einer bedarfsgerechten Pflanzenernährung zu schaffen. Sie geben demzufolge keine Informationen über die aktuelle Bioverfügbarkeit von Kupfer (BRUN et al., 1998) und erlauben nur indirekte Aussagen zu den Auswirkungen auf Bodenorganismen, insbesondere das Ausmaß, da Faktoren unberücksichtigt bleiben, welche direkt oder indirekt die Bioverfügbarkeit von Kupfer beeinflussen. Ihre Bedeutung liegt vielmehr darin, dass diese beiden Extraktionsverfahren viel besser als die Königswasserextraktion jenen Kupfer„gesamt„gehalt im Boden abbilden, aus dem – unter bestimmten Boden- und Umwelteigenschaften – der biologisch verfügbare Kupfergehalt resultiert.

Im Vergleich dazu werden im $CaCl_2$ - und NH_4NO_3 -Extrakt die tatsächlich mobilisierten Kupferanteile ermittelt, in welche alle standortspezifischen und auf die Bioverfügbarkeit Einfluss nehmenden Faktoren (Alterung, Bewirtschaftung, Bodeneigenschaften...) einfließen. Der Kupfergehalt im $CaCl_2$ -Extrakt zeigt nur einen tendenziellen linearen Zusammenhang zu den Gesamtgehalten

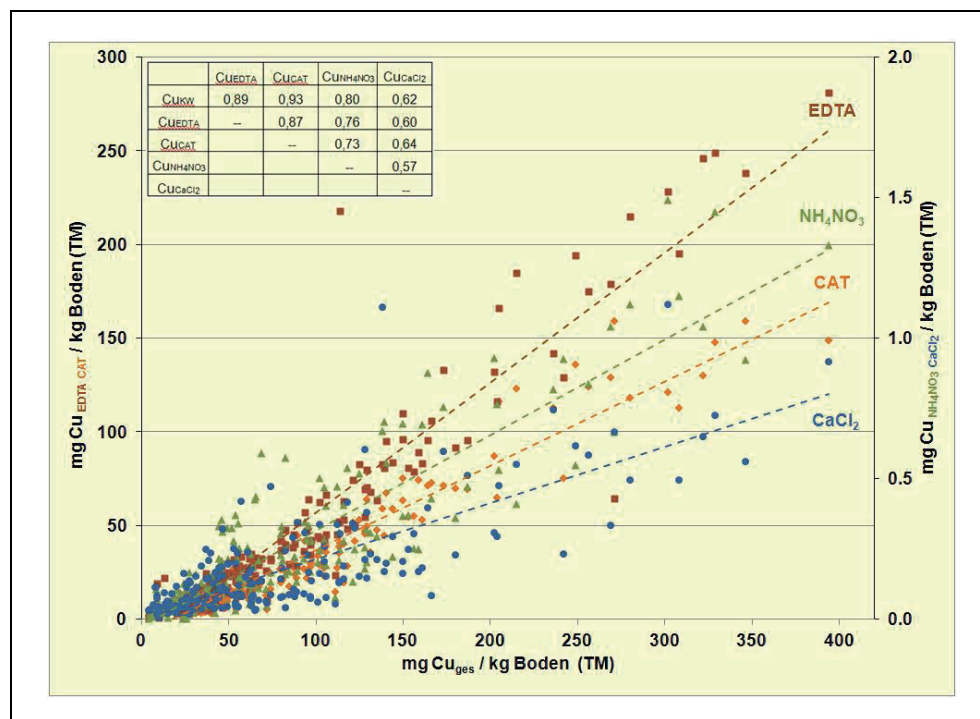


Abb. 1. Lineare Abhängigkeiten der Cu-Gehalte in den Bodenextrakten $Cu_{NH_4NO_3}$, Cu_{CaCl_2} , Cu_{EDTA} und Cu_{CAT} mit dem Cu-Gesamtgehalt (Cu_{ges}) aller beprobten Teilflächen ($n = 208$) für den Bodenhorizont bis 20 cm und den linearen Korrelationskoeffizienten (R^2) der verschiedenen Extraktgehalte untereinander.

und den Gehalten der anderen Extrakte. Die Ursache liegt in der starken pH-Abhängigkeit des verwendeten Extraktionsmittels. Je höher der pH-Wert des Bodens, desto höher ist der Kupfergehalt im CaCl_2 -Extrakt (BRUN et al., 1998). Da der pH-Wert der untersuchten Weinbergflächen im neutralen bis leicht sauren pH-Bereich liegt, ist der Kupfergehalt im CaCl_2 -Extrakt gering und nicht korrelierbar mit Kupfergesamtgehalten im Königswasser, womit vorangegangene Arbeiten (STRUMPF et al., 2015b; KOMÁREK et al., 2008; BRUN et al., 1998) bestätigt werden.

Im Vergleich zu den von STRUMPF et al. (2015b) veröffentlichten Daten konnte für den NH_4NO_3 -Extrakt die Korrelation mit den Kupfergesamtgehalten weiter verbessert werden ($R^2 = 0,8$). Sie ist darüber hinaus vergleichbar mit den Korrelationen zu den potentiell mobilisierbaren Gehalten im EDTA- und CAT-Extrakt. Ein Grund für die hohe Korrelation ist, dass in dieser Arbeit ausschließlich Flächenmittelwerte von $0,25 \text{ m}^2$ Teilflächen analysiert und ausgewertet wurden. Dass Kupfer im Gesamtgehalt und mobilen Anteil auf einer Fläche sehr heterogen verteilt ist, konnte schon von STRUMPF et al. (2011) gezeigt werden. Dieses spiegelt sich auch in den unterschiedlichen Korrelationskoeffizienten von Kupfergesamtgehalt Cu_{ges} und mobilem Kupfer im NH_4NO_3 -Extrakt unter Berücksichtigung verschiedener Stichprobenarten (Einzelbohrung bzw. $0,25 \text{ m}^2$ Teilflächen) und Stichprobenumfängen (Anzahl untersuchter Flächen) sowie Auswertungsmöglichkeiten (Einzelwerte, Mittelwerte pro Teilfläche, Mittelwerte der Gesamtfläche) wider.

2. Zusammenhang zwischen Kupfergehalt der verwendeten Extrakte und Kupfergehalte im Regenwurm

Für die Auftragung in Abb. 2 wurden für jede Teilfläche – die gemittelten Gehaltswerte in den ausgelesenen Regenwürmern der Vorstudie (STRUMPF et al., 2015b), der berechnete BCF der Regenwurmzönose sowie die entsprechenden Kupfergehalte im Bodenextrakt verwendet.

In Abb. 2 ist links der (potentielle) Zusammenhang zwischen den im Extrakt bestimmten Bodenkupfergehalten ($\text{Cu}_{\text{Extrakt}}$) und dem in der Regenwurmzönose bestimmten Kupfergehalt mit Trendlinie auf Teilflächenbasis dargestellt. Als Ergebnis der Auswertung der Datenpaare ist festzuhalten, dass es keine enge Korrelation zwischen Kupfergehalt im Extrakt und Kupfergehalt im Regenwurm ($R^2 = 0,5 - 0,6$) gibt. Eine sichere Prognose des Kupferanreicherungsverhaltens in Regenwurmzönosen ist demzufolge mit keinem der verwendeten Extraktionsverfahren möglich.

Erst durch Verknüpfung bioverfügbarer Kupferanteile ($\text{Cu}_{\text{Extrakt}}$) von Standortböden mit berechneten Anreicherungsfaktoren (Biokonzentrationsfaktoren – BCF's) der Regenwurmzönose wird es möglich, schutzzielbezogene Kupferverfügbarkeiten standortspezifisch zu modellieren. Abb. 2 (rechts) zeigt den doppelt logarithmischen Zusammenhang der Kupfergehalte in den jeweiligen Extrakten zu den berechneten BCF's. Das Bestimmtheitsmaßes R^2 – als Maß einer modellhaften bifunktionalen Beziehung zwischen Gehalt und Auswirkung – bleibt im Vergleich zu den Korrelationen mit den Regenwurmgehalten unter Verwendung des KW-Extraktes eher unver-

ändert während es unter Berücksichtigung des EDTA-, CAT- und CaCl_2 -Extraktes tendenziell zunimmt. Auffällig ist, dass im verwendeten NH_4NO_3 -Extrakt eine signifikante Erhöhung von $R^2 = 0,57$ auf $R^2 = 0,83$ auftritt. Hier scheint der Zusammenhang zwischen Extrakt – Gehalt und Kupferanreicherung in den Lumbriciden in spezieller Weise eine Berücksichtigung zu finden.

Die Bestimmtheitsmaße (R^2) bei Annahme eines doppelt logarithmischen Zusammenhangs zwischen BCF und Kupfergehalt im NH_4NO_3 -, EDTA- und CAT-Extrakt sind signifikant größer als beim CaCl_2 - und KW-Extrakt ($R^2: \text{Cu}_{\text{NH}_4\text{NO}_3} > \text{Cu}_{\text{EDTA}} \geq \text{Cu}_{\text{CAT}} > \text{Cu}_{\text{CaCl}_2} \geq \text{Cu}_{\text{KW}}$). Die Unterschiede zu den bereits von STRUMPF et al. (2015b) veröffentlichten Korrelationskoeffizienten ($R^2(\text{Cu}_{\text{NH}_4\text{NO}_3}) = 0,835$, $R^2(\text{Cu}_{\text{CaCl}_2}) = 0,680$) sind sehr gering und ergeben sich wie bereits erwähnt, aufgrund des veränderten Stichprobenumfangs.

Wie aus Abb. 2 entnommen werden kann, gibt es keine ausreichende Korrelation der Kupfergehalte im Königswasseraufschluss zum Kupferanreicherungsfaktor (BCF). Der Gesamtkupfergehalt ist demzufolge am wenigsten geeignet, um die Auswirkungen von Kupfer auf die Regenwurmzönose zu beschreiben ($R^2 = 0,66$). Zusammenhänge zu den Auswirkungen verfügbarer Kupfergehalte auf die Bodenorganismen können dann hergestellt werden, wenn die fest gebundenen Kupferanteile aus der Betrachtung herausgenommen und nur die potentiell mobilisierbaren oder mobilisierten Kupferanteile (im EDTA-, CAT- und NH_4NO_3 -Extrakt) berücksichtigt werden. Dies zeigen die guten Korrelationen von $R^2 > 0,8$ zum Anreicherungsfaktor BCF. Der Unterschied in der Bewertung ist, dass im EDTA- und CAT-Extrakt potentiell verfügbare und im NH_4NO_3 -Extrakt aktuell mobile Elementgehalte ermittelt werden. Aus diesem Grund kann die tatsächliche Exposition mit Hilfe des Elementgehaltes im NH_4NO_3 -Extrakt realistischer bewertet werden als bei Verwendung des EDTA- oder CAT-Extraktes.

Zur Bewertung der Eignung verschiedener Extraktionsverfahren zur Prognose des Kupferanreicherungsverhaltens in Regenwurmzönosen auf Teilflächenbasis lassen sich folgenden Aussagen zusammenfassen:

- die Kupfergehalte im EDTA- und CAT-Extrakt bilden viel besser den im Boden verfügbaren potentiell mobilisierbaren Kupfergesamtgehalt als im Königswasserextrakt ab;
- mobile (lösliche + nachlieferbare) Anteile stehen in direktem Zusammenhang mit der Exposition (den Auswirkungen) auf Bodenorganismen;
- der Kupfergehalt im NH_4NO_3 -Extrakt, welcher pflanzenverfügbares Kupfer beschreibt, ist zur Darstellung des regenwurmverfügbaren Kupfers besser geeignet, um die Kupferanreicherung in Lumbriciden im Freiland zu prognostizieren als der bisher verwendete Kupfergehalt für die Bodenfauna im CaCl_2 -Extrakt;
- unter Berücksichtigung von Weinbauflächen bleibt das normierte Modell zur Beschreibung des für die Bodenfauna verfügbaren Kupfers nach DIN CEN (2007) hinter den Erwartungen zurück.

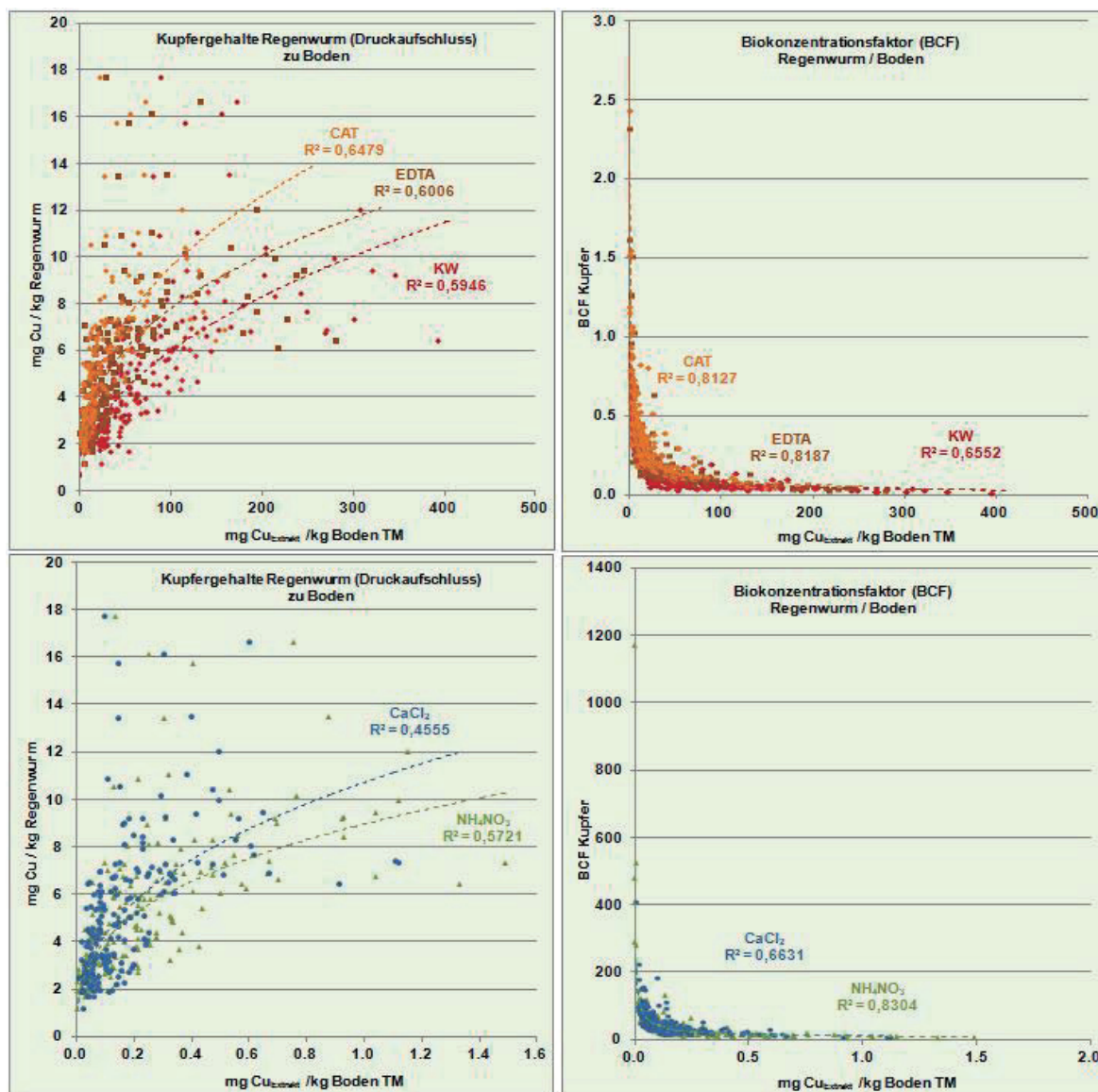


Abb. 2. links: potentieller Zusammenhang zwischen den Kupfergehalten in den Bodenextrakten (Cu_{KW} , $\text{Cu}_{\text{NH}_4\text{NO}_3}$, $\text{Cu}_{\text{CaCl}_2}$, Cu_{EDTA} , Cu_{CAT}) und den Gehalten im Regenwurm aller beprobten Teilflächen ($n = 208$) auf Basis der gemittelten Kupfergewebegehalte der Regenwurmzönose; rechts: Doppelt logarithmischer Zusammenhang zwischen den Kupfergehalten in den Bodenextrakten (Cu_{KW} , $\text{Cu}_{\text{NH}_4\text{NO}_3}$, $\text{Cu}_{\text{CaCl}_2}$, Cu_{EDTA} , Cu_{CAT}) und den berechneten Biokonzentrationsfaktoren der Regenwurmzönose aller beprobten Teilflächen ($n = 208$) auf Basis der Flächenmittelwerte für den Bodenhorizont bis 20 cm.

Abschließend muss aber noch die Frage des Aufwandes und der Praktikabilität für den Vollzug in die Vorschlagsfindung einbezogen werden. Durch die Bewirtschafter und auf den Dauerbeobachtungsflächen der Länder werden regelmäßig Bodenuntersuchungen im Rahmen der Düngebedarfsermittlung durchgeführt. Bei Verwendung des NH_4NO_3 -Extrakts könnten mit einer Bodenprobe gleichzeitig Managementmaßnahmen im Hinblick auf Minimierung von Wachstumsbeeinträchtigungen bei Kulturpflanzen und eintretenden Wirkungen von Kupferbelastungen auf die Bodenzönose abgeleitet werden.

Schlussfolgerungen

Mit dem aus den bisherigen Studien gewonnenen Wissen zu Verbleib, Verhalten und Exposition kupferhaltiger Pflanzenschutzmittel in Sonderkulturböden und ihren Auswirkungen auf die Bodenqualität wird vorgeschlagen, Nutzen-Risiko-Bewertungen auf der Grundlage von schutzzielbezogenen Kupferverfügbarkeiten durchzuführen.

Es wurden die Ergebnisse erfolgreicher Freilandstudien bestätigt. Das hohe Bestimmtheitsmaß $R^2 \sim 0,83$ der Korrelation des Extrakt-Gehaltes mit den berechneten Bio-

konzentrationsfaktoren der Regenwurmzönose, präferieren den NH_4NO_3 -Extrakt, die Risiken für Bodenorganismen zu beschreiben. Mit Hilfe eines geeigneten Versuchsdesigns muss die Höhe eines konkreten Vorsorgewertes, bis zu welchem – auch bei `worst case` Szenarien – keine unerwünschten Auswirkungen auf die Bodenzönose auftreten, aber noch wissenschaftlich begründet werden.

Weil alle die Bioverfügbarkeit ausprägenden Faktoren in konkreten Kupfergehalten im Modellextrakt subsummiert vorliegen, könnte mit einem einfachen Modellierungsansatz die enorme Standortvielfalt berücksichtigt und zugleich eine standortbezogene Risikobewertung vorgenommen werden. Voraussetzung dafür wäre die Etablierung eines noch wissenschaftlich zu begründenden Vorsorgewertes für den Pfad Boden/Bodenorganismen im Rahmen bodenschutzrechtlicher Vorgaben.

Für die Darstellung eingetretener Wirkungen von Kupferbelastungen auf die Bodenzönose wäre die Bioverfügbarkeit bei der Risikobewertung der möglichen Auswirkungen von Kupfer auf Bodenorganismen im Rahmen des Prüfungs- und Zulassungsverfahrens von Pflanzenschutzmitteln angemessen zu berücksichtigen.

Danksagung

Die Untersuchungen wurden ab August 2012 durch die Bundesanstalt für Landwirtschaft und Ernährung (BLE) im Bereich des Bundesprogramms Ökologischer Landbau, Forschungs- und Entwicklungsprojekte – F/E-Projekte (ANONYMUS, 2011b) mit dem Vorhaben „Auswirkungen von kupferhaltigen Pflanzenschutzmitteln auf die Bodenfruchtbarkeit unter Nutzung von Regenwürmern als Indikatoren am Beispiel Weinbau“ gefördert (2812NA010).

Literatur

- ANONYMUS, 1999: Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) vom 12. Juli 1999, BGBl. I S. 1554.
- ANONYMUS, 2009: Verordnung (EG) Nr. 1107/2009 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 21. Oktober 2009 über das Inverkehrbringen von Pflanzenschutzmitteln und zur Aufhebung der Richtlinien 79/117/EWG und 91/414/EWG des Rates. Abl. L 309/1 vom 24. November 2009.
- ANONYMUS, 2011a: Durchführungsverordnung (EU) Nr. 540/2011 der Kommission vom 25. Mai 2011 zur Durchführung der Verordnung (EG) Nr. 1107/2009 des Europäischen Parlaments und des Rates hinsichtlich der Liste zugelassener Wirkstoffe (Abl. L 153/1 vom 11. Juni 2011).
- ANONYMUS, 2011b: RL des BMEL zur Förderung von F-/E- Vorhaben sowie von Maßnahmen zum Technologie- und Wissenstransfer für eine nachhaltige Erzeugung, Verarbeitung und Vermarktung von landwirtschaftlichen Produkten vom 7. Juli 2011.
- ANONYMUS, 2014: Durchführungsverordnung (EU) Nr. 85/2014 der Kommission vom 30. Januar 2014 zur Änderung der Durchführungsverordnung (EU) Nr. 540/2011 hinsichtlich der Verlängerung der Dauer der Genehmigung für den Wirkstoff Kupferverbindungen; Abl. L 28, S. 34 vom 31. Januar 2014.
- ANONYMUS, 2015b: List of candidates for substitution (January 2015) http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/approval_active_substances/docs/draft_list_cfs_en.pdf/ (Letzter Zugriff: 28.05.2015).
- BERGER, E., G. DERSCH, A. DELLANTONIO, O. DUBOC, K. MANNER, B. MÖBES-HANSEN, M. STEMMER, 2012: Kupfer als Pflanzenschutzmittel – Strategie für einen nachhaltigen und umweltschonenden Einsatz. Abschlussbericht des Forschungsprojektes Nr. 100537 im Auftrag von BMLFUW und den 9 österreichischen Bundesländern. AGES, Wien [online im Internet, URL: http://www.ages.at/fileadmin/_migrated/content_uploads/Abschlussbericht_CuCSM_2012_approbiert_01.pdf] (Letzter Zugriff: 28.05.2015).
- BRUN, L.A., J. MAILLET, J. RICHARTE, P. HERRMANN, J.C. REMY, 1998: Relationships between extractable copper, soil properties and copper uptake by wild plants in vineyard soils. *Environ. Poll.* **102**, 151-161.
- CHRASTNÝ, V., M. KOMÁREK, E. JROVCOVA, J. STICHOVA, 2008: A critical evaluation of the 0.05 M EDTA extraction of Pb from forest soils. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **88**, 385-396.
- DELUSIA, A., P. GIANDON, M. AIGNER, P. BORTOLAMI, L. BRUNA, A. LUPETTI, F. NARDELLI, G. STRINGARI, 1996: Copper pollution in Italian vineyard soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* **27**, 1537-1548.
- 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 21268-2: 2007.
- DIN ISO 19730:1997: Bodenbeschaffenheit – Extraktion von Spurenelementen aus Böden mit Ammoniumnitratlösung (ISO 19730:1997).
- DIN EN ISO 23611-1:2011-09: Bodenbeschaffenheit – Probenahme von Wirbellosen im Boden – Teil 1: Handauslese und Formalinextraktion von Regenwürmern (ISO 23611-1:2006).
- FERNÁNDEZ-CALVIÑO, D., J.C. NÓVOA-MUÑOZ, E. LÓPEZ-PERÍAGO, M. ARIAS-ESTÉVEZ, 2008: Changes in copper content and distribution in young, old and abandoned vineyard acid soils due to land use changes. *Land degradation & development* **19** (2), 165-177.
- HORNBURG, V., G.W. BRUEMMER, 1993: Behavior of Heavy-Metals in Soils. I. Heavy Metal Mobility. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science (Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde)* **156** (6), 467-477; DOI: 10.1002/jpln.19931560603.
- KOMÁREK, M., J. SZÁKOVÁ, M. ROHOSKOVÁ, H. JAVORSKÁ, V. CHRASNÝ, J. BALÍK, 2008: Copper contamination of vineyard soils from small wine producers: a case study from the Czech Republic. *Geoderma* **147**, 16-22.
- MICHAUD, A.M., M.N. BRAVIN, M. GALLEGUILLOS, P. HINSINGER, 2007: Copper uptake and phytotoxicity as assessed in situ for durum wheat (*Triticum turgidum durum* L.) cultivated in Cu-contaminated, former vineyard soils. *Plant & Soil* **298**, 99-111.
- PETERS, R.W., 1999: Chelant extraction of heavy metals from contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials* **66**, 151-210. DOI: 10.1016/S0304-3894(99)00010-2.
- RIEPERT, F., D. FELGENTREU, T. STRUMPF, 2013: Effects of copper contamination in viticulture on earthworm cenosis – results of field surveys. *Journal für Kulturpflanzen* **65** (12), 440-465, DOI: 10.5073/JFK.2013.12.01.
- ROMIĆ, M., L. MATLJEVIĆ, H. BAKIĆ, D. ROMIĆ, 2014: Environmental Sciences » "Environmental Risk Assessment of Soil Contamination", book edited by HERNANDEZ-SORIANO, M. C., ISBN 978-953-51-1235-8, Published: March 26, 2014 under CC BY 3.0 license. Chapter 28. Copper Accumulation in Vineyard Soils: Distribution, Fractionation and Bioavailability Assessment. <http://dx.doi.org/10.5772/57266> (Letzter Zugriff: 27.05.2015)..
- SABIENĚ, N., D.M. BRAZAUŠKIENĚ, D. RIMMER, 2004: Determination of heavy metal mobile forms by different extraction methods. *Ekologija* **1**, 36-41.
- STRUMPF, T., A. STEINDL, J. STRASSEMAYER, F. RIEPERT, 2011: Erhebung von Kupfergesamtgehalten in ökologisch und konventionell bewirtschafteten Böden. Teil 1: Gesamtgehalte in Weinbergböden deutscher Qualitätsanbaubetriebe. *Journal für Kulturpflanzen* **63** (5), 131-143.
- STRUMPF, T., J. STRASSEMAYER, S. KRÜCK, U. STENDEL, 2013: Modellierung zu erwartender Kupfergehalte in Regenwurmzönosen mit Modellextrakten von Böden auf langjährig bewirtschafteten Weinbaustandorten; eine Bewertung von NH_4NO_3 - und CaCl_2 -Extrakten. *Journal für Kulturpflanzen* **65** (12), 479-487, DOI: 10.5073/JFK.2013.12.03.
- STRUMPF, T., J. STRASSEMAYER, P. HORNEY, N. HERWIG, U. STENDEL, 2015b: Kupferverfügbarkeiten in Sonderkulturen – eine einfache Erstabschätzung des Leaching-Alterungsfaktors am Beispiel Qualitätsweinbau. *Journal für Kulturpflanzen* **67** (1), 22-31, DOI: 10.5073/JFK.2015.01.02.
- STRUMPF, T., J. STRASSEMAYER, S. KRÜCK, P. HORNEY, B. HOMMEL, D. FELGENTREU, N. HERWIG, 2015a: Methodische Aspekte bei der Erhebung von Regenwurmliegenschaftsgemeinschaften im Qualitätsweinbau. *Journal für Kulturpflanzen* **67** (1), 5-21, DOI: 10.5073/JFK.2015.01.01.
- TANDY, S., K. BOSSART, R. MUELLER, J. RITSCHEL, L. HAUSER, R. SCHULIN, B. NOWACK, 2004: Extraction of Heavy Metals from Soils Using Biodegradable Chelating Agents. *Environ. Sci. Technol.* **38**, 937-944.

- TRAON, D., L. AMAT, T. DEBUSSCHERE, B. DJORDJEVIC, M. FAUST, K. ITO, P. HAUSEMER, A. JOAS, A. MARÉCHAL, 2013: Ad-hoc study to support the initial establishment of the list of candidates for substitution as required in Article 80 (7) of Regulation (EC) No 1107/2009: Final report. 65 pp., http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/approval_active_substances/docs/cfs_final_report_072013_en.pdf (Letzter Zugriff: 27.05.2015).
- UBA TEXTE, 1995: Methodenhandbuch Bodenschutz Teil 1, 10/95, Druckaufschluss mit HF/HClO₄/HNO₃; ISSN 0722-186X, 49.
- VDLUFA, 1991: Methodenbuch, Band 1. Die Untersuchung von Böden, A 2.4.3.1. Darmstadt, VDLUFA-Verlag, ISBN 3-922712-42-8; DIN (1983): DIN 38414, Teil 7. Aufschluß mit Königswasser zur nachfolgenden Bestimmung des säurelöslichen Anteils von Metallen. Berlin, Beuth Verlag.
- VDLUFA, 1997: Methodenbuch, Band I. Die Untersuchung von Böden. 2. Teillieferung A 7.6.1 Spurennährstoffe in EDTA. Darmstadt, VDLUFA-Verlag. ISBN 3-922712-59-2.
- VDLUFA, 2002: Methodenbuch, Band I. Die Untersuchung von Böden. 3. Teillieferung A 6.4.1 Bestimmung von Haupt- und Spurennährstoffen in Kultursubstraten im Calciumchlorid/DTPA-Auszug (CAT-Methode). Darmstadt, VDLUFA-Verlag, ISBN 3-922712-59-2.