

Nadine Herwig¹, Jörn Strassemeyer², Catrin Vetter¹, Peter Horney², Bernd Hommel¹, Dieter Felgentreu¹, Thomas Strumpf¹

Entwicklung eines Entscheidungshilfemodells für die Auswahl von Flächen für das Monitoring (RL 2009/37/EG)

Development of a decision support model for the selection of areas for monitoring (Directive 2009/37/EC)

368

Zusammenfassung

Mit Hilfe der sequentiellen Extraktion lassen sich Informationen darüber gewinnen, zu welchen Anteilen Kupfer im Boden mobilisierbar ist. Die Untersuchung in Bodenproben von 78 Flächen in deutschen Qualitätsweinbaugebieten ergab, dass vier verschiedene Verteilungsmuster auftreten.

Die vier Muster unterscheiden sich je nachdem in welcher Fraktion der sequentiellen Extraktion Kupfer größtenteils extrahiert wurde. Die Gemeinsamkeit der vier Muster besteht darin, dass deutlich weniger als 10% des Gesamtkupfers leicht mobilisierbar ist.

Am häufigsten treten Flächen auf, wo der festgebundene Kupferanteil größer ist, als der potentiell verfügbare Kupferanteil. Bei Flächen in denen mehr als 60% des Gesamtkupfers potentiell verfügbar ist besteht ein höheres Risiko, dass das Kupfer mobilisiert werden kann als bei Flächen, die über einen sehr hohen Anteil an mineralisiertem oder gealtertem Kupfer verfügen.

Die Häufigkeit, in welcher das jeweilige Verteilungsmuster bei den unterschiedlichen Flächentypen (Prüf-, Referenz-, Kontrollfläche) auftritt, variiert in Abhängigkeit des Standortes und der vorliegenden Bodenparameter.

Signifikante Einflussparameter sind neben dem Kupfergesamtgehalt die Bodentextur (% Sandgehalt) und der pH-Wert. Der potentielle Anteil von verfügbarem Kupfer sowie Bodenbedingungen, welche die Metallmobilität erhöhen, sind entscheidend für die Kriterien zur Auswahl von Flächen zur Umsetzung der RL 2009/37/EG

vom 23. April 2009. Diese Kriterien werden der Managementbehörde als Entscheidungshilfe zur Etablierung von Programmen zur Überwachung „gefährdeter Gebiete“, in denen die Kontamination des Bodens mit Kupfer Anlass zur Besorgnis gibt, vorgeschlagen.

Stichwörter: Kupferhaltige Pflanzenschutzmittel, nationales zulassungsbegleitendes Monitoring, Entscheidungshilfemodell für Managementbehörde, Auswahl geeigneter Flächen, RL 2009/37/EG, Sequentielle Extraktion, Weinbau

Abstract

Information about how copper is mobilised in soil can be obtained using sequential extraction method. Four different distribution patterns could be determined analysis soil samples of 78 vine growing areas.

These four patterns are different depending on the fraction of the sequential extraction method in which the highest extractable amount of copper is extracted. However, they have in common, that always less than 10% of the total copper content is easily mobilized.

The most investigated areas show a high amount of aged and mineralized copper content which is higher than the potential mobile copper content. In areas where more than 60% of the total copper is potentially available is a greater risk that the copper can be mobilized than in areas which have a very high proportion of mineralized or aged copper.

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. Nadine Herwig, Julius Kühn-Institut, Bundesforschungsinstitut für Kulturpflanzen, Institut für ökologische Chemie, Pflanzenanalytik und Vorratsschutz, Königin-Luise-Str. 19, 14195 Berlin-Dahlem, E-Mail: nadine.herwig@jki.bund.de

Zur Veröffentlichung angenommen

8. September 2015

The frequency of occurrence of the different distribution patterns of the analyzed areas vary depending on the sample area and the pedological parameter.

Significant influencing factors are the copper content, soil texture (sand content) and the pH-value. The potential mobile copper content as well as specific soil conditions, which raise the metal mobility are important to develop criteria for the selection of endangered areas for the implementation of RL 2009/37/EG. These criteria will be proposed to the Management Authority as a decision support for the establishment of programs for “vulnerable zones”, where the contamination of soil with copper causes for concern.

Key words: Copper-containing pesticides, national authorization accompanying monitoring, Decision Support Model for Management Authority, selection of areas, Directive 2009/37/EC, sequential extraction, vineyard

Einleitung

Die Anwendung von Kupfer als Pflanzenschutzmittel (PSM) ist im ökologischen Weinbau ein unverzichtbares Mittel zum Schutz der Weinrebe vor Falschem Mehltau und ist wichtig für das Resistenzmanagement in integriert bewirtschafteten Weinbaubetrieben. Es konnte – in Übereinstimmung mit anderen europäischen Arbeitsgruppen – gezeigt werden, dass die langjährige Anwendung von Kupfer zu einer Akkumulation im Boden (KOMÁREK et al., 2010; STRUMPF et al., 2011; JUANG et al., 2012) führt. Damit sind mögliche Auswirkungen auf Bodenorganismen und die Bodenfruchtbarkeit verbunden (z.B. BELOTTI, 1998; JÄNSCH und RÖMBKE, 2009; BERGER et al., 2012).

Aufgrund der befristeten Listung des Wirkstoffes in der VO 1107/2009/EG (ANONYMUS, 2009b) stehen kupferhaltige Pflanzenschutzpräparate nur noch bis 31. Januar 2018 (ANONYMUS, 2014) den Weinbaubetrieben zur Verfügung. Eine mögliche Entfristung oder Wiedezulassung erfolgt unter der Voraussetzung, dass die Antragsteller ein nationales Monitoring zulassungsbegleitend zur Überwachung gefährdeter Gebiete einführen, bei denen die Kupferbelastung im Boden Anlass zur Besorgnis gibt [RL 2009/37/EG vom 23. April 2009 (ANONYMUS, 2009a, 2011)]. „Anlass zur Besorgnis“ bedeutet hier mögliche negative Auswirkungen von Kupfer auf Bodenorganismen und damit auf deren ökologische Funktion für die Erhaltung und Mehrung der Bodenfruchtbarkeit. Allerdings gibt es bisher keine Vorgaben nach welchen Kriterien „gefährdete Gebiete“ (Flächen) identifiziert werden können und welche Flächen für ein repräsentatives zulassungsbegleitendes Monitoring in Deutschland geeignet sind.

Als Entscheidungshilfen für die Durchführung einer Langzeiterhebung im Sinne des „Strategiepapiers zum Einsatz von Kupfer als Pflanzenschutzmittel in der Landwirtschaft unter besonderer Berücksichtigung des ökolo-

gischen Landbaus“ (WILBOIS et al., 2009) und für die Erarbeitung von Flächenvorschlägen für das von der Kommission geforderte Monitoring (ANONYMUS, 2011) hatte das Julius Kühn-Institut (JKI) umfangreiche Belastungserhebungen unter normierten Bedingungen (DIN ISO, 2004) zur Beschreibung der aktuellen Situation der Kupferbelastungen von Oberböden in ökologisch und/oder integriert bewirtschafteten Qualitätsweinbaubetrieben durchgeführt (STRUMPF et al., 2011).

Die Studien zum Verhalten, Verbleib, Exposition und zu den Auswirkungen auf Bodenorganismen zeigten, dass nur ein sehr geringer Anteil vom Gesamtgehalt des Kupfers in den Böden mobil und somit nur in geringem Umfang für Bodenorganismen verfügbar ist. Eine Wechselwirkung zwischen Kupfergesamtgehalten und verfügbaren Anteilen ist nur tendenziell nachweisbar (RIEPERT et al., 2013; STRUMPF et al., 2015a, STRUMPF et al., 2015b).

Die sequentielle Extraktion ist eine Methode, um feststellen zu können, in welchen Bodenbestandteilen Schwermetalle gebunden sind (FILGUEIRAS et al., 2002; HORVATH et al., 2010; SUTHERLAND, 2010). Mit dieser Methode war zu klären, warum nur ein geringer Kupferanteil verfügbar ist und an welchen Bodenbestandteilen Kupfer in Weinbergböden gebunden wird.

Darauf aufbauend sollte ein Entscheidungshilfemodell entwickelt werden, nach welchen Kriterien Flächen für das geforderte nationale Nachzulassungsmonitoring ausgewählt werden können. Dazu sollten mit dem inzwischen vorliegenden Datenpool Input-Kriterien für das Monitoring unter Berücksichtigung physiko-chemischer Bodenparameter, Bewirtschaftungshistorie und -management sowie Alterungseffekten abgeleitet und in einem ganzheitlichen Ansatz miteinander verknüpft werden.

Die Kommission wird auf der Grundlage der von den Mitgliedstaaten bereitgestellten aktuellen Daten abschließend über die Wiederaufnahme von Kupfer in die Wirkstoffliste nach Artikel 78 Abs. 3 der VO 1107/2009/EG entscheiden, wovon die Verfügbarkeit von Kupfer als chemisches Pflanzenschutzmittel in der Landwirtschaft nach dem Jahr 2018 abhängen wird.

Material und Methoden

Auf jeder Untersuchungsfläche wurden $4 \times 0,25 \text{ m}^2$ (Teilflächen) beprobt, wie bereits bei RIEPERT et al. (2013) beschrieben. Parallel zu der biologischen Zustandserhebung der Regenwurmzönosen wurden Bodenmischproben von jeder Fläche entnommen und im Labor elementanalytische Bestimmungen der wichtigsten bodenkundlichen Parameter nach normierten Verfahren durchgeführt. Das verwendete Methodeninventar entspricht dem, wie es bereits bei den Belastungserhebungen im Qualitätsweinbau verwendet wurde (STRUMPF et al., 2011; STRUMPF et al., 2015a).

Zusätzlich wurden die Kupfergehalte in Bodenextrakten ($\text{Cu}_{\text{Extrakt}}$) mittels ICP-OES bestimmt: NH_4NO_3 (ANONYMUS, 1999), CaCl_2 (DIN CEN, 2007), EDTA (VDLUFA, 1997) und CAT (VDLUFA, 2002).

Insgesamt wurden 78 Bodenmischproben aus dem Horizont bis 20 cm von 24 Reblagen an integriert und ökologisch bewirtschafteten Standorten unter den Aspekten einer repräsentativen Erfassung der Belastungsverteilung und standortbezogener pedologischer und bewirtschaftungstypischer Parameter entnommen. Je Standort (Betrieb) wurden drei Flächentypen, eine ökologisch und/oder integriert bewirtschaftete Rebfläche (Prüf- fläche; PF), eine seit längerem aus der Nutzung genommenen Rebfläche mit Kupferaltlast (Referenzfläche; RF) und eine Fläche ohne anthropogene Kupferbelastung (Kontrollfläche; KO) in die Untersuchungen einbezogen.

Die sequentielle Extraktion wurde nach der standardisierten BCR Methode, wie sie von RAURET et al. (1999) und SAHUQUILLO et al. (1999), beschrieben wurde, modifiziert. Mit diesem sequentiellen Extraktionsverfahren lassen sich Kupfer und andere Schwermetalle nacheinander in die Fraktionen FI ‚leicht extrahierbar bzw. leicht mobilisierbar‘ [wasserlöslich bzw. an Carbonat gebunden leichtaustauschbare Metalle], FII ‚unter extrem reduktiven Bedingungen mobilisierbar‘ [an Fe/Mn Oxyhydroxide (MeO_x) und Tonmineralien gebundene Metalle] und FIII ‚unter extrem oxidativen Bedingungen mobilisierbar‘ (an organische Substanz und Sulfid gebundene Metalle) separieren. Der nach Ende der Extraktion verbleibende und mit Königswasser extrahierbare Anteil (FIV) enthält dementsprechend den nicht mobilisierbaren Metallanteil (nicht Silikat gebundene Metalle) (Tab. 1).

Ergebnisse und Diskussion

Grundlage für die Modellierung sind gewonnene Daten zur Belastungssituation, chemische und physikalische Bodeneigenschaften, aktuell verfügbare und potentiell nachlieferbare Kupferanteile, Begrünungsmanagement, Topografie und Bewirtschaftungsdauer des Weinbergs anhand von 78 Flächen (30 Prüf-, 24 Referenz- und 24 Kontrollflächen).

Kupfer in Bodenkompartmenten

Die Aufteilung der Kupferanteile in verschiedene Bodenkompimente mittels sequentieller Extraktion zeigt, dass in den 78 untersuchten Flächen deutscher Qualitätsweinbauggebiete insgesamt vier verschiedene Kupferverteilungsmuster (A bis D) auftreten. Eine Unterscheidung der jeweiligen Muster erfolgt auf Grundlage der prozentualen Kupfergehalte in den jeweiligen Extraktionsfraktionen FI bis FIV. Abb. 1 zeigt die Verteilung der Kupferanteile in den einzelnen Fraktionen (FI bis FIV) mit dem dazugehörigen Kupferverteilungsmuster beispielhaft für verschiedene Referenzflächen.

Beim Kupferverteilungsmuster A liegt der größte Anteil von Kupfer in Fraktion FIV vor. Dies entspricht dem Anteil von Kupfer, welcher im Boden fest gebunden bzw. mineralisiert vorliegt. Beim Kupferverteilungsmuster B wurde der größte prozentuale Kupferanteil in Fraktion FII extrahiert, welches dem Kupferanteil entspricht, der im Boden

Tab. 1. Sequentielle Extraktion nach RAURET et al. (1999)

Fraktion	Reagenzien	Extrahierte Phasen
FI	CH ₃ COOH (0,11 mol/L)	HOAC extrahierbar (wasserlöslich bzw. an Carbonat gebundene Bodenlösung, austauschbare Metalle)
FII	NH ₂ OH.HCl (0,5 mol/L; pH 1,3-1,4)	Reduzierbare Fraktion (Fe/Mn Oxyhydroxide – MeO _x)
FIII	H ₂ O ₂ (8,8 mol/L), dann CH ₃ COONH ₄ (1,0 mol/L; pH 2-3)	Oxidierbare Fraktion (an organische Substanz und Sulfiden gebundene Bodenlösung)
FIV	Königswasser	Nicht Silikat gebundene Metalle

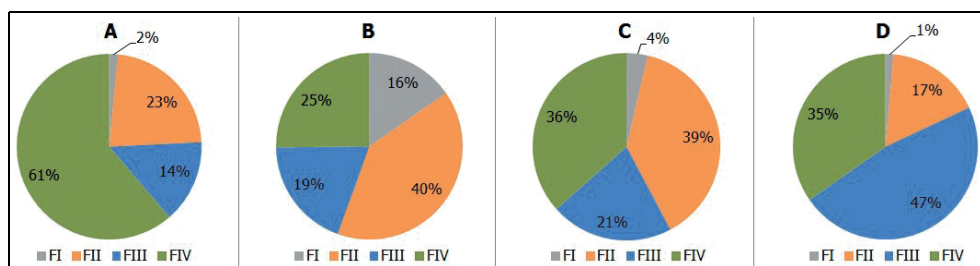


Abb. 1. Mit Hilfe der sequentiellen Extraktion ermittelte prozentuale Kupferanteile in den jeweiligen Fraktionen (FI bis FIV) mit den zugeordneten Kupferverteilungsmustern (A bis D) am Beispiel vier verschiedener Referenzflächen.

an Fe/Mn-Oxyhydroxide oder Tonmineralien gebunden ist. Beim Kupferverteilungsmuster C ist der Kupferanteil in den Fraktionen FII und FIV ungefähr gleich groß. Beim Kupferverteilungsmuster D wurde der höchste Kupferanteil in FIII extrahiert, welches größtenteils an die organische Substanz gebundenem Kupfer entspricht. Alle Verteilungsmuster haben gemeinsam, dass der geringste Kupferanteil leicht austauschbar bzw. mobilisierbar ist.

Abb. 2 zeigt die mittels sequentieller Extraktion ermittelten prozentualen Cu-Anteile in den Fraktionen FI – FIV von Prüf-, Referenz- und Kontrollflächen sowie die sich daraus ergebenden Kupferverteilungsmuster (A bis D). Der leicht austauschbare bzw. mobilisierbare Kupferanteil liegt über alle Flächen gemittelt bei 5%. Nur bei einzelnen Flächen in den Qualitätsweinbaugebieten Sachsen (PF, RF, und KO) und Mosel (RF), welche sich durch Böden mit hohem Sandanteil (64%-93%) und geringerem Boden pH-Wert im Bereich 5,5–6,5 auszeich-

nen, war ein mobiler Kupferanteil von bis zu 20% in FI vorzufinden.

Das bei allen Flächentypen am häufigsten auftretende Muster ist A; gefolgt von B und C. Die Anzahl der Prüfflächen, bei denen das Kupferverteilungsmuster B vorliegt ist mit 40% deutlich größer als bei den Referenz- (21%) und Kontrollflächen (4%), während das Verteilungsmuster C bei Prüf- und Referenzflächen mit 13% gleich verteilt ist. Auffällig ist, dass die Kontrollflächen – bis auf eine – das Kupferverteilungsmuster A aufweisen (96%). Der größte Anteil von Kupfer ist bei Flächen mit diesem Verteilungsmuster fest gebunden, mineralisiert oder in einer anderen Form gealtert und ist nicht mobilisierbar.

Die Summe der mobilisierbaren Anteile ($Cu_{FI} - F_{III}$) ist bei Flächen mit Verteilungsmuster B, C oder D größer als der Anteil fest gebundenen Kupfers (Cu_{FIV}), auch wenn ein Teil davon nur unter stark reduktiven Bodenbedingungen (Cu_{FII}) wie z.B. bei hohem Sauerstoffmangel im

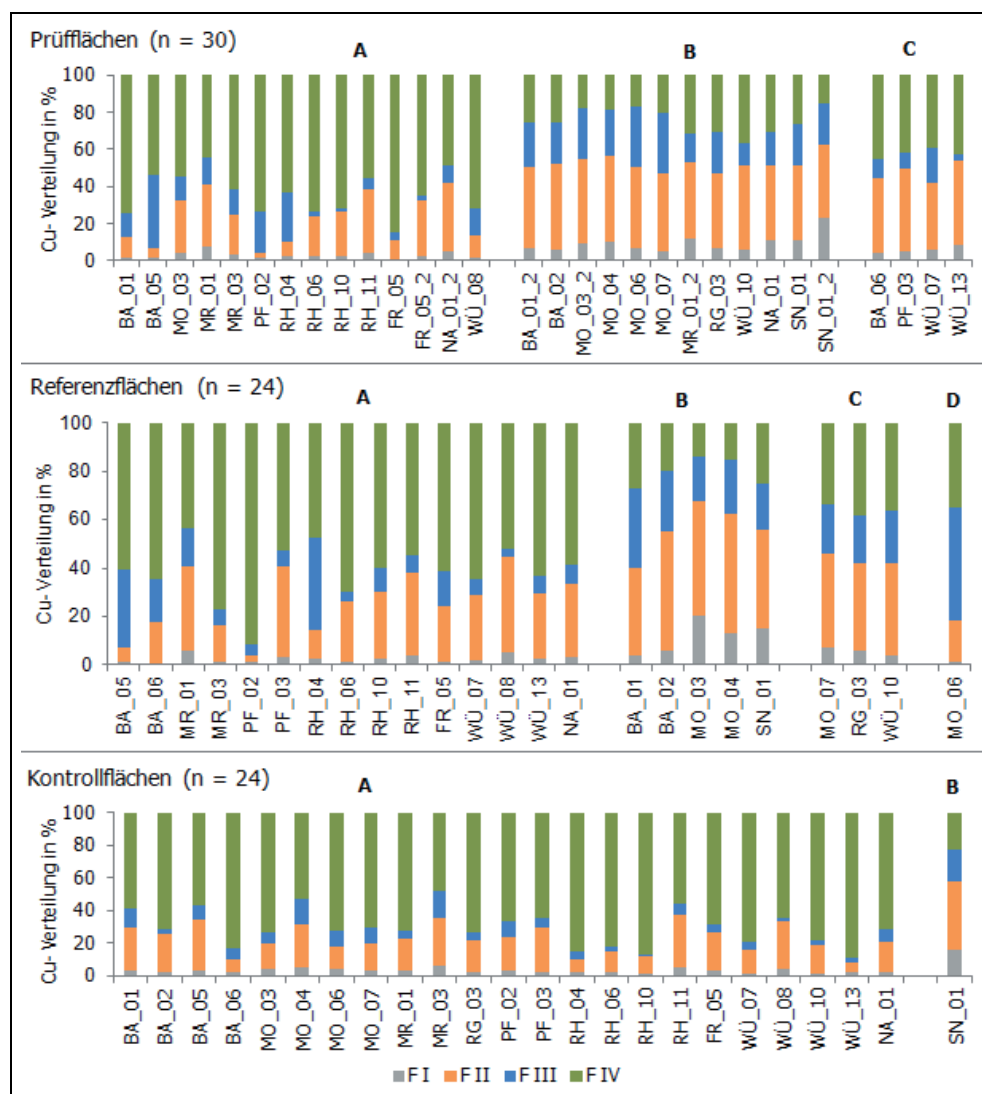


Abb. 2. Prozentuale Cu-Verteilung in den Fraktionen FI – FIV der untersuchten Prüf-, Referenz- und Kontrollflächen und den zugeordneten Kupferverteilungsmustern (A bis D).

Boden, Staunässe, Nährstoffübersversorgung oder Bodenverdichtungen bzw. stark oxidativen Bodenbedingungen (Cu_{FIII}) z.B. durch Zerstörung der organischen Substanz (BLUME et al., 2010; SCHACHTSCHABEL et al., 1989) mobilisiert werden kann.

Flächen, bei denen die Kupferverteilungsmuster B, C oder D vorliegen, verfügen somit über einen (potentiell) höheren mobilisierbaren Cu-Anteil ($Cu_{FI} + Cu_{FII} + Cu_{FIII}$) als Flächen mit Verteilungsmuster A.

Entgegen der Annahme, dass Kupfer hauptsächlich an die organische Substanz gebunden ist (z.B. PETRUZZELLI et al., 1978; KOMÁREK et al., 2008), findet sich in den beprobten Weinbauregionen nur eine Referenzfläche in der Moselregion, bei der das der Fall ist. Bei 70 von insgesamt 78 Flächen ist der an Fe/Mn-Verbindungen oder Tonmineralien gebundene Kupferanteil größer als der an die organische Substanz gebundene Kupferanteil.

Vergleich der Kupferanteile aus der sequentiellen Extraktion mit anderen Extraktionsverfahren (NH_4NO_3 -, $CaCl_2$ -, EDTA- und CAT-Extraktion)

Zur Darstellung von verfügbaren bzw. mobilen Schwermetallgehalten im Boden werden oft Einzel-Extraktionsverfahren (z.B. NH_4NO_3 -, $CaCl_2$ -, EDTA-, CAT-Extraktion) angewendet (z.B. HORNBERG und BRUEMMER, 1993; PETERS, 1999; TANDY et al., 2004; SABIENĚ et al., 2004; BRUN et al., 2001). Tab. 2 stellt den Zusammenhang zwischen den Kupfergehalten der einzelnen Fraktionen aus der sequentiellen Extraktion und den genannten Einzel-Extraktionsverfahren mit Hilfe des linearen Korrelationskoeffizienten (R^2) dar.

Das in FI und FIV extrahierbare Kupfer korreliert nicht mit den Kupfergehalten im NH_4NO_3 - bzw. $CaCl_2$ -Extrakt und nur tendenziell mit den Cu-Gehalten im EDTA- bzw. CAT-Extrakt. Im Boden gelöstes und fest gebundenes Kupfer wird dementsprechend mit den Einzelnextraktionsverfahren nicht erfasst. Zwischen den Cu-Gehalten in FII und FIII und den Cu-Gehalten im NH_4NO_3 - bzw. $CaCl_2$ -Extrakt besteht ebenfalls nur ein tendenzieller Zusammenhang. Ein Teil des an Fe/Mn-Verbindungen und an die organische Substanz gebundenen Kupfers wird

Tab. 2. Vergleich der Korrelationskoeffizienten (R^2) für den linearen Zusammenhang zwischen Cu-Gehalten [mg Cu/kg Boden (TM)] in den Fraktionen der sequentiellen Extraktion FI bis FIV mit Einzel-Extraktionsverfahren auf Basis der Flächenmittelwerte

R^2	$Cu_{NH_4NO_3}$	Cu_{CaCl_2}	Cu_{EDTA}	Cu_{CAT}
	Flächen n = 78		Flächen n = 52	
Cu_{FI}	0,38	0,59	0,67	0,72
Cu_{FII}	0,66	0,63	0,94	0,93
Cu_{FIII}	0,73	0,70	0,80	0,85
Cu_{FIV}	0,46	0,38	0,63	0,54
$Cu_{\Sigma FI-FIII}$	0,71	0,71	0,94	0,95

dementsprechend in den NH_4NO_3 - bzw. $CaCl_2$ -Extrakten miterfasst. Die höchsten Bestimmtheitsmaße mit $R^2 > 0,8$ ergeben sich zwischen den Cu-Gehalten in den Fraktionen FII bzw. FIII mit den potentiell verfügbaren Cu-Gehalten im EDTA bzw. CAT-Extrakt. Dies entspricht der Tatsache, dass das an Fe/Mn-Verbindungen bzw. an die organische Substanz gebundene Kupfer nur potentiell zur Verfügung steht und nur unter extremen Umweltbedingungen mobilisiert werden kann.

Auswahl kritischer Parameter zur Unterscheidung verschiedener Kupferverteilungsmuster

Unter Berücksichtigung verschiedener Bodenparameter soll im Folgenden der Frage nachgegangen werden, worin sich die Flächen mit den am häufigsten auftretenden Kupferverteilungsmustern A und B unterscheiden.

Die Kupferverteilungsmuster werden durch Bewirtschaftungsmaßnahmen – wie oberflächennahe Bodenbearbeitung in den Pflanzzeilen und das Begrünungsregime – mitbestimmt. Dies dokumentiert sich auch darin, dass die Anzahl der Referenz- und Prüfflächen bei A kleiner ist als bei den Kontrollflächen. Bei den Kontrollflächen, welche nie weinbaulich genutzt wurden und keiner Bodenbearbeitung unterlagen, liegt der größte Kupferanteil fest gebunden bzw. mineralisiert und/oder gealtert vor – geogene Hintergrundbelastung.

Bei den Referenzflächen wurde in der Vergangenheit Kupfer als Pflanzenschutzmittelwirkstoff aufgebracht und Bodenbearbeitungen fanden statt. Der festgelegte Kupferanteil scheint bei nicht bewirtschafteten Flächen größer zu sein als bei bewirtschafteten Flächen. Einige Referenzflächen hatten Zeit Kupfer fest einzulagern, bei anderen Referenzflächen dauert der Prozess in Abhängigkeit der Stilllegungsdauer und den Bodeneigenschaften noch an.

Bei den Prüfflächen wird bis heute Kupfer als Pflanzenschutzmittel aufgebracht und Bodenbearbeitungen finden statt. Die Prüfflächen sind besonders interessant, weil hier unabhängig vom Bewirtschaftungsalter sowohl Weinbauflächen identifiziert wurden, welche über einen sehr hohen Anteil mineralisierten Kupfers verfügen (A), als auch Flächen auftreten, bei denen das Kupfer größtenteils an Fe/Mn-Verbindungen oder Tonmineralien gebunden ist (B) und unter extrem reduktiven Bedingungen potentiell mobilisiert werden kann.

Es soll geklärt werden, welche Bodeneigenschaften dafür verantwortlich sein können, ob Kupfer größtenteils fest mineralisiert oder an Fe/Mn-Oxyhydroxide bzw. Tonmineralien gebunden vorliegt. Verglichen wurden dafür jeweils die in Tab. 3 aufgeführten Bodenparameter von Prüf- und Referenzflächen mit den am häufigsten aufgetretenen Kupferverteilungsmustern A (n = 29) und B (n = 17). Für die Auswertung der Cu_{EDTA} - und Cu_{CAT} -Extrakte standen nur 20 Flächen mit Verteilungsmuster A und 17 Flächen mit Verteilungsmuster B zur Verfügung. Durchgeführt wurde ein Mittelwertvergleich nach Wilcoxon (t-Test, SAS, mit $p < 0,05$).

Signifikante Unterschiede zwischen den Mittelwerten der Flächen mit Verteilungsmustern A und B konnten für

die Gesamtkupfergehalte (Cu_{KW}) und mobile Kupfergehalte ($Cu_{NH_4NO_3}$, Cu_{CaCl_2}) sowie dem pH-Wert und der Bodentextur (Sand-, Ton-, Schluffgehalt) ermittelt werden.

Flächen mit Verteilungsmuster B haben im Vergleich zu Flächen mit Verteilungsmuster A tendenziell höhere Gesamtkupfergehalte (> 150 mg Cu/kg Boden (TM)), einen höheren Sandgehalt und dementsprechend geringere Ton- und Schluffgehalte sowie einen geringeren pH-Wert (< 7). Bei Flächen mit geringerer Kupferbelastung (< 150 mg Cu/kg Boden (TM)) tritt am häufigsten das Kupferverteilungsmuster A auf. Es sei denn der Sandgehalt ist $> 50\%$ und der pH < 7 , dann sind auch die Verteilungsmuster B, C oder D möglich.

Obwohl sich die untersuchten Flächentypen (Prüf-Referenz- und Kontrollfläche) an einem Standort nicht in ihrer geologischen Bodenbeschaffenheit unterscheiden, können zwischen den einzelnen Flächentypen Unterschiede in der Bodentextur (Sand-, Ton-, Schluffgehalt) und pH-Wert auftreten. Zum Beispiel ist die Kontrollfläche SN_01 die einzige Kontrollfläche mit Verteilungsmuster B und die einzige Kontrollfläche mit einem extrem hohen Sandgehalt von 90% (auch die dazugehörigen Prüf- und Referenzflächen haben das Verteilungsmuster B).

Ob nun das Verteilungsmuster A oder B auftritt, scheint von vielen Parametern abzuhängen, die sich summieren (hoher Sandgehalt, niedriger pH-Wert) oder nivellieren (Bewirtschaftungshistorie, Alterung, Sequestrie-

rung). Demzufolge üben die vorherrschenden Bodenparameter einen stärkeren Einfluss auf die Kupferverteilung im Boden aus, als die aktuelle oder historische Belastung durch den Gesamtkupfergehalt.

Vorschläge für Monitoringflächen (RL 2009/37/EG)

In Deutschland stellt sich die Situation so dar, dass die Böden der am längsten bewirtschafteten Qualitätsweingebieten in Baden, Württemberg und an der Mosel, auf welchen wahrscheinlich auch zuerst die in Frankreich entwickelte ‚Bordeaux-Brühe‘ zur Bekämpfung von Rebenperonospora eingesetzt wurde, im Mittel die höchsten Gesamtgehalte (Cu_{ges}) aufweisen.

Im Laufe der Zeit kommt es aber zu Leaching-, Sequestrierungs- und Alterungsprozessen des applizierten Kupfers in Böden, was sich tendenziell in einer prozentualen Abnahme der verfügbaren Anteile zum Cu_{ges} äußert. Dies war Anlass für verschiedene Arbeitsgruppen, die Höhe eines Korrekturfaktors (‚Leaching-/Agingfaktor‘) zu modellieren (DELLANTONIO, 2012; RUYTERS et al., 2013; STRUMPF et al., 2015c), um in einem Regressionsansatz neben den bioverfügbaren Anteilen diese Akkumulation bei der Berechnung voraussagbarer Umweltkonzentrationen (PECsoil) resp. PNECs für bewirtschaftete Böden gesondert berücksichtigen zu können.

Für die Überwachung gefährdeter Gebiete, in denen die Kontamination des Bodens mit Kupfer Anlass zur Besorgnis gibt, sind Kontroll- und Referenzflächen für ein Monitoring ungeeignet, da bei beiden Flächentypen keine Anwendungen Cu-haltiger Pflanzenschutzmittel erfolgen und natürliche Einflussfaktoren, wie bodenchemische Festlegungsprozesse, tendenziell zu einer Abnahme des verfügbaren Kupfers führen.

Weil zahlreiche Einzeleinflussfaktoren auf die schutzzielbezogene Kupferverfügbarkeit bei Standortböden einwirken, wurden bei eigenen Felduntersuchungen im Qualitätsweingebiet sowohl Flächen mit hohem Kupfergesamtgehalt und niedriger Verfügbarkeit als auch solche mit niedrigem Cu_{ges} und hoher Verfügbarkeit identifiziert.

Darüber hinaus zeigten die im Freiland gewonnenen biologischen Zustandsdaten von erhobenen Regenwurmzönosen (Artenspektrum, Abundanz, Biomasse, Shannon-Wiener Index H als Parameter der Biodiversität), dass kein direkter Einfluss des Kupfergesamtgehaltes auf die Regenwurmdiversität und -abundanz nachweisbar ist. So treten hoch diverse Regenwurmgesellschaften sowohl in Weinbergböden mit hohen als auch mit niedrigen mobilen Kupfergehalten auf und umgekehrt. Nur tendenziell ist eine Abnahme der Diversität von Regenwurmgesellschaften bei hohen Kupfergehalten feststellbar (STRUMPF et al., 2015a). Das erschwert auf der Grundlage der aktuellen Datenbasis das Ziel, bei der Auswahl der Monitoringflächen sowohl die chemisch-physikalischen als auch die biologischen Fragestellungen gleichzeitig zu bedienen.

Es wird vorgeschlagen, solche bewirtschafteten Flächen für das Monitoring auszuwählen, welche aufgrund der jahrelangen Bewirtschaftung im Flächenmittel höhere Kupfergesamtgehalte (> 100 mg/kg (TM)) aufweisen, da

Tab. 3. Mittelwertvergleich verschiedener Bodenparameter der Flächen mit Verteilungsmuster A und B

	MW \pm SD	
	A	B
Cu_{KW}	70,00 \pm 29,18*	229,20 \pm 146,10*
$Cu_{NH_4NO_3}$	0,33 \pm 0,26*	1,22 \pm 1,11*
Cu_{CaCl_2} mg/kg	0,16 \pm 0,13*	0,47 \pm 0,31*
Cu_{EDTA}	27,05 \pm 11,85	77,79 \pm 62,32
Cu_{CAT}	17,54 \pm 8,63	54,71 \pm 41,90
KAK cmol/kg	16,85 \pm 5,96	13,44 \pm 7,27
pH	7,2 \pm 0,4*	6,6 \pm 0,7*
C	3,6 \pm 1,5	2,9 \pm 1,4
C/N	15,2 \pm 8,1	13,8 \pm 4,2
org. S	6,2 \pm 1,8	6,5 \pm 2,9
H ₂ O %	2,9 \pm 1,9	2,2 \pm 1,7
Sand	27 \pm 17*	50 \pm 26*
Ton	46 \pm 17*	34 \pm 20*
Schluff	26 \pm 11*	15 \pm 7*

* signifikante Unterschiede der Mittelwerte bei $p < 0,05$ innerhalb einer Zeile

hier möglicherweise Effekte auf die Regenwurmpopulationen im Freiland auftreten können (SCOTT-FORDSMANN et al., 2000). Ein weiteres entscheidendes Kriterium ist der Anteil (potentiell) verfügbaren Kupfers. Für das Monitoring sollten Flächen berücksichtigt werden, bei denen der Anteil (potentiell) verfügbaren Kupfers größer ist, als der bereits festgelegte Kupferanteil (Verteilungsmuster B, C oder D), da diese über ein höheres Risiko verfügen, Kupfer zu mobilisieren als Flächen, bei denen der größte Anteil vom Kupfer festgelegt ist (Verteilungsmuster A). Der pH-Wert ist ein weiteres entscheidendes Kriterium, da dieser direkten Einfluss auf die Kupfermobilität nimmt. In Abb. 3 sind die gewählten Schlüsselkriterien zur Auswahl repräsentativer Monitoringflächen mit Kupferbelastung zusammengefasst.

Der Sandanteil im Boden ist ein wichtiger Parameter, welcher nicht nur Einfluss auf die Kupferverteilung im Boden hat, sondern auch Einfluss auf das Regenwurmhabitat nimmt. So weisen Flächen mit Kupferverteilungsmuster B im Mittel einen signifikant höheren Sandgehalt auf, als Flächen mit Kupferverteilungsmuster A. Darüber hinaus zeigen die Ergebnisse, dass die Regenwurmabundanz und -diversität von Flächen mit Sandanteil > 50% und pH-Wert < 7, unabhängig vom Kupfergehalt, standortabhängig gering sind.

Aus diesem Grund sollten für das Monitoring Flächen ausgewählt werden, welche zusätzlich zu den bereits genannten Kriterien einen Sandanteil > 50% aufweisen, auch unter der Kenntnis, dass diese Flächen schon aufgrund der physiko-chemischen Eigenschaften der Böden mit einem geringen Besatz von Regenwürmern ausgestattet sind.

Ferner sind zusätzlich Flächen zu berücksichtigen, bei denen der Sandgehalt nur eine untergeordnete Rolle spielt aber zu den oben genannten Kriterien höhere abso-

lute verfügbare Kupfergehalte ($\text{Cu}_{\text{NH}_4\text{NO}_3} > 1 \text{ mg/kg}$ Boden TM)) vorliegen, was sich negativ auf die Bodenorganismen auswirken kann.

Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Kupferverfügbarkeit ist von einer Vielzahl unterschiedlicher natürlicher (pH-Wert, Bodenart incl. Anteil von Fe-, Mn-, Al-(Hydr)oxiden, Kationenaustauschkapazität, Alterung, Klima incl. Bodenfeuchte, geogene Hintergrundbelastung) und anthropogener Faktoren (PSM-Gaben, Bewirtschaftungsmanagement incl. organische Substanz, Flurneuordnungen) abhängig. Da diese Faktoren und ihr Zusammenspiel sich von Standort zu Standort unterscheiden, lässt sich das Maß der tatsächlichen Verfügbarkeit nicht sicher prognostizieren.

Bei den 78 untersuchten Flächen in deutschen Qualitätsweinbaugebieten treten vier verschiedene Kupferverteilungsmuster im Boden auf. Diese vier Verteilungsmuster (A-D) haben gemeinsam, dass weniger als 10% des Gesamtkupfergehaltes leicht mobilisierbar ist.

Am häufigsten tritt das Kupferverteilungsmuster A auf, bei welchem der größte Kupferanteil in Fraktion IV extrahiert wurde, welches fest im Boden gebundenes Kupfer entspricht. Beim Kupferverteilungsmuster B, C und D verschieben sich die Kupferanteile in den einzelnen Fraktionen, jedoch haben sie gemeinsam, dass die Summe der (potentiell) verfügbaren Kupferanteile in den Fraktionen FI bis FIII größer ist, als der festgebundene Kupferanteil. Bei diesen Flächen ist eventuell ein höheres Risiko zu erwarten, vorhandenes Kupfer zu mobilisieren, so dass unter ‚worst case‘ Bedingungen negative Auswirkungen von Kupfer auf Bodenorganismen im Einzelfall nicht auszuschließen sind, als bei Flächen mit Verteilungsmuster A. Dies erfolgt jedoch auch nur unter extremen Bodenbedingungen und unter ungünstigen anthropogenen Einflüssen. Neben der Kupferbelastung sind die Bodentextur und der pH-Wert des Bodens entscheidend, wie das Kupfer im Boden gebunden bzw. verteilt ist.

Bewirtschaftete Flächen, welche eine relativ hohe potentielle Kupferverfügbarkeit ($\text{FI} + \text{FII} + \text{FIII} > 60\%$) aufweisen, sind besser für ein repräsentatives zulassungsbegleitendes chemisches Monitoring in Deutschland geeignet als Flächen mit Verteilungsmuster A, bei dem das Kupfer größtenteils festgelegt bzw. gealtert ist.

Zur Umsetzung der RL 2009/37/EG sollten Flächen ausgewählt werden, welche hinsichtlich der Intensität möglicher Auswirkungen des mobilisierten Kupfers auf die Bodenorganismen und ihre ökologische Funktion im Boden „Anlass zur Besorgnis“ geben. Aufgrund der multiplen Zusammenhänge zwischen chemisch-physikalischen Parametern zur Kupferverfügbarkeit und -mobilisierung, bodenkundlichen Parametern und biologischen Parametern zur relativen Vorzüglichkeit der Bodenmerkmale für Regenwurmgesellschaften, ist es schwierig, die chemisch-physikalischen und biologische Kriterien gleichzeitig zu erfassen. Hierzu besteht weiterer Forschungsbedarf.

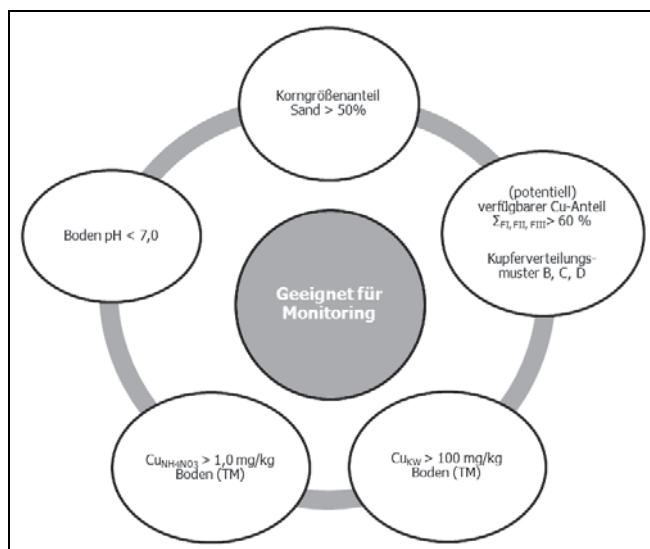


Abb. 3. Kriterien zur Auswahl von bewirtschafteten Monitoringflächen mit Kupferbelastung.

In standortabhängigen Pilotvorhaben sollten Bewirtschaftungsmaßnahmen zur Reduzierung der Kupferverfügbarkeit (z.B. Boden pH Anhebung durch Kalken, Vermeidung der Aufbringung von Cu-belastetem Trester und Trub und Bodenverdichtungen) und Förderung der Bodenfauna (z.B. Begrünung der Zwischenreihen, Mulchen) durchgeführt werden.

Danksagung

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

Die Autoren danken Frau Ursula STENDEL, Frau Roshanak TAGHINIA und Herrn Manfred BERG für ihre technische Assistenz bei den durchgeführten Laboruntersuchungen mit den gesammelten Qualitätsweinbaubodenproben.

Literatur

- ANONYMUS, 1999: Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) vom 12. Juli 1999, BGBl. I S. 1554.
- ANONYMUS, 2009a: Richtlinie der Kommission 2009/37/EG vom 23. April 2009 zur Änderung der Richtlinie 91/414/EWG des Rates zwecks Aufnahme der Wirkstoffe Chlormequat, Kupferverbindungen, Propaquizafop, Quizalofop-P, Teflubenzuron und Zeta-Cypermethrin. Abl. L 104/23 vom 24.04.2009, Anhang L 104/27/28. http://kupfer.jki.bund.de/dokumente/upload/e8cec_2009_37_eg_vom_23_april_2009.pdf. (Letzter Zugriff: 02.06.2015).
- ANONYMUS, 2009b: 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, S. 1 vom 24. November 2009.
- ANONYMUS, 2011: 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, 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.
- 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).
- BELOTTI, E., 1998: Assessment of a soil quality criterion by means of field survey. *Appl. Soil Ecol.* **10**, 51-63.
- BLUME, H.-P., G.W. BRÜMMER, R. HORN, E. KANDELER, I. KÖGEL-KNABNER, R. KRETZSCHMAR, K. STAHR, B.-M. WILKE (Bearb.), 2010: Lehrbuch der Bodenkunde, F. SCHEFFER, P. SCHACHTSCHABEL. 16. Aufl., Heidelberg, Spektrum Akad.-Verl., 2010, XIV, 569 S., ISBN 978-3-8274-1444-1.
- BRUN, L.A., J. MAILLET, P. HINSINGER, M. PEPIN, 2001: Evaluation of copper availability to plants in copper-contaminated vineyard soils. *Environ. Poll.* **111**(2), 293-302.
- 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/veranstaltungsarchiv/veranstaltungsarchiv-2012/kupfer-im-pflanzenschutz-26092012/>, (Letzter Zugriff: 28.05.2015).
- 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.
- DIN EN ISO, 23611-1: 2011-09: Bodenbeschaffenheit – Probenahme von Wirbellosen im Boden – Teil 1: Handauslese und Formalinextraktion von Regenwürmern (ISO 23611-1:2006).
- DIN ISO, 10381-4: 2004: Bodenbeschaffenheit – Probenahme – Teil 4: Anleitung für das Vorgehen bei der Untersuchung von natürlichen, naturnahen und Kulturstandorten.
- FILGUEIRAS, A.V., I. LAVILLA, C. BENDICHO, 2002: Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *J. Environ. Monit.* **4**, 823-857.
- HORNBERG, V., G.W. BRÜMMER, 1993: Behavior of Heavy-Metals in Soils. 1. Heavy Metal Mobility. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* (Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde) **156** (6), 467-477, DOI: 10.1002/jpln.19931560603.
- HORVATH, M., V. BOKOVA, G. HELTAI, K. FLORIAN, I. FEKETE, 2015: Study of application of BCR sequential extraction procedure for fractionation of heavy metal concentration of soils, sediments and gravitation dusts. *Toxicological and environmental chemistry* **92**, 429-441.
- JÄNSCH, S., J. RÖMBKE, 2009: Einsatz von Kupfer als Pflanzenschutzmittel-Wirkstoff: Ökologische Auswirkungen der Akkumulation von Kupfer im Boden“ [Vorhaben UBA Z 6 – 93 401/43 – (FKZ 360 03 040)], UBA-Texte 10/09, SS. 67; ISSN 1862-4804.
- JUANG, K.-W., Y.-I. LEE, H.-Y. LAI, C.-H. WANG, B.-C. CHEN, 2012: Copper accumulation, translocation, and toxic effects in grapevine cuttings. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **19**, 1315-1322, DOI: 10.1007/s11356-011-0657-3.
- KOMÁREK, M., J. SZÁKOVÁ, M. ROHOŠKOVÁ, 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.
- KOMÁREK, M., E. CADKOVA, V. CHRASNÝ, F. BORDAS, J.-C. BOLLINGER, 2010: Contamination of vineyard soils with fungicides: A review of environmental and toxicological aspects. *Environment International* **36**, 138-151.
- 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.
- 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.
- RAURET, G., J.F. LÓPEZ-SÁNCHEZ, A. SAHUQUILLO, R. RUBIO, C. DAVIDSON, A. URE, P. QUEVAUVILLER, 1999: Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *J. Environ. Monit.* **1**, 57-61.
- RIEPERT, F., D. FELGENTREU, T. STRUMPF, 2013: Auswirkungen von Kupferintragen im Weinbau auf die Regenwurmmzönose – Ergebnisse von Feldbeprobungen. *Journal für Kulturpflanzen* **65** (12), 440-465, DOI: 10.5073/JFK.2013.12.01.
- RUYTERS, S., E. SALAETS, E. OORTS, E. SMOLDERS, 2013: Copper toxicity in soils under established vineyards in Europe: A survey. *Science of the Total Environ.* **443**, 470-477.
- SABIENĚ, N., D.M. BRAZAUSKIENĚ, D. RIMMER, 2004: Determination of heavy metal mobile forms by different extraction methods. *Ekologija* **1**, 36-41.
- SAHUQUILLO, A., J.F. LÓPEZ-SÁNCHEZ, R. RUBIO, G. RAURET, R.P. THOMAS, C.M. DAVIDSON, A.M. URE, 1999: Use of a certified reference material for extractable trace metals to assess sources of uncertainty in the BCR three-stage sequential extraction procedure. *Anal. Chim. Acta* **382**, 317-327.
- SCHACHTSCHABEL, P., H.P. BLUME, G. BRÜMMER, H. HARTGE, U. SCHWERTMANN, 1989: Lehrbuch der Bodenkunde. 12., neubearb. Aufl., Stuttgart, Ferdinand Enke Verl., 1989, XVI, 491 S., ISBN 3-432-84772-6.
- SCOTT-FORDSMANN, J.J., J.M. WEEKS, S.P. HOPKINS, 2000: Importance of contamination history for understanding toxicity of Copper to earthworm *Eisenia fetida* (Oligochaeta: Annelida), using neutral-red retention assay. *Environmental Toxicology and Chemistry* **19** (7), 1774-1780.
- STRUMPF, T., D. FELGENTREU, N. HERWIG, B. HOMMEL, P. HORNEY, J. STRASSEMEYER, 2015b: Langjährige Anwendung kupferhaltiger Pflanzenschutzmittel auf Sonderkulturflächen – 5 Jahre Datengenerierung – Resümee und Ausblick. Vortrag. Fachgespräch „Kupfer als Pflanzenschutzmittel“, 21.11.2014 im JKI Berlin-Dah-

- lem, http://kupfer.jki.bund.de/dokumente/upload/285d1_vortr%C3%A4ge_%C3%96pv_sf.pdf (Letzter Zugriff: 07.08.2015).
- STRUMPF, T., A. STEINDL, J. STRASSEMAYER, F. RIEPERT, 2011: 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, P. HORNEY, N. HERWIG, U. STENDEL, 2015c: 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 Regenwurmlebensgemeinschaften im Qualitätsweinbau. *Journal für Kulturpflanzen* **67** (1), 5-21, DOI: 10.5073/JFK.2015.01.01.
- SUTHERLAND, R.A., 2010: BCR (R)-701: A review of 10-years of sequential extraction analyses, *Anal. Chim. Acta* **680**, 10-20.
- TANDY, S., K. BOSSART, R. MUELLER, J. RITSCHER, L. HAUSER, R. SCHULIN, B. NOWACK, 2004: Extraction of Heavy Metals from Soils Using Biodegradable Chelating Agents. *Environ. Sci. Technol.* **38**, 937-944.
- 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 A6.4.1 Bestimmung von Haupt- und Spurennährstoffen in Kultursubstraten im Calciumchlorid/DTPA-Auszug (CAT-Methode). Darmstadt, VDLUFA-Verlag, ISBN 3-922712-59-2.
- WILBOIS, K.-P., R. KAUER, B. FADER, J. KIENZLE, P. HAUG, A. FRITSCHMARTIN, N. DRESCHER, E. REINERS, P. RÖHRIG, 2009: Kupfer als Pflanzenschutzmittel unter besonderer Berücksichtigung des Ökologischen Landbaus. *Journal für Kulturpflanzen* **61** (4), 140-152.