

Anna Steindl, Thomas Strumpf, Frank Riepert

## Bioverfügbare Kupfergehalte in ökologisch und konventionell bewirtschafteten Böden deutscher Wein- und Hopfenanbaugebiete. Teil 3: Bestimmung des pflanzenverfügbaren Anteils Kupfer- und anderer Schwermetallgehalte durch $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Extraktion

Bioavailable copper and other heavy metal contents in organically and conventionally managed German vineyard and hop soils. Part 3: Determination of plant available contents of copper and other heavy metals by  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -extraction

156

### Zusammenfassung

Ziel der Untersuchungen ist es zu klären, welche Faktoren angesichts unterschiedlicher Bewirtschaftungsweisen und Standortbedingungen maßgeblich die Pflanzenverfügbarkeit von Kupfer auf Wein- und Hopfenflächen bestimmen.

Bei der Beprobung von 85 Reb- und 13 Hopfenlagen an konventionell und ökologisch bewirtschafteten Standorten wurden 2522 Einzelbodenproben von Prüf-, Referenz- und Kontrollflächen zur Analyse der pflanzenverfügbaren Kupfergehalte im  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Extrakt (DIN, 1997) entnommen. Zusätzlich wurden Bodenparameter wie pH-Wert, C/N-Verhältnis, Bodenart etc. untersucht (VDLUFA, 1991).

Ein enger Zusammenhang zwischen pflanzenverfügbaren Gehalten und Gesamtgehalten ist nicht erkennbar. Es ist daher anzunehmen, dass die schutzzielbezogene Verfügbarkeit des Kupfers von einer Vielzahl pedologischer, ökologischer und bewirtschaftungstechnischer Einflüsse geprägt wird und die Verwendung eines bestimmten Extraktionsverfahrens wie des Ammoniumnitrat-Aufschlusses allein keine Aussage über die zu erwartende Exposition für die Nachhaltigkeit der Produktion wichtiger Organismengruppen zulässt. Es bleibt weiteren gezielten Untersuchungen überlassen, die für die Bioverfügbarkeit verantwortlichen Faktoren (z.B. Bodenbearbeitung, pflanzenbauliche Maßnahmen etc.) zu identifizieren und hinsichtlich ihrer Auswirkungen zu quantifizieren.

zenbauliche Maßnahmen etc.) zu identifizieren und hinsichtlich ihrer Auswirkungen zu quantifizieren.

**Stichwörter:** Kupfer, Bioverfügbarkeit, Wein, Hopfen, *Plasmopara viticola*, *Pseudoperonospora humuli*, Belastungsverteilung, Risikoabschätzung, Flächenauswahl, Monitoring

### Abstract

Objective of the examinations is to indentify relations between plant available copper contents in vineyard and hop soils and management or natural factors.

2522 single soil samples were collected on 85 vineyard and 13 hop areas. Samples were taken on cultivated, fallow and uncultivated soils and plant-available copper contents were analyzed in  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  extract (DIN, 1997). Additionally soil parameters as pH-value, C/N ratio, soil type etc. were analyzed (VDLUFA, 1991).

A strict relation between plant-available and total copper contents could not be verified. It is considered that the availability of copper being related to a specific goal of protection may depend on a variety of pedological, ecological and cultivation related influences not allowing

### Institut

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

### Kontaktanschrift

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

### Zur Veröffentlichung angenommen

18. März 2011

an exposure assessment for groups of soil organisms relevant for a sustainable culture by using a specific extraction method like e.g. ammonium nitrate. It will be up to additional specific investigations to identify the main factors (e.g. soil management or culturing techniques) responsible for the extent of bioavailability, and to quantify their impact.

**Key words:** Copper, bioavailability, vine, hop, *Plasmopara viticola*, *Pseudoperonospora humuli*, load distribution, risk assessment, selection of monitoring areas

### Hintergrund und Zielsetzung der Untersuchungen

Die Auswertung der vorliegenden Daten führt zu einer aktuellen Erhebung über die Kupfergehalte deutscher Qualitätswein- und Hopfenbaugebiete auf der Basis der Gesamtgehalte nach Königwasser-Aufschluss und des als pflanzenverfügbar geltenden Anteils nach Ammoniumnitrat-Aufschluss. Daraus lassen sich die folgenden Fragen ableiten:

- Korrelieren die analysierten Gesamtgehalte (Königswasser-Extrakt) und pflanzenverfügbaren Gehalte (Ammoniumnitrat-Extrakt) aus den beprobten Sonderkulturböden?
- Welches Extraktionsverfahren eignet sich als Modell für die Verfügbarkeit im Hinblick auf relevante Schutzziele?
- Welchen Einfluss übt die Alterung auf die Verfügbarkeit aus?
- Können Faktoren (pH-Wert, Bodenart etc.) identifiziert werden, von denen die Kupferverfügbarkeit abhängt?

### Einleitung

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

Die für eine spätere Erhebung der Regenwurmzönose vorzuschlagenden Beprobungsflächen sollen das Spektrum unterschiedlicher Kupferbelastungssituationen in den Kulturen Wein und Hopfen abbilden und klären, welchen Einfluss standortbezogene Faktoren, Bewirtschaftungsweise, Bodenbearbeitung und Pflanzenschutzmanagement auf die Wirkungsausprägung ausüben (RIEPERT et al., 2010). Neben den Cu-Gesamtgehalten sind insbesondere die bioverfügbaren Kupfergehalte zur Auswahl geeigneter Monitoringflächen auf der Grundlage einer zu entwickelnden ganzheitlichen Bewertungsmatrix von Interesse, da hier direkte Auswirkungen auf die Abundanz und das Artenspektrum der Regenwurmzönose zu erwarten sind (RIEPERT, 2009).

### Methoden

Bei der Beprobung von 56 ökologisch und 29 konventionell bewirtschafteten Reblagen wurden 2086 Einzelbodenproben entnommen. In Rücksprache mit den jeweiligen Betrieben wurden Prüfflächen, welche unter Bewirtschaftung stehen, Referenzflächen, welche früher mit Kupfer behandelt wurden und Kontrollflächen, wo niemals Kupfer angewendet wurde, untersucht. Auf jeder Fläche wurden diagonal 5 Proben der Bodentiefe bis 5 und bis 20 cm mit einem Bohrstock (Pürckhauer) entnommen (DIN ISO, 2004). Die Beprobungspunkte wurden für die Möglichkeit einer späteren Wiederfindung via GPS eingemessen. Die Erhebung der Belastungsverteilung von 4 ökologisch und 9 konventionell bewirtschafteten Hopfenlagen lieferte 436 Einzelbodenproben von Prüf-, Referenz- und Kontrollflächen aus den Bodenhorizonten bis 5 cm, bis 20 cm oder 5–20 cm. Die für den Schadstoffübergang Boden – Nutzpflanze im Hinblick auf die Pflanzenqualität bioverfügbaren Kupfergehalte aller Bodenproben wurden im  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Extrakt mittels ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry) mit einem IRIS Intrepid® bestimmt.

Die Untersuchungen orientieren sich an den Vorgaben des Bundes-Bodenschutzgesetzes. Das Bundes-Bodenschutzgesetz (BBodSchG) (ANONYM, 1998) geht vom Schutz des Bodens in seinen natürlichen Funktionen und in seinen Nutzungsfunktionen aus und betont den Erhalt seiner Leistungsfähigkeit unter dem Prinzip der Vorsorge, um die Gewährung von Lebensraum für Bodenorganismen zu sichern oder wiederherzustellen und die bodeneigenen chemischen Potentiale langfristig zu bewahren.

Vorsorge-, Prüf- und Maßnahmewerte, die in das zugehörige untergesetzliche Regelwerk einer Durchführungsverordnung eingeflossen sind, sollen diesen Zielen Rechnung tragen. Die Festlegung von Prüf- und Maßnahmewerten zur Gefahrenbeurteilung bei schädlichen Bodenveränderungen und Altlasten unterscheidet nach Nutzung des Bodens und durch diese bedingten Wirkungspfade, die ein Stoff auf dem Weg zum Schutzgut nehmen kann. Schutzgüter sind dabei die menschliche Gesundheit, die Qualität von Nahrungs- und Futterpflanzen sowie das Bodensickerwasser auf dem Weg zum Grundwasser. Diese Schutzgüter werden bei der Ableitung von Prüf- und Maßnahmewerten in spezifischer Weise differenziert. Für jeden Prüf- und Maßnahmewert wird eine Messmethode zur Ermittlung von Stoffkonzentrationen in Böden und anderen Matrices in Anhang 1 angegeben.

Für den Wirkungspfad Boden - Nutzpflanze sind Prüf- und Maßnahmenwerte festgelegt. In den Bereichen Ackerbau und Nutzgarten (As, Cd, Hg, Pb, Tl) sowie Grünland (As, Cd, Cu, Hg, Ni, Pb, Tl) sind diese Werte auf die Pflanzenqualität bezogen. Zusätzlich bestehen für Ackerbauflächen zur Vermeidung von Wachstumsbeeinträchtigungen bei Kulturpflanzen Prüfwerte für As, Cu, Ni und Zn auf der Basis der Konzentrationen im  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Extrakt. Die Schadwirkung wird anhand der gemessenen pflanzenverfügbaren Bodengehalte aus dem  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Extrakt bzw. Königswasser-Extrakt (DIN, 1983) erfasst.

Die Prüf- und Maßnahmenwerte bedürfen einer ständigen Überprüfung im Sinne einer Anpassung an neue wissenschaftliche Erkenntnisse. Sie sind erforderlichenfalls zu ändern bzw. zu ergänzen, um den Vorgaben eines vorbeugenden Verbraucherschutzes und damit der Lebensmittelsicherheit gerecht zu werden.

## Ergebnisse

### Deutsche Qualitätsweinbaugebiete

#### 1) Im Ammoniumnitrat-Extrakt gemessene Schwermetallbelastungen (As, Cr, Cu, Pb, Zn, V) auf den Beprobungsflächen

Zur Überprüfung der verfügbaren Schwermetallgehalte in Prüf- Referenz- und Kontrollflächen aller Weinanbaugebiete Deutschlands wurden Proben der Bodentiefe bis 5 cm und bis 20 cm gezogen und im Ammoniumnitrat-Extrakt analysiert.

Abb. 1 zeigt am Beispiel der Proben aus der Beprobungstiefe bis 20 cm, dass die pflanzenverfügbaren Gehalte beider Nährelemente und ihre prozentuale Verfügbarkeit regional sehr unterschiedlich sind. Die im Mittel hohe Zinkverfügbarkeit in Sachsen resultiert aus drei Beprobungsflächen mit einem pH-Wert < 6. Die hohen Zinkverfügbarkeiten in Abb. 1 beruhen auf Boden-pH-Werten von 5,1 bei einer Prüffläche im Bereich Elstertal

und 5,4 bei einer Prüffläche im Bereich Meißen. Die im  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Extrakt gemessenen prozentualen verfügbaren Zn-Anteile liegen bei diesen Flächen im Mittel bei 5,56 bzw. 1,95 bei Gesamtgehalten von 14 resp. 70 mg Zn/kg Boden (TM). Dieses Beispiel zeigt exemplarisch, dass die Gesamtgehalte nicht in direktem Zusammenhang mit der Höhe der mobilen Anteile stehen und elementabhängig weitere Faktoren auf die Pflanzenverfügbarkeit einwirken.

Aus Literaturdaten ist bekannt, dass in sauren Böden mit einem pH < 6,0 Zink in mobilen Bodenfraktionen anzutreffen ist (VOEGELIN et al., 2008), während in kalkreichen Böden (Boden pH-Wert 7,7–8,4) die prozentualen Zn-Verfügbarkeiten gering sind (KARIMIAN und MOAFPOURYAN, 1999). Langjährige Bioabfallkompostgaben mit daraus resultierender pH-Wert Absenkung (GALLARDO-LARA et al., 1999; YOO und JAMES, 2002) oder kalkstabilisierte Klärschlammgaben mit einhergehender pH-Wert Anhebung (HSIAU und LO, 1997) führen zu vergleichbaren Veränderungen in den Zn-Verfügbarkeiten. Die höchste absolute Cu-Verfügbarkeit wurde im Weinbaugbiet Baden ermittelt. Die Streuung beider Schwermetalle fiel auf Prüfflächen in der Weinregion Mosel extrem hoch aus.

Weitere Schwermetalle wie Arsen, Chrom, Blei und Vanadium wurden in geringem Ausmaß auf den untersuchten Flächen identifiziert (Abb. 2).

Die relativ hohen Zn-Gehalte im  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Extrakt bis zu 5,2 mg Zn/kg Boden (TM) bei Kontrollflächen resultieren

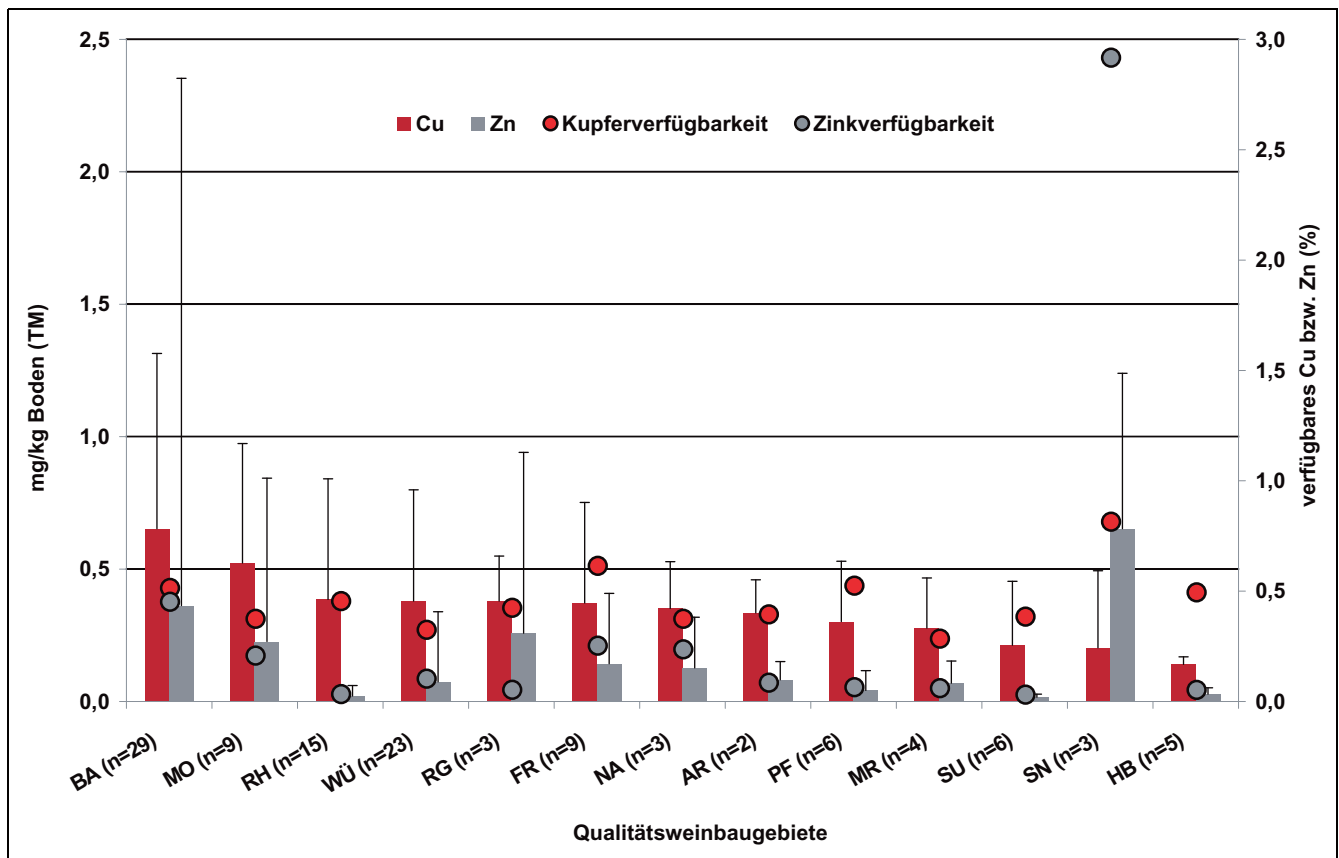
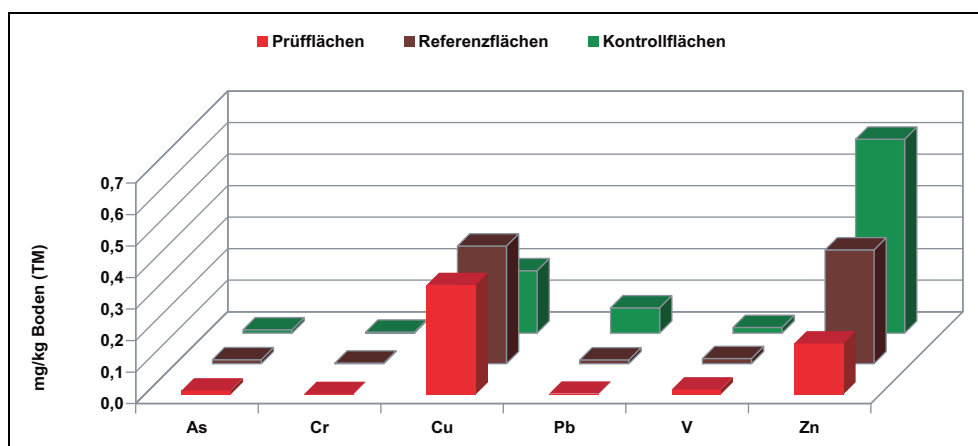


Abb. 1. Mittelwerte pflanzenverfügbarer Kupfer- und Zinkgehalte sowie prozentuale Verfügbarkeiten im Mittel auf Prüfflächen (n) unterschiedlicher Qualitätsweinbaugebiete im Beprobungshorizont bis 20 cm (Abkürzungen der Anbaugebiete – siehe Teil 1).



**Abb. 2.** Pflanzenverfügbare Schwermetallgehalte im Mittel auf Prüf-, Referenz- und Kontrollflächen aus allen im  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Extrakt analysierten Bodenproben für den Beprobungshorizont bis 20 cm.

überwiegend aus beprobten Waldrandlagen in der Nähe von Prüf- und Referenzflächen mit pH-Werten von 3,6 bis 4,9 in Weinbaugebieten an der Mosel und in Baden-Württemberg.

An diesem Beispiel zeigt sich, dass Kontrollflächen mit Nadel- oder Laubmischwaldbestand für eine Erhebung der Regenwurmzönose nicht geeignet sind, da sich hier zusätzlich die Boden-pH-Werte von denen der Prüfflächen unterscheiden. Hier dürfte sich außerdem das Artenspektrum der Regenwurmzönose gegenüber Prüfflächen unterscheiden.

Prüf- und Referenzflächen wiesen verfügbare Kupfergehalte in ähnlichem Ausmaß auf (Tab. 1). Die Kontrollflächen lagen erwartungsgemäß darunter, waren dabei aber höher als diejenigen, wie sie von anderen Autoren nach der Beprobung von Kontrollflächen bestimmt wurden (BELOTTI, 1998). Die Ursachen liegen darin, dass, wie sich nach der Messung herausstellte, einige Kontrollflächen, die nach Beratung mit den Landwirten in die Erhebung einbezogen wurden, erhöhte Gesamtgehalte aufwiesen, die durch die geogenen Verhältnisse nicht erklärbar sind. Mit den verfügbaren Zinkgehalten verhielt es sich umgekehrt, wobei die höchsten Gehalte auf unbehandelten Kontrollflächen ermittelt wurden und die niedrigsten Gehalte auf Prüfflächen anzutreffen waren. Einige Kontrollflächen wiesen erhöhte Bleigehalte auf. Dieser Umstand ist nur damit erklärbar, dass nach Auskunft der beteiligten Betriebe niemals Weinbaulich genutzte Flächen in der Vergangenheit durch anthropogene Einträge belastet wurden. As, Cr und V waren nur vereinzelt in sehr geringen Mengen auf den Flächen zu finden. Die

Streuung war bei Cu- und Zinkwerten aller Flächen sehr hoch. As, Cr und V waren nur vereinzelt in sehr geringen Mengen auf den Flächen zu finden. Die Streuung war bei Cu- und Zinkwerten aller Flächen sehr hoch.

## 2) Abhängigkeit der im Ammoniumnitrat-Extrakt gemessenen Gehalte von unterschiedlichen Faktoren

Unterschiedliche Parameter, wie Kupfergesamtgehalt, der Boden-pH-Wert, die Nutzungsdauer und die damit verbundene Sequestrierung, können Einfluss auf die Verfügbarkeit von Schwermetallen, insbesondere Kupfer nehmen.

### • Kupfergesamtgehalt

Der Korrelationskoeffizient zwischen bioverfügbaren und Gesamtgehalten liegt bei 0,7. Es wird deutlich, dass besonders im Bereich der Gesamtgehalte von 100 bis 500 mg Cu/kg Boden Wertepaare erzeugt wurden, deren Beziehung offenbar von mehreren Einflussgrößen abhängig ist und deshalb angesichts der Unterschiedlichkeit der Standorte von der idealen Regressionslinie abweichen (Abb. 3). Dies zeigt, dass aus den ermittelten Gesamtgehalten nicht über eine einfache Geradengleichung mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit auf einen verfügbaren Anteil geschlossen werden kann und weitere Bodenparameter und -eigenschaften berücksichtigt werden müssen.

### • Boden-pH

Inwiefern pedologischen Besonderheiten, wie z.B. ein niedriger pH-Wert des Bodens Einfluss auf die Kupfer-

**Tab. 1.** Mittelwerte + Standardabweichungen pflanzenverfügbarer Schwermetallgehalte unterschiedlicher Schwermetalle auf Prüf-, Referenz- und Kontrollflächen für den Beprobungshorizont bis 20 cm in  $\mu\text{g}/\text{kg}$  Boden

	As	Cr	Cu	Pb	V	Zn
	$\mu\text{g Me}/\text{kg Boden}$					
Prüfflächen	$12,6 \pm 11,3$	$1,5 \pm 1,9$	$347,1 \pm 293,5$	$2,6 \pm 6,8$	$15,8 \pm 12,4$	$161,6 \pm 377$
Referenzflächen	$12,7 \pm 10,9$	$2,3 \pm 2,9$	$373,9 \pm 413,5$	$12,1 \pm 19,5$	$16,8 \pm 11,7$	$361,3 \pm 517,1$
Kontrollflächen	$10,7 \pm 10$	$3,1 \pm 3,6$	$198,3 \pm 180$	$80,1 \pm 113,8$	$18,1 \pm 18,0$	$615,4 \pm 501,5$

verfügbarkeit haben könnte wird deutlich, wenn Werte, aus denen bei niedrigem Gesamtkupfergehalt (siehe Markierung Abb. 3) eine hohe Verfügbarkeit resultiert, näher betrachtet werden (Abb. 4). Am Beispiel eines Betriebes mit starken Unterschieden im Boden-pH auf der Prüffläche lässt sich die Abhängigkeit der Kupferverfügbarkeit vom Boden-pH-Wert in diesem Fall gut verdeutlichen.

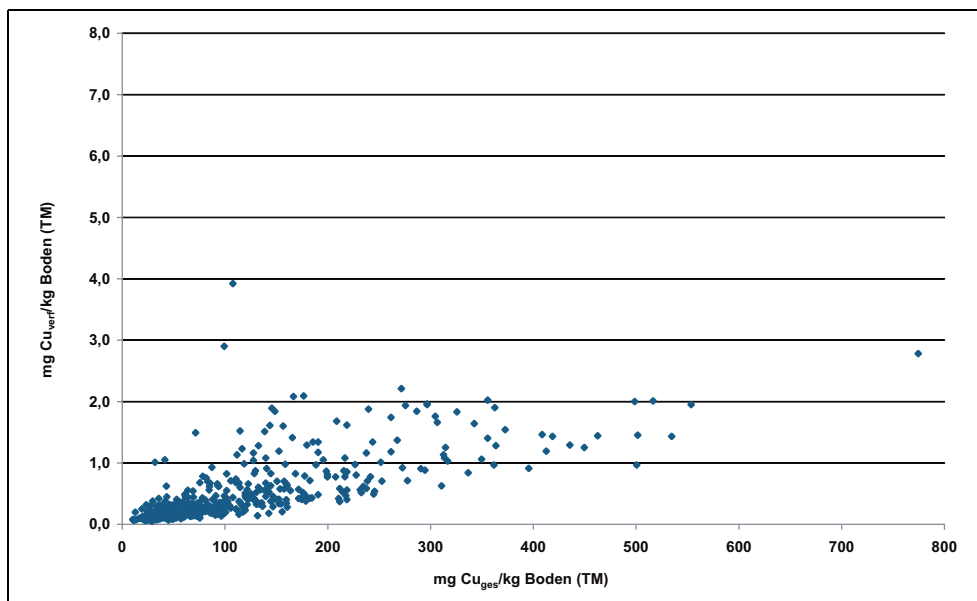
Die jeweilige prozentuale Verfügbarkeit bezieht sich immer auf die Gesamtgehalte des jeweiligen Beprobungspunktes. Die pH-Werte innerhalb der Fläche schwanken stark. Sehr niedrige Boden pH-Werte bei den Beprobungspunkten 1, 2 und 3 führen hier zu erhöhten Kupferverfügbarkeiten. Der Beprobungspunkt 5 weist einen fast

neutralen pH-Wert von 6,6 auf, woraus in diesem Fall eine niedrigere Kupferverfügbarkeit resultiert.

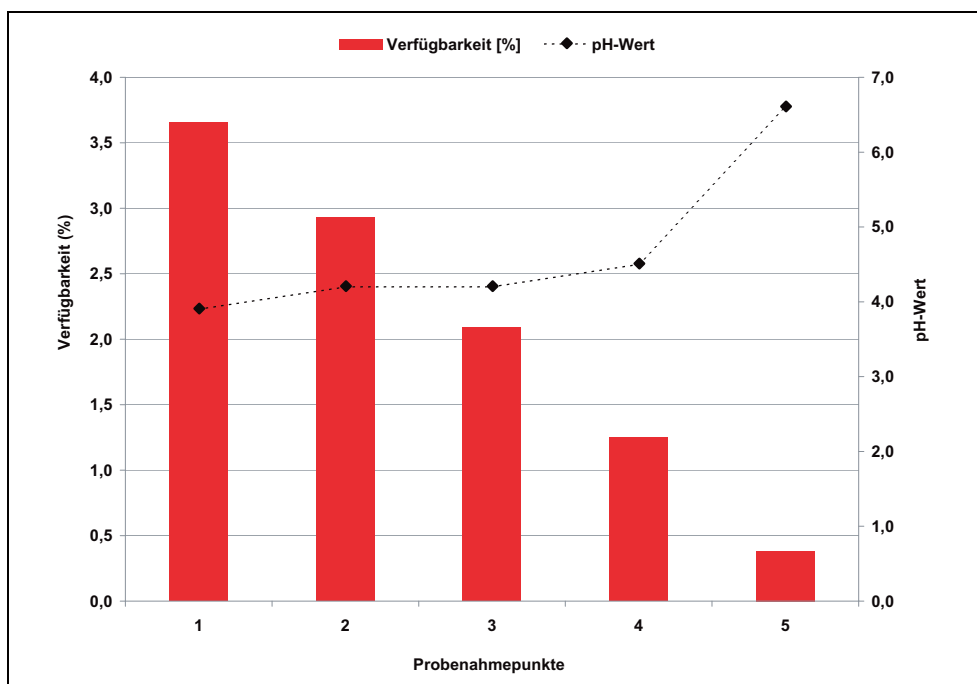
• **Alterung und Sequestrierung**

Kupfer und andere in den Boden über die Bewirtschaftung eingetragene Schwermetalle sind mit Strukturbestandteilen des Bodens vergesellschaftet und unterliegen seit Jahrzehnten einem Alterungsprozess (MA et al., 2006).

Die Bewirtschaftungsdauer der Prüfflächen ist ausschlaggebend für den Kupfereintrag und damit auch für die Menge an pflanzenverfügbarem Kupfer auf der Fläche. Mit zunehmender Bewirtschaftungsdauer steigt der Anteil an verfügbarem Kupfer um das siebenfache an



**Abb. 3.** Punktwolke der Wertepaare analysierter Cu-Gesamtgehalte und pflanzenverfügbarer Cu-Gehalte aller analysierten Bodenproben (n = 578) von Prüfflächen für den Bodenhorizont bis 20 cm.



**Abb. 4.** Abhängigkeit der Pflanzenverfügbarkeit vom pH-Wert im Boden für den Beprobungshorizont bis 20 cm bei den einzelnen Beprobungspunkten der Prüffläche BA\_16, Bereich Badi-sche Bergstraße.

(Abb. 5), was ursächlich auf ein Ansteigen der Kupfergesamtgehalte zurückgeführt werden kann. Anders verhält es sich mit der prozentualen Verfügbarkeit. Die Verfügbarkeitsdaten lassen weder eine zu- noch eine abnehmende Tendenz erkennen (Abb. 6), sodass die Annahme, mit der Dauer der Einlagerung des Kupfers würden vermehrt Bindungen entstehen, die eine Minderung der Verfügbarkeit erkennen lassen, durch das vorhandene Datenmaterial nicht unterstützt wird. Es wird deutlich, dass mehr Daten zur Bindung der Metalle und

insbesondere des Kupfers erforderlich sind, um Bioverfügbarkeit hinreichend sicher zu modellieren.

#### Deutsche Hopfenbaugebiete

#### 1) Im Ammoniumnitrat-Extrakt gemessene Schwermetallbelastungen (As, Cr, Cu, Pb, Zn, V) auf den Beprobungsflächen

Neben Weinbaugebieten wurden zusätzlich Hopfenbaugebiete auf verfügbare Schwermetalle im Beprobungshorizont 0–5 cm und 0–20 cm überprüft. Hopfenpflanze bau-

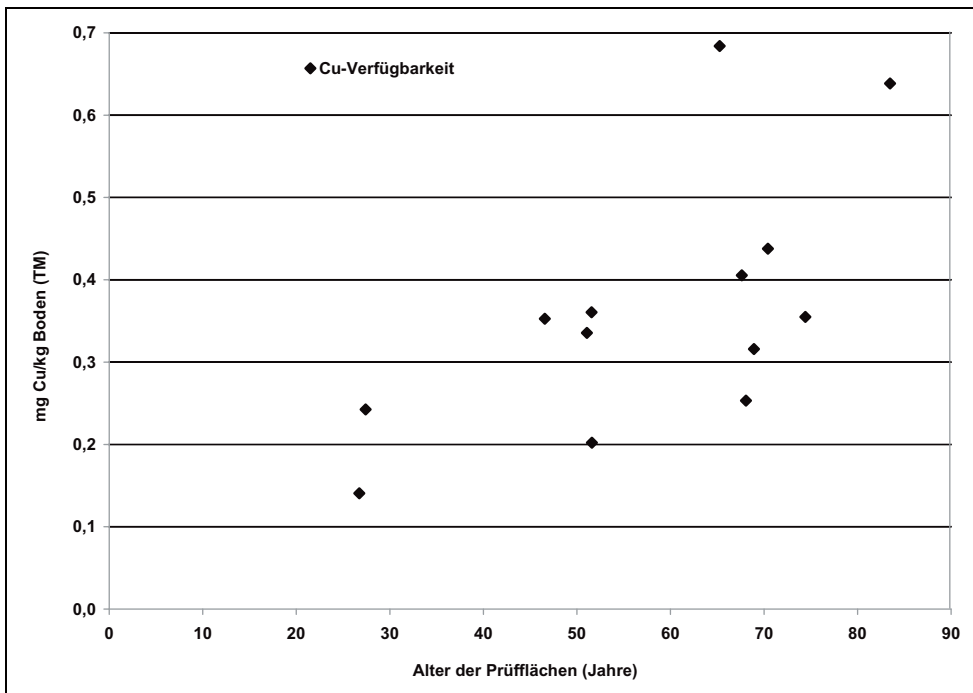


Abb. 5. Gemessene Kupfergehalte im Beprobungshorizont bis 20 cm im Ammoniumnitrat-Extrakt in Abhängigkeit der Bewirtschaftungsdauer.

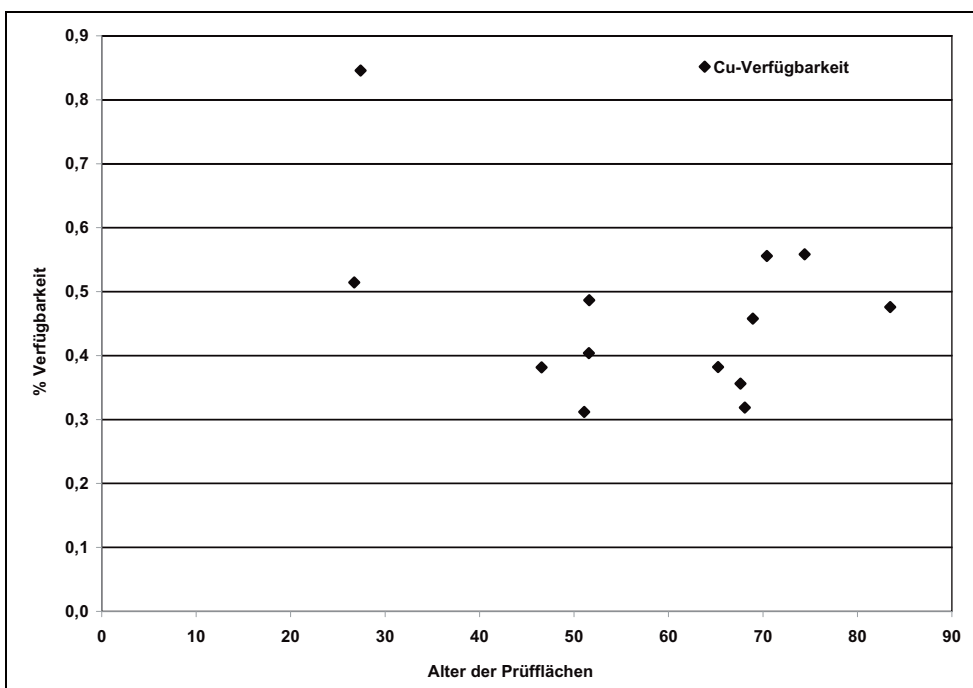


Abb. 6. Prozentuale Cu-Verfügbarkeit der Bodentiefe bis 20 cm auf Prüfflächen in Abhängigkeit der Bewirtschaftungsdauer.

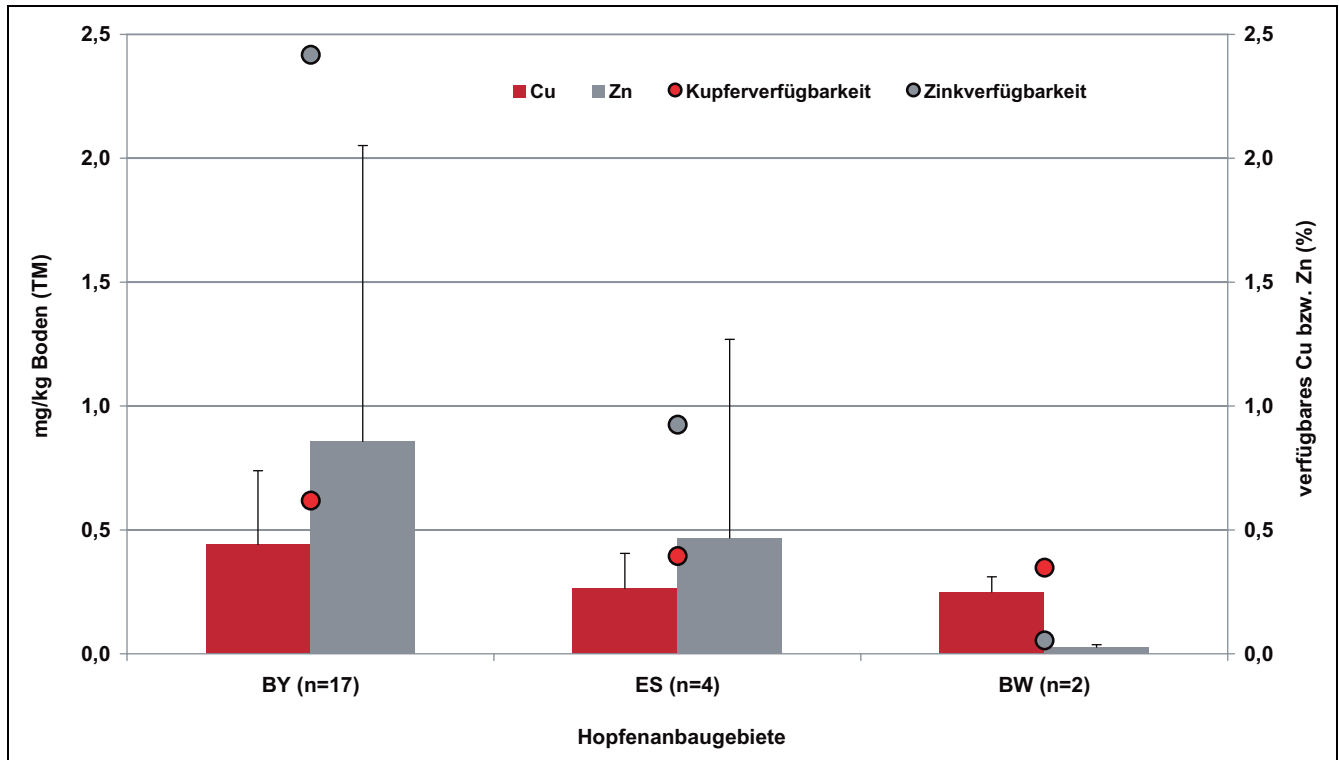


Abb. 7. Mittelwerte pflanzenverfügbarer Kupfer- und Zinkgehalte sowie prozentuale Verfügbarkeiten im Mittel auf Prüfflächen (n) unterschiedlicher Hopfenanbaugebiete im Beprobungshorizont bis 20 cm (Abkürzungen der Anbaugebiete – siehe Teil 2).

en in Gebieten wie der Hallertau seit Jahrhunderten Hopfen an und verwenden seit ca. 80 Jahren kupferhaltige Pflanzenschutzmittel (ENGELHARD, 2008).

Abb. 7 veranschaulicht regionale Unterschiede der verfügbaren Kupfer- und Zinkgehalte, welche in Hopfenböden geringer ausfallen als in Weinbergböden. Die prozentuale Verfügbarkeit von Zink ist im Gegensatz zu den analysierten Gehalten bei Weinbauböden um ein vielfaches erhöht. Ursache dafür könnte sein, dass durch häufigere Bodenbearbeitungsmaßnahmen der Boden stärker vermischt und damit die elementbindenden Bodenbestandteile (organische Substanz, Tonminerale) einer ständigen Verjüngung unterliegen.

Die im Mittel hohe Zinkverfügbarkeit resultiert aus 16 Prüfflächenbeprobungen in den Bereichen Hallertau und Spalt, von denen bei sieben Flächen die Boden pH-Werte im Bereich 4,2 bis 5,9 liegen. Auch hier zeigen sich deutliche Zusammenhänge zwischen pH und Zn-Verfügbarkeit.

Genauso wie auf den Prüfflächen der Weinanbaugebiete wurde auch auf den Hopfen-Prüfflächen vorwiegend Cu gefunden und andere Schwermetalle wie As, Cr, Pb, Zn und V nur in sehr geringem Ausmaß (Tab. 2, Abb. 8). Die verfügbaren Zinkgehalte waren in den Anbaugebieten Bayern und Elbe-Saale sogar höher als die verfügbaren Kupfergehalte und schwankten regional. Die höchste absolute und prozentuale Cu- und Zn-Verfügbarkeit wurde in Bayern, die geringste in Baden-Württemberg ermittelt.

Auf den Prüf- und Referenzflächen wurden verfügbare Kupfergehalte in ähnlicher Höhe wie auf den Rebflächen

gefunden (Abb. 8, Abb. 2). Die Flächen des Hopfens weisen im Mittel verfügbare Kupfer- und Zinkgehalte auf, die den Prüfwert von 1 bzw. 2 mg/kg Boden nicht überschreiten. Die höheren pflanzenverfügbaren Gehalte von Zink und Kupfer auf den Prüfflächen gegenüber den anderen Schwermetallen entsprechen den höheren Gesamtgehalten. Andere Schwermetalle wie As und Cr sind in sehr geringem Maße auf den Flächen vorhanden. Die verfügbaren Bleigehalte waren auf einigen Kontrollflächen fast so hoch wie die verfügbaren Kupfergehalte. Auch Vanadiumgehalte sind auf Hopfenflächen höher als auf Weinflächen.

## 2) Abhängigkeit der Pflanzenverfügbarkeit von unterschiedlichen Faktoren

### • Kupfergesamtgehalt

In Abb. 9 sind alle von Bodenproben der in den Hopfenanbaugebieten zur Verfügung gestellten Prüfflächen des Bodenhorizonts bis 20 cm ermittelten bioverfügbaren Kupfergehalte im  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Extrakt gegen die Kupfergesamtgehalte aufgetragen. Eine geringe Korrelation von  $r = 0,4$  zwischen den gemessenen Gehalten beider Extraktionsverfahren ist vorhanden. Die sich darstellende Punktwolke ähnelt derjenigen der Proben aus den Weinanbaugebieten und dürfte hinsichtlich ihrer prägenden Einflussgrößen entsprechend zu interpretieren sein.

Auch bei Hopfenböden muss insofern den Ursachen einer hohen Pflanzenverfügbarkeit bei niedrigem Gesamtkupfergehalt (siehe Markierung Abb. 9) nachgegangen werden.

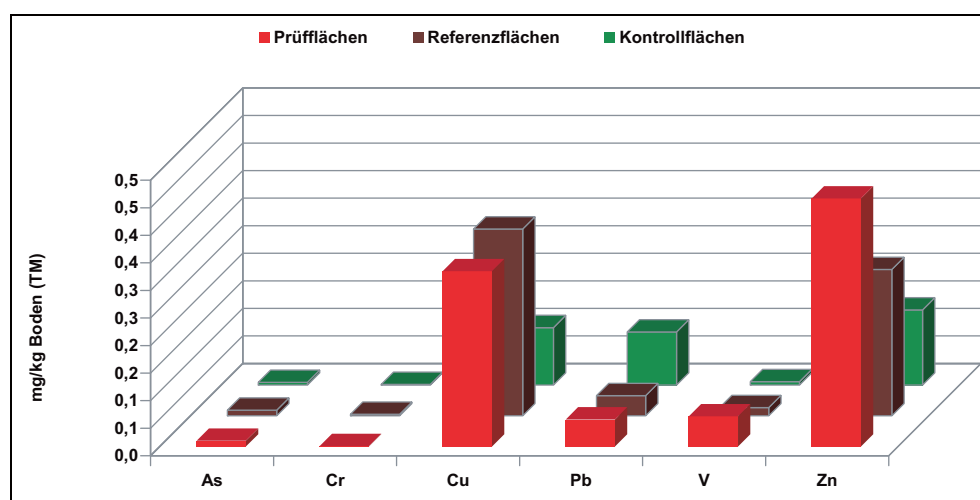
**Tab. 2. Mittelwerte + Standardabweichungen pflanzenverfügbarer Schwermetallgehalte unterschiedlicher Schwermetalle auf Prüf-, Referenz- und Kontrollflächen für den Beprobungshorizont bis 20 cm in  $\mu\text{g}/\text{kg}$  Boden**

	As	Cr	Cu	Pb	V	Zn
	$\mu\text{g Me}/\text{kg Boden}$					
Prüfflächen	$10,5 \pm 9,5$	$0,9 \pm 1,5$	$318,2 \pm 273,6$	$49,2 \pm 317,5$	$55,0 \pm 316,8$	$450,2 \pm 1102,2$
Referenzflächen	$10,4 \pm 6,2$	$2,9 \pm 2,9$	$339,0 \pm 325,8$	$36,6 \pm 34,1$	$14,8 \pm 18,7$	$265,4 \pm 3474,2$
Kontrollflächen	$5,0 \pm 0,8,1$	$1,1 \pm 0,6,9$	$104,2 \pm 118,6$	$96,3 \pm 380,5$	$6,3 \pm 15,1$	$136,3 \pm 0,386,5$

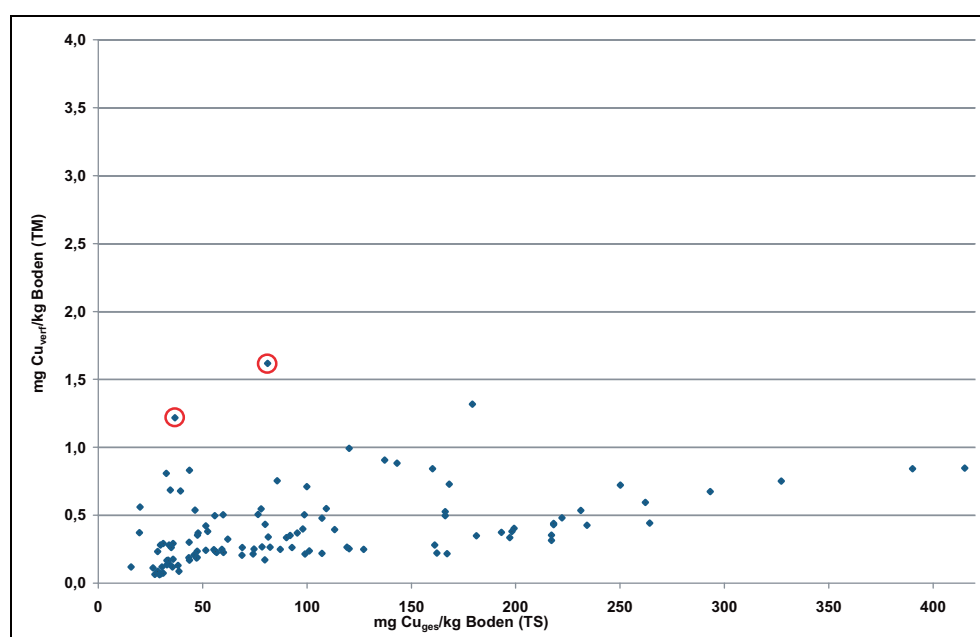
### • Boden-pH

Der mittlere Boden-pH-Wert unterscheidet sich in den Hopfenbaugebieten, wobei die niedrigsten pH-Werte im Bereich Spalt anzutreffen sind. Wie der Boden pH-Wert die Cu-Verfügbarkeit beeinflusst, wurde am Beispiel BY\_10 exemplarisch dargestellt (Abb. 10).

In Hopfenböden zeichnet sich wie auch in Weinbergböden ab, dass die Kupferverfügbarkeit vom pH-Wert des Bodens abhängen kann. Abb. 10 zeigt Bodenproben einer Prüffläche mit starkem pH-Gradienten. Bei der dazugehörigen Referenz- und Kontrollfläche der Lage liegen die Boden pH-Werte im neutralen Bereich. Es scheint,



**Abb. 8.** Mittelwerte pflanzenverfügbarer Schwermetallgehalte der Prüf-, Referenz- und Kontrollflächen aller im  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Extrakt analysierten Bodenproben für den Beprobungshorizont bis 20 cm.



**Abb. 9.** Punktwolke der Wertepaare analysierter Cu-Gehalte aus dem Königswasseraufschluss (x-Achse) und dem Ammoniumnitrat-Aufschluss (y-Achse) aller Bodenproben ( $n = 110$ ) von Prüfflächen für den Bodenhorizont bis 20 cm. Zwei rot eingekreiste Wertepaare entstammen von Proben mit niedrigem Boden-pH.



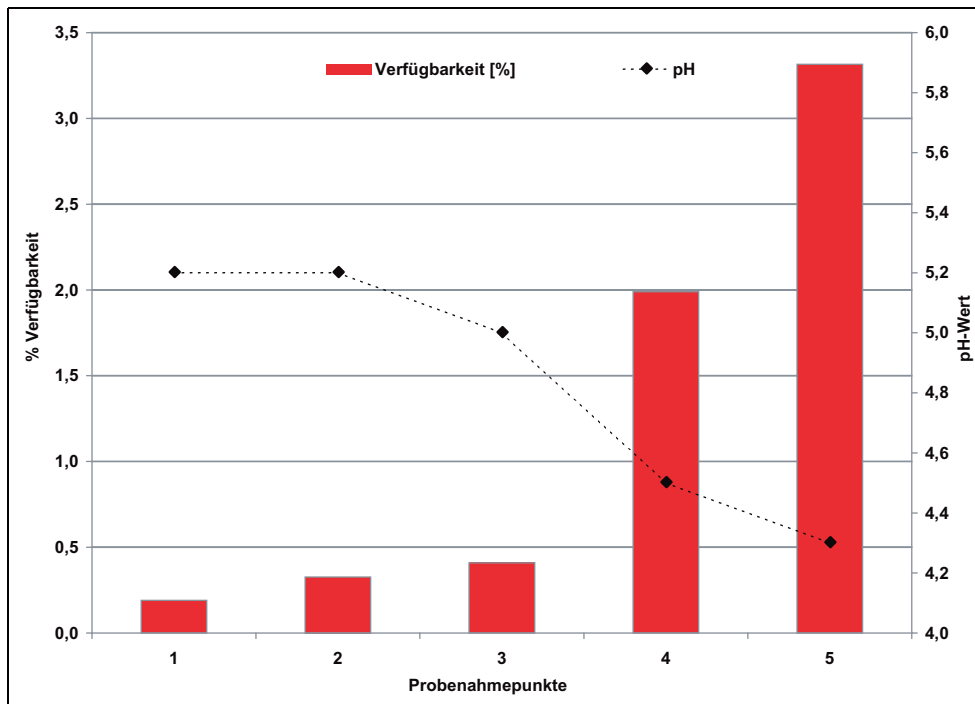


Abb. 10. Abhängigkeit der Pflanzerverfügbarkeit vom pH-Wert im Boden für den Beprobungshorizont 5–20 cm bei den einzelnen Beprobungspunkten der Prüffläche BY\_10, Bereich Spalt.

dass mit steigendem pH-Wert die Kupferverfügbarkeit abnimmt. Ungewöhnlich ist auch hier die starke Schwankung des pH-Wertes auf einer Fläche.

### Diskussion

Die Modellierung der toxikologischen Bioverfügbarkeit von Spurenelementen gegenüber Bodenorganismen mit Hilfe der Bestimmung der Umweltverfügbarkeit durch Bodenextrakte ist ein gängiges Verfahren und geschieht zumeist mit Hilfe einfacher linearer oder nicht-linearer Regression (z.B. MENZIES et al., 2007; NOLAN et al., 2005) oder multi-linearer Regression unter Berücksichtigung der chemisch-physikalischen Bodeneigenschaften (z.B. RÖMKENS et al., 2008). Die meisten Erfahrungen bestehen mit höheren Pflanzen als Zielorganismen.

Verfügbare Schwermetalle werden unterschiedlich gut durch die Pflanzenwurzeln aufgenommen und zeigen in den Blattetagen und Blättern unterschiedliche Verteilungsmuster (STRUMPF und REICHMUTH, 2009).

Die Fähigkeit von Pflanzen verfügbares bodenbürtiges Kupfer aufzunehmen, hängt neben den Gesamtgehalten von den Bodenparametern und natürlich von der jeweiligen Pflanzenart auf der landwirtschaftlich/gartenbaulich genutzten Fläche ab. Innerhalb einer Pflanzenart können die Transferraten im System Boden/Pflanze sortenabhängig differieren (PASCHKE et al., 2007).

Der Prüfwert nach § 8 Abs. 1 Satz 2 Nr. 1 BBodSchG für Ackerbauflächen im Hinblick auf Wachstumsbeeinträchtigungen bei Kulturpflanzen (Wirkungspfad Boden – Nutzpflanze) in Höhe von 1 mg Cu/kg (Boden) TM im  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Extrakt geht von einer Beprobungstiefe von 0 bis 30 cm aus. Da in einer nachfolgenden Erhebung die

Auswirkungen auf die Regenwurmzönose untersucht werden sollen und die Beprobungstiefe in gemäßigttem Klima üblicherweise bei 20 cm liegt, wurde die obere 20 cm tiefe Bodenschicht beprobt. Gemäß BBodSchV dient die Erfassung mobiler Schwermetallgehalte im  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Extrakt zur Gefährdungsabschätzung für den Schadstoffübergang Boden – Pflanze auf Ackerbauflächen im Hinblick auf Wachstumsbeeinträchtigungen bei Kulturpflanzen. Für die untersuchten und bisher in der BBodSchV nicht geregelten langjährig genutzten Sonderkulturflächen erscheinen langfristig weitere Pflanzerverfügbarkeitsstudien empfehlenswert. Da im internationalen Normungsgeschehen (ISO TC 190 Soil Quality) für die umweltbezogene Verfügbarkeit insbesondere im Hinblick auf die Bodenfauna der  $\text{CaCl}_2$ -Extrakt als geeignetes Modell für die Verfügbarkeit gegenüber Bodenorganismen herangezogen wird, ist zu prüfen, mit welchen Extraktionsverfahren zu bestimmten relevanten Organismen Gehalte bestimmt werden können, die für eine Risikoableitung geeignet sind. Für beide Extraktionsverfahren finden sich in der Literatur gelungene und misslungene Kalibrierungsversuche für die Vorhersage der Bioverfügbarkeit gegenüber verschiedenen Indikatororganismen des Bodens (z.B. JANSSEN et al., 1997).

Bei den langjährig genutzten Reb- und Hopfenflächen wurden in den 50er bis 70er Jahren des vorigen Jahrhunderts oft Flurneuordnungen durchgeführt, in deren Ergebnis historisch vorbelastete Böden unterschiedlicher Bodenhorizonte von benachbarten Flächen verschoben wurden. Dadurch und aus der langjährigen Bewirtschaftung resultierend, sind Kupfer und andere Schwermetalle auch in Unterböden (Rigosole) anwesend (KÖNIG et al., 2010).

Hinsichtlich der Kupferverfügbarkeit in unterschiedlichen Regionen wird deutlich, dass Qualitätsweinbaugebiete mit relativ kurzer Bewirtschaftungsdauer – wie die Hessische Bergstraße – eine deutlich höhere prozentuale Verfügbarkeit aufweisen. Ein ähnliches Bild ergibt sich für die beprobten Prüfflächen im Qualitätsweinbaugbiet Sachsen, wo während DDR Zeiten kein Kupfer ausgebracht wurde (LYR, 2009). Insgesamt lässt sich jedoch die Annahme einer alterungsbedingten geringeren Verfügbarkeit nicht aufrecht erhalten, wie aus Abb. 6 ersichtlich, da über einen weiten Bereich von Nutzungszeiten keine altersabhängige Beziehung zur Ausprägung der im Ammoniumnitrat-Extrakt gemessenen Gehalte erkennbar wird. Insofern kann also die Annahme, dass neben den Gesamtgehalten auch die Bewirtschaftungsdauer in direktem Zusammenhang mit der Höhe der mobilen Anteile steht, nicht bestätigt werden. Welche Einflussgrößen allerdings maßgeblich die Bioverfügbarkeit für ausgewählte Zielorganismen steuern, bleibt insofern weiteren Auswertungen und auch Erhebungen überlassen.

Im Hopfen bewegen sich die absoluten Kupferverfügbarkeiten der unterschiedlichen Regionen in ähnlicher Höhe wie im Weinbau. Aufgrund einer viel geringeren Probenzahl im Hopfen, ist dieses Ergebnis jedoch nicht gleichermaßen aussagekräftig. Überhaupt ist bei allen gezogenen Vergleichen stets zu berücksichtigen, dass in den allermeisten Fällen die Zellengrößen ( $n$ ) unterschiedlich sind und damit die statistischen Tests hinsichtlich ihrer Aussagekraft eingeschränkt sind.

Neben Kupfer wurden in allen Weinbau- und Hopfenbaugebieten As, Cr, Pb, V und Zn auf Prüf- Referenz- und Kontrollflächen gefunden. Diese Schwermetalle kommen aus unterschiedlichen Quellen, z.B. Holzschutzmittel, Insektizide, legierte und verzinkte Metallstickel etc. und können ebenfalls das Pflanzenwachstum beeinträchtigen (BORAZJANI et al., 2007).

Hinsichtlich des pflanzenverfügbaren Kupfers und Zinks auf den bewirtschafteten Flächen, überschreiten nur einzelne Proben den Prüfwert von 1 mg Cu/kg (Boden) TM im  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Extrakt. Im Mittel liegen die Werte der pflanzenverfügbaren Schwermetalle unterhalb der Prüfwerte, bis auf die Kupfer- und Zinkwerte einer Referenzfläche im Hopfen, welche stark erhöht waren. Die Kupfergehalte sind mit Pflanzenschutzmaßnahmen zu erklären, die Zinkgehalte könnten aus früher verwendeten zinkhaltigen Holzschutzmitteln, oder aus verzinkten Drähten und Metallstickeln resultieren, welche in beiden Kulturen eingesetzt werden. Bisher nicht zu erklären sind die erhöhten Gehalte von Zink auf drei Kontrollflächen in den Weinbaugebieten Mosel, Pfalz und Nahe. Die Quelle ist bisher unbekannt. Insgesamt müssen noch weitere Untersuchungen bzw. Befragungen stattfinden.

Die Korrelation zwischen den Gehalten aus dem Säureaufschluss und dem Ammoniumnitrat-Aufschluss ist in beiden beprobten Kulturen multifaktoriell bestimmt und wird daher durch eine einfache lineare Regression nicht ausreichend abgebildet. Aufgrund unterschiedlicher Datenmengen können die beiden Kulturen allerdings auch nur tendenziell miteinander verglichen werden. Insgesamt

ist zu erwarten, dass bei steigenden Kupfergehalten auf den Flächen auch die pflanzenverfügbaren Anteile steigen. Faktoren wie z.B. Bodenbearbeitung, pflanzenbauliche Maßnahmen oder Boden-pH-Wert könnten dafür verantwortlich sein, dass die Pflanzenverfügbarkeit nicht per se mit den Gesamtgehalten korreliert. In extremen Fällen, wie BA\_16 und BY\_10, wo bei sehr niedrigem Gesamtkupfergehalt die Verfügbarkeit sehr hoch ist und der pH-Wert über kurze Distanz großen Schwankungen unterliegt, muss bei den jeweiligen Betrieben nochmals genauer nach der Bewirtschaftungsvergangenheit und den Ursachen, die zu einer Versauerung des Bodens auf einem Teil der Prüffläche geführt haben könnten, nachgefragt werden. Ebenfalls erscheinen genauere Einzeluntersuchungen bestimmter Monitoringflächen zweckmäßig.

Die verfügbare Menge an Schwermetallen, wie Kupfer, ist abhängig von der Bewirtschaftungsdauer der Flächen. Mit zunehmender Bewirtschaftungsdauer steigt auch der absolut verfügbare Kupferanteil aufgrund wiederholter Kupferanwendungen im Verlauf der Jahre an, da höhere Gesamtgehalte auch höhere absolute mobile Gehalte über sich ausbildende Gleichgewichte zwischen den einzelnen Bodenkomponenten bedingen. Dies wurde durch Analysenbefunde bei zahlreichen Untersuchungen zur besseren Charakterisierung der Pflanzenverfügbarkeit von Elementen und zum besseren Verständnis des Verhaltens dieser in Böden auf der Basis von sequentiellen Extraktionsverfahren (URE et al. 1993) bestätigt. Ein relativer Anstieg oder auch eine relative Minderung der Verfügbarkeit ließ sich jedoch nicht nachweisen. Kupfer akkumuliert im Boden und wird nicht abgebaut. Da Kupfer im Verlauf der Zeit fest an die organische Substanz im Boden gebunden wird (SCHILLING und COOPER, 2004), wäre eher ein Abfall in der prozentuellen Verfügbarkeit zu erwarten, als eine konstante Verfügbarkeit über die Bewirtschaftungsdauer. Ein Grund für dieses Ergebnis wäre, dass „frisch“ aufgebrachtes Kupfer einer kontinuierlichen Alterung unterliegt und sich dadurch langfristig ein Gleichgewicht zwischen verfügbaren und nicht austauschbaren Bodenkupferanteilen ausbildet. Nach welcher Zeitspanne Kupfer fest im Boden gebunden wird, hängt vom Alterungsprozess ab, welcher unter anderem von Bodenparametern wie dem pH-Wert abhängt (YBING et al., 2006; ZHOU et al., 2008).

### Schlussfolgerungen

Kupferverfügbarkeiten in Wein- und Hopfenböden sind nicht von einem Faktor abhängig, sondern können von den unterschiedlichsten Kriterien wie Bewirtschaftungsdauer, pH-Wert oder Bewirtschaftungsweise beeinflusst werden. Auch eine Kombination verschiedener Faktoren könnte Einfluss auf Schwermetallverfügbarkeiten haben. Lückenlose Informationen über die jeweilige Fläche, welche selten zur Verfügung stehen, da Flächen gepachtet oder erworben wurden, sind notwendig, um eine sichere Bewertung abgeben zu können.

Die Vorbeprobungen waren Voraussetzung zur Erstellung einer Bewertungsmatrix, wonach Flächen für die Durchführung eines Regenwurmmonitorings ausgewählt werden, das von zusätzlichen Beprobungen zur Erfassung von Gesamt- und bioverfügbaren Gehalten begleitet werden wird. Die Auswahl von Beprobungsflächen ist zugleich ein wichtiger Baustein zur Erfüllung der Richtlinie der Kommission 2009/37/EG vom 23. April 2009 (Auflage von Programmen zur Überwachung gefährdeter Gebiete durch Zulassungsinhaber) in Deutschland und kommt der Forderung der Kommission nach einem zulassungsbegleitenden Monitoring nach, damit auf der Grundlage aktueller Daten zu nicht erwünschten Auswirkungen eine verfeinerte Nutzen- Risikoabschätzung kupferhaltiger Verbindungen erfolgen kann.

### Danksagung

Die Autoren danken Frau Ursula STENDEL und Frau Martina KULCKE für ihre technische Assistenz bei den durchgeführten Analysen der pflanzenverfügbaren Kupfergehalte im  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Extrakt mit den gesammelten Wein- und Hopfenbodenproben.

### Literatur

- ABOLLINO, O., A. GIACOMINO, M. MALANDRINO, E. MENTASTI, M. ACETO, R. BARBERIS, 2006: Assessment of metal availability in a contaminated soil by sequential extraction. *Water Air and Soil Pollution* **173** (1-4), 315-338.
- ANONYM, 1998: Gesetz zum Schutz vor schädlichen Bodenveränderungen und zur Sanierung von Altlasten (Bundes-Bodenschutzgesetz -BBodSchG) vom 17. März 1998, BGBl. I S. 502.
- ANONYM, 1999: Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) vom 12. Juli 1999, BGBl. I S. 1554.
- ARUNACHALAM, J., H. EMONS, B. KRASNODEBSKA, C. MOHL, 1996: Sequential extraction studies on homogenized forest soil samples. *Science of the Total Environment* **181** (2), 147-159.
- BELOTTI, E., 1998: Assessment of a soil quality criterion of a field survey. *Applied Soil Ecology* **10**, 51-63.
- BORAZJANI, H., S.V. DIEHL, M.L. PREWITT, 2007: Phytoremediation of wood preservatives. *Forest and Wildlife Research Center, Mississippi State University, Research Advances* **10** (1):4 pp.
- DIN 38414, 1983: Aufschluss mit Königswasser zur nachfolgenden Bestimmung des säurelöslichen Anteils von Metallen, Teil 7. Berlin, Beuth Verlag.
- 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 ISO19730, 1997: Bodenbeschaffenheit – Extraktion von Spurenelementen mit Ammoniumnitratlösung.
- DIN ISO 10381-4, 2004: Bodenbeschaffenheit – Probenahme – Teil 4: Anleitung für das Vorgehen bei der Untersuchung von natürlichen, naturnahen und Kulturstandorten.
- ENGELHARD, B., 2008: Strategien zur Reduzierung von kupferhaltigen Pflanzenschutzmitteln im Hopfen – ohne diese Produkte kein Öko-Hopfen. Fachgespräch „Bedeutung von Kupfer für den Pflanzenschutz, insbesondere für den Ökologischen Landbau – Reduktions- und Ersatzstrategien“, Berlin 29.01.2008, pp. 7.
- GALLARDO-LARA, F., M. AZCON, J.L. QUESADA, A. POLO, 1999: Phytoavailability and extractability of copper and zinc in calcareous soil amended with composted urban wastes. *Journal of Environmental Science and Health Part B-Pesticides Food Contaminants and Agricultural Wastes* **34**, 1049-1064.
- HSHIAU, P.C., S.L. LO, 1997: Effects of lime treatment on fractionation and extractabilities of heavy metals in sewage sludge. *Journal of Environmental Science and Health Part A-Environmental Science and Engineering & Toxic and Hazardous Substance Control* **32**, 2521-2536.
- JANSEN, R.P.T., L. POSTHUMA, R. BAERSELMAN, H.A. DEN HOLLANDER, R.P.M. VAN VEEN, W.J.G.M. PELJENBURG, 1997: Equilibrium partitioning of heavy metals in dutch field soils. II. Prediction of metal accumulation in earthworms. *Environ. Toxicol. Chem.* **16**, 2479-2488.
- KARIMIAN, N., G.R. MOAFFOURYAN, 1999: Zinc adsorption characteristics of selected calcareous soils of Iran and their relationship with soil properties. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* **30**, 1721-1731.
- KÖNIG, W., T. FRISCHE, C. PICKL, 2010: When PEC goes monitoring – copper accumulation in German soils resulting from long-term application of fungicides. Poster. SETAC Europe 20th Annual Meeting, 23-27 May 2010, Seville, Spain.
- LYR, H., 2009: Persönliche Mitteilung.
- 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.
- MENZIES, M.W., M.J. DONN, P.M. KOPITTKE, 2007: Evaluation of extractant for estimation of the phytoavailable trace metals in soils. *Environ. Pollut.* **145**, 121-130.
- NOLAN, A.L., H. ZHANG, M.J. McLAUGHLIN, 2005: Prediction of zinc, cadmium, lead, and copper availability to wheat in contaminated soils using chemical speciation, diffusive gradients in thin films, extraction, and isotopic dilution technique. *J. Environ. Qual.* **34**, 496-507.
- PASCHKE, P., N. FRANKE, S. HUCK, T. STRUMPF, D. MURKEN, H.-J. KEFEDER, 2007: Handreichungsbroschüre „Gärtnern trotz Bodenbelastungen“. Bundesverband Deutscher Gartenfreunde e. V. (BDG), 14050 Berlin, Platanenallee 37.
- PELJENBURG, W.J.G.M., R. BAERSELMAN, A.C. DE GROOT, T. JAGER, L. POSTHUMA, R.P.M. VAN VEEN, 1999a: Relating environmental availability to bioavailability: soil -type – dependent metal accumulation in the oligochaete *Eisenia andrei*. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **44**, 294-310.
- 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, 1999b: Prediction of metal bioavailability in Dutch field soils for the oligochaete *Enchytraeus crypticus*. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **43**, 170-186.
- PETRUZZELLI, G., G. GUIDI, L. LUBBRANO, 1978: Organic matter as an influencing factor on copper and cadmium adsorption by soils. *Water, Air and Soil pollution* **9**, 263-269.
- PUEYO, M., A. SAHUQUILLO, A. RIGOL, J.F. LOPES-SANCHEZ, G.A. RAUPERT, 2005: New quality control soil material for monitoring trace metals in accidentally polluted areas. *Analytica Chimica Acta* **533** (1), 41-49.
- RIEPERT, F., 2009: Auswirkungen von Kupferbelastungen auf ausgewählte Indikatoren der Bodenzönose. *Journal für Kulturpflanzen* **61** (4), 131-139.
- RIEPERT, F., A. STEINDL, R. EIBACH, M. MAIXNER, C. REICHMUTH, J. STRASSEMEYER, T. STRUMPF, 2010: Monitoring of total contents of copper in organically and conventionally managed soils. Part 1: Study plan and sampling of copper and other anthropogenic induced heavy metal contents in vineyard soils. *Journal für Kulturpflanzen* **62** (2), 42-50.
- RÖMKENS, P.F.A.M., H.Y. GUO, C.L. CHU, T.S. LIU, C.F. CHIANG, G.F. KOOPMANS, 2008: Prediction of cadmium uptake by brown rice and derivation of soil-plant transfer models to improve soil protection guidelines. *Environ. Pollut.* **157**, 2435-2444.
- SCHILLING, M., W.T. COOPER, 2004: Identification of copper binding sites in soil organic matter through chemical modifications and  $^{13}\text{C}$  CP-MAS NMR spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* **38**, 5059-5063.
- STRUMPF, T., C. REICHMUTH, 2009: Risikoabschätzung von Schadelementen (Schwermetallen) im System Boden/Pflanze. *Gesunde Pflanzen* **61**, 39-50.
- URE, A., P. QUEVAUVILLER, H. MUNTAU, B. GRIEPIK, 1993: BCR Information, BCR, Community Bureau of References. EUR 14763 EN.
- VDLUF, 1991: Methodenbuch, Band I. Die Untersuchung von Böden, A 5.1.1. Darmstadt, VDLUF-Verlag.
- VOEGELIN, A., G. TOKPA, O. JACQUAT, K. BARMETTLER, R. KRETZSCHMAR, 2008: Zinc fractionation in contaminated soils by sequential and single extractions: Influence of soil properties and zinc content. *Journal of Environmental Quality* **37**, 1190-1200.
- YBING, M., E. LOMBI, I.W. OLIVER, A.L. NOLAN, M.J. McLAUGHLIN, 2006: Long-term ageing of copper added to soils. *Environ. Sci. Technol.* **40** (20), 6310-6317.
- YOO, M.S., B.R. JAMES, 2002: Zinc extractability as a function of pH in organic waste-amended soils. *Soil Science* **167**, 246-259.
- ZHOU, S.-W., M.-G. XU, Y.-B. MA, S.B. CHEN, D.-P. WIE, 2008: Aging mechanism of copper added to bentonite. *Geoderma* **147**, 86-92.