

Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Institut für Ökotoxikologie und Ökochemie im Pflanzenschutz¹⁾,
Arbeitsgruppe Nichtparasitäre Pflanzenbeeinträchtigungen²⁾

Verfügbarkeit von Kupfer in landwirtschaftlich genutzten Böden mit hohen Kupfergehalten

I. Eine Bestandsaufnahme

Availability of Copper in Arable Soils with High Copper Contents. I. A Status Review

Thomas Strumpf^{1) 2)}, Berndt-Dieter Traulsen^{1) 2)} und Wilfried Pestemer¹⁾

Zusammenfassung

Kupfer ist ein essentieller Bestandteil des Naturhaushaltes. Die Kupfergesamtgehalte in landwirtschaftlich genutzten Böden variieren in Abhängigkeit des Standortes, seiner landbaulichen Nutzung und den geogenen Hintergrundgehalten.

Trotz hoher Gesamtgehalte in diesen Böden sind die in Bodenextrakten nachweisbaren Kupferanteile sehr gering. Aus diesem Grunde sind nichtparasitäre Pflanzenbeeinträchtigungen kaum diagnostizierbar. Zudem sind Kupferbelastungen über den Pfad Boden-Nutzpflanze aus humantoxikologischer Sicht nicht relevant. Pflanzen besitzen Schutzmechanismen gegen zu hohe Cu-Gehalte, so dass phytotoxische Effekte bereits unterhalb des humantoxikologisch wirksamen Bereichs auftreten.

Der Eintrag von Kupfer in Umweltkompartimente wird durch vielfältige Rechtssetzungen für verschiedene Schutzziele und -güter begrenzt. Die Begrenzung erfolgt auf direktem (Anwendungsverbote) oder indirektem Wege (Verkehrsverbote) mit dem Ziel, Kupfergehalte im Erntegut (Lebensmittel, Futtermittel) zu minimieren.

Stichwörter: Kupfer, Nährelement, Bodengehalte, Verfügbarkeit, Nutzpflanzen, Bodenschutz, Rechtssetzungen

Abstract

Copper is an essential part of the natural balance. Total copper contents in arable soils vary depending on the site, the way land is used agriculturally, and inherent copper levels.

Although total copper contents may be very high in these soils, the levels detectable in soil extracts are very low. Non-parasitic impairments of plants can therefore hardly be diagnosed. In addition, copper contamination via the soil-crop plant pathway is not important from a human-toxicological point of view. Plants have innate mechanisms protecting them against too high copper contents. Phytotoxic effects occur below the levels which are important in human toxicology.

The entry of copper in environmental compartments is limited by a number of protective legal regulations. Limits are set by direct restrictions (of use) or indirect restrictions (of distribution) with the aim to minimise copper contents in harvested products (food and feed).

Key words: Copper, nutrition element, soil contents, availability, arable plants, soil protection, German legislation

1 Eigenschaften des Kupfers

Zu den Eigenschaften des Kupfers wird in der Literatur wie folgt berichtet:

- Kupfer ist ein essentieller Bestandteil von Enzymen in Pflanzen, Pilzen, Bakterien und Insekten. So enthalten z. B. sauerstofftransportierende Proteine (Haemocyanine) in Arthropoden und Mollusken an zwei Kupferatome gebundenen Sauerstoff (LINZEN, 1989). Bekannte Cu-enthaltende Enzyme sind: Laccasen (Polyphenol-Oxidasen) (SUNG u. a., 1996; WAHL-ETHNER u. a., 1996), Diamin-Oxidase (EC 1.4.3.6) (FREBORT u. a., 1997; RABITI u. a., 1998), Ascorbat-Oxidase (EC 1.10.3.3) (AYALA u. a., 1988), Nitrit-Reductase (KOBAYASHI u. a., 1995), Cu-Transport-ATPasen (WAKABAYASHI u. a., 1998), Superoxid-Dismutase (EC 1.15.1.1) (GIGLIO u. a., 1994; MATSUO u. a., 1997; MARTIN u. a., 1998) und Häm-Cu-Oxidasen verschiedener (stickstoffbindender) Bakterien (SCHLÜTER u. a., 1995).

Darüber hinaus enthalten einige Mycorrhiza-Pilze (HOWE u. a., 1997), Pflanzenarten (TUKENDORF u. a., 1985; KUBOTA u. a., 1988; TOMSETT u. a., 1992; MURPHY u. a., 1997) und Arthropoden (MARONI u. a., 1985) cysteinreiche Proteine (Metallothioneine), die Kupfer binden und zu Toleranz gegenüber erhöhten Cu-Bodengehalten führen.

- Kupfer ist ein „terrestrisches“ Element. Aquatische Organismen reagieren sehr empfindlich auf erhöhte Cu-Ionen-Konzentrationen (ASZTALOS u. a., 1990; FERRANDO u. a., 1992; TEISSEIRE u. a., 1998).

So wird Kupfer (Kupfer-Ethylendiamin-Komplex, Kupfersulfat) allein oder in Mischung mit anderen Herbiziden zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzen- (*Ceratophyllum demersum*, *Mentha aquatica*, *Myriophyllum exalbescens*, *Hydrilla verticillata*, *Elodea canadensis*, *Egeria densa*, *Spirodela polyrhiza*) und Algenwachstums (*Anacystis nidulans*, *Azolla pinnata*, *Chara contraria*, *Chara fragilis*, *Chara zeylanica*, *Chlorella vulgaris*, *Cladophora glomerata*, *Hydrodictyon reticulatum*, *Oscillatoria obscura*, *Pithophora oedogonia*, *Potamogeton foliosus*, *Potamogeton natans*, *Potamogeton pectinatus*, *Potamogeton striatus*, *Spirogyra* sp.) in aquatischen Ökosystemen verwendet (THOMASTON, 1978; JOSKA u. a., 1996).

- Kupferionen besitzen fungizide (fungistatische) und bakterizide Eigenschaften.
- Vor Sichtbarwerden von Viruserkrankungen wurde eine Absenkung der Kupfergehalte in infizierten Pflanzen beobachtet (CORDREY und BERGMAN, 1979). Protektive Blattdüngungen mit Cu-haltigen Spurenelementdüngern können Viruserkrankungen verschiedener Kulturpflanzen entgegenwirken (LOUIE, 1995; OH und CHEONG, 1999). Geringe Kupfergaben induzieren bei Nutzpflanzen die Bildung pflanzenspezifischer Elicitoren, die der Stärkung der Pflanze gegen Phytopathogene dienen (AHMED u. a., 1997; COULOMB u. a., 1998).
- Kupfersalze besitzen molluskizide (SCHWARTZ und CAPATOS, 1990; DELATORRE, 1991) und entwickeln Fraß abwehrende (HARE u. a., 1983; JELUSIC, 1992) Eigenschaften.

2 Normal- und erhöhte Cu-Gehalte in Böden und Pflanzen

Kupfer ist ubiquitär in der Geosphäre verbreitet, Mittelwert der Erdkruste 70 mg Cu/kg Boden TM (Gesteine je mg Cu/kg: Granit 13; Basalt 90; Kalkstein 5,5; Sandstein 30). Die „normalen“ Gehalte betragen für Böden in ruralen Gebieten < 20 mg Cu/kg Boden TM (KW) (z. B. HOLMGREN u. a., 1993). Das wird auch durch eigene Untersuchungen der Cu-Gesamtgehalte am Versuchsfeld Dahnsdorf der BBA (Abb. 1), etwa 100 km südlich von Berlin in einem Gebiet gelegen, welches seit langem landwirtschaftlich genutzt, aber nie urbanisiert war, bestätigt.

Der nach Königswasseraufschluss bestimmte **Gesamtgehalt** beträgt im Mittel auf der Versuchsfläche in Dahnsdorf in 0 bis 30 cm Bodentiefe 5 mg Cu/kg Boden TM. Der Maximumwert beläuft sich auf 11 mg Cu/kg Boden; das Minimum liegt bei 3

mg Cu/kg Boden. Die Häufigkeitsverteilung von 81 Mischproben des Geländes zeigt eine annähernde Normalverteilung. 48 von 81 Werten wurden in der Klasse < 5 mg/kg gemessen. Der im Calciumchlorid-Extrakt gemessene Mittelwert an **verfügbarem Kupfer** in 0 bis 30 cm Bodentiefe liegt bei < 0,01 mg Cu/kg Boden.

In der Bodenschicht von 30 cm bis 60 cm liegt das Mittel ebenfalls bei 5 mg Cu/kg Boden, das Maximum wiederum bei 11 mg Cu/kg Boden und das Minimum bei 2 mg Cu/kg Boden. Auch die Kupfergehalte für beide Schichten zeigen eine sehr homogene Verteilung. Der Mittelwert für verfügbares Kupfer im Calciumchlorid-Extrakt liegt bei der Bodenschicht 30 bis 60 cm Tiefe unter 0,01 mg Cu/kg Boden.

Diese Kupferverteilung ist typisch bei natürlichen Bodengehalten.

Bedingt durch anthropogene Einträge in Verbindung mit langzeitlicher Bodennutzung liegen die Cu-Bodengesamtgehalte in urbanen Ballungsgebieten teilweise über 50 mg Cu/kg Boden (TM) (WONG, 1996). Für die Kupferverteilung und die Variabilität der Kupfergesamtgehalte in urbanen Böden ist als Fallbeispiel Versuchsfeld Berlin-Dahlem der BBA in Abbildung 2 dargestellt.

Hier liegen die durchschnittlichen Gesamtgehalte bei 25 mg Cu/kg Boden für 0 bis 30 cm Bodentiefe (Maximum nach Königswasseraufschluss: 83 mg Cu/kg Boden TM). Das Minimum liegt bei 8 mg Cu/kg Boden. Die größte Häufigkeit mit 99 von 132 Proben befindet sich im Klassenbereich von 10 bis 30 mg Cu/kg Boden, was auch der Mittelwert wiedergibt. Der im Calciumchlorid-Extrakt gemessene Mittelwert an verfügbarem Kupfer in 0 bis 30 cm Bodentiefe liegt bei 0,08 mg Cu/kg Boden. Das Maximum liegt bei 0,88 mg Cu/kg Boden. Allerdings bewegen sich 68 % der Werte unter 0,1 mg/kg.

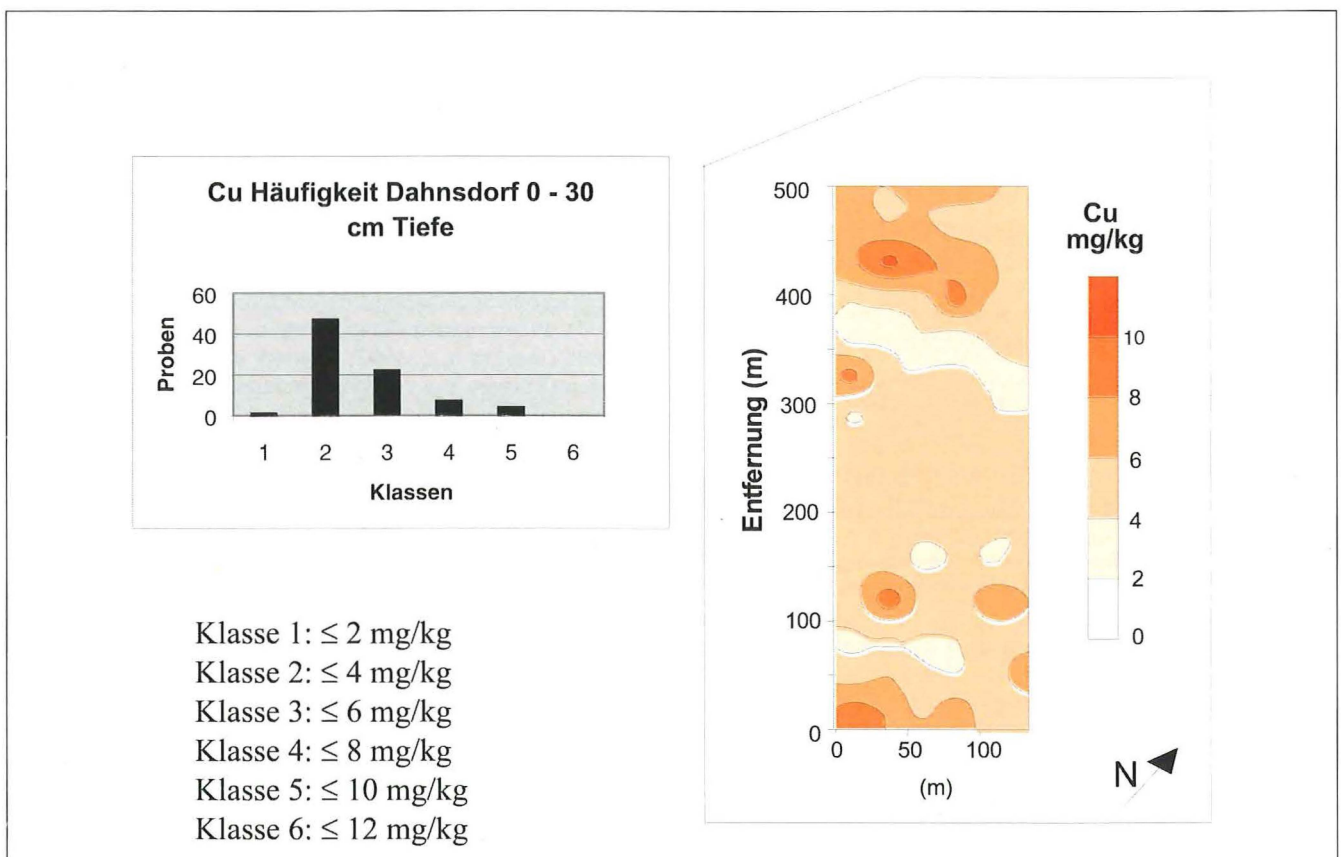


Abb. 1. Kupferverteilung und Variabilität der Kupfergesamtgehalte in ruralen Böden in 0–30 cm Bodentiefe (Versuchsfeld Dahnsdorf der BBA).

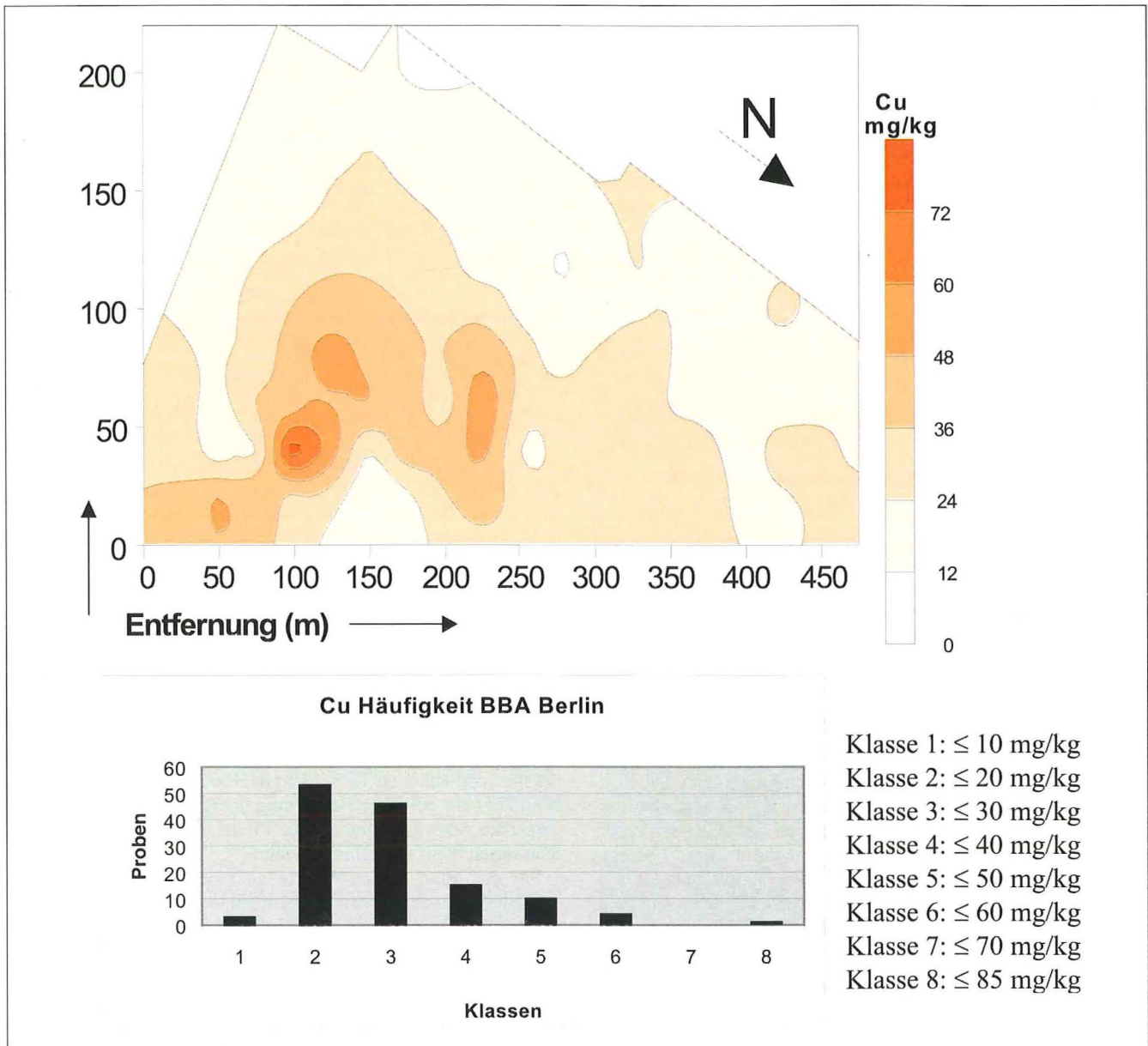


Abb. 2. Kupferverteilung und Variabilität der Kupfergesamtgehalte in urbanen Böden in 0–30 cm Bodentiefe (Versuchsfeld Berlin-Dahlem der BBA).

In 30 cm bis 60 cm Tiefe beträgt das Mittel 14,7 mg Cu/kg Boden, das Maximum 36 mg Cu/kg Boden und das Minimum 5 mg Cu/kg Boden. Der Mittelwert für verfügbares Kupfer (CaCl_2) bis 60 cm Tiefe liegt unter 0,1 mg Cu/kg Boden. Ähnlich wie in der oberen Bodenschicht liegt hier das Maximum bei einem einzelnen Spitzenwert von 0,22 mg Cu/kg.

Die Normalgehalte in Nutz- und Wildpflanzen liegen unter 15 mg Cu/kg TM (z. B. BEGLIOMINI u. a., 1979; AUERMANN u. a., 1980; MACEK und CENCELJ, 1980; ELLEN u. a., 1990; TURSKI u. a., 1990; HARADA und HATANAKA, 1998). BERGMANN (1993) hat die mittleren Kupfergehalte in Erntegut zusammengestellt.

In Abhängigkeit von der Pflanzenart können bei Gehalten $< 0,2 \dots 7$ mg Cu/kg TM Kupfer-Mangelerscheinungen auftreten (z. B. Blattgemüse) (SHADIZA, 1993), Mango (AGARWALKA u. a., 1991), Maniok (CHEW u. a., 1978), Kiefer (PEDERICK u. a., 1978); bei Gehalten von ~ 20 mg Cu/kg TM wurden phytotoxische Erscheinungen bei verschiedenen Nutzpflanzen beobachtet (COTTENIE, 1972; CUNNINGHAM u. a., 1975; JASIEWICZ, 1989).

3 Eintrag von Kupfer in Umweltkompartimente und Rechtssetzungen

3.1 Eintragspfade

Wichtige Eintragsquellen für Kupfer sind Düngemittel von unterschiedlichem Typus gemäß Düngemittelverordnung (ANONYMUS, 1) (mineralische Ein- oder Mehrnährstoffdünger [Anlage 1, Abschnitt 1], organische und organisch-mineralische Düngemittel [Anlage 1, Abschnitt 3], Düngemittel mit Spurennährstoffen [(Anlage 1, Abschnitt 4)], Sekundärrohstoffdünger wie Bioabfälle (ANONYMUS, 2) und Klärschlämme (ANONYMUS, 3), Wirtschaftsdünger wie Gülle, Pflanzenschutzmittel, Abwasser aus Industrieanlagen und aus Leitungssystemen sowie diffuse Einträge über Immissionen.

Der Eintrag von Kupfer in Umweltkompartimente wird durch Rechtssetzungen für verschiedene Schutzziele und -güter begrenzt.

Die Begrenzung erfolgt auf direktem (Anwendungsverbote)

Tab. 1. Eintragungspfade von Kupfer

Agrarrelevantes Kupfer	Eintrag	Schutzziel/Schutzgut Mensch, Tier, Pflanze	Rechtssetzung
als Pflanzenschutzmittel	zielgerichtet	Erntegut (Lebensmittel einschl. Trinkwasser, Futtermittel); Naturhaushalt (Boden, Wasser, Luft)	PflSchMittelVO; TVO; RHmV; FMV
als Düngemittel	als Nährelement zielgerichtet	Erntegut (Lebensmittel einschl. Trinkwasser, Futtermittel); Naturhaushalt (Boden, Wasser, Luft)	DMVO, TVO; RHmV, FMV, BBodSchV, BioAbfV, AbfKlärV
a) Mineralische Ein- oder Mehrnährstoffdünger			
b) Organische und organisch-mineralische Düngemittel			
c) Düngemittel mit Spuren Nährstoffen			
d) Sekundärrohstoffdünger (Bioabfälle, Klärschlamm)	als Schadelement nicht zielgerichtet		
e) Wirtschaftsdünger			

oder indirektem Wege (Verkehrsverbote) mit dem Ziel, Kupfergehalte im Erntegut (Lebensmittel, Futtermittel) zu minimieren.

3.2 Gesamt- und verfügbare Bodengehalte

Das Bundes-Bodenschutzgesetz (BBodSchG) (ANONYMUS, 4) geht vom Schutz des Bodens in seinen natürlichen Funktionen und in seinen Nutzungsfunktionen aus, betont den Erhalt seiner Leistungsfähigkeit unter dem Prinzip der Vorsorge und findet gemäß § 3 Absatz 1 Anwendung auf schädliche Bodenveränderungen und Altlasten, soweit „... Vorschriften des Düngemittel- und Pflanzenschutzrechts ... Einwirkungen auf den Boden nicht regeln“.

Prüf-, Maßnahme- und Vorsorgewerte, die in dem zugehörigen untergesetzlichen Regelwerk einer Durchführungsverordnung (Bodenschutz- und Altlastenverordnung – BBodSchV) (ANONYMUS, 5) enthalten sind, sollen dem Rechnung tragen. Die Festlegung von Prüf- und Maßnahmewerten zur Gefahrenbeurteilung bei schädlichen Bodenveränderungen und Altlasten unterscheidet nach Nutzung des Bodens und durch diese bedingte 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 (ANONYMUS, 6).

In der BBodSchV werden für landwirtschaftlich oder gärtne-

risch genutzte Böden auf Grund der Ermächtigung in § 8 Absatz 2 Nr. 1 BBodSchG Vorsorgewerte für unterschiedliche Bodenarten, in mg/kg Trockenmasse (Königswasseraufschluss), vorgegeben, bei deren Überschreiten in der Regel davon auszugehen ist, dass die Besorgnis einer schädlichen Bodenveränderung besteht. Böden mit naturbedingt (geogen) und großflächig siedlungsbedingt erhöhten Hintergrundgehalten können als unbedenklich eingestuft werden, soweit eine Freisetzung oder zusätzliche Einträge keine nachteiligen Auswirkungen auf die Bodenfunktion erwarten lassen (§ 8 Absätze 2 und 3 BBodSchG in Verbindung mit § 4 Absatz 8 BBodSchV).

Der nach der BBodSchV vorgegebene Vorsorgewert für sandige Böden in Höhe von 20 mg Cu/kg Boden (TM) wurde für die ruralen Böden des Standortes Dahnsdorf in keinem Fall, für die urbanen Böden des Standortes Berlin unter Berücksichtigung einer hier vorhandenen Tonschicht in Höhe von 60 mg Cu/kg Boden (TM) nur bei einer Beprobung übersritten, so dass nicht-parasitäre Auswirkungen auf die Pflanzengesundheit bei beiden Standorten nicht zu befürchten sind.

Für den Pfad Boden-Pflanze sind bei Kupfer keine Prüf- und/oder Maßnahmewerte in Form zulässiger Gesamtgehalte für die Beurteilung der Pflanzenqualität auf Ackerbauflächen und in Nutzgärten vorgegeben. Kupferbelastungen über den Pfad Boden-Nutzpflanze sind aus humantoxikologischer Sicht nicht relevant, da durch die Empfindlichkeit der Pflanzen eine Barriere gegen zu hohe Cu-Gehalte vorhanden ist.

Tab. 2. Aufbringungsverbote zum Schutz des Bodens bei Ausschöpfung der Grenzwerte für Kupfer

Quelle für Einträge in Böden	Rechtlicher Bezug	Aufbringungsverbot bei Überschreitung des Vorsorgewertes [mg/kg TM (KW)]	max. zulässige Aufwandmenge/ Zeitraum
Boden	BBodSchV in Verbindung mit § 8 Abs. 2 Nr. 1 BBodSchG	Ton → 60 Lehm/Schluff → 40 Sand → 20	Überschreitung des Vorsorgewertes: Frachtenregelung s. Tab. 3
Organisch-mineralischer Mischdünger aus Gülle	DMVO Anlage 1, Abschnitt 3	Höchstgehalt 200 mg/kg	nach guter fachlicher Praxis bezogen auf Stickstoff
Bioabfall (Kompost Kategorie I)	BioAbfV (§ 4 Abs. 3 Satz 1 in Verbindung mit § 9 Abs. 2)	Ton → 60 Lehm/Schluff → 40 Sand → 20	20 t ha ⁻¹ in 3 Jahren bei 100 mg/kg TM
Bioabfall (Kompost Kategorie II)	BioAbfV (§ 4 Abs. 3 Satz 2 in Verbindung mit § 9 Abs. 2)	Ton → 60 Lehm/Schluff → 40 Sand → 20	30 t ha ⁻¹ in 3 Jahren bei 70 mg/kg TM
Klärschlamm	AbfKlärV (§ 4 Abs. 12)	60 ¹⁾	5 t ha ⁻¹ in 3 Jahren bei 800 mg/kg

¹⁾ weitere Aufbringungsverbote und Beschränkungen für Sonderkulturen und Wasserschutzgebiete nach § 4 AbfKlärV Abs. 8

Tab. 3. Begrenzung der Kupfer-Einträge durch Frachtenregelung nach BBodSchV und andere bodenschutzrelevante Rechtsetzungen

Boden

BBodSchV: zulässige zusätzliche Fracht über alle Wirkungspfade 360 g ha⁻¹ a⁻¹

Klärschlamm

AbfklärV: jährlicher Eintrag bei Ausschöpfung des Grenzwertes 1333 g ha⁻¹ a⁻¹ (5 t/ha in 3 Jahren bei 800 mg/kg TM KS)

Bioabfall

BioAbfV: jährlicher Eintrag bei Ausschöpfung des Grenzwertes 666 ha⁻¹ a⁻¹ (20 t/ha in 3 Jahren bei 100 mg/kg TM) bzw. 700 g ha⁻¹ a⁻¹ (30 t/ha in 3 Jahren bei 70 mg/kg TM)

Trinkwasser-Grenzwert WHO 50 mg/l

s. a. RL 98/83/EG des Rates vom 3. 11. 1998 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (ABl. L 330/32 vom 5. 12. 1998) → 2000 mg/l

TVO: bei Verwendung von Cu-haltigen Leitungsmaterialien darf der Richtwert von 3000 mg/l nicht überschritten werden (**Novellierte TVO ab 2003 → 2000 mg/l**).

Aber Cu als Bestandteil von organischen PSM nur 0,1 mg/l (Faktor 20000).

Auf Grünlandflächen wird der Schadstoffübergang Boden-Futterpflanze im Hinblick auf die Pflanzenqualität bei Kupfer durch einen Maßnahmewert auf Grund der Ermächtigung in § 8 Absatz 1 Satz 2 Nr. 2 des BBodSchG i. V. m. § 4 Absatz 2 BBodSchV in Höhe von 1300 mg Cu/kg Boden TM, Königswasser-Extrakt (DIN, 1983), begrenzt. Zur Vermeidung von Wachstumsbeeinträchtigungen bei Kulturpflanzen existiert für Ackerbauflächen zusätzlich ein Prüfwert auf Grund der Ermächtigung in § 8 Absatz 1 Satz 2 Nr. 2 des BBodSchG in Verbindung mit § 4 Absatz 2 BBodSchV für Kupfer auf der Basis der Konzentrationen im Ammoniumnitrat-Extrakt (DIN, 1997) in Höhe von 1 mg Cu/kg Boden TM.

Hilfsweise kann zur indirekten Beurteilung der Verfügbarkeit des Kupfers für den Pfad Boden-Grundwasser der nach BBodSchV vorgegebene Prüfwert zur Beurteilung des Sickerwassers in Höhe von 50 µg Cu l⁻¹ herangezogen werden.

3.3 Frachtenregelung

Darüber hinaus begrenzt die BBodSchV bei Überschreitung der bodenartspezifischen Vorsorgewerte die jährlich zulässige zusätzliche Fracht über alle Wirkungspfade nach § 8 Abs. 2 Satz 2 BBodSchG pauschal, ohne fallbezogen zu berücksichtigen, ob das Kupfer in Böden festgelegt sein kann und daraus resultierend trotz erhöhter Bodengehalte nicht in schädlichen Konzentrationen verfügbar ist.

3.4 Belastungsspitzen

In Böden landwirtschaftlicher Intensiv-, z. B. Tomate unter Glas (KAPLAN, 1999) oder Dauerkulturen, z. B. Apfel (DROZDOVSKII u. a., 1993), Kaffee (DICKINSON u. a., 1984), Citrus (ALVA u. a., 2000) oder mit historischer Nutzung können Gesamtgehalte von 200 mg Cu/kg Boden (TM) überschritten werden. So ist auch bekannt, dass in Böden mit langjährigem Weinbau erhöhte Kupfergehalte (FLORES-VELEZ u. a., 1996; BELOTTI, 1998) vorliegen können. Diese resultieren sowohl aus natürlichen Cu-Gehalten der bodenbildenden Gesteine (z. B. Devon-Schiefer) als auch aus anthropogenen Einträgen durch Kupferpräparate, die zum Schutz der Reben gegen pilzliche Schaderreger eingesetzt wurden. Zusätzlich führen Kupferverbindungen, die zur Imprägnierung von Weinbergspfählen dienen, Komposte, die unter Verwendung der Pressrückstände (Trester) mit Kupfer behandelte

Trauben hergestellt wurden und Siedlungsabfälle, die zur Humusversorgung der Böden und/oder als Erosionsschutz vor allem in Steillagen aufgebracht wurden zu einer deutlichen Erhöhung der Kupfer-Bodengehalte. An diesen Einträgen hatten in der Vergangenheit Cu-haltige Fungizide mit jährlichen Aufwandsmengen von 20–40 kg Cu/ha den weitaus größten Anteil.

Dies wird durch eigene Untersuchungen zu den verfügbaren und Gesamt-Kupfergehalten in Böden auf Rebflächen an der Mittleren Mosel im Gebiet Bernkastel-Kues bestätigt. Dazu wurden an 71 Standorten konventionell und ökologisch bewirtschafteter Rebflächen Proben aus der Bodenschicht 0–30 cm beprobt und anschließend die verfügbaren Cu-Gehalte mit unterschiedlichen Aufschluss-/Extraktionsverfahren (Königswasser, CaCl₂ + EDTA, CaCl₂, NH₄NO₃) und mittels Emissionsspektroskopie (ICP/OES) bestimmt (STRUMPF u. a., 1998).

Dabei wurde festgestellt, dass in 25 (35 %) der auf 2 mm gesiebten Bodenproben der höchste Vorsorgewert (Bodenart Ton) in Höhe von 60 mg Cu/kg Boden (TM) im Königswasser-Extrakt überschritten wurde; bei den auf 1 mm gesiebten Bodenproben überschritten 31 (43 %) den Vorsorgewert.

Die Kupfergehalte in den verschiedenen Bodenextrakten sind in Abbildung 3 dargestellt.

Trotz erhöhter Kupfer-Gesamtgehalte (max. 370 mg Cu/kg Boden TM) ergibt sich unter Zugrundelegung des Prüfwertes zur Vermeidung von Wachstumsbeeinträchtigungen bei Kulturpflanzen ein differenzierteres Bild.

Nur bei einem Bodenwert wurde der Prüfwert „Ackerbauflächen“ in Höhe von 1 mg Cu/kg Boden TM im Ammoniumnitrat-Extrakt überschritten.

Bei Zugrundelegung der Untersuchungsbefunde für die konventionell oder ökologisch bewirtschafteten Rebflächen an der Mittleren Mosel müsste in der Regel bei den vorgegebenen, pauschalierten bodenschutzrechtlichen Vorgaben die jährlich zulässige Kupferfracht über alle Wirkungspfade begrenzt werden, obwohl die im NH₄NO₃-Extrakt aufgefundenen Gehalte eindeutig dafür sprechen, dass Kupfer fest an die Bodenmatrix gebunden und keine Gefährdung zu besorgen ist.

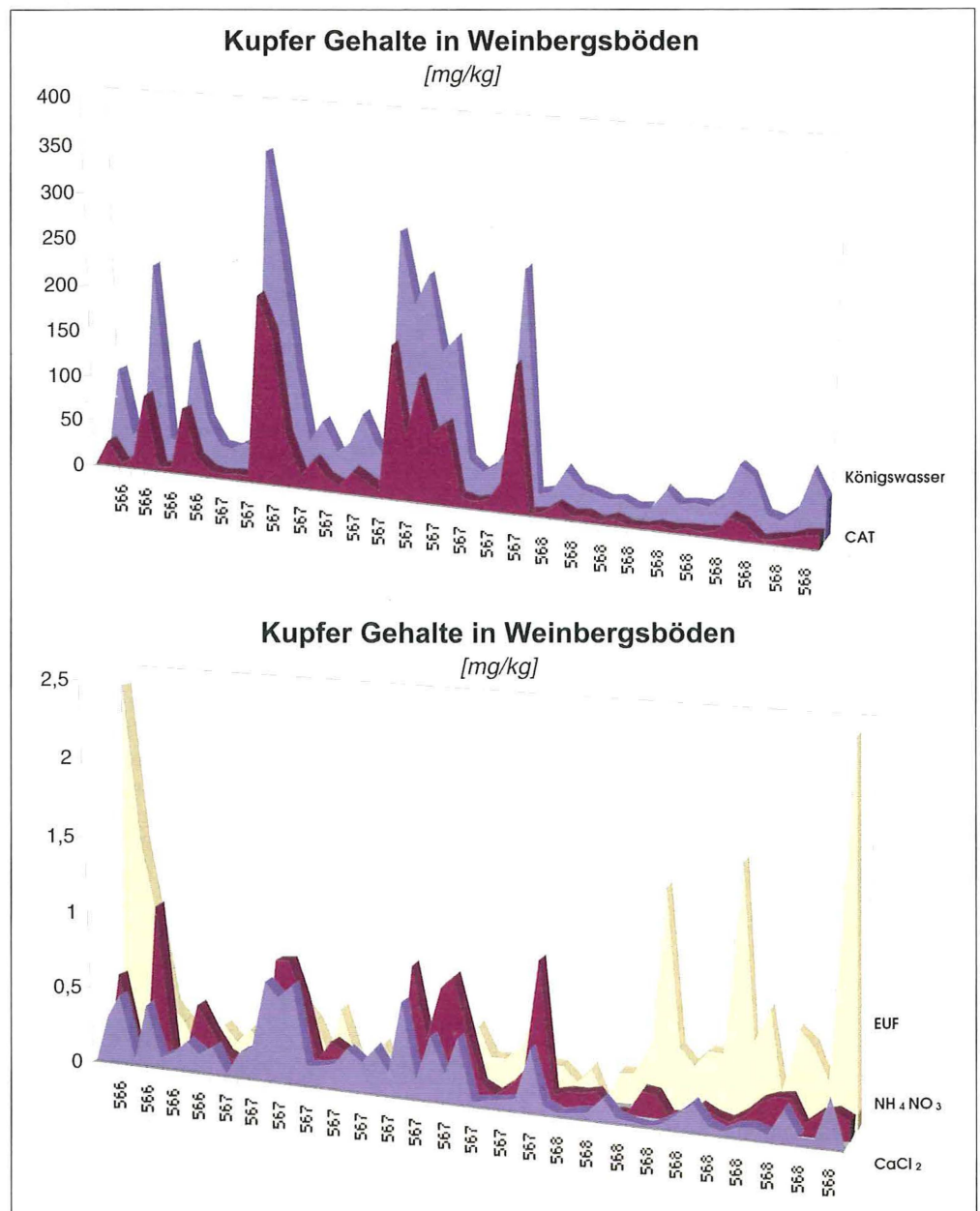
Eine vergleichbare Situation ist z. T. bei Böden in anthropogen geprägten Bergbaugebieten anzutreffen, welche seit dem Mittelalter intensiv landwirtschaftlich genutzt werden.

In einem eigenen Modellversuch wurde die Kupferaufnahme durch Nutzpflanzen in Abhängigkeit der Kupfergesamtgehalte in einem mit geogenem Kupfer „belasteten“ Boden (183 mg Cu/kg Boden, C_{org} > 5 %, Tongehalt > 8 %) aus der Nähe von Schladen im westlichen Vorharz untersucht. Als Vergleichsboden diente ein kontaminierter anlehmiger Sand aus Berlin/Wittestraße (71 mg Cu/kg Boden TM, C_{org} 2,8 %, Tongehalt 5 %), welcher im Rahmen einer Bodensanierungsmaßnahme einer Bodenwäsche unterzogen und vor Versuchsbeginn ausreichend lange zwischengelagert wurde. Die Gehalte an Ton und organischer Substanz lagen nach der Bodenwäsche im Durchschnitt deutlich unter 1 %. Die Kupfergehalte betragen nach der Sanierungsmaßnahme im Schnitt 25 mg Cu/kg Boden TM (KW), so dass die Bodengehalte die Vorsorgewerte für landwirtschaftlich oder gärtnerisch genutzte Böden (nach § 8 Absatz 2 Nr. 1 BBodSchG in Verbindung mit § 4 Absatz 2 BBodSchV) unterschritten.

Da der gewaschene Boden nur über geringe Sorptionskapazität verfügt, ist ein wesentlich größerer Cu-Anteil pflanzenverfügbar als bei Böden mit durchschnittlichen Ton- und Schluffanteilen und bodentypischem Gehalt an organischer Substanz. Infolgedessen erreichen die Kupfergehalte in dem gewaschenen Boden bei allen untersuchten Nutzpflanzen den höchsten Wert (Abb. 4).

Die Validierung der Untersuchungsbefunde erfolgte durch Versuchswiederholungen über mehrere Vegetationsperioden.

Abb. 3. Variabilität der Kupfergehalte in den untersuchten Bodenauszügen [CAT (CaCl_2 + EDTA), Königswasser, CaCl_2 , NH_4NO_3 sowie Elektroltrafiltration) der betreffenden auf 1 mm gesiebten Bodenproben.



3.5 Beurteilung der realen Gefährdung

Da „Kupferaltlasten“ in der Regel an die organische Substanz und in geringerem Ausmaß an Ton- und Schluffbestandteile des Bodens gebunden sind, sind sie nur zu einem geringen Anteil pflanzenverfügbar.

Die Cu-Gesamtgehalte des Bodens lassen keine Rückschlüsse auf die zu erwartende Belastungssituation des Erntegutes zu; eine geogene oder siedlungsbedingt erhöhte Belastung hatte bei allen untersuchten Nutzpflanzen kaum Einfluss auf die Transferaten. Auf den Prüfwert nach § 4 Absatz 2 BBodSchV für Ackerbauflächen auf der Basis der Konzentrationen im Ammoniumnitrat-Extrakt in Höhe von 1 mg Cu/kg Boden TM wird verwiesen.

4 Schlussfolgerung

Die unter Punkt 3.4 dargestellten Versuche unterstreichen, dass nur auf der Grundlage verfügbarer Anteile von Schwermetallen,

nicht jedoch durch die Heranziehung von Gesamtgehalten im jeweiligen Substrat eine sichere Prognose der Gefährdungspotentiale möglich ist.

Dieser Standpunkt ist durch die im Rahmen des Gesetzgebungsverfahrens zur BBodSchV von den zuständigen Ausschüssen des Bundesrates in den Empfehlungen (Bundesrat-Drucksache 244/99 vom 19. 4. 1999) vermerkte Aufforderung gedeckt, die festgelegten Extraktionsmethoden mit weiteren Methoden zur Erfassung pflanzenverfügbarer Nähr- und Schadelemente zu überprüfen und zu ergänzen bzw. erforderlichenfalls zu ändern.

Durch die Zahl der variablen Bodeneigenschaften (z. B. Korngröße, pH, C_{org}) ist es trotz einer Vielzahl von vorliegenden Datensätzen gegenwärtig noch nicht möglich, das geeignetste Extraktionsverfahren zur Prognose der zu erwartenden Elementgehalte in verschiedenen Nutzpflanzen vorzuschlagen. Die vom Gesetzgeber vorgegebene Methode zur Erfassung verfügbarer Nähr- und Schadelemente im Ammoniumnitratextrakt ist richtungsweisend.

Literatur

- ANONYMUS, 1: Bekanntmachung der Neufassung der Düngemittelverordnung vom 4. August 1999 (BGBl. I S. 1758).
- ANONYMUS, 2: Verordnung über die Verwertung von Bioabfällen auf landwirtschaftlich, forstwirtschaftlich und gärtnerisch genutzten Böden (Bioabfallverordnung – BioAbfV) vom 21. September 1998, BGBl. I S. 2955.
- ANONYMUS, 3: Klärschlammverordnung (AbfKlärV) vom 15. April 1992, BGBl. I S. 912, geändert am 6.3.1997, BGBl. I S. 446.
- ANONYMUS, 4: Gesetz zum Schutz vor schädlichen Bodenveränderungen und zur Sanierung von Altlasten (Bundes-Bodenschutzgesetz – BBodSchG) vom 17. März 1998, BGBl. I S. 502.
- ANONYMUS, 5: Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) vom 12. Juli 1999, BGBl. I S. 1554.
- ANONYMUS, 6: Bekanntmachung über Methoden und Maßstäbe für die Ableitung der Prüf- und Maßnahmenwerte nach der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) vom 18. Juni 1999, BAnz. S. 15041 und Beilage.
- AGARWALA, S. C., B. D. NAUTYAL, C. P. SHARMA, C. CHATTERJEE, 1991: Studies on copper deficiency in mango, guava and jackfruit. *Indian Journal of Horticulture* **48** (3), 192–200.
- AHMED, E. S., A. A. EL-ESSAWAY, M. E. A. EL-HAWA, S. M. EZZAT, M. B. METWALY, 1997: Biotic and abiotic initiators for rishitin formation and accumulation in tomato. *Folia Microbiologica* **42** (5), 468–472.
- ALVA, A. K., B. HUANG, S. PARAMASIVAM, 2000: Soil pH affects copper fractionation and phytotoxicity. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **64** (3), 955–962.
- ASZTALOS, B., J. NEMCSOC, I. BENEDECZY, R. GABRIEL, A. SZABO, O. J. REFAIE, 1990: The effects of pesticides on some biochemical parameters of carp (*Cyprinus carpio* L.). *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* **19** (2), 275–282.
- AUERMANN, E., H. G. DÄSSLER, J. JACOBI, J. CUMBROWSKI, U. MECKEL, 1980: Untersuchungen zum Schwermetallgehalt von Getreide und Kartoffeln. (Heavy metal content of cereals and potatoes.) *Nahrung* **24** (10), 925–937.
- AYALA M. B., G. SANDMANN, 1988: Activities of Cu-containing proteins in Cu-depleted pea leaves. *Physiologia Plantarum* **72** (4), 801–806.
- Begliomini, A., F. CAMILLI, M. MORCELLINI, A. MOROZZI, 1979: Chemical composition and nutritive value of the main fodder crops of Umbria and extent of their contamination by pesticides and heavy metals. *Zootechnica e Nutrizione Animale* **5** (5), 495–500.
- BELOTTI, E., 1998: Assessment of a soil quality criterion by means of a field survey. *Appl. Soil Ecol.* **10**, 51–63.

- BERGMANN, W., 1993: Ernährungsstörungen bei Kulturpflanzen (Nutritional disorders of cultural plants). Jena (Germany); Fischer; 614 p.; 3. ed.; ISBN 3-334-60414-4 (De)/ill., tables. Bibliography p. 304–314.
- CHEW, W. Y., K. RAMILLI, K. T. JOSEPHI, 1978: Copper deficiency of cassava (*Manihot esculenta* Crantz.) on Malaysian peat soil. *MARDI Research Bulletin* **6** (2), 208–213.
- CORDREY, T. D., E. L. BERGMAN, 1979: Influence of cucumber mosaic virus on growth and elemental composition of susceptible (*Capsicum annuum* L.) and resistant (*Capsicum frutescens* L.) peppers. *Journal of the American Society for Horticultural Science* **104** (4), 505–510.
- COTTENIE, A., 1972: Effect of soil enrichment with mineral elements and fertilizers on surface water and plants. *Qualitas Plantarum et Materiae Vegetabiles* **22**, 37–53.
- CUNNINGHAM, J. D., J. A. RYAN, D. R. KEENEY, 1975: Phytotoxicity in and metal uptake from soil treated with metal-amended sewage sludge. *Journal of Environmental Quality* **4** (4), 455–460.
- COULOMB, C., Y. LIZZI, P. J. COULOMB, J. P. ROGGERO, P. O. COULOMB, O. AGULLON, 1998: Can copper be an elicitor? (Le cuivre a-t-il un effet eliciteur?). *Phytoma* No. 512, 41–46.
- DICKINSON, N. M., N. W. LEPP, K. L. ORMAND, 1984: Copper contamination of a 68-year-old coffee *Coffea arabica* L. plantation. *Environmental Pollution*, **B 7** (3), 223–231.
- DIN (Hrsg.), 1983: Aufschluss mit Königswasser zur nachfolgenden Bestimmung des säurelöslichen Anteils von Metallen. DIN 38414, Teil 7, Beuth Verlag, Berlin.
- DIN (Hrsg.), 1997: Extraktion von Spurenelementen mit Ammoniumnitratlösung, DIN 19730, Beuth Verlag, Berlin.
- DROZDOVSKII, E. M., A. G. GULYAEV, A. E. MEN'SHIKOV, 1993: Accumulation of copper preparations in commercial orchards and ways of preventing it. *Sadovodstvo i Vinogradarstvo*, 8–10.
- ELLEN, G., J. W. LOON VAN, K. TOLSMA, 1990: Heavy metals in vegetables grown in the Netherlands and in domestic and imported fruits. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung* **190**, 34–39.
- FERRANDO, M. D., E. ANDREU-MOLINER, A. FERNANDEZ-CASALDERREY, 1992: Relative sensitivity of *Daphnia magna* and *Brachionus calyciflorus* to five pesticides. *Journal of Environmental Science and Health. Part B, Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes* **27** (5), 511–522.
- FLORES-VELEZ, L. M., M. ROBERT, J. DUCARROIR, F. ELSASS, D. THEVENOT, 1996: Copper transfer in grapevine soils (Transfert du cuivre dans les sols des vignobles). *Transfert-des-polluants-dans-les-hydrosystemes [le Coz C; Tassin B (eds.)]*; Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées; Paris; France], 39–46; 15 ref.; ISBN 2-85978-255-9.

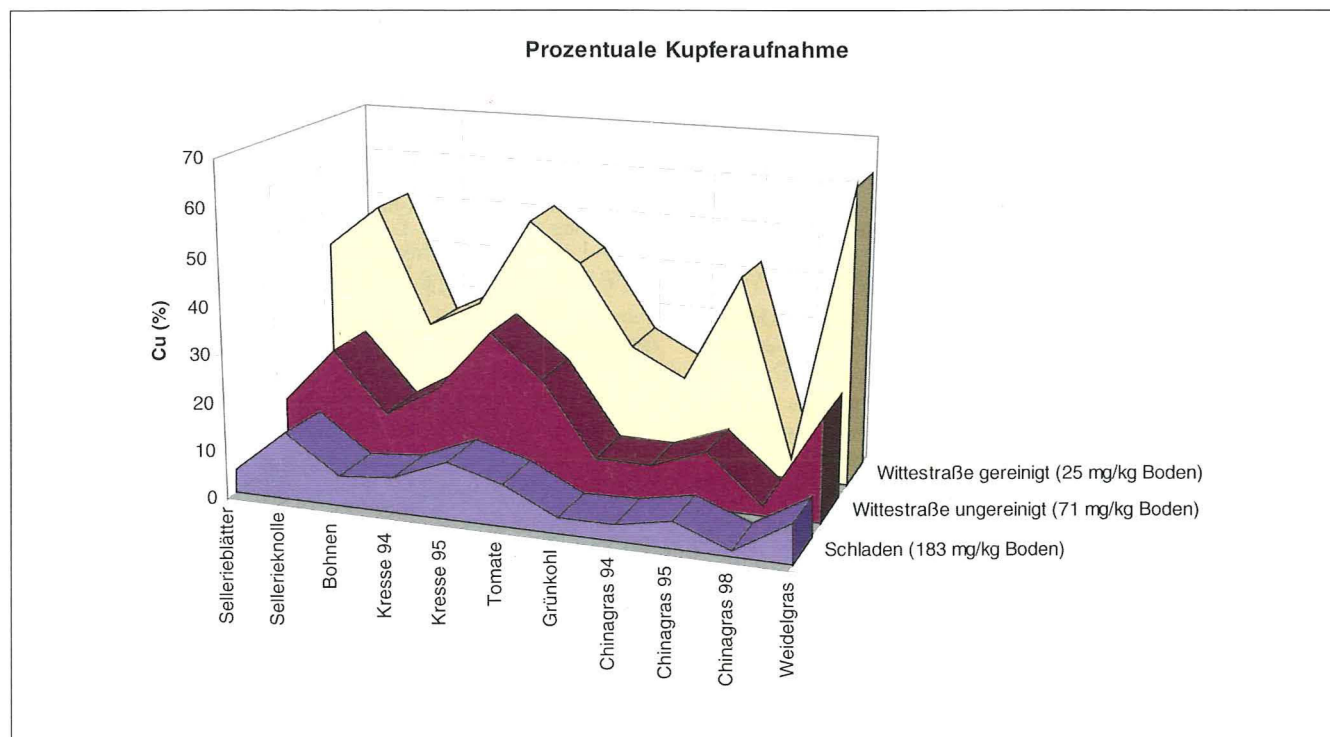


Abb. 4. Kupferaufnahme durch Nutzpflanzen unterschiedlicher taxonomischer Stellung in Abhängigkeit pflanzenverfügbarer Kupfergehalte unterschiedlicher Ausgangs-Gesamtgehalte von 2 Cu-belasteten Standorten.

- FREBORT, I., K. MATMUSHITA, O. ADACHI, 1997: The fungus *Gibberella fujikuroi* produces copper/topaquinone-containing amine oxidase when induced by N-butylamine. *Biochemistry and Molecular Biology International* **41**, 11–23.
- GIGLIO, A. M., T. HUNTER, J. V. BANNISTER, W. H. BANNISTER, G. J. HUNTER, 1994: The copper/zinc superoxide dismutase gene of *Caenorhabditis elegans*. *Biochemistry and Molecular Biology International* **33**, 41–44.
- HARADA, H., T. HATANAKA, 1998: Natural background levels of trace elements in wild plants. *Soil Science and Plant Nutrition* **44** (3), 443–452.
- HARE, J. D., P. A. LOGAN, R. J. WRIGHT, 1983: Suppression of Colorado potato beetle, *Leptinotarsa decemlineata* (Say), (Coleoptera: Chrysomelidae) populations with antifeedant fungicides. *Environmental Entomology* **12** (5), 1470–1477.
- HOLMGREN, G. G. S., M. W. MEYER, R. L. CHANEY, R. B. DANIELS, 1993: Cadmium, Lead, Zinc, Copper and Nickel in Agricultural Soils of the United States of America. *Journal of Environmental Quality* **22** (2), 335–348.
- HOWE, R., R. L. EVANS, S. W. KETTERIDGE, 1997: Copper binding proteins in ectomycorrhizal fungi. *New Phytologist* **135** (1), 123–131.
- JASIEWICZ, C., 1989: Results of Investigations on the Toxicity of Copper to Selected Plant Species. *Acta Agraria et Silvicultura Series Agraria* **28**, 73–84.
- JELUSIC, F., 1992: Field evaluation of the activity of Novodor FC and copper-based fungicides against Colorado potato beetle. *Agro Food Industry Hi Tech* **3**, 11–14.
- JOSKA, M. A., J. J. BOLTON, P. M. WADE, 1996: Filamentous freshwater macroalgae in South Africa – a literature review and perspective on the development and control of weed problems. Management and ecology of freshwater plants. Proceedings of the 9th international symposium on aquatic weeds, European Weed Research Society, Dublin, Irish Republic, [CAFFREY, J.M.; BARRETT, P.R.F.; MURPHY K.J. (Eds.)]; 1994. *Hydrobiologia* **340** (1–3), 295–300.
- KAPLAN, M., 1999: Accumulation of copper in soils and leaves of tomato plants in greenhouses in Turkey. *Journal of Plant Nutrition* **22** (2), 237–244.
- KOBAYASHI, M., H. SHOUN, 1995: The copper-containing dissimilatory nitrite reductase involved in the denitrifying system of the fungus *Fusarium oxysporum*. *Journal of Biological Chemistry* **270** (8), 4146–4151.
- KUBOTA, K., H. NISHIZONO, S. SUZUKI, F. ISHII, 1988: A copper-binding protein in root cytoplasm of *Polygonum cuspidatum* growing in a metalliferous habitat. *Plant and Cell Physiology* **29** (6), 1029–1033.
- LINZEN, B., 1989: Blue blood: structure and evolution of hemocyanins. *Naturwissenschaften* **76** (5), 206–211.
- LOUIE, R., 1995: Vascular puncture of maize kernels for the mechanical transmission of maize white line mosaic virus and other viruses of maize. *Phytopathology* **85** (2), 139–143.
- MACEK, J., J. CENCELI, 1980: Contamination of vegetables with copper, dithiocarbamate, phosphoric ester and chlorinated hydrocarbon residues and of the soil with chlorinated hydrocarbon residues in Slovenia. *Zbornik Biotehniške Fakultete Univerze v Ljubljani, Kmetijstvo* No. **33**, 181–193.
- MARONI, G., D. WATMON, 1985: Uptake and binding of cadmium, copper and zinc by *Drosophila melanogaster* larvae. *Insect Biochemistry* **15**, 55–63.
- MARTIN, J., I. GARCIA-ROMERA, J. A. OCAMPO, J. M. PALMA, 1998: Superoxide dismutase and arbuscular mycorrhizal fungi: relationship between the isoenzyme pattern and the colonizing fungus. *Symbiosis Revohot* **24** (2), 247–258.
- MATMUO, T., S. OOE, Y. ISHIKAWA, 1997: Limitation of dietary copper and zinc decreases superoxide dismutase activity in the onion fly, *Delia antiqua*. *Comparative Biochemistry and Physiology. A Physiology* **117** (2), 191–195.
- MURPHY, A., J. M. ZHOU, P. B. GOLDSBOROUGH, L. TAI, 1997: Purification and immunological identification of metallothioneins 1 and 2 from *Arabidopsis thaliana*. *Plant Physiology* **113** (4), 1293–1301.
- SANGKEUN, O. H., J. J. CHEONG, I. Y. HWANG, D. I. CHOI, 1999: Similarities of tobacco mosaic virus-induced hypersensitive cell death and copper-induced abiotic cell death in tobacco. *Plant Pathology Journal* **15**, 8–13.
- PEDERICK, L. A., P. HOPMANS, D. W. FLINN, I. D. ABBOTT, 1984: Variation in genotypic response to suspected copper deficiency in *Pinus radiata*. *Australian Forest Research* **14** (2), 75–84.
- RABITI, A. L., L. BETTI, C. BORTOLOTTI, F. MARINI, A. CANOVA, N. BAGNI, P. TORRIGIANI, 1998: Short-term polyamine response in TMV-inoculated hypersensitive and susceptible tobacco plant. *New Phytologist* **139** (3), 549–553 (1998); 25 ref.
- SCHLÜTER, A., S. RUBERG, M. KRAMER, S. WEIDNER, U. B. PRIEFER, 1995: A homolog of the *Rhizobium meliloti* nitrogen fixation gene *fix_N* is involved in the production of a microaerobically induced oxidase activity in the phytopathogenic bacterium *Agrobacterium tumefaciens*. *Molecular and General Genetics* **247** (2), 206–215.
- SCHWARTZ, A., D. CAPATOS, 1990: An evaluation of chemicals for the toxicity to brown snail (*Helix aspersa* Muller) on grapevines. *South African Journal of Enology and Viticulture* **11**, 55–58.
- SHADIZA B., 1993: Mineral content of certain non-cultivated leafy vegetables. *Plant Physiology and Biochemistry New Delhi* **20** (2), 93–95.
- STRUMPF, T., B.-D. TRAULSEN, W. PESTEMER, H. D. MOHR, 1998: Kupfergehalte in Böden konventionell oder ökologisch bewirtschafteter Rebflächen an der Mittleren Mosel. *Jahresbericht der Biologischen Bundesanstalt [Hrsg. KLINGAUF, F.]* 1998, 280.
- SUNG MIHYANG, J. J., K. JEONG, W. KIM, S. S. KWAK, 1996: Effect of metals on anti-oxidase activity in *Persicaria vulgaris* Webb. et Moq. *Korean Journal of Weed Science* **16** (4), 346–353.
- TEISSEIRE, H., M. COUDERCHET, G. VERNET, 1998: Toxic responses and catalase activity of *Lemma minor* L. exposed to folpet, copper, and their combination. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. B, *Environmental Research* **40** (3), 194–200.
- THOMASTON, W. W., 1978: The use of Komeen for control of *Elodea canadensis* Michx., American elodea. Proceedings of the 31st Annual Meeting of the Southern Weed Science Society, 217–218.
- TOMSETT, A. B., A. K. SEWELL, S. J. JONES, J. R. MIRANDA DE, D. A. THURMAN, J. L. WRAY, 1992: Metal-binding proteins and metal-regulated gene expression in higher plants. *Inducible plant proteins: their biochemistry and molecular biology* (Cambridge University Press; Cambridge; UK). 1992, 1–24; Society for Experimental Biology Seminar Series **49**; ISBN 0-521-40170-4.
- DE LA TORRE, S., J. LOPEZ-REVOL, 1991: Ecological balance in Mendoza Province threatened by widespread use of copper sulfate, lethal to amphibians (Peligra el equilibrio ecologico en Mendoza). *Veterinaria Argentina* **8** (78), 564–566.
- TUKENDORF, A., T. BASZYNSKI, 1985: Partial purification and characterization of copper-binding protein from roots of *Avena sativa* grown on excess copper. *Journal of Plant Physiology* **120**, 57–63.
- TURSKI, R., A. WOJCIKOWSKA-KAPUSTA, S. DERYLO, W. MARTYN, 1990: Content of B, Mn, Cu, Zn and Pb in cereal grains in experiments with different levels of plant protection. *Zeszyty Naukowe Akademii Rolniczej w Wroclawiu, Rolnictwo* No. 53, 47–54.
- WAHLEITHNER, J. A., F. XU, K. M. BROWN, S. H. BROWN, E. J. GOLIGHTLY, T. HALKIER, S. KAUPPINEN, A. PEDERSON, P. SCHNEIDER, 1996: The identification and characterization of four laccases from the plant pathogenic fungus *Rhizoctonia solani*. *Current Genetics* **29** (4), 395–403.
- WAKABAYASHI, T., N. NAKAMURA, Y. SAMBONGI, Y. WADA, T. OKA, M. FUTAI, 1998: Identification of the copper chaperone, CUC-1, in *Caenorhabditis elegans*: tissue specific co-expression with the copper transporting ATPase, CUA-1. *FEBS Letters* **440** (1–2), 141–146.
- WONG, J. W. C., 1996: Heavy metal contents in vegetables and market garden soils in Hong Kong. *Environmental Technology* **17** (4), 407–414.

Zur Veröffentlichung angenommen: Juni 2001

Kontaktanschrift: Dr. Thomas Strumpf, Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Institut für Ökotoxikologie und Ökochemie im Pflanzenschutz, Königin-Luise-Str. 19, D-14195 Berlin, E-Mail: T.Strumpf@bba.de