

Texte

10

09

ISSN  
1862-4804

Einsatz von Kupfer als  
Pflanzenschutzmittel-Wirkstoff:  
Ökologische Auswirkungen der  
Akkumulation von Kupfer  
im Boden

Umwelt  
Bundes  
Amt 

Für Mensch und Umwelt

UMWELTFORSCHUNGSPLAN DES  
BUNDESMINISTERIUMS FÜR UMWELT,  
NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT

Forschungsbericht 360 03 040  
UBA-FB 001261



**Einsatz von Kupfer als Pflanzenschutzmittel-Wirkstoff:  
Ökologische Auswirkungen der  
Akkumulation von Kupfer im  
Boden**

von

**Stephan Jänsch**

**Jörg Römbke**

ECT Oekotoxikologie GmbH, Flörsheim

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Diese Publikation ist ausschließlich als Download unter  
<http://www.umweltbundesamt.de>  
verfügbar.

Die in der Studie geäußerten Ansichten  
und Meinungen müssen nicht mit denen des  
Herausgebers übereinstimmen.

Herausgeber: Umweltbundesamt  
Postfach 14 06  
06813 Dessau-Roßlau  
Tel.: 0340/2103-0  
Telefax: 0340/2103 2285  
Internet: <http://www.umweltbundesamt.de>

Redaktion: Fachgebiet IV 1.3  
Dr. Tobias Frische

Dessau-Roßlau, April 2009

|  |     |   |
|--|-----|---|
| 1. Berichtsnummer<br>UBA FB 001261   | 2.  | 3.  |
| 4. Titel des Berichts<br>Einsatz von Kupfer als Pflanzenschutzmittel-Wirkstoff: Ökologische Auswirkungen der Akkumulation von Kupfer im Boden  |     |   |
| 5. Autor(en) (Name, Vorname(n))<br>Jänsch, Stephan; Römbke, Jörg   |     | 6. Abschlussdatum des Vorhabens<br>19.12.2008 |
|  |     | 7. Veröffentlichungsdatum<br>April 2009       |
| 8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse)<br>ECT Oekotoxikologie GmbH<br>Böttgerstr. 2-14, D-65439 Flörsheim am Main  |     | 9. UFOPLAN-Nr.                                |
|  |     | 10. Seitenzahl<br>70                          |
|  |     | 11. Literaturangaben<br>88                    |
| 12. Fördernde Institutionen (Name, Adresse)<br>Umweltbundesamt<br>Wörlitzer Platz 1, D-06844 Dessau-Roßlau   |     | 13. Tabellen<br>9                             |
|  |     | 14. Abbildungen<br>10                         |
| 15. Zusätzliche Angaben  |     |   |
| 16. Kurzfassung<br>Die im Rahmen der laufenden Umweltrisikobewertung für kupferhaltige PSM zu beantwortende Frage ist, ob mit nicht vertretbaren Auswirkungen auf den Naturhaushalt infolge langjähriger Anwendung dieser PSM insbesondere in Dauerkulturen zu rechnen ist. Die in der Bearbeitung des vorliegenden Gutachtens gewonnenen Erkenntnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:<br>1. Kupfer ist toxisch für Bodenorganismen, insbesondere Regenwürmer;<br>2. Kupferanreicherung erfolgt in Böden (insbesondere von Dauerkulturen) infolge langjähriger Anwendung kupferhaltiger PSM.<br>3. Die Anreicherung führt zu adversen Effekten/Schädigungen der Bodenorganismen wie Reduzierung der Abundanz und Biomasse sowie Veränderungen der Artenzusammensetzung und einer Abnahme der Biodiversität.<br>4. Nach welchem Zeitraum der Anwendung von Kupfer-PSM erkennbare Schädigungen auftreten ist multifaktoriell abhängig von Aufwandmenge, Bodeneigenschaften, Bewirtschaftungsform, etc. und daher nicht generell vorhersagbar. Eine standortspezifische Betrachtung ist letztlich erforderlich.<br>5. Aufgrund der bekannten langjährigen Anwendungspraxis von Kupfer-PSM ist insbesondere in Dauerkulturen bereits heute von vielfach geschädigten Bodenbiozönosen auszugehen. Diese Hypothese wird durch die ausgewerteten Monitoring-Studien untermauert.<br>6. Ein weiterer Kupfereintrag ist grundsätzlich zu vermeiden.<br>7. Eine quantitative Beschreibung des Problems sowohl bezogen auf die betroffene Fläche in Deutschland, als auch das Ausmaß der bestehenden Anreicherung und Schädigungen der Bodenbiozönose ist auf der existierenden Datenbasis nicht möglich.<br>8. Für eine solche quantitative Beschreibung sind Monitoringdaten von potentiell belasteten Flächen (Bodenkonzentrationen und Bioindikation) sowie entsprechender Referenzstandorte erforderlich.<br>9. Forschungsbedarf besteht darüber hinaus im Bereich der Bioverfügbarkeit von Kupfer in Abhängigkeit von den jeweiligen Standorteigenschaften sowie dem Verhalten von exponierten Bodenorganismen. |     |   |
| 17. Schlagwörter<br>Bodeninvertebraten, Effekte, ERA, Freiland, Kupfer, PSM  |     |   |
| 18.  | 19. | 20.   |

# Ecological effects of the accumulation of copper in soil: Results of a literature review<sup>φ</sup>

Stephan Jänsch<sup>1</sup>, Jörg Römbke<sup>1</sup>, and Tobias Frische<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ECT Oekotoxikologie GmbH, Boettgerstr. 2-14, D-65439 Floersheim, Germany

<sup>2</sup>Federal Environment Agency, Dessau (Germany), Woerlitzer Platz 1, D-06844 Dessau, Germany

## 1 Introduction

Since 1885, copper (i.e. five copper-salts) is used as a fungicide in European agriculture. Currently, these compounds are under review whether they can be included in the positive list of active substances authorised for use in plant protection products in Europe (Annex 1) of the EU Council Directive 91/4141 [1]. Knowing that copper is not degradable and that many agricultural soils (vineyards, hops fields and orchards) already contain high levels, a literature review summarising the ecological effects of copper pesticides in soil was conducted. The aims of this review can be summarised as follows:

- Compilation, analysis and critical evaluation of available data on the environmental risk of copper in the soil compartment
- In particular, assessment of the results of field tests and monitoring studies on the adverse effects of copper accumulation to sensitive soil organisms, especially earthworms
- Derivation of general conclusions and recommendations concerning the environmental risk of copper pesticides to the soil compartment.

## 2 Materials and methods

Using information sources not available to the public like the Draft Assessment Report (2007) prepared during the review programme according to EU Council Directive 91/4141 as well as information from open literature the review was divided in two parts: Firstly, data on the anthropogenic input of copper in soils, soil background contents and fate in soil as well as results of laboratory tests were used as a starting point for this evaluation. Secondly, the review focussed on the effects of copper on soil organisms (mainly earthworms but also nematodes and microarthropods) in field tests and monitoring studies. The results of these investigations were compiled including data on soil and site properties, copper concentrations and biological information on the studied organisms (preferably on the species level). In total, 86 potentially useful publications were identified, but only 10 publications yielding 14 individual studies and 47 data sets (=i.e. those including both data on measured copper soil

---

<sup>φ</sup> Extended Abstract zum gleichnamigen Vortrag bei der 19. Jahrestagung der SETAC Europe (31.05 – 04.06.2009, Göteborg/Schweden)

concentrations and data on the abundance or diversity of organisms from a comparable contaminated and control site) were useful for further assessment. Since the results of the individual studies are difficult to compare due to differences in application and sampling methods, study durations and endpoints measured, it was decided to divide them into three effect classes, which – using five classes – were originally developed for aquatic studies [2].

### **3 Results and discussion**

#### **3.1 Background information**

In the year 2000, about ten percent of the whole copper input into German soils was due to pesticides (about 300 t/a). Organic agriculture was responsible for about 20 t/a of this amount, while the majority of copper was applied in conventional agriculture. Soil background values varied, mainly depending on the geological region, between 13 and 45 mg/kg soil dw (all concentrations given as total content Cu) [3]. Much higher values were frequently reported from agricultural soils like vineyards, orchards and hops fields. The mobility of copper is generally low, meaning that most of the input is adsorbed in the uppermost mineral soil layers. Since copper is an essential micronutrient its uptake and elimination can, to some extent, be regulated by most organisms. Therefore, no simple correlation between soil properties and accumulation or between body content and toxicity in soil organisms was found. However, at pH-values below 4.5 the availability and, thus, toxicity of copper increases considerably [4]. On the laboratory level, copper is one of the best-studied chemicals. Based on species sensitivity distributions (NOEC/EC10 or EC50 values of 20 – 40 soil living species), hazardous concentrations (HC5) of 28 and 55 mg/kg soil dw have been calculated, respectively [5].

#### **3.2 Results from field studies**

The results of the individual field studies expressed as effect classes are compiled in Fig. 1. As already known from the available laboratory data, earthworms are the most sensitive organism group. Largely, pronounced effects (= effect class 3) were observable at about 50 mg/kg soil dw and above. This observation is supported by the interim results of an on-going, state-of-the-art earthworm field study, too. Moreover the upper limit of HC5 values derived from laboratory data (basis: EC10/NOEC values) is almost identical. Compared to earthworms, all other soil organisms tested so far reacted less sensitive. However, it must be noted that some of them like enchytraeids have not been tested so far at relevant concentrations (about 10 – 100 mg/kg soil dw).

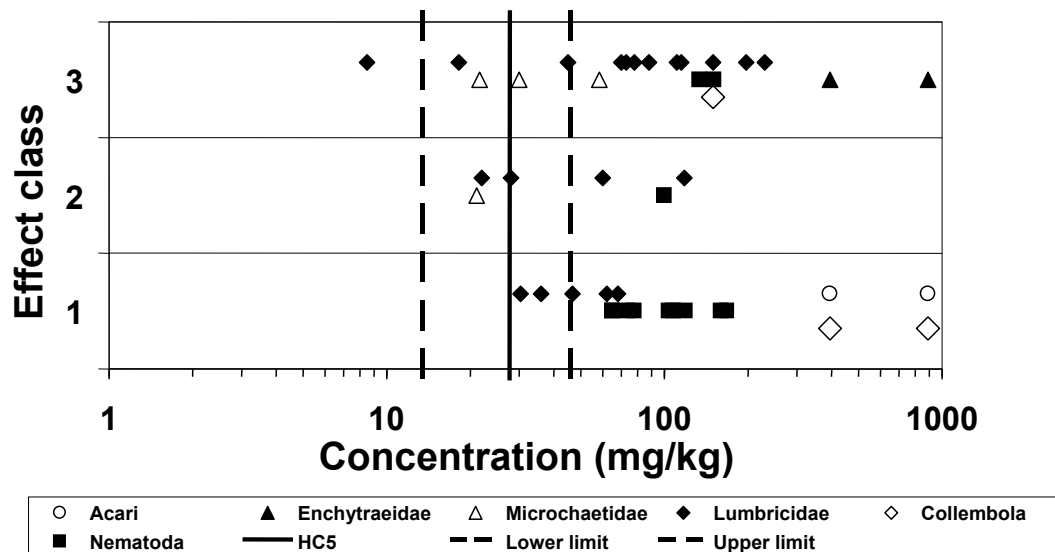


Fig. 1: Effects of copper on soil invertebrates in the field in comparison to an HC5 derived from laboratory NOEC/EC10 values

## 4 Conclusions

In view of the available information on the concentrations of copper in German agricultural soils, the application rates of copper pesticides currently proposed as well as the knowledge on the fate and effects on soil organisms under laboratory and field conditions the following conclusions can be made:

- Copper concentrations in many agricultural soils (especially permanent crops like vineyards, orchards, hops) are higher than the background levels known from comparable soils with non-agricultural land-use.
- Under laboratory conditions, copper significantly harms soil organisms (Oligochaeta are sensitive, in particular) at concentrations of about 55 mg/kg soil dw and above (HC5 derived from EC50 values).
- This review reveals, that at about the same total soil concentration (50 mg/kg soil dw) clear effects on earthworms are also reported in the field.
- Thus, the pluriannual and long-lasting input of copper into agricultural soils from the application of copper pesticides harbours clear environmental risks.

## 5 References

- [1] EU (European Union) (1991) Council Directive concerning the placing of plant protection products on the market No. 91/414/EEC. Brüssel.
- [2] Brock T.C.M., Lahr J., Van den Brink P.J. (2000): Ecological risks of pesticides in freshwater ecosystems Part 1 – Herbicides. Technical Report 088. Alterra Centre for Water and Climate. Wageningen, The Netherlands.
- [3] LABO (Bund/Länderarbeitsgemeinschaft Bodenschutz) (2003) Hintergrundwerte für anorganische und organische Stoffe in Böden. In: Handbuch des Bodenschutzes. Rosenkranz, D. et al. (eds.), E. Schmidt Verlag, Berlin. 39. Lfg XII/03, Nr. 9006, 51 pp.
- [4] Korthals, G.W., Alexiev, A.D., Lexmond, T.M., Kammenga, J.E., Bongers, T. (1996): Long-term effects of copper and pH on the nematode community in an agroecosystem. *Environ Toxicol Chem*, 15: 979-985.
- [5] Jänsch S., Römbke J., Schallnaß H.-J., Terytze K. (2007) Derivation of soil values for the path 'soil – soil organisms' for metals and selected organic compounds using species sensitivity distributions. *Environ Sci Poll Res* 14, 308-318.

## Inhaltsverzeichnis

|           |  |           |
|-----------|--|-----------|
| <b>1.</b> | <b>Hintergrund und Fragestellung des Gutachtens</b>  | <b>7</b>  |
| <b>2.</b> | <b>Grundlagen</b>  | <b>9</b>  |
| 2.1       | Eintrag von Kupfer in Böden  | 9         |
| 2.2       | Hintergrundwerte von Kupfer in Böden   | 11        |
| 2.3       | Mobilität von Kupfer im Boden  | 14        |
| 2.4       | Bioverfügbarkeit von Kupfer im Boden   | 15        |
| 2.5       | Labortestergebnisse  | 19        |
| 2.6       | Bisherige Umweltrisikobewertungen von Kupfer im Boden  | 21        |
| <b>3.</b> | <b>Freilandstudien: Methodik</b>   | <b>25</b> |
| 3.1       | Auswahl der Tiergruppen  | 25        |
| 3.2       | Literaturrecherche   | 26        |
| 3.3       | Beschreibung der Datenbank   | 27        |
| 3.4       | Qualitäts- und Ausschlusskriterien   | 29        |
| <b>4.</b> | <b>Freilandstudien: Ergebnisse</b>   | <b>30</b> |
| 4.1       | Auswertung der Freilandstudien   | 30        |
| 4.2       | Weitere qualitativ verwendbare Literaturquellen  | 38        |
| 4.3       | Beispiele für nur eingeschränkt geeignete Freilandstudien  | 40        |
| 4.4       | Beispiele für nicht geeignete Freilandstudien bzw. Reviews   | 42        |
| 4.5       | Diskussion der Freilandergebnisse  | 43        |
| 4.6       | Fazit der Freilandergebnisse   | 49        |
| <b>5.</b> | <b>Schlussfolgerungen und Empfehlungen</b>   | <b>51</b> |
| <b>6.</b> | <b>Literatur</b>   | <b>52</b> |
|           | <b>Anhang 1: Datengrundlagen Laborebene</b>  | <b>61</b> |
|           | Anhang 1.1: Auszug aus Römbke & Jänsch (2007): Datenbasis NOEC/EC10  |           |
|           | Anhang 1.2: Auszug aus Römbke et al. (2005): Datenbasis EC50   |           |
|           | Anhang 1.3: Auszug aus Frampton et al. (2006): Datenbasis LC50   |           |
|           | <b>Anhang 2: Datengrundlagen Freilandstudien</b>   | <b>66</b> |
|           | Anhang 2.1: Abundanz, Biomasse und Artanzahl der Regenwürmer in 32 Böden deutscher Weinbergsregionen aber mit unterschiedlicher Landnutzung (Kühle 1986) |           |
|           | <b>Anhang 3: Zusammenfassung der Datenbank</b>   | <b>68</b> |
|           | Anhang 3.1: Monitoring-Studien   |           |
|           | Anhang 3.2: Freilandtests  |           |



## 1 Hintergrund und Fragestellung des Gutachtens

Der Hintergrund für dieses Gutachten ist die Umweltrisikobewertung von Pflanzenschutzmitteln (PSM) mit Kupfer als Wirkstoff. Kupfer wird seit 1885 als Fungizid/Bakterizid in Form von fünf verschiedenen Salzen eingesetzt, die sich zurzeit summarisch als „*copper compounds*“ im Zulassungsverfahren für den Anhang I der europäischen Richtlinie 91/414/EWG befinden. Ein abgeschlossener *Draft Assessment Report* (DAR) liegt seit Januar 2008 vor. Die vorläufige Umweltrisikobewertung in diesem DAR kommt zu dem Schluss, dass ein Risiko insbesondere im Bereich des Bodens nicht sicher ausgeschlossen werden kann und empfiehlt eine „*case-by-case*“ Entscheidung bei der Zulassung kupferhaltiger PSM auf der Ebene der Mitgliedsstaaten. Bei solchen Fallentscheidungen können neben der geplanten Aufwandmenge, speziell im Hinblick auf langjährige Anwendung in Dauerkulturen, auch lokale Gegebenheiten wie z.B. die Hintergrundbelastung des Bodens mit Kupfer und die Bioverfügbarkeit von Kupfer in Abhängigkeit von verschiedenen Parametern wichtig werden.

Nach guter agrarlandwirtschaftlicher Praxis (GAP) werden in einer Anbaukultur bis zu sechs Applikationen mit kupferhaltigen PSM pro Jahr durchgeführt (DAR 2007). Zusammen mit der Tatsache, dass Kupfer als Metall generell nicht einer Mineralisierung unterliegt, führt dies zu einer langfristigen Anreicherung von Kupfer im Boden. Die Bioverfügbarkeit von Kupfer im Boden und damit die Wirkung auf Nicht-Zielorganismen (Bodenorganismen) hängen von verschiedenen Faktoren ab. Insbesondere der pH-Wert des Bodens, die Kationenaustauschkapazität und Bodenart spielen hier eine Rolle (Vijver et al. 2001). So nimmt zum Beispiel mit abnehmendem pH-Wert die Wirkung von Kupfer auf Enchytraeen und Collembolen deutlich zu (Crommentuijn 1994). Ein Vorschlag, diese Einflüsse zu berücksichtigen besteht darin, die beobachteten Effekte auf die Kupferkonzentration im Porenwasser statt auf den Gesamtkupfergehalt zu beziehen (Lock & Janssen 2003).

Bei Kupfer handelt es sich um ein Spurenelement, das in seiner Aufnahme, Speicherung und Elimination in speziesabhängiger Weise reguliert werden kann. Für Pflanzen kann sein Fehlen zu Schäden wie verkürzten Internodien bei Getreide oder ausbleibender Rispenbildung bei Hafer führen (Hock & Elstner 1984). Vermutlich aufgrund dieser Hintergründe konnte in Laborversuchen mit kontaminierten Freilandböden die Kupferwirkung nicht eindeutig nachgewiesen werden (Peijnenburg et al. 1999). Der physiologische Bedarf an Kupfer ist

jedoch in der Regel durch die natürlich vorhandenen Gehalte im Boden gedeckt (bei Pflanzen z.B. unter 50 mg/ha (Hock & Elstner 1984)), sodass es durch zusätzliche Einträge speziesabhängig zu einer Überschreitung der Toleranzschwellen und somit zu Schädigungen des Organismus kommen kann.

Im Labor erhobene Daten über die Wirkung von Kupfer auf Bodenorganismen sind in ausreichender Menge vorhanden, bringen aber stets die Problematik der Extrapolation auf Freilandverhältnisse mit sich. Daher lag der Fokus dieses Gutachtens auf der Auswertung von im Freiland erhobenen Daten, wobei insbesondere festzustellen war, unter welchen Standortbedingungen und in welchem Ausmaß der Wirkung ökologische Schäden auftreten können. Die Bioverfügbarkeit von Kupfer wird im Bezug auf die konkret vorliegenden Studiensituationen beurteilt und diskutiert, insbesondere z.B. physikalisch-chemische Bodenfaktoren (speziell der pH-Wert, aber auch der Anteil organischer Substanz, KAK, Textur, etc.), Anbaukultur oder Bewirtschaftungsform.

Ziel des Gutachtens ist die Recherche, Analyse und kritische Bewertung vorliegender Daten im Hinblick auf die Umweltrisikobewertung von kupferhaltigen PSM im Kompartiment Boden. Anhand der Auswertung der vom Auftraggeber zur Verfügung gestellten Informationen sowie der im Rahmen des Vorhabens recherchierten öffentlich verfügbaren Literaturdaten wurden die Grundlagen der Bewertung dokumentiert und zusammengefasst. Die Analyse erfolgte insbesondere im Hinblick auf die Wirkung von Kupfer nach wiederholter und langjähriger Anwendung von kupferhaltigen PSM und den dadurch verursachten Effekten auf Bodenorganismen unter besonderer Berücksichtigung empfindlicher Organismengruppen. Neben den Oligochaeten (Regenwürmer bzw. Enchytraeen), deren hohe Empfindlichkeit gegenüber Kupfer seit langem bekannt ist (Van Rhee 1967; Niklas & Kennel 1978; Kühle 1986; Paoletti et al. 1998) wurden auch Daten zu anderen Organismengruppen im vorliegenden Gutachten erfasst.

## 2 Grundlagen

### 2.1 Eintrag von Kupfer in Böden

In einer kürzlich veröffentlichten Studie des Umweltbundesamts wurden die Stoffströme von Kupfer in Deutschland im Jahr 2000 analysiert (Hillenbrand et al. 2005; Tab. 1). Demnach gelangten in diesem Jahr insgesamt 3.185 t in deutsche Böden, die zum überwiegenden Teil aus Wirtschaftsdüngern (63,7%), verwertetem Klärschlamm (12,6%), atmosphärischer Deposition (11,8%) sowie aus PSM (8,2%) stammten. Andere Quellen, wie z.B. der Einsatz von Kupfer als Holzschutzmittel, sind aber mit Mengen von <10 t/a vernachlässigbar. Während sich die meisten Quellen relativ genau abschätzen lassen ist der Anteil der atmosphärischen Deposition wahrscheinlich zu niedrig angegeben. Der hohe Anteil des Wirtschaftsdüngers an der Gesamtmenge erklärt sich einerseits aus den hohen Kupferkonzentrationen in Schweinemist und -gülle (450 bzw. 309 mg Cu/kg) bei gleichzeitig relativ geringen Trockenmassen (1,7 bzw. 1,6 Mio. T TM), andererseits aus den hohen Mengen an Rindermist bzw. -gülle (16,2 bzw. 8,4 Mio. t. TM) bei gleichzeitig relativ geringen Konzentrationen (39,0 bzw. 44,5 mg Cu/kg).

**Tab. 1: Einträge von Kupfer in Böden in absoluten Zahlen sowie in Prozent des Gesamteintrags im Jahr 2000 (Hillenbrand et al. 2005)**

| Quelle                           | Absolutzahl (t) | Prozent der Gesamtmenge |
|----------------------------------|-----------------|-------------------------|
| <b>Wirtschaftsdünger</b>         | 2302            | 63,7                    |
| <b>Klärschlamm</b>               | 454             | 12,6                    |
| <b>Atmosphärische Deposition</b> | 428             | 11,8                    |
| <b>PSM</b>                       | 295             | 8,2                     |
| <b>Kompost</b>                   | 73              | 2,0                     |
| <b>Mineraldünger</b>             | 61              | 1,7                     |
| <b>Gesamt</b>                    | 3613            | 100                     |

Der Einsatz von Kupfer als Fungizid in der Landwirtschaft wird im Folgenden genauer aufgeschlüsselt (Hillenbrand et al. 2005). Demnach sind heute, zumindest in Deutschland, Kupferhydroxid und Kupferoxychlorid die am weitesten verbreiteten Wirkstoffe, während heute das aus dem Weinbau bekannte Kupfersulfat eine eher sekundäre Rolle spielt. Die wichtigsten Kulturen sind Wein und Hopfen, aber auch im Obst- (und seltener) Kartoffelanbau werden Kupferverbindungen eingesetzt. Die auf diesem Gebiet in die Umwelt

gelangende Kupfermenge kann über die durchschnittlichen Aufwandsmengen (maximale Ausbringung im Zulassungsantrag festgelegt) und die relevanten Anbauflächen abgeschätzt werden. Die eingesetzten Aufwandsmengen in Deutschland, getrennt nach ökologisch und konventionell betriebenen landwirtschaftlichen Betrieben, sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Dabei ist zu beachten, dass einige Kenndaten abgeschätzt wurden: So ist z.B. beim ökologischen Landbau nur die Anbaufläche für Kernobst bekannt, so dass ein Apfelanteil von 50% angenommen wurde. Ähnliches gilt für den Anteil der konventionell betriebenen Weinbauflächen, wo die einmalig mit Kupfer behandelte Fläche als 50% der Gesamtanbaufläche geschätzt wurde. Zudem ist darauf hinzuweisen, dass diese Zahlen aus den Jahren 2000/2001 stammen; d.h. die Menge an ökologisch bearbeiteten Flächen dürfte seitdem zugenommen haben.

**Tab. 2: Abschätzung der als PSM eingesetzten Kupfermenge in Deutschland für verschiedene landwirtschaftliche Praktiken und Anbaukulturen**

|                                      | Einheit | Wein                                 | Hopfen | Kartoffel | Apfel |
|--------------------------------------|---------|--------------------------------------|--------|-----------|-------|
|                                      |         | <b>Ökologische Landwirtschaft</b>    |        |           |       |
| Spez. Aufwandmenge                   | kg/ha   | 3                                    | 3      | 2         | 3     |
| Anbaufläche in 2001                  | ha      | 1700                                 | 50     | 5800      | 1000  |
| Eintragsmenge                        | t       | 5,1                                  | 0,15   | 11,6      | 3,0   |
| <b>Summe ökologischer Landbau</b>    | t       | 19,85                                |        |           |       |
|                                      |         | <b>Konventionelle Landwirtschaft</b> |        |           |       |
| Spez. Aufwandmenge                   | kg/ha   | 0,5                                  | 16     | -         | 1     |
| Anbaufläche in 2001                  | ha      | 49350                                | 19850  | -         | 20000 |
| Eintragsmenge                        | t       | 24,7                                 | 317,6  | -         | 20    |
| <b>Summe konventioneller Landbau</b> | t       | 298,8                                |        |           |       |
| <b>Gesamtmenge</b>                   | t       | 318,6                                |        |           |       |

Parallel zu dieser Abschätzung wurde über das Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit die durch PSM in Verkehr gebrachte Menge an Kupfer ermittelt. Demnach wurden im Zeitraum 1997 – 2001 pro Jahr durchschnittlich 295 t Kupfer eingesetzt – ein Wert, der sehr gut mit der Aufstellung in Tabelle 2 übereinstimmt.

## 2.2 Hintergrundwerte von Kupfer in Böden

Die natürlichen Gehalte anorganischer Stoffe in Böden differieren erheblich in Abhängigkeit von den jeweiligen Standorteigenschaften (primär Ausgangsgestein). Dennoch gibt es in der Literatur Angaben von ca. 20 mg/kg TG für den „normalen“ Kupfergehalt von Böden, die nicht aus „ungewöhnlichen“ Ausgangsgesteinen entstanden sind (Sauvé 2002). Von diesem Gehalt liegen ungefähr 0,001% des Gesamtgehalts an Kupfer in der Bodenlösung vor – und der Anteil der freien Kupferionen liegt sogar nur bei  $10^{-8}$  (Sauvé 2002).

Die „natürlichen“ Gehalte von Kupfer können, vor allem in Oberböden, stark von anthropogenen Einträgen überprägt werden (LABO 2003). Die heute vorkommenden Kupfer-Hintergrundgehalte lassen sich nach den jeweiligen Ausgangsgesteinen, Horizonten, der Landnutzung und dem Gebietstyp (Regionen mit unterschiedlicher Verdichtung) differenzieren. Im Zusammenhang mit biologischen Fragestellungen ist eine Differenzierung nach Nutzung (d.h. mindestens unterschieden in Acker, Grünland und Wald) und bezogen auf Oberböden am sinnvollsten, da die Organismen einerseits vor allem im Oberboden vorkommen, andererseits in ihrer Abundanz, Biomasse und Artenzusammensetzung von den mit der jeweiligen Nutzung einhergehenden Maßnahmen (oder deren Fehlen) beeinflusst werden. Hintergrundwerte für Kupfer in Oberböden liegen sowohl bundesweit als auch länderspezifisch vor. Letztere sind sowohl der Zusammenstellung der LABO (2003) als auch, noch feiner aufgeschlüsselten, Berichten einzelner Länder zu entnehmen (z.B.: Rheinland-Pfalz (Hauenstein et al. 2008)). Allerdings sind diese Angaben im Rahmen dieses Gutachtens nicht zielführend, da in den vorliegenden Dokumenten weder eine Differenzierung innerhalb der Nutzungsform Acker noch zwischen verschiedenen Kupferquellen vorgenommen wird.

Im Folgenden (Tab. 3) werden die bundesweiten Hintergrundwerte (90. Perzentil) für Kupfer im Oberboden von Äckern in ländlichen Regionen (Typ III) in Abhängigkeit vom jeweiligen Ausgangsgestein dargestellt (LABO 2003). Wenn mehrere Werte aus verschiedenen Teilen Deutschlands vorliegen werden diese alle aufgeführt, da eine Zuordnung zu bestimmten Sonderkulturen wie Weinbau auf dieser Ebene nicht möglich ist. Insgesamt wird damit ein Überblick über mögliche Kupfergehalte in deutschen Oberböden gegeben, die natürlich im Einzelfall, d.h. an einem bestimmten Standort, von diesen Werten deutlich abweichen können. Im europäischen Vergleich liegen die deutschen Hintergrundwerte im Allgemeinen innerhalb der aus anderen EU-Staaten bekannten Bandbreite an Kupfergehalten (Nagel et al. 2003). Die

Aufstellung belegt, dass im Vergleich zum Vorsorgebereich der Bundesbodenschutzverordnung (20 – 60 mg/kg je nach Bodenart) von 12 nach Ausgangsgestein differenzierten Gruppen acht mit 13 – 31 mg/kg im unteren sowie weitere drei mit 40 – 45 mg/kg im oberen Bereich dieses Bereichs liegen (BbodSchV 1999). Nur in Ackerböden über periglaziären Deckschichten über intermediären und basischen Magmatiten und Metamorphiten wird mit 69 mg/kg der Vorsorgebereich überschritten.

**Tab. 3: Bundesweite Hintergrundwerte (90. Perzentil) für Kupfer [mg/kg] im Oberboden von Äckern in ländlichen Regionen (Typ III) – Königswasseraufschluss (LABO 2003).**

| Ausgangsgestein  | Teil Deutschlands   | Cu (90th P.)<br>[mg/kg] |
|--|---------------------|-------------------------|
| Fluss- und Schotterablagerungen  | Bundesweit          | 31                      |
| Sande  | Nordwestdeutschland | 13                      |
|  | Nordostdeutschland  | 14                      |
| Geschiebemergel/-lehme mit geringmächtigen sandigen Deckschichten                        | Bundesweit          | 13                      |
| Geschiebemergel/-lehme   | Nordostdeutschland  | 13                      |
| Lösse  | Bundesweit          | 24                      |
| Sandlössse   | Bundesweit          | 20                      |
| Periglaziäre Deckschichten über Carbonatgesteinen  | Bundesweit          | 45                      |
| Periglaziäre Deckschichten über Tongesteinen   | Bundesweit          | 45                      |
| Periglaziäre Deckschichten über Sandsteinen  | Bundesweit          | 23                      |
| Periglaziäre Deckschichten über intermediären und basischen Magmatiten und Metamorphiten | Bundesweit          | 69                      |
| Periglaziäre Deckschichten über intermediären und basischen Magmatiten und Metamorphiten | Bundesweit          | 40                      |

Die anthropogene Kupferbelastung von Böden, die nicht durch kupferhaltige PSM verursacht wurde, ist schwierig abzuschätzen, da sehr unterschiedliche Aktivitäten dafür in Frage kommen (z.B. Klärschlammasbringung, Erzabbau und industrielle Tätigkeiten wie Metallschmelzen). Um einen Eindruck von der möglichen Größenordnung zu bekommen wurden zwei unterschiedliche Darstellungsweisen gewählt:

In Tabelle 4 werden am Beispiel von Böden aus Nordrhein-Westfalen die Hintergrundwerte von Kupfer (90. Perzentil, Königswasseraufschluss) in Ackerböden aus städtisch verdichteten Regionen (Typ I) denen aus ländlichen Regionen (Typ III) gegenübergestellt (LABO 2003). Es wird erwartet, dass die Differenz zwischen beiden Regionen auf unterschiedliche Kupferquellen zurückzuführen ist. Neben der in beiden Regionen vorkommenden nutzungsbedingten Grundbelastung durch kupferhaltige Fungizide sowie Klärschlämme sollten in den Typ I Regionen noch industrielle Quellen dazukommen (Bergbau wird als lokale Quelle hierbei ausgeklammert). Realiter werden in den städtisch verdichteten Regionen um 20 bis über 100% höhere Kupfergehalte gefunden, was sich am einfachsten durch anthropogene Quellen wie industrielle Emissionen oder Rieselfelder erklären ließe.

**Tab. 4: Hintergrundwerte (90. Perzentil) für Kupfer [mg/kg] im Oberboden von Äckern in zwei Regionen Nordrhein-Westfalens – Königswasseraufschluss (LABO 2003).**

| Ausgangsgestein                            | Cu (90th P.) [mg/kg]                |                           |
|--|-------------------------------------|---------------------------|
|  | Typ I: Städtisch verdichtete Region | Typ III: Ländliche Region |
| Flugsand / Sandlöss                        | 21                                  | 15                        |
| (Schwemm-)Löss                             | 22                                  | 18                        |
| Fluviatile Ablagerungen                    | 48                                  | 20                        |
| Fließerde und Verwitterungsbildung         | 48                                  | 24                        |
| Ohne Differenzierung nach Ausgangssubstrat | 40                                  | 19                        |

In Tabelle 5 wird an zwei Beispielen aus Baden-Württemberg (Freiburg bzw. Mannheim/Heidelberg) die Kupferbelastung sowohl lokal aber vor allem nach Nutzungsform fein aufgeschlüsselt (UMEG GmbH 1998; Gryschko et al. 2004). Diese Werte belegen, dass bei „normaler“ landwirtschaftlicher Nutzung (einschließlich Grünland) sowie im Forst die Kupfergehalte im allgemeinen Hintergrundbereich liegen. Industrielle Tätigkeiten wie Bergbau oder Rieselfelder liegen um 50 bis 100% höher, aber erst Intensivkulturen wie Wein führen dazu, dass der Kupfergehalt um den Faktor 3 - 8 über dem regionalen Hintergrundwert liegen. Deutlich erhöht sind zudem die Kupfergehalte in Gärten. Diese Zahlen unterstreichen die hohe Belastung, die durch Dauerkulturen wie Wein hervorgerufen wird.

**Tab. 5: Hintergrundwerte (90. Perzentil) für Kupfer [mg/kg] im Oberboden von verschiedenen Nutzungsformen in der Umgebung von Mannheim / Heidelberg bzw. Freiburg (Baden-Württemberg) (UMEG GmbH 1998; Gryschko et al. 2004)**

| Herkunft bzw. Nutzung         | Cu (90th P.) [mg/kg]  |          |
|-------------------------------|-----------------------|----------|
|                               | Mannheim / Heidelberg | Freiburg |
| <b>Regionaler Hintergrund</b> | 48                    | 32       |
| <b>Bergbau</b>                | -                     | 69       |
| <b>Rieselfeld</b>             | -                     | 44       |
| <b>Ackerbau</b>               | 34                    | 25       |
| <b>Grünland</b>               | 31                    | 32       |
| <b>Weinbau</b>                | 120                   | 244      |
| <b>Gärten</b>                 | 63                    | 124      |
| <b>Forst</b>                  | 26                    | 22       |

Die Akkumulation von Kupfer im Boden ist damit insbesondere im Hinblick auf die wiederholte und langjährige Anwendung von kupferhaltigen PSM in Dauerkulturen von großer Bedeutung für die Abschätzung der Exposition von Bodenorganismen. Die natürlichen Bodengehalte dieses essentiellen Elementes liegen demnach in vielen Böden unter 30 mg/kg bzw. mit wenigen Ausnahmen unter 45 mg/kg. Deutlich höhere Werte werden dagegen nach langjähriger Anwendung von kupferhaltigen PSM in Dauerkulturen erreicht. Da Kupfer prinzipiell keiner Mineralisierung unterliegt, erfolgt dort eine langfristige Anreicherung, was die Wahrscheinlichkeit von ökologischen Effekten erhöht.

### **2.3 Mobilität von Kupfer im Boden**

Kupfer gilt als mäßig mobiler Stoff in Böden, dessen Verhalten weitgehend vom pH-Wert reguliert wird. Allerdings nimmt die Kupfermobilität ab einem pH-Wert von 4,5 stark zu (Blume 1990). Demzufolge lassen sich bei Kupfer in Abhängigkeit vom pH-Wert klare Unterschiede nicht nur im adsorbierten Anteil, sondern auch in Hinsicht auf die hauptsächlich vorliegenden Bindungsformen identifizieren (Tab. 6). Komplexe Organo-Kupferverbindungen gelten dabei im Vergleich zu anderen Metallorganika als besonders stabil. Da im Rahmen dieses Berichts vor allem das Verhalten von Kupfer in



landwirtschaftlichen Böden interessiert ist damit generell von einer eher geringen Mobilität von Kupfer und seinen Salzen auszugehen, da deren pH-Werte weit überwiegend im neutralen Bereich liegen. So wurden laut Kühle (1986) in Acker- und Weinbauböden deutschen Weinregionen pH-Werte von  $7,0 \pm 0,6$  bzw.  $6,9 \pm 0$ , gemessen. Benachbarte naturnahe Standorte lagen zwar teilweise auch im neutralen Bereich, doch kamen dort auch Werte von 4,3 vor.

**Tab. 6: Adsorbierte Anteile und hauptsächlich vorliegende Bindungsformen von Kupfer in Böden (Blume 1990)**

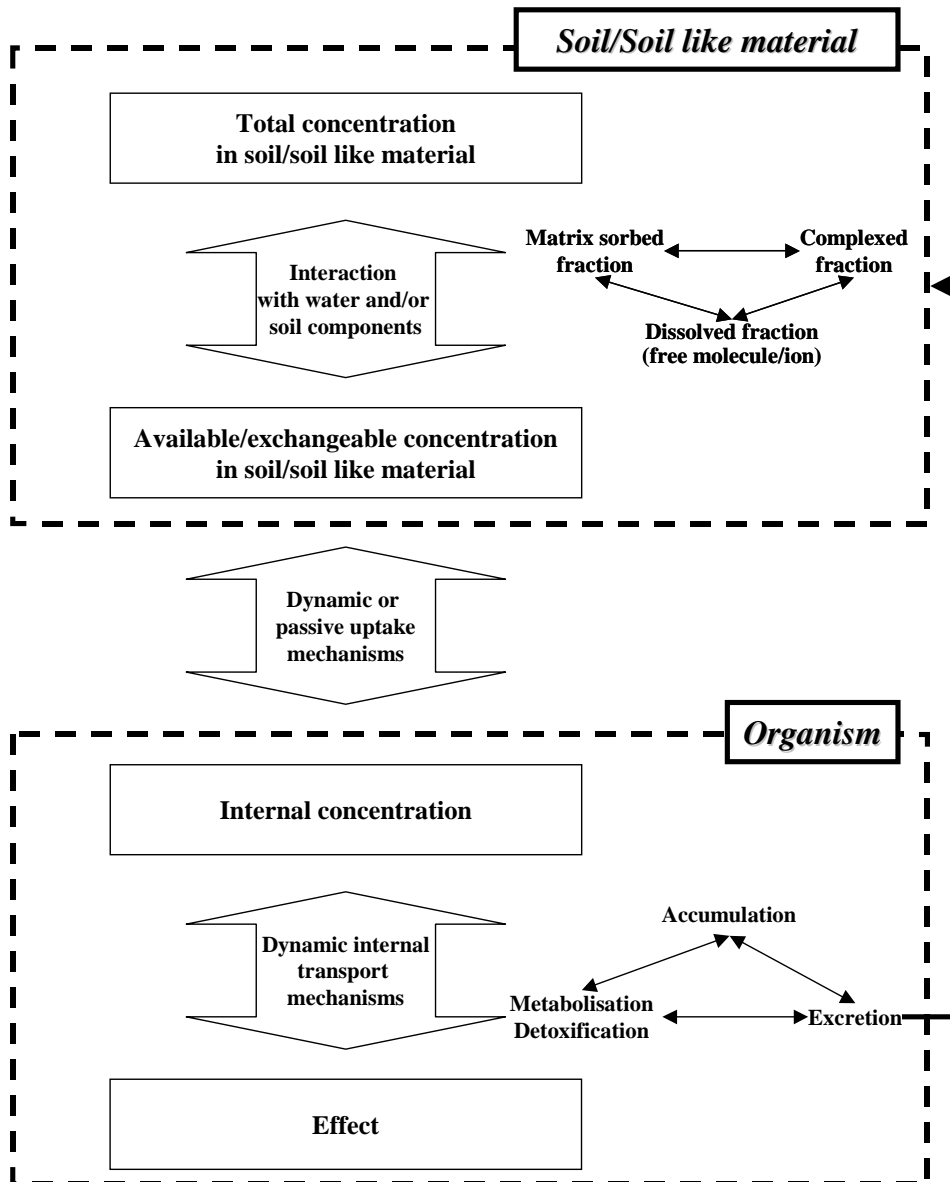
| Boden                         | Adsorbierter Anteil (%) | Primäre Bindungsformen   |
|-------------------------------|-------------------------|--|
| Saurer Boden<br>(pH < 4,5)    | 36,6                    | Organische Cu-Komplexe, $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{CuSO}_4^0$     |
| Alkalischer Boden<br>(pH > 7) | 75,6                    | Organische Cu-Komplexe, $\text{CuCO}_3^0$ , $\text{CuB(OH)}_4^+$ |

## 2.4 Bioverfügbarkeit von Kupfer im Boden

Entscheidend für die Wirkung von Kupfer auf Bodenorganismen und Pflanzen ist allerdings nicht der absolute Gehalt an elementarem Kupfer im Boden sondern vielmehr der Gehalt an bioverfügbarem Kupfer, repräsentiert durch Kupfer-Ionen. Bevor die Bioverfügbarkeit von Kupfer näher diskutiert wird sind aber einige Bemerkungen zum Konzept der Bioverfügbarkeit notwendig (ISO 2008).

Problematisch an diesem Konzept ist vor allem, dass die Bioverfügbarkeit keine festgelegte Größe ist, sondern dass die bioverfügbare Schadstoffkonzentration im Boden abhängig ist von einer Vielzahl von chemischen, bodenkundlichen, klimatischen sowie biologischen Faktoren – und nicht zuletzt zeitabhängig ist (Frische et al. 2003; Naidu et al. 2008). Einen Überblick über die Zusammenhänge zwischen dem Gesamtgehalt eines Stoffes und eines möglichen biologischen Effekts gibt Abbildung 1 (ISO 2008). Aufgrund dieser Komplexität gibt es auch nur eine Möglichkeit, die Bioverfügbarkeit für einen bestimmten Organismus zu einem bestimmten Zeitpunkt/-raum direkt zu messen – und das ist ein biologischer Test (Aufnahme und/oder Effekt) mit diesem Organismus (ISO 2008). Aufgrund des dabei erforderlichen erheblichen Aufwandes wird aber zunehmend versucht, chemische bzw. biomimetische

Methoden zu finden, die zumindest für bestimmte Organismengruppen und Substanzen eine Vorhersage des jeweilig verfügbaren Anteils erlauben (Krishnamurti 2008; Barcelo et al. 2009).



**Abbildung 1: Überblick über die Zusammenhänge zwischen Gesamtgehalt eines Stoffes im Boden und einem dadurch ausgelösten biologischen Effekt (ISO 2008)**

Die Beziehung zwischen dem Gesamtkupfergehalt (u. a. ausgebracht als schlecht wasserlösliche Kupfersalze im Pflanzenschutz) und der Konzentration an bioverfügbarem Kupfer bzw. der Aufnahme in Bodenorganismen ist noch nicht vollständig verstanden. Dies ist u. a. dadurch begründet, dass es sich bei Kupfer um ein essentiell notwendiges Metall handelt, das demzufolge von vielen Organismen hinsichtlich Aufnahme und Elimination

reguliert werden kann. Vor allem bei Regenwürmern scheint Elimination der wichtigste Prozess zur Regelung des internen Kupfergehalts zu sein (Spurgeon & Hopkin 1999). Andere Organismen wie z.B. Isopoden oder Collembolen geben Kupfer, das in speziellen Granulen „zwischengespeichert“ wurde, bei der Häutung zusammen mit dem Integument (inklusive Darmauskleidung) ab. Dadurch sind zum Teil extrem hohe Gesamtkörperkonzentrationen (z.B. bei der Collembole *Orchesella villosa* 2370 µg Cu/g TG in belasteten Tieren im Vergleich zu 49,5 µg Cu/g TG bei Kontrolltieren) möglich (Hopkin 1997). Unbekannt ist dabei, ob diese hohe, allerdings kurzfristige (d.h. zwischen zwei Häutungen) erfolgende Akkumulation langfristige Auswirkungen auf die Population dieser Collembolen haben kann.

In Versuchen mit „weichhäutigen“ Regenwürmern bzw. Enchytraeen, „intermediären“ Collembolen sowie „hartschaligen“ Käferlarven konnte gezeigt werden, dass diese in unterschiedlicher Ausprägung eine bestimmte Kupferkonzentration im Körper unabhängig von der jeweiligen Konzentration im Boden aufrechterhalten konnten (Peijnenburg et al. 1999a,b; Vijver 2000; Vijver et al. 2001). Erhebliche Unterschiede in der Fähigkeit, den Kupfergehalt im Körper zu regulieren, treten aber selbst innerhalb der gleichen taxonomischen Gruppe auf: So war z.B. der Einfluss der Bodeneigenschaften auf die Aufnahme von Kupfer aus verschiedenen kontaminierten holländischen Böden beim Regenwurm *Eisenia andrei* deutlich geringer als bei der ebenfalls zu den Oligochaeten gehörenden Enchytraeenart *Enchytraeus crypticus* (Peijnenburg 2002). Allerdings ist dabei schwer abzuschätzen, inwieweit die unterschiedliche Exposition (Enchytraeen leben in deutlich engerem Kontakt mit dem Porenwasser als Regenwürmer) hierbei eine Rolle spielt.

Bei der Collembolenspezies *Folsomia candida* lag die interne Kupferkonzentration bei 60 µg/g TG (Vijver 2000), aber es scheint keine direkte Korrelation zwischen dem Überschreiten dieser Konzentration und dem Auftreten von toxischen Wirkungen zu geben. Diese Beobachtung wird von Scott-Fordsmand et al. (2000) für den Regenwurm *Eisenia fetida* bestätigt und zugleich die Vermutung geäußert, dass Unterschiede zwischen dem gemessenen Kupfergehalt im Gesamtwurm und der jeweiligen Konzentration in einzelnen Organen dafür verantwortlich sind. Davon unabhängig ist festzuhalten, dass je nach Organismus und Metall sich der Aufnahmepfad unterscheidet: Während Organismen mit permeabler Körperoberfläche wie Oligochaeten Kupfer weitgehend über die Haut aus dem Porenwasser aufnehmen dominiert die Aufnahme via Nahrung bei Makroarthropoden, wobei Collembolen

eine komplexe Mittelstellung einnehmen (Vijver 2000). Die Dominanz der dermalen Aufnahme (100% der im Körper akkumulierten Menge) von Kupfer durch die Regenwurmart *Lumbricus rubellus* wurde in einem eleganten Laborversuch durch Vijver et al. (2003) nachgewiesen: Mittels Auftragen eines medizinischen Lacks wurde eine Exposition der Tiere via Nahrung physikalisch ausgeschlossen. Für die gleiche Spezies wurde zudem versucht, die Akkumulation von mehreren Metallen, darunter Kupfer, zu modellieren (Veltman et al. 2007). Im Vergleich zu Freilandtestergebnissen zeigte sich eine korrekte Vorhersage bei Cadmium, während die Daten bei Kupfer um bis zu dem Faktor 5 vom Modell (OMEGA) abwichen. Bevor dieser Ansatz bei der Umweltrisikobeurteilung eingesetzt werden kann müsste demnach erst die Fähigkeit der Tiere, den internen Gehalt essentieller Metalle zu regulieren, in das Modell inkorporiert werden.

In der Literatur werden bis zu 20 Boden- und Standortfaktoren beschrieben, die die Verfügbarkeit bzw. die Aufnahme von Metallen für bzw. in Bodentiere beeinflussen können (Baker et al. 2003). Die wichtigsten (zumindest die am häufigsten genannten) Faktoren sind demnach pH-Wert, Organischer Gehalt, Härte (Anteil Kationen), Tongehalt, Kationenaustauschkapazität sowie Temperatur. Während sich bei non-essentiellen Metallen wie Cadmium klare Korrelationen zwischen einzelnen Bodeneigenschaften (bzw. einer Kombination zwischen diesen) und der jeweiligen Akkumulation identifiziert wurden (z.B. Peijnenburg 2002), gibt es bei Kupfer aufgrund der Regulationsfähigkeit der (meisten) Organismen keine allgemein gültige Abhängigkeit zwischen bestimmten Bodeneigenschaften und der Verfügbarkeit bzw. Aufnahme dieses Metalls. So stellten Lock & Janssen (2003) fest, dass pH und KAK am besten mit der Toxizität von Kupfer auf *Enchytraeus albidus* korreliert sind. Auch Amorim et al. (2005) beobachteten einen Einfluß des pH-Werts auf die Toxizität, d.h. eine Zunahme der chronischen toxischen Wirkung bei pH-Werten von 5,0 bzw. 4,5 im Vergleich zu einem pH von 6. Dabei könnte es sich aber schon um eine synergistische Wirkung des pHs handeln, denn diese Enchytraeenart reagiert empfindlich auf eine Absenkung des pH-Werts unter 5.

Mehrfach konnte nachgewiesen werden, dass die Toxizität von historischen Kupferkontaminationen („Ageing“) deutlich geringer war als in Versuchen, in denen gleiche Konzentration frisch in einen Boden dotiert worden war. So fanden Scott-Fordsmand et al. (2000) eine um den Faktor 3 (Biomasse) bis 8 (Reproduktion) geringere Wirkung in Tests mit

70 Jahre gealtertem Boden und dem Regenwurm *Eisenia fetida* im Vergleich zu Tests, die 3 Tage nach Zugabe von Kupfer begannen. Im Porenwasser von beiden Testsubstraten war die Konzentration von Kupfer aber identisch, was auf die sehr schnelle Adsorption dieses Metalls an Bodenbestandteilen zurückgeführt werden kann: Nach Lehmann & Harter (1984) werden 94% des Kupfers innerhalb von 15 min nach Zugabe adsorbiert – und der Test begann 24 h nach Applikation des Metalls. Dieses Ergebnis kann dadurch erklärt werden, dass zusätzlich zu Kupfer das ebenfalls zugegebene Chlorid toxisch wirkte. Amorim et al. (2005) fanden in eigenen Chloridkontrollen Wirkungen auf Enchytraeen und Collembolen, allerdings bodenartabhängig und erst ab sehr hohen Konzentrationen. Es ist aber auch möglich, dass Kupfer in gealtertem Boden ungleich stärker als in dotiertem Boden gebunden ist. Damit könnte es z.B. im Gegensatz zu dotierten Böden in gealterten Böden nicht zu einer „Nachlieferung“ von Kupfer ins Porenwasser kommen.

In ähnlichen Tests mit Collembolen wurde ebenfalls ein Rückgang der Toxizität nach Alterung gefunden, doch unterschieden sich in diesem Fall auch die Porenwasserkonzentrationen erheblich (Lock & Jansen 2003). Allerdings fanden Amorim et al. (2005) in Tests, die 3 bzw. 70 Tage nach Dotierung durchgeführt wurden, dass sich die Wirkung von Kupfer auf Enchytraeen nicht unterschied, während es in Tests mit Collembolen sogar zu einer Erhöhung der Toxizität nach Alterung kam. Die hier dargestellten Unterschiede lassen sich aber, zumindest teilweise, durch unterschiedliche Bodeneigenschaften (z.B. die Zusammensetzung der Tonfraktion oder die Höhe des pH-Werts) erklären. Nach neueren Untersuchungen ist allerdings weder der Gesamtgehalt noch der  $\text{CaCl}_2$ -extrahierbare Gehalt an Kupfer aus historisch kontaminierten Böden dazu geeignet, die Toxizität dieses Metalls an einem bestimmten Standort vorherzusagen (Smith et al. 2008). Zum gleichen Schluß, allerdings für Metalle generell (einschließlich Kupfer) kommt Van Gestel (2008) aufgrund von Freilanduntersuchungen und schließt daraus: „Bioavailability cannot be predicted .... but requires measurement of biota and more insight into the biodynamics of metal uptake”.

## **2.5 Labortestergebnisse**

Auf der Laborebene ist Kupfer einer der bezüglich seiner Wirkung auf Bodenorganismen am besten untersuchten Bodenschadstoffe. Dies lässt sich anhand der Ergebnisse zweier UBA F+E-Vorhaben (Römbke et al. 2005; Jänsch et al. 2007; Römbke & Jänsch 2007) sowie eines Projekts für das PSD (Pesticide Safety Directorate) der Britischen DEFRA (Department for

Environment, Food and Rural Affairs; Frampton et al. 2006) illustrieren. Für jeweils unterschiedliche Effektebenen (NOEC/EC10, EC50, LC50) wurden für Kupfer HC5-Werte (hazardous concentration) bezüglich des Pfads Boden – Bodenorganismen mittels SSD (Species Sensitivity Distributions) abgeleitet (Tab. 7). Hierbei wurde nicht zwischen unterschiedlichen Bodeneigenschaften differenziert (z.B. auch keine Differenzierung zwischen natürlichen Böden und OECD Kunsterde), und es wurde keine Normalisierung der Daten (z.B. auf den organischen Anteil) vorgenommen. Wenn auch die im jeweiligen Fall verwendete Datengrundlage nicht den Anspruch erhebt, alle in der Literatur verfügbaren Toxizitätsdaten berücksichtigt zu haben ist sie doch so breit, dass die berechneten Werte gut abgesichert sind (z.B. erkennbar an den relativ schmalen Konfidenzintervallen) und sich die Werte bei Hinzunahme weiterer Daten nicht mehr grundlegend ändern sollten. Einzelheiten zu den in den drei genannten Studien (z.B. Tabellen mit den verwendeten Wirkwerten sowie den darauf aufbauenden SSD-Kurven) sind im Anhang 1 aufgeführt. Als Sonderfall ist an dieser Stelle zu erwähnen, dass einige kupferhaltige Abfälle, die potentiell auch in Böden gelangen können, als hochtoxisch für Bodenorganismen anzusehen sind (Moser & Römbke 2009). So liegen die EC50-Werte für Pflanzen im Bereich von 2% (fungizidbelastetes Holz) – 20% (Hausmüllverbrennungssasche), jeweils angegeben als Anteil dieser Abfälle in einem Kontrollboden.

Wie zu erwarten, hängt die errechnete HC5 von den jeweils verwendeten Effektebene ab: am höchsten ist er bei der Nutzung von LC50-Werten aus akuten Mortalitätstests, am niedrigsten bei Verwendung von NOEC/EC10-Werten aus chronischen Tests mit den Endpunkten Biomasse und Reproduktion. In Hinsicht auf die Terminologie des Bundesbodenschutzgesetzes (BBodSchG 1998) kann damit die HC5 von 27,66 mg/kg Boden dem Vorsorgebereich, der Wert von 55,01 dem Prüfbereich zugeordnet werden. Damit korrespondieren die berechneten Daten gut mit den gegenwärtig gültigen Vorsorgewerten für Kupfer, die, nach Texturklassen gestaffelt, einen Bereich von 20 – 60 mg/kg Boden TG abdecken (BbodSchV 1999). Ursprünglich waren auch diese Werte auf der Grundlage ökotoxikologischer Testergebnisse abgeleitet worden, doch geschah dies damals auf der Grundlage einiger weniger Tests und ohne Verwendung mathematischer Ableitungsmodelle (Bachmann et al. 1997). Aufgrund dieser Übereinstimmung ist nach jetzigem Kenntnisstand nicht vorgesehen, die Vorsorgewerte für Kupfer bei der anstehenden Novellierung der Bundesbodenschutzverordnung zu ändern. Damit können diese Daten zum Vergleich mit im

Freiland beobachteten Effekten von Kupfer auf Bodenorganismen herangezogen werden.

**Tab. 7: Für verschiedene Effektebenen (LC50 = Akuttests mit Mortalität als Endpunkt; EC50 = chronische Tests, meist mit Reproduktion als Endpunkt, und Wirkungen im Schadensbereich (50%); NOEC/EC10 = chronische Tests, meist mit Reproduktion als Endpunkt, und keinen (NOEC) bzw. niedrigen (EC10) Wirkungen (10%)) abgeleitete HC5-Werte für Kupfer bezüglich des Pfads Boden – Bodenorganismen (Alle Angaben in mg/kg Boden TG)**

| Effektebene  | HC5 (95%-VB)             | Anzahl Spezies       | Zitat                |
|--------------|--------------------------|----------------------|----------------------|
| NOEC/EC10    | 27,66<br>(13,38 – 46,12) | 24                   | Römbke & Jänsch 2007 |
| EC50         | 55,01<br>(27,65 – 92,44) | 37                   | Römbke et al. 2005   |
| LC50         | 183,3<br>(80,3 – 316,3)  | 17                   | Frampton et al. 2006 |
| Vorsorgewert | 20 – 40 – 60             | Sand – Schluff – Ton | BBodSchV 1999        |

## 2.6 Bisherige Umweltrisikobewertungen von Kupfer im Boden

### 2.6.1 BBA-Fachgespräche

In Deutschland wurde der Einsatz kupferhaltiger Fungizide im ökologischen Landbau im Rahmen von Fachgesprächen der Biologischen Bundesanstalt diskutiert (Jahn & Beer 1999; Kühne & Friedrich 2003), jeweils auf der Grundlage der bis zum jeweiligen Zeitpunkt vorhandenen Literatur. Dabei wurde die Verwendung kupferhaltiger Fungizide grundsätzlich für möglich bzw. nötig gehalten. Da bei einer Risikoabschätzung anhand der Kriterien der EU-Richtlinie 91/414 (1991) ein Umweltrisiko nicht auszuschließen ist, wurde in beiden Fällen aufgrund der Akkumulation sowie hohen Toxizität dieses Metalls auf Bodenorganismen empfohlen, so wenig Kupfer wie möglich auszubringen und die Applikationsfrequenz möglichst gering zu halten. Zudem sollten die Standortbedingungen für Bodenorganismen möglichst optimiert werden (z.B. Begrünung oder schonende Bodenbearbeitung). Insgesamt sollte so eine ausgeglichene Kupferbilanz (Eintrag = Austrag) angestrebt werden.

### 2.6.2 Umweltrisikobeurteilung von Kupfer als Umweltchemikalie

Gegenwärtig wird gemäß den Richtlinien 793/93/EEC (1993) und 1488/94/EC (1994) (Altstoff-Risikobewertung) auf der Grundlage des *Technical Guidance Documents* (TGD 2003) ein „Voluntary Risk Assessment“ für verschiedene industriell verwendete Kupferverbindungen (Kupfer, Kupfersulfatpentahydrat, Kupferoxyd, usw.) auf europäischer Ebene durchgeführt (Van Sprang et al. 2008). Teil dieser Risikocharakterisierung ist die Zusammenstellung von PEC-Werten (Predicted Environmental Concentrations) für Böden auf lokaler bzw. regionaler Ebene. Dabei wird zwischen Wald- und Ackerstandorten unterschieden sowie atmosphärischer Eintrag und Klärschlammapplikation zusätzlich zur jeweiligen Hintergrundkonzentration berücksichtigt. Aufgrund der Vielzahl möglicher Kombinationen ist eine detaillierte Aufzählung an dieser Stelle nicht möglich, doch wird auf lokaler Ebene für Ackerstandorte (ohne Sonderkulturen) ein durchschnittlicher Bereich von 3,6 bis 57,55 mg Cu/kg TG angegeben (Ausnahme: z.B. wird für einen spanischen Ackerstandort ein Maximalwert von 1330 mg/kg TG erwähnt). Als regionaler Durchschnittswert für Ackerböden wird eine Konzentration von 31,2 mg/kg TG berechnet.

Zudem wurden für diese industriell verwendeten Kupferverbindungen PNECs (Predicted No Effect Concentrations) auf der Grundlage von Labortests mit ca. 30 Arten abgeleitet (Basis: Median der NOEC/EC10-Werte pro Spezies). In Abhängigkeit von den einzelnen Kupferverbindungen, ihrem jeweiligen industriellen Einsatz, den in Europa vorkommenden Bodenarten sowie unter Einbeziehung eines Alterungsfaktors wurden PNEC-Werte zwischen 73,1 und 172,8 mg/kg abgeleitet. Letzterer ist dafür verantwortlich, dass diese Konzentrationen deutlich über den in Kapitel 2.5 aufgeführten Bodenwerten liegen. Auf der Grundlage der EU-weit abgeschätzten Bodenkonzentrationen sowie der aus Labortests abgeleiteten PNECs wurden RPR-Werte (Risk Characterization Ratios) berechnet. Auf lokaler Ebene wurden dabei nur RPR-Werte  $< 1$  bestimmt, d.h. demnach wäre kein Risiko für das Umweltkompartiment Boden durch den Eintrag industrieller Kupferverbindungen gegeben. Auf regionaler Ebene konnte ein entsprechender Vergleich nur für die Niederlande, Spanien und England durchgeführt werden, doch änderte sich das Ergebnis nicht. Bei Einbeziehung von Maximalwerten wie dem schon erwähnten spanischen Ackerstandort lag der RPS-Wert bei 1,05. Aufgrund der Nicht-Einberechnung des Eintrags von Kupfer als PSM, der Verwendung eines Alterungsfaktors sowie des Fehlens von Effektdaten aus dem Freiland ist der Nutzen dieser Umweltrisikobeurteilung für dieses Gutachten begrenzt.



### 2.6.3 EU-Wirkstoffbewertung

Im Rahmen der EU-Wirkstoffbewertung von kupferhaltigen Fungiziden gemäß Richtlinie 91/414/EEC (EU 1991) wurde das Risiko dieser Stoffe u. a. für Bodenorganismen auf der Grundlage der beantragten Applikationsmengen sowie der Ergebnisse von Labor- und Freilandtests mit Regenwürmern, Collembolen, Mikroorganismen, und Pflanzen bestimmt (DAR 2007). Nach diesem *Draft Assessment Report* (DAR) liegt die akute Toxizität von Kupfer im Kunstboden für Regenwürmer bei 200 – 700 mg/kg TG, während chronische Wirkungen (Biomasse, Reproduktion) im Allgemeinen zwischen 30 und 100 mg/kg auftraten. Entscheidungsrelevant für die Bewertung ist die Untersuchung von Helling et al. (2000), in der eine NOEC (Reproduktion) für *Eisenia fetida* von <15 mg Cu/kg Dung TG (als Kupferoxichlorid) bei einer PEC in Weinbergen von 18,7 mg Cu/kg Boden TG (TERlt < 0,8).

Aus den aufgeführten Freilanddaten lässt sich ablesen, dass Regenwurmpopulationen bei einem Gesamtkupfergehalt von 250 mg/kg Boden TG geschädigt werden. Tests mit anderen Organismen ergaben keine höheren Wirkungen, auch wenn z.B. in einem Labortest mit Collembolen ein EC10 von 38 mg/kg bestimmt wurde (Scott-Fordsmand et al. 1997). Sowohl im DAR (2007) selbst als auch in der beigefügten Literaturstudie (Lemercier et al. 2003) gibt es erhebliche Unklarheiten hinsichtlich der aufgeführten Literaturdaten (Quelle nicht nachvollziehbar, Widersprüche zwischen Text und Tabelle usw.). Die vorläufige Umweltrisikobewertung in diesem DAR kommt zu dem Schluss, dass ein Risiko für Bodenorganismen aufgrund der Empfindlichkeit der Regenwürmer nicht ausgeschlossen werden kann. Die Umweltrisikobewertung des DAR empfiehlt daher eine „case-by-case“ Entscheidung bei der Zulassung kupferhaltiger PSM auf der Ebene der Mitgliedsstaaten anhand standortspezifischer Untersuchungen unter Berücksichtigung der jeweiligen Hintergrundbelastung und des anfänglichen Status der Regenwurmzönose.

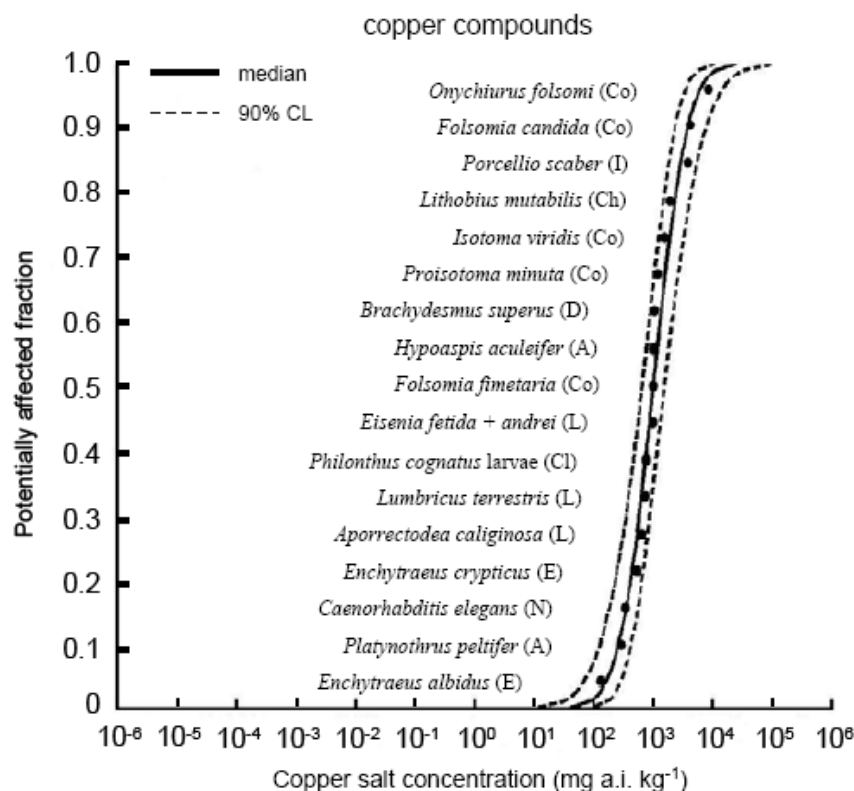
Der Vollständigkeit halber ist anzufügen, dass das Risiko des Fungizids Kupferoxychlorid auf die Bodenorganismen in Gemüsekulturen Zentralamazoniens (Brasilien) untersucht wurde, wobei analog zum schon erwähnten DAR (2007) die jeweiligen Bodenkonzentration auf der Grundlage von aktuellen lokalen Applikationsdaten berechnet (PEC) und dann mit Labortestergebnissen (PNEC) verglichen wurde (Römbke et al. 2008). Demnach stellt dieser Stoff ein erhebliches Risiko für Bodenorganismen dar, was nicht zuletzt daran liegt, dass dieses recht preisgünstige Fungizid bis zu 34-mal, d.h. alle sechs Tage in jeweiligen

Aufwandmengen von 0,8 – 1,2 kg/ha pro Saison in Gurken-, Zwiebel- und Salatkulturen ausgebracht wird, so dass Konzentrationen von bis zu 60 mg/kg TG schon nach einer Saison abgeschätzt wurden. Daten über eine langfristige Akkumulation im Boden liegen nicht vor, da diese Standorte im Überschwemmungsbereich des Amazonas liegen und es demzufolge zu jährlichen Abtragungen des Oberbodens kommt, Einschränkend muss zudem zur Risikobeurteilung gesagt werden, dass die Zahl der unter tropischen Bedingungen erhobenen Wirkdaten mit Ausnahme für Regenwürmer niedrig war .

### 3 Freilandstudien: Methodik

#### 3.1 Auswahl der Tiergruppen

Die hohe Empfindlichkeit von Oligochaeten (in deutschen bzw. europäischen Böden vor allem Arten der Familien Lumbricidae (Regenwürmer) und Enchytraeidae (Topfwürmer)) gegenüber Kupfer ist seit langem bekannt (Kühle 1986; Bengtsson & Rundgren 1982). In einer neueren Literaturlauswertung zu akuten Wirkungen von Kupfer auf 17 Spezies von Bodeninvertebraten (Frampton et al. 2006) bestätigte sich diese Sensitivität ausdrücklich (Abb. 2): Der niedrigste LC50-Wert wurde bei der Enchytraee *Enchytraeus albidus* gefunden und die LC50-Werte aller fünf getesteten Oligochaetenarten liegen in der unteren Hälfte der Kurve.



**Abb. 2: SSD-Kurve für Kupfer basierend auf LC50-Daten (Frampton et al. 2006)**

Es wird allerdings auch deutlich, dass einzelne Arten anderer Organismengruppen sehr empfindlich auf Kupfer reagieren können wie z.B. die Oribatide *Platynothrus peltifer* oder der Nematode *Caenorhabditis elegans*. Ergebnisse aus Multi-Spezies-Experimenten in Bodenmikrokosmen bestätigen einerseits die hohe Empfindlichkeit von Oligochaeten (in diesem Fall der Enchytraee *Enchytraeus crypticus*) gegenüber Kupfer (EC10 = 50 mg(kg Boden TG) (Scott-Fordsmand et al. 2008). Andererseits liegt der HC5-Wert für die gesamte

getestete Gemeinschaft, bestehend aus einer Enchytraeen-, vier Collembolen- und einer Raubmilbenart), eher noch niedriger (25 – 36 mg/kg Boden TG), was als Wirkung auf das Nahrungsnetz dieser künstlichen Gemeinschaft hindeutet. Wenn kupferhaltiger Klärschlamm in vergleichbaren Mesokosmen appliziert wurde reagierten sowohl Collembolen als auch Enchytraeen negativ, während die Zahl der Raubmilben erheblich zunahm (Pernin et al. 2006). Zudem wurde auch hier eine funktionelle Wirkung (chemische Zusammensetzung der Streu während des Abbauprozesses) nachgewiesen. Aufgrund der spezifischen Expositionssituation ist ein Vergleich mit Bodenstudien aber nur qualitativ möglich. Festzuhalten bleibt, dass ausgehend von den vorliegenden Labor- und Halbfreilandstudien der Schwerpunkt dieses Gutachtens auf der Bearbeitung von Freilandstudien mit Oligochaeten lag, doch sind auch Daten zu Nematoden, Milben und Collembolen in die Analyse der Freilandstudien eingegangen.

### **3.2 Literaturrecherche**

In einem ersten Schritt wurden die für das Gutachten relevanten Teile des vorliegenden *Draft Assessment Report* des laufenden Zulassungsverfahrens von kupferhaltige PSM im Rahmen der europäischen Richtlinie 91/414/EWG (DAR 2007) sowie weitere umfassende Gutachten analysiert. Des Weiteren wurde die im eigenen Haus vorhandene Literatur zum Komplex Kupfer und Bodenorganismen, speziell Oligochaeten, ausgewertet. Ausgehend von diesen Dokumenten wurde gezielt weitere Literatur im Internet recherchiert. So wurden beispielsweise verschiedene Kombinationen relevanter Stichworte wie „Kupfer“, „Boden“, „Invertebraten“, „Effekt“, „Freiland“ in deutscher und englischer Sprache in die Literatursuchmaschine PubMed ([www.ncbi.nlm.nih.gov/sites/entrez/](http://www.ncbi.nlm.nih.gov/sites/entrez/)) eingegeben.

In diesem Prozess wurden neben in der offenen Literatur erschienenen Publikationen auch „graue“ Quellen wie z.B. Diplom- oder Doktorarbeiten bzw. nicht veröffentlichte Berichte und Gutachten gesucht Neben vom Auftraggeber zur Verfügung gestellten Dokumenten, die in diese Kategorie fallen (z.B. der Zwischenbericht über eine derzeit laufende Regenwurm-Freilandstudie), konnten so z.B. umfassende Arbeiten zur Regenwurmbesiedlung deutscher Weinbergböden (Kühle 1986) bzw. schwäbischer Brachflächen (Belotti & Becker 2001) ausgewertet werden.

### 3.3 Beschreibung der Datenbank

Die aus der recherchierten und vom UBA zur Verfügung gestellten Literatur entnommenen Daten zur Wirkung von Kupfer auf die Bodenbiozönose im Freiland wurden systematisch in einer Excel-Datenbank erfasst. Diese basiert auf Erfahrungen aus dem „WEBFRAM-5“ Projekt des PSD (Jänsch et al. 2006) und enthält die folgenden Felder:

#### ID

Numerische Identifikation jedes Datensatzes

#### Studien-ID

Identifikation von Datensätzen, die aus derselben Studie stammen

#### Ref-ID

Identifikation der Literaturquelle, die in einer parallel geführten Reference Manager 10 Datenbank enthalten ist, normalerweise Erstautor und Jahr, z.B. „BENGTSSON1989“

#### Org\_TESTORGANISMUS

Untersuchte Art oder Organsimengruppe, z.B. „*Lumbricus terrestris*“, „Enchytraeen“

#### Org\_KLASSE

Taxonomische Familie oder Ordnung der untersuchten Organismen, z.B. „Lumbricidae“

#### Org\_TAXEBENE

Taxonomische Ebene der untersuchten Organismen, z.B. „Art“, „Familie“

#### Org\_TROPHEBENE

Trophische Ebene der untersuchten Organismen, z.B. „Saprophage“, „Prädatoren“

#### Subst\_NAME

Wirkstoff der untersuchten Substanz, hier immer „Kupfer“

#### Subst\_SUBSTANZ

Name der verwendeten Formulierung oder chemische Verbindung, z.B. „Bordeauxbrühe S“, „Kupferchlorid“

#### Subst\_GRUPPE

Substanzgruppe, z.B. „Pestizide“, „Abfälle“ (z.B. bei Schweinegülle)

#### Meth\_TESTDESIGN

Grundlegender Testtyp, hier immer „Freilandtest“ oder „Monitoring-Studie“

#### Meth\_STANDORT

Kurzbeschreibung des Untersuchungsortes und der Nutzungsform

#### Meth\_KLIMA

Kurze Klimaklassifizierung des Standortes, meist „gemäßigte Zone / südliche Holarktis“

**Meth\_APPLIKATION**

Kurze Beschreibung der Applikation und der Versuchsanordnung, z.B. Anzahl der Replikate, Größe der Parzellen

**Faktor\_BODENPH**

Boden-pH

**Faktor\_BODENOM**

Organischer Gehalt des Bodens

**Faktor\_BODENKAK**

Kationenaustauschkapazität des Bodens

**Faktor\_KAKMETHODE**

Methode bzw. Einheit der KAK, z.B. „cmol+/kg“, „meq/100g“

**Faktor\_BODENCN**

C/N-Verhältnis des Bodens

**Faktor\_BODENDATEN**

Weitere Informationen zum Boden oder Testbedingungen

**Faktor\_BODENART**

Textur des Bodens

**Test\_EFFEKTSPEZ**

Übergeordneter Endpunkt, z.B. „Mortalität“, „Abundanz“

**Test\_ENDPUNKT**

Beobachteter Endpunkt, z.B. „Anzahl der Regenwürmer“

**Test\_KONZ**

Konzentration bzw. Aufwandmenge

**Test\_KONZEINHEIT**

Einheit der Konzentration bzw. Aufwandmenge, z.B. „kg/ha“

**Test\_DAUER**

Testdauer

**Test\_DAUEREINHEIT**

Einheit der Testdauer, z.B. „Monate“

**Test\_ERGEBNISSE**

Beschreibung der beobachteten Effekte, z.B. prozentuale Reduktion der Abundanz

**Test\_KLASSE**

Klassifizierung der beobachteten Effekte

Im letztgenannten Feld werden die beobachteten Effekte in eine von fünf Klassen eingeordnet, wobei das Ausmaß des Effekts sowie dessen Dauer als Kriterien für die Klassendefinition herangezogen werden. Diese ursprünglich aus der aquatischen Ökotoxikologie stammende Art der Ergebnispräsentation (Brock et al. 2000) wurde von Jänsch et al. (2006) auf terrestrische Systeme übertragen.

Klasse 1: Ein Effekt konnte nicht beobachtet werden. Zwischen kontaminierten und Kontrollplots bestehen keine statistisch signifikanten oder biologisch relevanten Unterschiede.

Klasse 2: Geringfügiger Effekt, d.h.  $\leq 30\%$  Unterschied zur Kontrolle.

Klasse 3: Deutlicher Effekt, d.h.  $> 30\%$  Unterschied zur Kontrolle

Da Kupfer prinzipiell keiner Mineralisierung unterliegt ist die Einbeziehung des aus der Beurteilung der Persistenz von PSM stammende Unterscheidungskriterium „100 Tage Effektdauer bzw. Studienlänge“ wenig sinnvoll, so dass hier statt der fünf aus der ursprünglichen Klassifizierung nur drei Klassen verwendet wurden.

### **3.4 Qualitäts- und Ausschlusskriterien**

Ziel dieses Gutachtens war die Beurteilung der Effekte von Kupfer im Freiland auf die an konkreten Standorten natürlich vorkommenden Bodeninvertebraten. Daher wurden für die Literaturswertung keine Studien berücksichtigt, die kontaminierte Freilandböden im Labor untersuchten. Die am Standort vorkommende Kupferkonzentration sollte quantifiziert worden sein sowie die natürlichen Bodeneigenschaften (z.B. pH-Wert, organischer Gehalt) möglichst umfassend beschrieben worden sein, um die Bioverfügbarkeit des Kupfer mit diesen Eigenschaften in Beziehung setzen zu können. Zudem sollte der Kausalzusammenhang zwischen der Kupferkonzentration und den beobachteten Effekten ausreichend stark belegbar sein. Das heißt, dass einerseits eine geeignete Kontrolle vorgelegen haben sollte (bekannt unbelasteter Standort mit gleichen Bodeneigenschaften und sonstigen Bedingungen wie Anbaukultur, landwirtschaftliche Praxis, etc.) und andererseits keine Studien berücksichtigt wurden, bei denen offenkundig Mischkontaminationen von Kupfer mit anderen Schadstoffen (meist weitere Schwermetalle wie Zink, Cadmium oder Blei) vorlagen. Zum Beispiel stellten Bengtsson und Rundgren (1982) signifikante Rückgänge der Abundanz und Artenzahl von Enchytraeen in Abhängigkeit von der Entfernung zu einer Messingfabrik fest. Da diese Anlage aber eine Mischung von Zink und Kupfer emittierte sind keine Rückschlüsse auf die Wirkung von Kupfer alleine möglich.

## 4 Freilandstudien: Ergebnisse

### 4.1 Auswertung der Freilandstudien

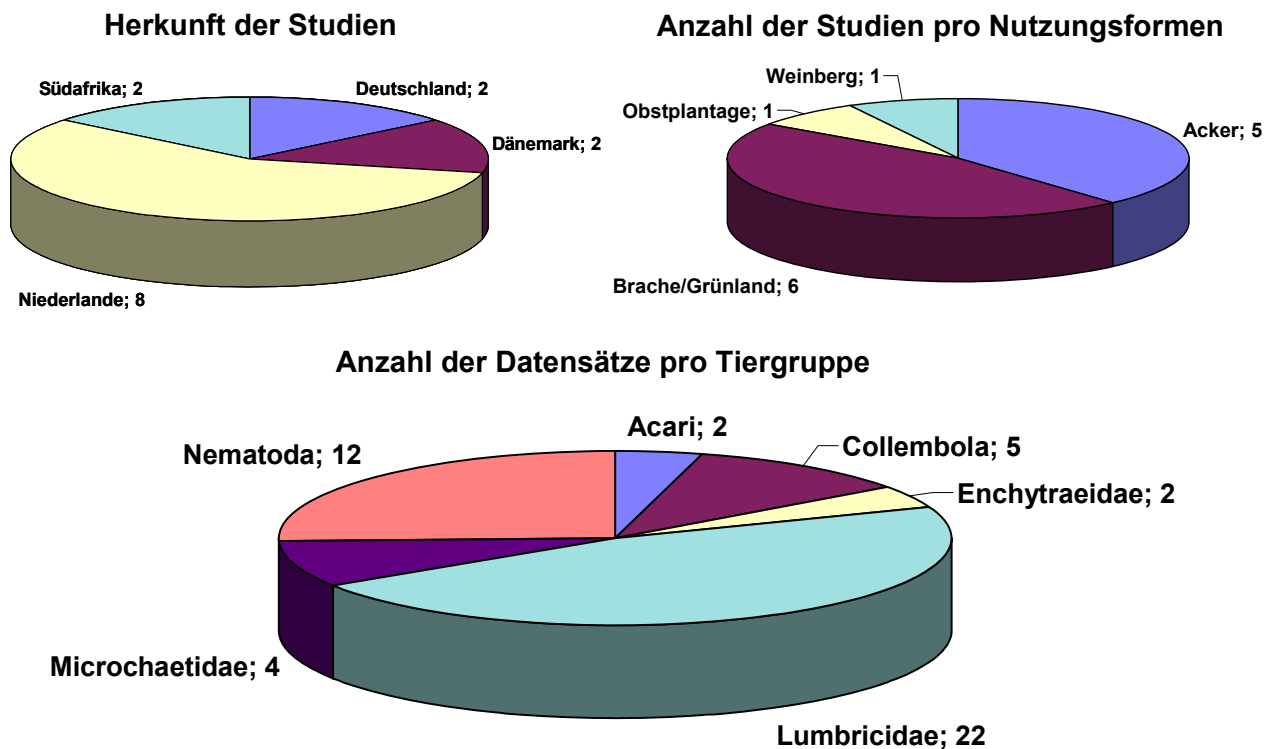
Aus ursprünglich 86 potentiell verwendbaren Publikationen in der wissenschaftlichen Literatur wurden nach Anwendung der in Kap. 3.4 genannten Auswahlkriterien insgesamt 14 separate Studien aus zehn Publikationen identifiziert, die für die Beurteilung der Effekte von Kupfer auf Bodeninvertebraten im Freiland herangezogen werden konnten. Diese ließen sich in sechs Monitoring-Studien und acht Freilandtests unterteilen und erbrachten insgesamt 47 Datensätze, wobei ein Datensatz aus der Information der Wirkung einer bestimmten Konzentration Kupfer auf eine bestimmte Tiergruppe oder –spezies an einem bestimmten Standort besteht (Tab. 8).

**Tab. 8: Übersicht über den Umfang der vorhandenen Freilanddaten**

|  |  |
|--|--|
| <b>Potentiell verwendbare Publikationen:</b> | 86   |
| <b>Tatsächlich verwendete Publikationen:</b> | 10   |
| <b>Anzahl Studien:</b>                       | 14 (6 Monitoring-Studien; 8 Freilandtests) |
| <b>Anzahl Datensätze gesamt:</b>             | 47   |

Die Studien stammten alle aus der gemäßigten Zone (2 aus Deutschland, 2 aus Dänemark, 8 aus den Niederlanden, sowie 2 aus Südafrika). Die Studien wurden überwiegend in Brache-/Grünland- (6 Studien) und Ackerflächen (5) durchgeführt. Es lagen jedoch auch je ein Ergebnis aus einer Obstplantage und einem Weinberg vor. Es wurden 2 Datensätze für Acari, 5 für Collembolen, 2 für Enchytraeidae, 22 für Lumbricidae, 4 für Microchaetidae sowie 12 für Nematoda angelegt (Abb. 3). Zusätzlich wurden vom Umweltbundesamt die noch nicht publizierten Zwischenergebnisse einer derzeit laufenden Regenwurm-Freilandstudie zur Verfügung gestellt. Eine Zusammenfassung der erfassten Studien findet sich in Anhang 3. Im Folgenden werden die einzelnen Studien kurz zusammengefasst und insbesondere unter Berücksichtigung der Bioverfügbarkeit vergleichend diskutiert.





**Abb. 3: Übersicht über die regionale Herkunft, Studien pro Nutzungsform und Datensätze pro Tiergruppe der ausgewerteten Freilanduntersuchungen**

#### 4.1.1 Monitoring-Studien

In einer Obstplantage in Betuwe (Niederlande) mit einer Kupferbelastung von 60 bis 80 mg/kg TG fand Ma (1983) keine Regenwurmfauna vor, jedoch ohne gleichzeitige Untersuchung einer geeigneten Kontrolle und ohne weitere Charakterisierung des untersuchten Bodens.

Filser et al. (1995) verglichen die Collembolen- und Regenwurmfauna zweier Ackerflächen der FAM München, die durch ihre unterschiedliche historische Bewirtschaftung in ihrer Kupferbelastung differierten. Die zuvor konventionell bewirtschaftete Fläche (Fruchtfolge) war unbelastet, während die intensiv bewirtschaftete Fläche (Hopfenanbau) eine Kupferkonzentration aus der Anwendung von Kupfer-Fungiziden von 149,8 mg/kg TG aufwies. Aufgrund dieser historischen Unterschiede in der Bewirtschaftung ist somit keine wirkliche Kontrollsituation gegeben, da die Ausgangssituation der Bodenbiozönose zu Beginn der zum Zeitpunkt der Studie vorliegenden Bewirtschaftung (Winterweizen und Sommergerste) unterschiedlich war. Die unbelasteten bzw. belasteten Flächen hatte einen

leicht sauren pH-Wert von 6,0 bzw. 6,1, waren mit einem organischen Kohlenstoffgehalt von 1,1% bzw. 1,6% (entspricht ca. 1,9% bzw. 2,8% organischem Gehalt) schwach bzw. mittel humos und die Bodenart war ein mittel sandiger Lehm bzw. stark lehmiger Sand. Die Abundanz der Collembolen und Regenwürmer sowie die Biomasse der Regenwürmer waren auf der belasteten Fläche deutlich geringer als auf der unbelasteten Fläche.

Pedersen et al. (1999) verglichen die Diversitätsindizes der Collembolenfauna an unterschiedlich stark mit Kupfersulfat (Holzschutzmittel) belasteten Flächen einer Brache in Hygum (Dänemark). Eine unbelastete Kontrollfläche lag für diese Untersuchungen nicht vor. Die Böden besaßen einen leicht sauren bis neutralen pH-Wert von 6,0 bis 7,1, waren stark humos (organischer Gehalt 4,5%) mit einer KAK von 11,7 meq/100 g und der Bodenart stark lehmiger Sand. Der Shannon-Wiener Diversitätsindex der mit 200 bis 499 und 500 bis 999 mg/kg TG Kupfer belasteten Flächen war statistisch signifikant gegenüber der mit 50 bis 199 mg/kg TG belasteten Fläche reduziert. Im Vergleich zwischen den beiden höher belasteten Flächen fand sich kein statistisch signifikanter Unterschied der Diversitätsindizes.

Belotti & Becker (2001) untersuchten Weinbergsböden mit einer historischen Kupferbelastung von 797 bis 2086 µg/kg. Die Extraktion erfolgte mittels Ammoniumnitrat, wodurch nur die mobile Fraktion erfasst wird, was als eine erste Näherung für den bioverfügbaren Anteil angesehen werden kann. Der pH-Wert der Böden lag mit 6,1 bis 7,3 im leicht sauren bis neutralen Bereich, sie waren mit 2,3 bis 5,2% organischem Gehalt mittel bis stark humos. Die Bodenart der Böden war lehmiger bis sandiger Ton. Die Autoren stellten eine gegenüber den unbelasteten Vergleichsflächen (Kupfergehalt 17-32 µg/kg) eine um über 50% geringere Regenwurmabundanz und Artenzahl fest.

Maraldo et al. (2006) bzw. Holmstrup et al. (2007) untersuchten die Enchytraeen- bzw. Collembolen- und Milbenfauna an unterschiedlich stark mit Kupfersulfat (Holzschutzmittel) belasteten Flächen einer Brache in Hygum (Dänemark). Eine unbelastete Kontrollfläche lag für diese Untersuchungen nicht vor (vgl. Pedersen et al. 1999). Der pH-Wert der mit 32, 395 und 890 mg Cu/kg belasteten Flächen betrug 6,5, 6,5 und 6,0 und der organische Gehalt 6,6%, 9,3% und 10,5%. Die Bodenart der Flächen war stark lehmiger Sand. Die

Enchytraeenabundanz war in den Flächen mit 395 bzw. 890 mg/kg TG bei der Frühjahrprobenahme um 90% bzw. 56% (beide signifikant) und der Herbstprobenahme 58% (signifikant) bzw. 37% (nicht signifikant) niedriger als in der Fläche mit 32 mg/kg TG. Die Artenzahl lag in beiden Flächen bei 3 gegenüber 9 (Frühjahr) und 7 (Herbst) in der am schwächsten kontaminierten Fläche. Die Collembolenabundanz lag bei 395 mg/kg TG im Frühjahr um 27% unterhalb und im Herbst um 6% über der Abundanz in der gering belasteten Fläche. Bei 890 mg/kg TG lag die Abundanz im Frühjahr 33% und im Herbst 6% höher als in der Vergleichsfläche. Die Unterschiede zwischen den Collembolenabundanzen waren in keinem Fall statistisch signifikant. Die Abundanz der Milben lag auf der Fläche mit 395 mg/kg TG Kupfer im Frühjahr und Herbst um 11% unter der Abundanz der Vergleichsfläche (nicht signifikant) und auf der Fläche mit 890 mg/kg TG um 87% (Frühjahr) bzw. 221% (Herbst) statistisch signifikant über der Abundanz der Fläche mit 32 mg/kg TG Kupfer.

#### 4.1.2 Freilandtests

Ma (1983) untersuchte sandige Grünlandflächen, die durch Applikation von 18 kg Cu/ha Kupfersulfat bzw. Schweinegülle über bis zu fünf aufeinander folgenden Jahren unterschiedlich stark belastet waren. Eine nähere Charakterisierung der Böden lag nicht vor. Die gemessenen Kupferkonzentrationen von 36, 60, 88 und 115 mg/kg TG aus der Applikation von Kupfersulfat führten zu einer Reduktion der Regenwurmabundanz gegenüber der Kontrolle (7 mg Cu/kg) von 10%, 23%, 49% und 80% fünf Jahre nach der ersten Applikation. Die Anwendung von Schweinegülle führte zu Kupferkonzentrationen von 22, 45 und 73 mg/kg TG und zu einer Reduktion der Regenwurmabundanz gegenüber der Kontrolle von 25%, 51% und 58%.

Ma (1988) untersuchte die Population von *Lumbricus rubellus* in durch Applikation von Schweinegülle über 3 bis 4 Jahre kupferbelastete Grünlandflächen. Der pH-Wert der Flächen war mit 4,8 bis 5,2 leicht sauer und mit einem organischen Gehalt von 4 bis 6% stark humos. Die KAK der sandigen Böden betrug 5 bis 9 meq/100 g. Die gemessenen Kupferkonzentrationen (0-3 cm Bodenschicht) von 28, 78 und 111 mg/kg TG führten zu einer Reduktion der Abundanz von *Lumbricus rubellus* gegenüber der Kontrolle (10 mg Cu/kg) von 23%, 61% und 67%. In einem Boden mit einer gemessenen Kupferkonzentration von 68 mg/kg TG wurde keine Reduktion der Abundanz (102% der Kontrolle) beobachtet. In jährlich

mit Kupfersulfat behandelten Grünlandflächen mit den gleichen physikalisch-chemischen Eigenschaften wie die mit Schweinegülle behandelten Flächen wurde bei Kupferkonzentrationen von 62, 118, 197 und 230 mg/kg TG eine Reduktion der Abundanz von *Lumbricus rubellus* gegenüber der Kontrolle (10 mg Cu/kg) von 11%, 22%, 59% und 80% beobachtet.

Korthals et al. (1996) führten eine umfangreiche Studie zum kombinierten Einfluss von Kupfer und pH-Wert auf die Nematodengemeinschaft eines Agroökosystems (Mais/Kartoffel) in Bovenbuurt, Wageningen (Niederlande) durch. Der Boden hatte einen organischen Kohlenstoffgehalt von 2,1%, eine KAK von 5,6 cmolc/kg und die Bodenart war reiner bis schwach schluffiger Sand. Die Flächen wurden mit 250, 500 und 750 kg/ha Kupfer behandelt (plus einer unbelasteten Kontrolle) und durch Anwendung von Schwefelblüte und Kalziumcarbonat auf die soll pH-Werte 4,0, 4,7, 5,4 und 6,1 eingestellt. Die Flächen wurden nach 10 Jahren auf ihren pH-Wert, Kupfergehalt und die Nematodenfauna untersucht. Der Kupfergehalt wurde sowohl durch Extraktion mit Salpetersäure (Gesamtgehalte) als auch Kalziumchlorid (bioverfügbarer Anteil) erfasst. Eine Übersicht über die Ergebnisse der Untersuchungen zeigt Tabelle 9. Sie zeigen deutlich die erhöhte Toxizität von Kupfer gegenüber Nematoden bei einem pH-Wert  $\leq 4,3$ . Bei höheren pH-Werten führen auch Konzentrationen von über 100 mg Cu/kg nicht zu einer Schädigung der Nematodenpopulation.

**Tab. 9: Einfluss von pH-Wert und Kupfer auf die Nematodenpoulation eines Ackerlands (Korthals et al. 1996)**

| Behandlung |                   | Messungen nach 10 Jahren |   |                                      |  |                               |
|------------|-------------------|--------------------------|---|--------------------------------------|--|-------------------------------|
| Soll-pH    | Kupfer<br>[kg/ha] | pH<br>(KCl)              | Cu<br>(HNO <sub>3</sub> )<br>[mg/kg TG] | Cu<br>(CaCl <sub>2</sub> )<br>[mg/L] | Nematoden-<br>abundanz<br>[Ind./100 g] | Nematoden-<br>abundanz<br>[%] |
| 4,0        | 0                 | 3,9                      | 25                                      | 0,10                                 | 3379                                   | -                             |
| 4,0        | 250               | 4,0                      | 65                                      | 0,32                                 | 3379                                   | 100                           |
| 4,0        | 500               | 3,9                      | 100                                     | 0,77                                 | 2366                                   | 70                            |
| 4,0        | 750               | 3,8                      | 134                                     | 1,40                                 | 1027                                   | 30 *                          |
| 4,7        | 0                 | 4,3                      | 27                                      | 0,04                                 | 4094                                   | -                             |
| 4,7        | 250               | 4,3                      | 78                                      | 0,18                                 | 4114                                   | 100                           |
| 4,7        | 500               | 4,3                      | 104                                     | 0,36                                 | 3297                                   | 81                            |
| 4,7        | 750               | 4,3                      | 151                                     | 0,71                                 | 2125                                   | 52 *                          |
| 5,4        | 0                 | 5,1                      | 27                                      | 0,03                                 | 5022                                   | -                             |
| 5,4        | 250               | 5,0                      | 74                                      | 0,08                                 | 4555                                   | 91                            |
| 5,4        | 500               | 4,7                      | 108                                     | 0,18                                 | 4468                                   | 89                            |
| 5,4        | 750               | 4,8                      | 160                                     | 0,25                                 | 4080                                   | 81                            |
| 6,1        | 0                 | 5,7                      | 29                                      | 0,02                                 | 4401                                   | -                             |
| 6,1        | 250               | 5,4                      | 65                                      | 0,06                                 | 3923                                   | 89                            |
| 6,1        | 500               | 5,5                      | 119                                     | 0,10                                 | 4898                                   | 111                           |
| 6,1        | 750               | 5,4                      | 168                                     | 0,14                                 | 4585                                   | 104                           |

\* statistisch signifikant unterschiedlich zur jeweiligen Kontrolle

Maboeta et al. (2002) applizierten 5 kg/ha Kupferoxichlorid auf Flächen bei Nieuwoudtville (Südafrika) und untersuchten den Boden-pH, die Kupferkonzentration und die Population der einheimischen Regenwürmer *Microchaetus sp.*. Der organische Anteil des Bodens betrug 6,4%, die Bodenart war ein schwach toniger Sand. Nach 2, 3, 6, und 18 Monaten lag der pH-Wert in der Kontrolle bei 5,3, 5,5, 5,5 und 5,4, in der Behandlung bei 4,9, 4,8, 4,5 und 5,5 und die Kupferkonzentration in der Behandlung bei 21,1, 30,0, 58,3 und 21,6 mg/kg TG. Die Abundanz war um 21% (nicht signifikant), 56% (signifikant), 60% (nicht signifikant; niedrige Kontrollabundanz) und 57% (signifikant) und die Biomasse um 33% (signifikant), 51% (signifikant), 67% (nicht signifikant; niedrige Kontrollbiomasse) und 70% (signifikant) gegenüber der Kontrolle (8,9, 8,3, 8,3 und 5,6 mg Cu/kg) reduziert. Die Interpretation dieser Studie ist aufgrund der fehlenden Dosis-Wirkungsbeziehung sowie niedriger Kontrollwerte schwierig.

In einer äquivalenten Studie zu Maboeta et al. (2002) untersuchten Maboeta et al. (2003) die Population der peregrinen Spezies *Aporrectodea caliginosa* in einem Grünland neben dem Eerste River bei Stellenbosch (Südafrika). Der organische Anteil des Bodens betrug 6,2%, die Bodenart war ein schwach lehmiger Sand. Nach 1, 2, 3, und 9 Monaten betrug der pH-Wert in der Kontrolle stets 6,4, in der Behandlung 6,0, 5,8, 6,0 und 6,4 und die Kupferkonzentration in der Behandlung 18,2, 30,4, 46,7 und 8,5 mg/kg TG. Die Abundanz war nach 1 und 9 Monaten um 66% (nicht signifikant) und 57% (signifikant) und die Biomasse um 67% (nicht signifikant) und 65% (signifikant) gegenüber der Kontrolle (10,8 und 7,3 mg Cu/kg) reduziert. Nach 2 und 3 Monaten wurde keine Reduktion der Abundanz und Biomasse gegenüber der Kontrolle (10,4 und 8,5 mg Cu/kg) beobachtet. Auch bei dieser Studie ist die Interpretation der Ergebnisse schwierig, da der Zeitverlauf der Wirkung mit Effekten nach 1 und 9 Monaten, nicht aber nach 2 und 3 Monaten, mit der Kupferbelastung nicht korreliert ist. Dies könnte mit dem geringen Abstand (teils Überlappung) zwischen den Kupferkonzentrationen auf der Behandlungs- und der Kontrollfläche zusammenhängen.

#### **4.1.3 Laufende Regenwurm-Freilandstudie**

Zur Untersuchung der Langzeiteffekte von Kupfer auf die Regenwurmpopulation wird derzeit im Auftrag eines Industriekonsortiums, der European Copper Task Force, eine umfangreiche Freilandstudie unter GLP (Gute Laborpraxis) gemäß ISO Richtlinie 11268-3 an zwei

Grünlandstandorten (Niefern und Heiligenzimmern) in Deutschland durchgeführt. Das Produkt Copper Hydroxide WP (500 g Cu/kg) wird in 300 L Wasser/ha in den jährlichen Aufwandmengen 4, 8 und 40 kg Cu/ha, verteilt auf drei Applikationen (Oktober, Dezember, März) pro Jahr angewandt. Hierbei diente die höchste Aufwandmenge als Positivkontrolle, das heißt hier werden im Versuchszeitraum deutliche Effekte auf die Regenwurmpopulation erwartet. Die Regenwurmzönose wird jeweils im November, März (vor erneuter Applikation) und Oktober (vor erneuter Applikation) mit der Kombination aus Handauslese und Formolaustreibung untersucht. Die Regenwürmer werden im Labor auf Artebene bestimmt. Die Kupferkonzentration wird jeweils vor und nach der Frühjahr- und Herbstapplikation bestimmt und zwar sowohl die Gesamtgehalte als auch der als bioverfügbar angenommene Anteil mittel  $\text{CaCl}_2$ -Extraktion. Ein Zwischenberichtsentswurf der Studie liegt für die ersten vier Jahre vor.

Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen: Die Kupferkonzentrationen in der Kontrolle am Standort Niefern (0-5 cm) betragen während der ersten vier Versuchsjahre 21,4 bis 31,9 mg/kg TG. In der Behandlungsstufe mit jährlich 4 kg Cu/ha war in dieser Zeit kein Anstieg der Kupferkonzentration im Boden zu verzeichnen (27,8-40,1 mg/kg TG). In der Behandlung mit jährlich 8 kg Cu/kg zeichnet sich ein langsamer Anstieg der Kupferkonzentration von 27,9 mg/kg TG vor der ersten Applikation auf im Maximum 57,1 mg/kg TG vor der 10. Applikation und 44,3 mg/kg TG nach der 12. Applikation ab. Bei der höchsten Aufwandmenge von jährlich 40 kg Cu/ha wurde hingegen ein deutlicher Anstieg der Kupferkonzentration von 27,9 mg/kg TG vor der ersten Applikation auf 185,3 mg/kg TG nach der 12. Applikation (Maximum 201,4 nach 10. Applikation) beobachtet. Ein ähnlicher Verlauf wurde am Standort Heiligenzimmern beobachtet. In der Kontrolle lag die Kupferkonzentration in den ersten vier Jahren zwischen 17,7 und 31,1 mg/kg TG und in der Behandlungsstufe mit jährlich 4 kg Cu/ha zwischen 26,5 und 36,3 mg/kg TG. Die Zunahme der Kupferkonzentration in der Behandlungsstufe mit jährlich 8 kg Cu/ha war etwas deutlicher erkennbar mit einer Ausgangskonzentration von 31,8 mg/kg TG und 58,7 mg/kg TG nach der 12. Applikation. In der Behandlungsstufe mit jährlich 40 kg Cu/ha stieg die Kupferkonzentration von 31,4 mg/kg TG vor der ersten Applikation auf 180 mg/kg TG nach der 12. Applikation mit einem zwischenzeitlichen einmaligen Peak von 332,8 mg/kg TG nach der 10. Applikation. Die Konzentration des bioverfügbaren Kupfer blieb über alle Behandlungsstufen und an beiden Standorten mit stets  $< 2$  mg/kg TG praktisch unverändert.

Lediglich in der höchsten Behandlungsstufe war am Standort Niefern ein leichter Anstieg auf 2,52 mg/kg TG zwischen der 9. und 10. Applikation zu beobachten. In der Bodenschicht von 5-30 cm Tiefe war insgesamt kein Anstieg der Kupferkonzentrationen zu verzeichnen.

Statistisch signifikante Effekte auf die Gesamtabundanz der Regenwürmer wurden in der höchsten Behandlungsstufe bei der 7. (Niefern) bzw. 8. (Heiligenzimmern) Probenahme und ab der 10. Probenahme an beiden Standorten beobachtet (Reduktion gegenüber der Kontrolle 34,5% bis 64,9%). Zusätzlich wurde in der 12. Probenahme am Standort Heiligenzimmern eine statistisch signifikante Reduktion der Regenwurmabundanz um 22,8% in der Behandlungsstufe mit jährlich 8 kg Cu/ha beobachtet. Somit ist die Eignung der Extraktion mit CaCl<sub>2</sub> zur Ermittlung des bioverfügbaren Anteils wie bereits oben erwähnt in Zweifel zu ziehen (Smith et al 2008). Bei der näheren Betrachtung einzelner Regenwurmartens (z.B. *Aporrectodea caliginosa*, *Lumbricus rubellus*), taxonomische (z.B. tanylobe, epilobe Juvenile) oder ökologischer (z.B. epigäisch, endogäisch) Gruppen wurden vereinzelt weitere statistisch signifikante Effekte beobachtet, jedoch ohne erkennbares Muster. Eine detaillierte Auswertung auf Art- bzw. Gruppenebene steht allerdings noch aus.

Diese Zwischenergebnisse lassen noch keine abschließende Beurteilung der auf 10 Jahre angelegten Studie zu. Ab drei Versuchsjahren treten in der Behandlung mit der höchsten Aufwandmenge regelmäßig deutliche Effekte auf die Regenwurmfauna auf. Zudem wird ab dem vierten Versuchsjahr auf einer der beiden Standorte auch ein signifikanter Rückgang der Regenwurmabundanz bei der mittleren Aufwandmenge gefunden. Es ist bemerkenswert, dass diese Effekte bislang nicht mit den gemessenen bioverfügbaren Kupferkonzentrationen in Beziehung zu setzen sind. Es bleibt abzuwarten, wie sich die Regenwurmpopulationen bei einer weiteren Kupferakkumulation im Boden entwickeln wird.

#### **4.2 Weitere qualitativ verwendbare Literaturquellen**

In einigen Fällen, speziell in Langzeit-Monokulturen, konnte ein Bezug zwischen Pestizidanwendungen und negativer Veränderungen der Regenwurmzönose hergestellt werden. So wurde beim Vergleich der Regenwurmbesiedlung zweier Flächen, die in den zwei Jahren vor der Beprobung mit Weizen bzw. Hopfen bepflanzt wurden, ein klarer Unterschied gefunden Nagel (1996): Abundanz (171,6 zu 0,9 ind/m<sup>2</sup>), Biomasse (9,7 zu 0,3 g DW/m<sup>2</sup>),



Artenzahl (5 zu 3) und Altersstadienverhältnis (92 : 8 zu 68 : 32) waren signifikant unterschiedlich. Dafür war sehr wahrscheinlich ein hoher Kupfergehalt im Boden des Hopfenfeldes (140 mg/kg TG), der durch die regelmäßige Ausbringung kupferhaltige Fungizide verursacht wurde, verantwortlich. Ähnlich argumentierte schon Raw (1962), der als Grund für einen drastischen Rückgang der Regenwürmer in einer englischen Obstplantage ebenfalls kupferhaltige Fungizide ansah.

Eine gegenüber dem Vorkommen von Schwermetallen mehrfach beobachtete Reaktion bei Regenwürmern ist die Entwicklung einer physiologischen oder genetischen Resistenz. Eine solche Resistenz gegenüber Kupfer wurde z.B. bei den auf Bergwerksaushub lebenden Arten *Lumbricus rubellus* und *Dendrodrilus rubidus* nachgewiesen (Langdon et al. 2001). Allerdings scheint die Vererbung dieser Eigenschaft nicht möglich zu sein (Langdon et al. 2003). Dagegen ließ sich bei der Enchytraeenart *Cognettia sphagnetorum* eine Weitergabe einer – (nicht vollständigen: LC50-Werte waren bei den resistenten Individuen um 20 – 25% höher als bei Tieren, die vorab in unkontaminierten Böden gelebt hatten) - Resistenz gegenüber hohen Kupfergehalten (ca. 2000 mg/kg TG Totalgehalt) an die Nachkommen direkt beobachten, da sich diese Tiere nur durch Fragmentation fortpflanzen (Salminen & Haimi 2001). Aufgrund dieser non-sexuellen Reproduktionsweise war aber nicht feststellbar, ob die beobachtete Resistenz eine genetische Basis hat oder nicht. Die geringere Körpergröße von Tieren, die in einem Kupfer-belasteten Boden lebten, deutet allerdings daraufhin, dass diese Würmer den Kupfergehalt im Körper zumindest teilweise regulieren können (Sjögren et al. 1995) – eine Fähigkeit, die auch bei Regenwürmern nachgewiesen wurde (Morgan & Morgan 1990; Marinussen et al. 1997; Vijver 2000). Dies wäre ein Beleg dafür, dass die Resistenzausbildung energetische „Kosten“ verursacht, die sich in einem geringeren Wachstum niederschlagen. Unklar ist allerdings, inwieweit sich diese individuellen Wirkungen auf der Populationsebene auswirken. Daher sollte untersucht werden, ob solche Tiere, zum Beispiel eine geringere Nachkommenzahl oder einen höheren Prädationsdruck haben – d.h. wie sich die Populationsdynamik mittel- und langfristig entwickelt.

#### **4.3 Beispiele für nur eingeschränkt geeignete Freilandstudien**

In weiteren, teils sehr aufwändigen Freilandstudien wurde (u.a.) die Wirkung von Kupfer auf Bodenorganismen untersucht, doch in einer Art und Weise, die ihre Einbeziehung in die Datenbank weitgehend ausschließt. Zwei dieser Studien werden im Folgenden genauer

vorgestellt, da die dort vorgestellten Daten eine indirekte Beurteilung der Kupferbelastung von Weinbergböden erlauben: In der ersten Studie liegen nur sehr wenige Daten zur Kupferbelastung vor, während die zweite Studie methodische Probleme hat.

In der Dissertation von Kühle (1986) wurden ca. 40 Standorte in den Weinbaugebieten Ahr, Mittelrhein, Rheinhessen, Rheinpfalz, Rheingau und Unterfranken in Hinsicht auf ihre Regenwurmbesiedlung (Artebene) untersucht. Interessant ist dabei vor allem, dass an mehreren dieser Standorte sowohl die Weinbauflächen als auch direkt benachbarte Standorte mit anderer Landnutzung (Wald, Obstbau, Grünland oder Acker) in die Untersuchung einbezogen wurden. Allerdings ist die Genauigkeit der Charakterisierung der einzelnen Standorte sehr unterschiedlich. Vor allem gibt es außer qualitativen Angaben zum Einsatz von PSM (z.B. regelmäßiger Einsatz des Fungizids Kupferoxychlorid) nur für drei Standorte Angaben zur Konzentration von Kupfer im Boden. Trotz dieser Einschränkungen wird im Folgenden versucht, auf der Grundlage der in dieser Arbeit enthaltenen Daten die Unterschiede in der Regenwurmbesiedlung von – unter anderem – durch Kupfer belasteten Weinbergböden im Vergleich zu anders genutzten aber benachbarten Standorten herauszuarbeiten (Tab. 9; die Rohdaten dazu sind in Anhang 2 aufgeführt).

Nach dieser Aufstellung unterscheidet sich die Regenwurmzönose der Weinbergböden kaum von der der Äcker, wohl aber deutlich von der der naturnahen Flächen, in denen deutlich mehr Lumbriciden gefangen wurden. Dabei ist allerdings zu beachten, dass mehrere dieser naturnahen Flächen sehr klein waren bzw. nah an intensiv genutzten Flächen lagen, so dass ein Teil der dort beobachteten Unterschiede eventuell auf Einflüsse durch Spraydrift o.ä. hervorgerufen worden sein könnte. Dieser Trend ist bei der Biomasse und der Artenzahl nicht erkennbar, was teils an der großen Bandbreite innerhalb jeder der drei Gruppen liegt, teils an der für eine Differenzierung zu kleinen Absolutzahl an Arten. Bei der Biomasse wird der Vergleich dadurch erschwert, dass die einzelnen Arten sich drastisch im Individualgewicht unterscheiden, so dass das Auftreten einiger weniger großkörperiger Tiefgräber wie *Lumbricus terrestris* in einem Weinberg Dutzende kleinerer Mineralschichtbewohner im benachbarten Wald ausgleicht. Auch an südafrikanischen Weinbergstandorten wurden auffällig häufig nur noch großkörperige Individuen gefunden, was auf eine Beeinträchtigung der Reproduktion hinweist (Eijsackers et al. 2005). Auffällig ist allerdings, dass an vier der 18 Weinbergstandorte überhaupt keine Regenwürmer gefangen wurde – was weder bei den

Äckern noch an den naturnahen Standorten vorkam. Da leider nur an zwei Weinberg- und einem Ackerstandort die Kupferkonzentration bekannt ist (67 – 158 mg/kg Boden TG) – und sich dort keine Auffälligkeiten zeigten – kann nur darüber spekuliert werden inwieweit kupferhaltige Fungizide für die geringere Abundanz in den Weinbergböden verantwortlich sind.

**Tab. 9: Abundanz, Biomasse und Artanzahl (jeweils Mittelwert und Standardabweichung sowie Bandbreite) der Regenwürmer in 18 Weinbergböden im Vergleich zur Situation in 5 landwirtschaftlich genutzten Standorten und 9 naturnahen Flächen deutscher Weinbergregionen (Kühle 1986)**

| Landnutzung | Standortzahl | Abundanz [ind/m <sup>2</sup> ] | Biomasse [g TG/m <sup>2</sup> ] | Artenzahl            |
|-------------|--------------|--------------------------------|---------------------------------|----------------------|
|             | 1            |                                |                                 |                      |
| Acker       | 5            | 34,6 ± 29,0<br>(18 – 86)       | 2,7 ± 2,6<br>(1,2 – 7,3)        | 3,6 ± 0,9<br>(3 – 5) |
| Weinberg    | 18           | 36,7 ± 36,1<br>(0 – 83)        | 6,8 ± 7,3<br>(0 – 20,7)         | 1,9 ± 1,4<br>(0 – 4) |
| Wald u.ä.   | 9            | 185,3 ± 131,0<br>(16 – 348)    | 6,8 ± 4,1<br>(2,5 – 14,1)       | 4,4 ± 2,0<br>(2 – 8) |

Eine weitere, sehr umfangreiche Monitoring-Studie wurde von Belotti (1997) auf 54 Standorten in Baden-Württemberg durchgeführt. Diese vor mindestens 10 Jahren aus der Nutzung genommenen Flächen verteilten sich auf drei Weinbau- und eine Hopfenregion, wobei jeweils neben den durch Kupfer belasteten Standorten benachbarte Referenzflächen identifiziert wurden. Letztere unterschieden sich – zumindest weitgehend – nur in dem Kupfergehalt voneinander. Ziel der Arbeit war es, Prüf- und Belastungswerte für die Beeinträchtigung des Bodens als Lebensraum für wirbellose Bodentiere durch Kupfer abzuleiten. Als Ergebnis wurde ein Belastungswert von 700 µg/kg NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-extrahierbares Kupfer (nach einer späteren Publikation: 677; Belotti 1998) bzw. unter Einberechnung einer auf der Grundlage von 324 Flächen in Baden-Württemberg abgeschätzten Kupfermobilität von 3% ein Prüfwert von 23 mg Gesamtgehalt/kg abgeschätzt. Dieses Ergebnis ähnelt sehr dem über Labortestergebnisse mit verschiedenen Bodenorganismen abgeleiteten Vorsorgewert für Kupfer (27,66 mg Gesamtgehalt/kg; vgl. Kap. 2.5) und ist demnach hinsichtlich der Größenordnung her plausibel. Weitergehende Schlussfolgerungen sind aus

dieser Studie allerdings nicht ableitbar, da sie im Detail methodisch nicht nachvollziehbar ist. Im Besonderen ist zu kritisieren, dass

- die Ableitung auf der Grundlage des Vorkommens von nur drei endogäischen Regenwurmartarten erfolgt (insgesamt wurden an diesen Standorten 13 Arten gefunden, darunter die auch als sehr empfindlich bekannte Spezies *Lumbricus terrestris*), von denen eine nur auf drei Flächen vorkam – und diese gehörten alle zu den kontaminierten Standorten (zum Vergleich: die HC5-Ableitung basiert auf Labortests mit ca. 30 Spezies);
- die Auswahl der drei Arten auf der Analyse von Akkumulationsstudien erfolgte, die aber keinen Aufschluss über toxische Wirkungen geben;
- die Verwendung von Ammoniumnitrat nur bedingt auf den für Regenwürmer bioverfügbaren Anteil zurückschließen lässt. Aus Versuchen mit gespikten Böden scheint eher die Konzentration von Kupfer im Porenwasser für eine von den jeweiligen Bodeneigenschaften unabhängige Beurteilung der Wirkungen, jedenfalls bei Enchytraeen, geeignet zu sein (Koen & Lock 2003).
- keine Angaben darüber gemacht werden, ob die Standorte nur durch Kupfer oder auch durch andere chemische oder physikalische Faktoren belastet sind;
- die Rohdaten zur Abundanz und Biomasse der Regenwürmer nicht mit Literaturdaten vergleichbar sind, da sich diese Zahlen auf „Liter Boden ohne Steingehalt“ beziehen, während sonst in allen Freilandstudien als Bezugsrahmen die Zahl der Individuen bzw. der Biomasse pro m<sup>2</sup> verwendet wird.

Aus diesen Gründen wurde diese Studie in der Datenbank zu Freilanduntersuchungen nicht berücksichtigt.

#### **4.4 Beispiele für nicht geeignete Freilandstudien bzw. Reviews**

Im Jahr 1999 wurde von Kudell ein Gutachten zu möglichen Auswirkungen von Kupfer in Weinbergböden auf Regenwürmer erstellt, das allerdings aufgrund innerer Widersprüche, sehr selektiver Literaturlauswahl und falschen Grundannahmen (z.B. Weinbergböden sind Produktionsflächen, für die ein strenger Arten- und Biotopschutz unangebracht ist) für dieses Gutachten nicht geeignet ist. Insbesondere überrascht die Argumentation, nach der beispielhaft ein saisonaler Eintrag von 1,35 mg/kg Boden TG einer Kupferkonzentration von ca. 350 mg/kg Boden TG an einem gut mit Regenwürmern besiedelten Standort gegenübergestellt wird. Ganz abgesehen davon, dass es laut der bisher ausgewerteten

Literatur bei so hohen Konzentrationen wenig oder gar keine Regenwürmer mehr gibt, kann man aus der großen Differenz nicht schließen, dass das ökologische Gleichgewicht in Weinbergsböden nicht unverhältnismäßig beeinträchtigt wird – sondern nur, dass es eine Frage der Zeit ist.

Im Rahmen der Diskussion des Draft Assessment Reports (DAR 2007) wurde ein Gutachten zur Wirkung von Kupfer auf Regenwürmer erstellt, dessen Ergebnisse (soweit diese in dem sprachlich und formal nicht akzeptablem Bericht überhaupt identifizierbar waren) im Folgenden kurz vorgestellt werden sollen (Lemercier et al. o.J.). Trotz seines Titels beschäftigt sich dieses Dokument weit überwiegend mit Hintergrundinformationen zur Biologie, Biogeographie und Ökologie von Regenwürmern in Europa. Ökotoxikologische Aspekte werden, wenn überhaupt, im Kontext der Wirkung landwirtschaftlicher Maßnahmen im Allgemeinen bzw. Schwermetallen im Besonderen angesprochen, so dass die Wirkung oder Verfügbarkeit von Kupfer im Text nur sporadisch auftaucht – und dann primär auf der Laborebene. Allerdings wird mehrfach auf Ergebnisse französischer Freilanduntersuchungen (primär in Weinbaugebieten der Champagne) verwiesen (zitiert als Cluzeau et al. 2003), die aber nach Angabe einer der Co-Autorinnen bis heute nicht anderweitig veröffentlicht wurden, so dass diese Angaben nicht verifiziert werden konnten. Die Studie kommt zu dem Schluss, dass, trotz der auf der Laborebene reproduzierbaren Wirkungen von Kupfer auf Regenwürmer, es aufgrund der vielen die Toxizität von Kupfer determinierenden Faktoren nicht möglich ist, einen Grenzwert für Wirkungen im Freiland festzulegen. Demzufolge wird weitere Forschung zur Integration ökologischer und toxikologischer Indikatoren vorgeschlagen. Für die Fragestellung dieses Gutachtens ist dieses Dokument damit nicht aussagekräftig.

#### **4.5 Diskussion der Freilandergebnisse**

Aufgrund des Fehlens eines standardisierten Vorgehens bei den Freilanduntersuchungen gestalten sich der Vergleich der Studien und die Beurteilung des Einflusses von Standortfaktoren auf die Bioverfügbarkeit von Kupfer unter Freilandbedingungen schwierig.

Für die Lumbricidae liegen mit Abstand die meisten Daten vor und weisen im Vergleich zu anderen Invertebraten eine hohe Empfindlichkeit auf (Abb. 4+5). Ein gehäuftes Auftreten deutlicher Effekte (> 30% Unterschied zur Kontrolle) lässt sich ab einer Kupferkonzentration

von ca. 50 mg/kg TG feststellen. Zu den ebenfalls zu den Oligochaeten gehörigen Enchytraeen wurden ebenfalls deutliche Effekte beobachtet, jedoch liegen hier auch nur Daten von Flächen mit sehr hohen Kupferkonzentrationen vor (Maraldo et al. 2006; Abb. 6). Es wurden jedoch auch bei niedrigeren Konzentrationen starke Effekte auf einheimische (Microchaetidae) wie peregrine Regenwurmarten (*Aporrectodea caliginosa*) in Südafrika festgestellt (Maboeta et al. 2002; 2003; Abb. 5+7). In diesen Studien wurde aber keine eindeutige Abhängigkeit der Regenwurmabundanz von der jeweils gemessenen Kupferkonzentration beobachtet, sodass die Belastbarkeit des gefundenen Ergebnisses unklar bleibt. Möglicherweise reagierten die Microchaetidae weniger auf die (relativ niedrigen) Kupfergehalte als auf die nach wiederholter Anwendung von Kupferoxichlorid abgesenkten pH-Werte des Bodens.

Für Arthropoden liegen nur wenige Ergebnisse aus Freilanduntersuchungen vor. Diese weisen jedoch tendenziell auf eine niedrige Empfindlichkeit von Collembolen und Milben hin (Holmstrup et al. 2007; Abb. 4, 8, 9). Selbst bei hohen Kupferkonzentrationen von 890 mg/kg TG wird keine Abnahme der Abundanz sondern im Gegenteil eine Stimulation, vermutlich bedingt durch indirekte Effekte (verbesserte Nahrungsverfügbarkeit nach Ausfall der Oligochaeten?), beobachtet. Dem gegenüber beobachteten Filser et al. (1995) eine Abnahme der Collembolenabundanz bereits bei 149,8 mg/kg TG. Die Interpretation der Ergebnisse wird jedoch durch das Fehlen einer geeigneten Kontrolle erschwert. Die Unterschiede in den Bodeneigenschaften zwischen den beiden Studien (niedrigerer organischer Gehalt und leicht niedrigerer pH-Wert bei Filser et al. (1995)) könnten ein Hinweis auf eine unterschiedliche Bioverfügbarkeit des Kupfer sein, dies lässt sich jedoch beim derzeitigen Erkenntnisstand nicht eindeutig belegen.

Als bestes Beispiel für den Einfluss des pH-Werts auf die Bioverfügbarkeit von Kupfer kann die Nematodenstudie von Korthals et al. (1996) dienen. Hier wird die klare Abhängigkeit der Bioverfügbarkeit des Kupfers vom pH-Wert deutlich (Abb. 10; vgl. Tabelle 9). Erst bei einem entsprechend niedrigen pH von  $\leq 4,3$  treten bei einer gleichzeitigen Kupferkonzentration von größer 100 mg/kg TG deutliche Effekte auf die Nematodenpopulation auf. Aufgrund der ähnlichen Expositionssituation ist zu erwarten, dass eine ähnliche Abhängigkeit auch für Oligochaeten (Lumbricidae und Enchytraeidae) gilt, jedoch liegen für hier keine

Untersuchungsergebnisse bei entsprechend niedrigem pH-Wert vor. Es ist jedoch davon auszugehen, dass sich bei einer Versauerung des Bodens, z.B. aufgrund einer künftigen Änderung der Nutzung (ausbleibende Kalkung), ein erhöhtes Risiko für die Bodenbiozönose ergeben kann.

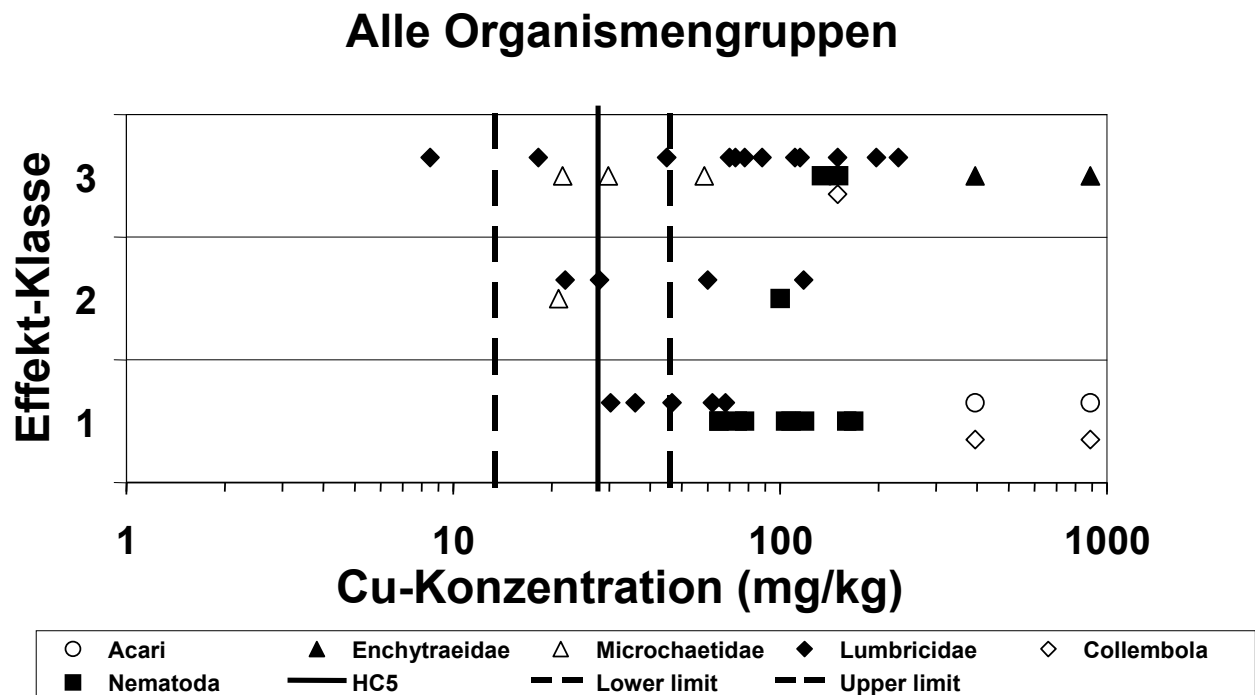


Abb. 4: Effekte von Kupfer auf Bodeninvertebraten im Freiland und Vergleich mit auf Basis von NOEC/EC10-Werten abgeleitetem HC5 (= 27,66 mg/kg; 13,38 – 46,12 mg/kg) (Römbke & Jänsch 2007)

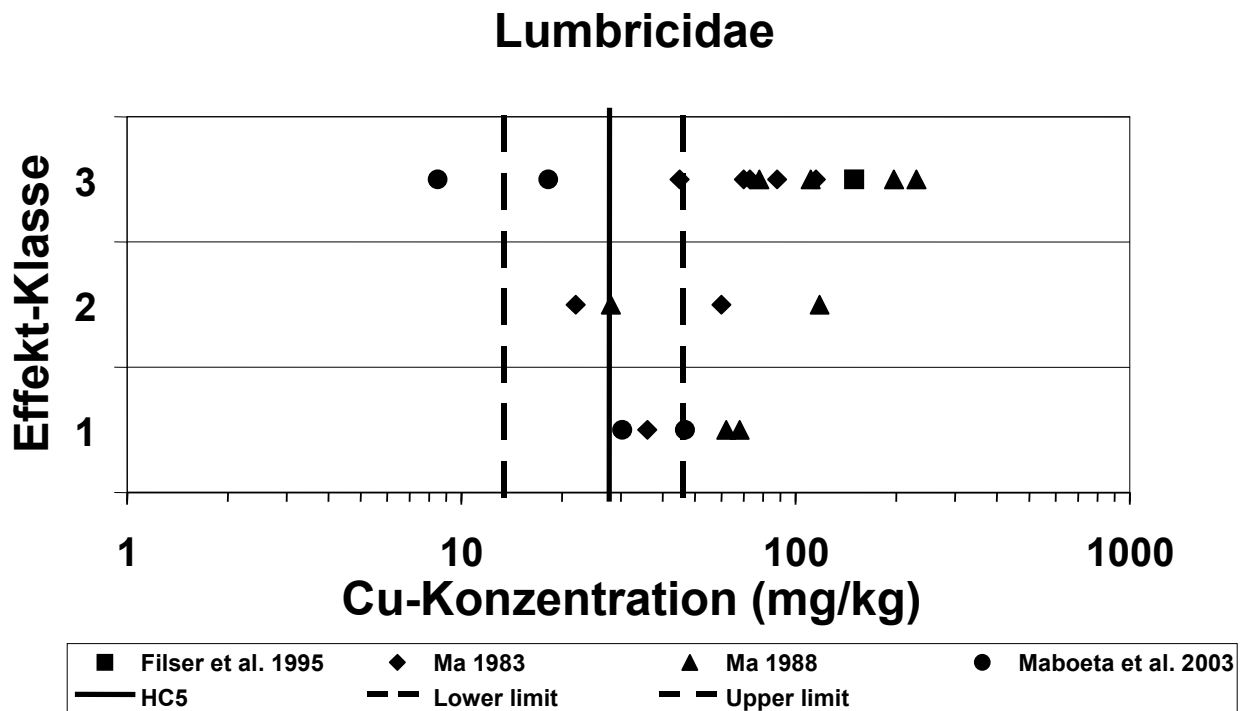


Abb. 5: Effekte von Kupfer auf Lumbricidae im Freiland und Vergleich mit auf Basis von NOEC/EC10-Werten abgeleitetem HC5 (= 27,66 mg/kg; 13,38 – 46,12 mg/kg) (Römbke & Jänsch 2007)

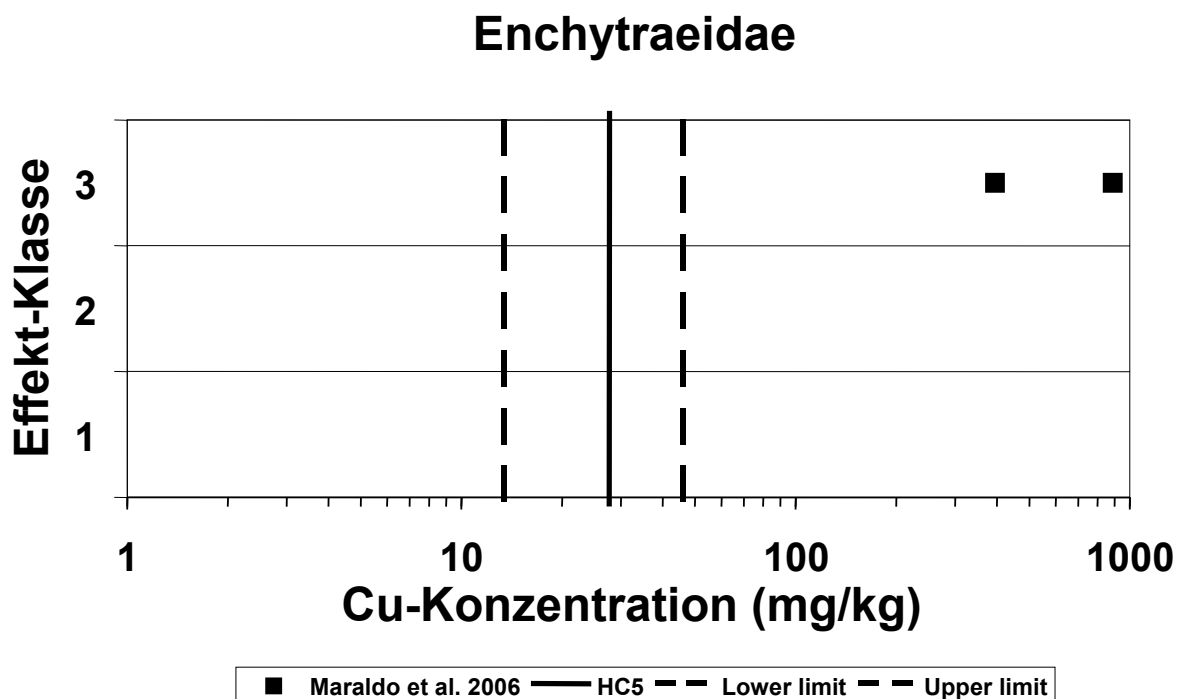


Abb. 6: Effekte von Kupfer auf Enchytraeidae im Freiland und Vergleich mit auf Basis von NOEC/EC10-Werten abgeleitetem HC5 (= 27,66 mg/kg; 13,38 – 46,12 mg/kg) (Römbke & Jänsch 2007)



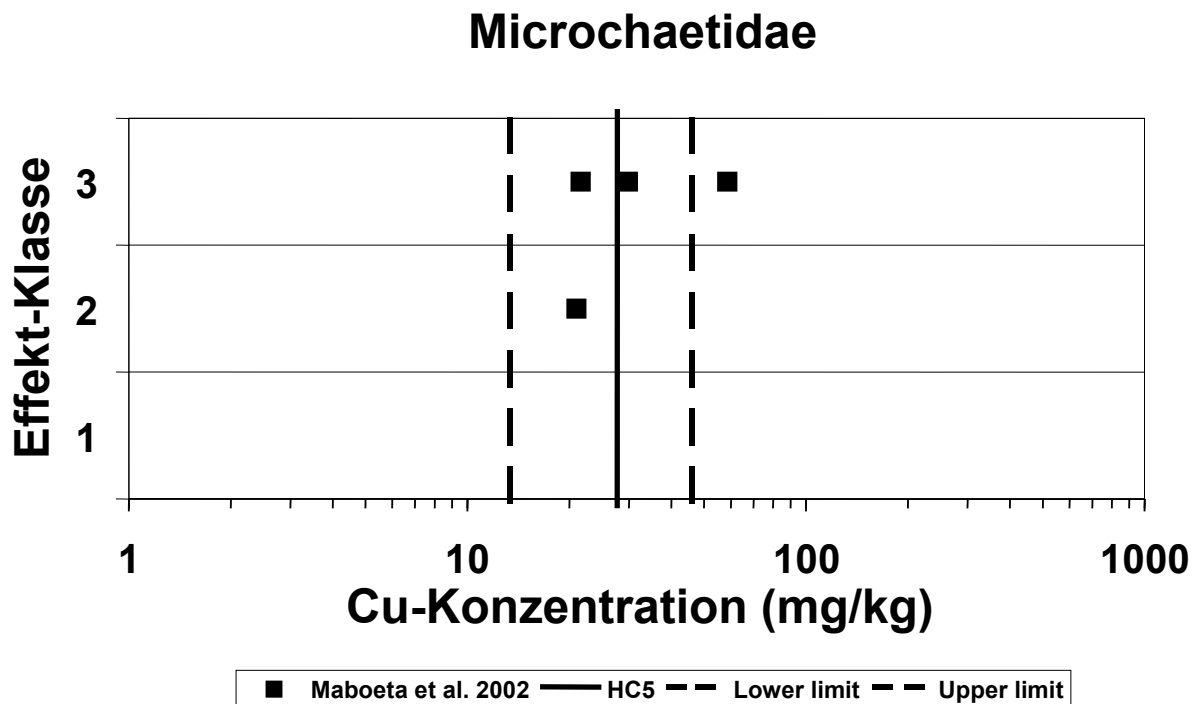


Abb. 7: Effekte von Kupfer auf Microchaetidae im Freiland und Vergleich mit auf Basis von NOEC/EC10-Werten abgeleitetem HC5 (= 27,66 mg/kg; 13,38 – 46,12 mg/kg) (Römbke & Jänsch 2007)

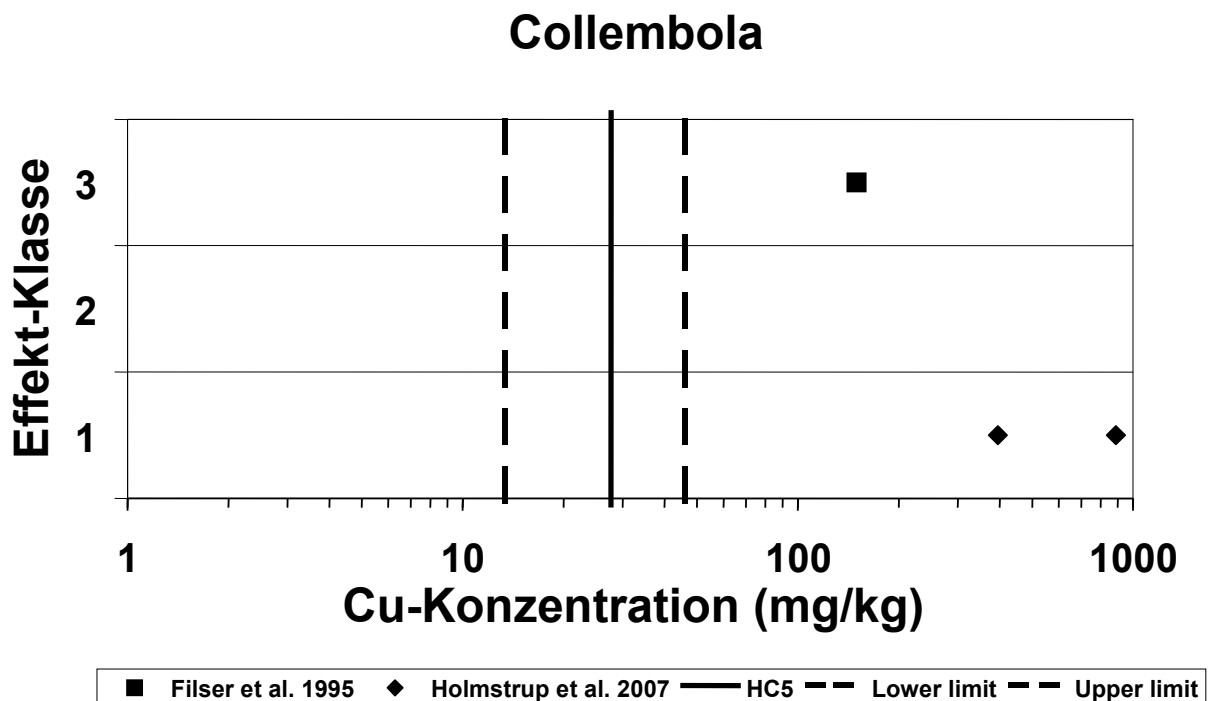


Abb. 8: Effekte von Kupfer auf Collembola im Freiland und Vergleich mit auf Basis von NOEC/EC10-Werten abgeleitetem HC5 (= 27,66 mg/kg; 13,38 – 46,12 mg/kg) (Römbke & Jänsch 2007)

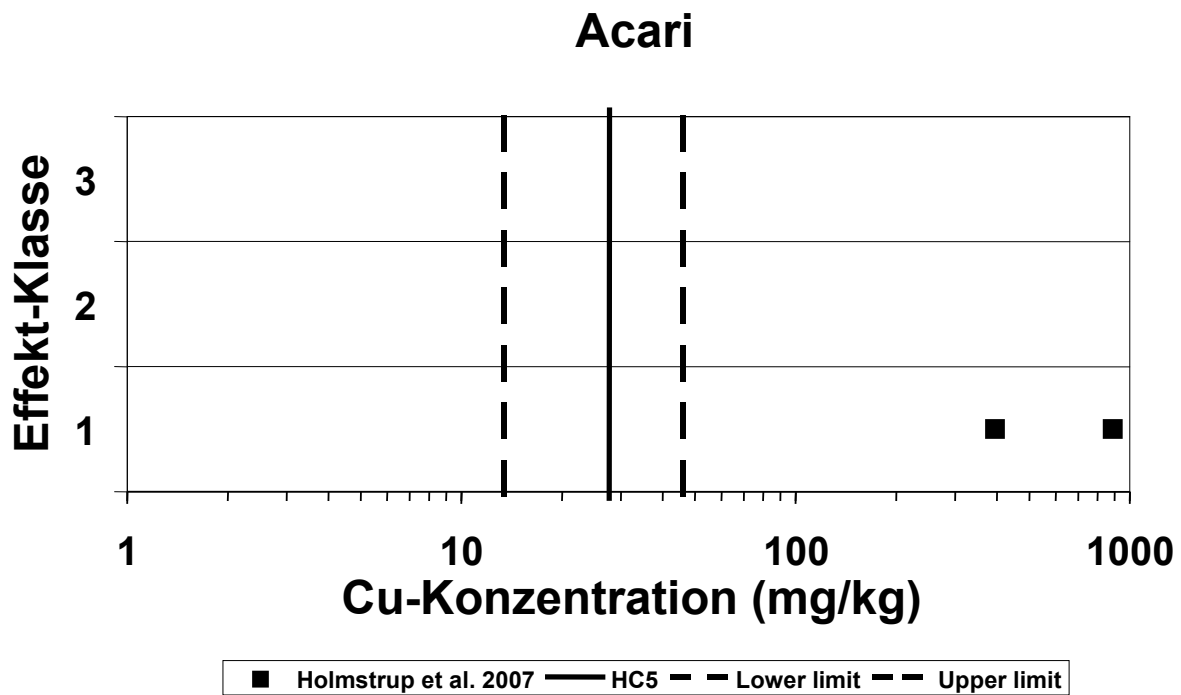


Abb. 9: Effekte von Kupfer auf Acari im Freiland und Vergleich mit auf Basis von NOEC/EC10-Werten abgeleitetem HC5 (= 27,66 mg/kg; 13,38 – 46,12 mg/kg) (Römbke & Jänsch 2007)

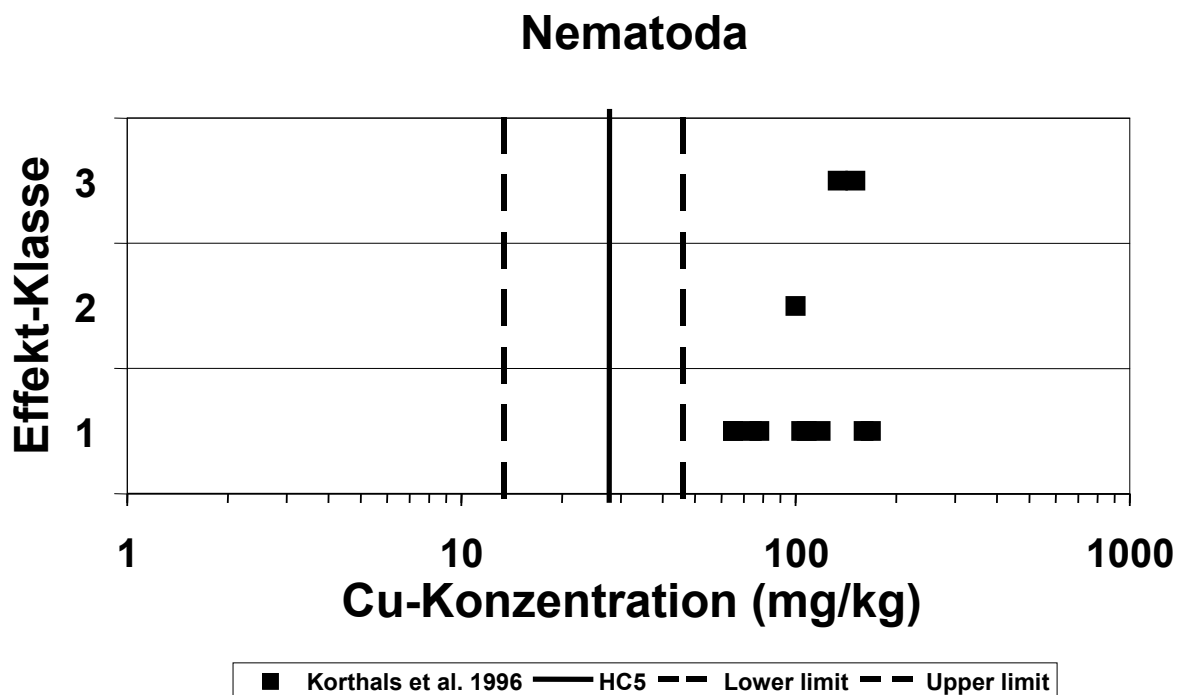


Abb. 10: Effekte von Kupfer auf Nematoda im Freiland und Vergleich mit auf Basis von NOEC/EC10-Werten abgeleitetem HC5 (= 27,66 mg/kg; 13,38 – 46,12 mg/kg) (Römbke & Jänsch 2007)

#### 4.6 Fazit der Freilandergebnisse

Bei der Zusammenfassung der bisher beschriebenen Ergebnisse zeigt sich, dass die beobachteten Effekte gut den anhand von ökotoxikologischen Effektdaten (NOEC/EC10; Römbke & Jänsch 2007) aus dem Labor abgeleiteten HC5 widerspiegeln (Abb. 4). Somit ist insbesondere in Dauerkulturen von einem erheblichen Gefährdungspotenzial für Bodeninvertebraten infolge eines langjährigen Einsatzes kupferhaltiger PSM auszugehen (vgl. Tab. 5). Die Dynamik der langjährigen Akkumulation von Kupfer ist jedoch noch nicht ausreichend verstanden. Die laufende Regenwurm-Freilandstudie kann möglicherweise Aufschluss hierüber erbringen. Zudem sind der derzeitige Belastungszustand mit Kupfer und seine ökologischen Auswirkungen nicht flächendeckend bekannt. Der Ist-Zustand in den verschiedenen Anbaukulturen sollte daher möglichst detailliert beschrieben werden, um die zusätzlichen Auswirkungen künftiger Einträge von Kupferfungiziden in diese Systeme beurteilen zu können. Dies kann beispielsweise auch durch ein Monitoring der Kupfergehalte von Böden mit bekanntermaßen langjährigen niedrigen Kupfereinträgen evaluiert werden. Parallel dazu sollte die jeweilige Besiedlung durch Bodenorganismen, im Minimum die der Oligochaeten, erfasst werden.

Es wird empfohlen, weitere Langzeit-Freilandstudien auf der Grundlage des Regenwurmtests (ISO 1998) durchzuführen. Dabei sind zum einen die kürzlich veröffentlichten technischen Empfehlungen zur Verbesserung der Testdurchführung (Kula et al. 2006) als auch die Vorschläge zur Auswertung und Qualitätssicherung (De Jong et al. 2006) zu beachten. Mindestens ebenso wichtig ist aber, die Bandbreite der getesteten Böden als auch die der Organismen zu erhöhen: So sollten z.B. Tests in verschiedenen Regionen der EU durchgeführt werden, um entsprechend unterschiedliche Bodeneigenschaften (z. B. in Hinsicht auf pH, Textur, organischem Gehalt usw.) abzudecken. Neben Regenwürmern kommen im Fall von Kupfer auch Organismen wie Enchytraeen, Nematoden und Landschnecken als potentiell empfindliche Testorganismen in Frage.

In solchen Freilandtests sollten neben den bodenkundlichen, chemischen und biologischen Parametern auch die ökosystemaren Auswirkungen möglicher Beeinträchtigungen von Bodenorganismen erfasst werden. Als Beispiel sei hier die Studien von Eijsackers et al. (2005) sowie Maboeta et al. (2002; 2003) genannt, die in südafrikanischen Weinbaugebieten

sowohl niedrigere Abundanzzahlen als auch fehlende Wiederbesiedlung von bzw. durch Regenwürmer fanden. Als Konsequenz dieses Fehlens wurde in den Weinbergböden eine höhere Bodendichte sowie ein geringerer Abbau organischen Materials im Vergleich zu nah gelegenen Wiesen gemessen. Diese Auswirkungen könnten durch entsprechende Bodenbearbeitung ausgeglichen werden, doch weisen die Autoren zu Recht darauf hin, dass im Interesse einer nachhaltigen und effizienten Bewirtschaftung eher natürliche biologische Prozesse stimuliert als maschinelle Maßnahmen intensiviert werden sollten.

## 5 Schlussfolgerungen und Empfehlungen

Die im Rahmen der laufenden Umweltrisikobewertung für kupferhaltige PSM zu beantwortende Frage ist, ob mit nicht vertretbaren Auswirkungen auf den Naturhaushalt infolge langjähriger Anwendung dieser PSM insbesondere in Dauerkulturen zu rechnen ist. Die in der Bearbeitung des vorliegenden Gutachtens gewonnenen Erkenntnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Kupfer ist toxisch für Bodenorganismen, insbesondere Regenwürmer.
2. Kupferanreicherung erfolgt in Böden (insbesondere von Dauerkulturen) infolge langjähriger Anwendung kupferhaltiger PSM.
3. Die Anreicherung führt zu adversen Effekten/Schädigungen der Bodenorganismen wie Reduzierung der Abundanz und Biomasse sowie Veränderungen der Artenzusammensetzung und einer Abnahme der Biodiversität.
4. Nach welchem Zeitraum der Anwendung von Kupfer-PSM erkennbare Schädigungen auftreten ist multifaktoriell abhängig von Aufwandmenge, Bodeneigenschaften, Bewirtschaftungsform, etc. und daher nicht generell vorhersagbar. Eine standortspezifische Betrachtung ist letztlich erforderlich.
5. Aufgrund der bekannten langjährigen Anwendungspraxis von Kupfer-PSM ist insbesondere in Dauerkulturen bereits heute von vielfach geschädigten Bodenbiozöten auszugehen. Diese Hypothese wird durch die ausgewerteten Monitoring-Studien untermauert.
6. Ein weiterer Kupfereintrag ist grundsätzlich zu vermeiden.
7. Eine quantitative Beschreibung des Problems sowohl bezogen auf die betroffene Fläche in Deutschland, als auch das Ausmaß der bestehenden Anreicherung und Schädigungen der Bodenbiozöten ist auf der existierenden Datenbasis nicht möglich.
8. Für eine solche quantitative Beschreibung sind Monitoringdaten von potentiell belasteten Flächen (Bodenkonzentrationen und Bioindikation) sowie entsprechender Referenzstandorte erforderlich.
9. Forschungsbedarf besteht darüber hinaus im Bereich der Bioverfügbarkeit von Kupfer in Abhängigkeit von den jeweiligen Standorteigenschaften sowie dem Verhalten von exponierten Bodenorganismen (z.B. Allen et al. 2002).

## 6 Literatur

- Allen, H.E., McGrath, S.P., McLaughlin, M.J., Peijnenburg, W.J.G.M. & Sauvé, S. (2002): Recommendations for regulatory programs and research. In: Bioavailability of Metals in Terrestrial Ecosystems: Importance of Partitioning for Bioavailability to Invertebrates, Microbes, and Plants. Allen, H.E. (ed.). SETAC Publ., Pensacola, USA. Pp. 113-114.
- Amorim M.J.B., Römbke J., Schallnass H-J., Spares A.M.V.M. (2005) Effect of soil properties and aging on the toxicity of copper for *Enchytraeus albidus*, *Enchytraeus luxuriosus* and *Folsomia candida*. *Envir Toxicol Chem* 24: 1875-1885.
- Bachmann, G., Bannick, C-G., Giese, E., Glante, F., Keine, A., Konietzka, R., Rück, F., Schmidt, S., Terytze, K. & von Borries, D. (1997): Fachliche Eckpunkte zur Ableitung von Bodenwerten im Rahmen des Bundes-Bodenschutzgesetzes. In: Handbuch des Bodenschutz. Rosenkranz, D. et al. (eds.), E. Schmidt Verlag, Berlin. 24. Lfg. IX/97, Nr. 3500; 121 S.
- Baker, S., Herrchen, M., Hund-Rinke, K., Klein, W., Kördel, W., Peijnenburg, W. & Rensing, C. (2003): Underlying issues including approaches and information needs in risk assessment. *Ecotoxicology Environmental Safety* 56: 6-19.
- Barcelo, D., Boesten, J., Bolognesi, C., Boobis, A., Büchert, A., Capri, E., Coggon, D., Hardy, A., Hart, A., Köpp, H., Liess, M., Luttk, R., Meyer, O., Michaelidou-Canna, S., Montforts, M., Moretto, A., Müller, M., Ossendorp, B., Steurbaut, W., Tasheva, M. & Vleminckx, C. (2009): The usefulness of total concentrations and pore water concentrations as metrics for the assessment of ecotoxicological effects in soil. EFSA Opinion Paper (im Druck).
- BBodSchG (1998) Gesetz zum Schutz vor schädlichen Bodenveränderungen und zur Sanierung von Altlasten (Bundes-Bodenschutzgesetz). *Bundesgesetzblatt I*, 502 vom 17. März 1998.
- BBodSchV (1999) Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) vom 12. Juli 1999. *BGBl I*, Nr. 36, S. 1554-1582.
- Belotti, E. (1997): Beeinträchtigung des Bodens als Filter und Puffer für Schadstoffe gegenüber endogäischen Regenwürmern. Abschlußbericht der Firma Knoll-Ökoplan im Auftrag der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Karlsruhe. 72 S.
- Belotti, E. (1998): Assessment of a soil quality criterion by means of a field survey. *Applied*

Soil Ecology 10: 51-63.

- Belotti, E., Becker, J. (2001): Auswirkungen von kupferbelasteten Weinbergböden auf das Artenspektrum und die Funktion von Regenwurmzönosen. Mittl. DBG 95: 15-18.
- Bengtsson, G. & Rundgren, S. (1982). Population density and species number of enchytraeids in coniferous forest soils polluted by a brass mill. *Pedobiologia* 24: 211 - 218.
- Blume, H-P. (1990): Handbuch des Bodenschutzes. Ecomed Verlag, Landsberg. 686 S.
- Brock T.C.M., Lahr J., Van den Brink P.J. (2000): Ecological risks of pesticides in freshwater ecosystems Part 1 – Herbicides. Technical Report 088. Alterra Centre for Water and Climate. Wageningen, The Netherlands.
- Cluzeau, D., Chaussod, R. & Pérès, G. (2003): Cahier du Bioger (in press).
- Crommentuijn T. (1994) Sensitivity of Soil Arthropods to Toxicants. PhD Thesis. Free University Amsterdam, The Netherlands.
- DAR (Draft Assessment Report) (2007): Copper. Rapporteur Member State's Summary, Evaluation and Assessment of the Data and Information. Rapporteur Member State: France, Ministère de l'Agriculture et de la Pêche, Paris.
- De Jong, F.M.W., Van Beelen, P., Smit, C.E. & Montforts, M.H.M.M. (2006): Guidance for summarising earthworm field studies. RIVM Report No. 601506006, 46 p.
- Eijsackers, H., Beneke, P., Maboeta, M., Louw, J.P.E. & Reinecke, A.J. (2005): The implications of copper fungicide usage in vineyards for earthworm activity and resulting sustainable soil quality. *Ecotox. Envir. Safety* 62: 99-111.
- EU (European Union) (1991) Council Directive concerning the placing of plant protection products on the market No. 91/414/EEC. Brüssel.
- Filser, J., Fromm, H., Nagel, R.F., Winter, K. (1995): Effects of previous intensive agricultural management on microorganisms and the biodiversity of soil fauna. In: Collins, H.P., Robertson, G.P., Klug, M.J. (eds.): The significance and regulation of soil biodiversity. Kluwer Academic Publishers: 123-129.
- Frampton G.K., Jänsch S., Scott-Fordsmand J.J., Römbke J., Van den Brink P.J. (2006) Effects of pesticides on soil invertebrates in laboratory studies: A review and analysis using species sensitivity distributions. *Environ Toxicol Chem* 25: 2480-2489.
- Frische, T., Mebes, K-H. & Filser, J. (2003): Erfassung der Bioverfügbarkeit von Schadstoffen in Böden: Literaturstudie zu aktuellen Konzepten. UBA-Texte 66/2003.
- Gryschko, R., Murschel, B. & Schneider, J. (2004): Bodenzustandsbericht Region Freiburg.

- Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg. Bodenschutz 17, 132 S.
- Hauenstein, M., Goldschmitt, M. & Messerschmidt, K. (2008): Hintergrundwerte der Böden von Rheinland-Pfalz. Ministerium für Umwelt, Forsten und Verbraucherschutz Rheinland-Pfalz, Mainz.
- Helling, B., Reinecke, S.A., Reinecke, A.J. (2000): Effects of the fungicide copper oxychloride on the growth and reproduction of *Eisenia fetida* (Oligochaeta). *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 46: 108-116.
- Hendrix, P.F. (1998): Earthworms in agroecosystems: A summary of current research. In: Edwards, C.A. (ed.): *Earthworm ecology*. CRC Press, Boca Raton: 259-269.
- Hillebrandt, T., Toussaint, D., Böhm, E., Fuchs, S., Scherer, U., Rudolphi, A., Hoffmann, M., Kreißig, J. & Kotz, C. (2005): Einträge von Kupfer, Zink und Blei in Gewässer und Böden – Analyse der Amissionspfade und möglicher Emissionsminderungsmaßnahmen. UBA-Texte 19/05, 303 S.
- Hock, B. & Elstner, E.F. (1984): *Pflanzentoxikologie*. B.I. Wissenschaftsverlag, Mannheim, 346 S.
- Holmstrup, M., Maraldo, K., Krogh, P.H. (2007): Combined effect of copper and prolonged summer drought on soil microarthropods in the field. *Environ Pollut.* 146: 525-533.
- Hopkin, S.P. (1997): *Biology of the Springtails*. Insecta: Collembola. Oxford University Press, Oxford, UK. 330 S.
- ISO (International Organisation for Standardisation (2008): *Soil quality. Guidance for the selection and application of methods for the assessment of bioavailability of contaminants in soil and soil materials*. ISO 17402. Geneva, Switzerland.
- ISO (International Organization for Standardization) (1999): *Soil quality –Effects of pollutants on earthworms. Part 3: Guidance on the determination of effects in field situations*. ISO No. 11268-3. Geneva, Switzerland.
- Jahn, M. & Beer, H. (1999): *Pflanzenschutz im ökologischen Landbau – Probleme und Lösungsansätze. Die Anwendung kupferhaltiger Pflanzenschutzmittel, ihre Auswirkungen auf den Naturhaushalt und Erörterung der Möglichkeiten, unerwünschte Auswirkungen zu begrenzen*. *Berichte der BBA* 53: 38-43.
- Jänsch S., Frampton G.K., Römbke J., Van den Brink P.J., Scott-Fordsmand J.J. (2006) Effects of pesticides on soil invertebrates in model ecosystem and field studies: A review and comparison with laboratory toxicity data. *Environ. Toxicol. Chem.* 25: 2490-2501.



- Jänsch S., Römbke J., Schallnaß H.-J., Terytze K. (2007) Derivation of soil values for the path 'soil – soil organisms' for metals and selected organic compounds using species sensitivity distributions. *Environ. Sci. Poll. Res.* 14: 308-318.
- Korthals, G.W., Alexiev, A.D., Lexmond, T.M., Kammenga, J.E., Bongers, T. (1996): Long-term effects of copper and pH on the nematode community in an agroecosystem. *Environ. Toxicol. Chem.* 15: 979-985.
- Krishnamurti, G.S.R. (2008): Chemical methods for assessing contaminant bioavailability in soils. In: *Chemical Bioavailability in Terrestrial Environments*. Naidu, R., Bolan, N.S., Megharaj, M., Juhasz, A.L., Gupta, S.K., Clothier, B.E. & Schulin, R.(eds.). *Developments in Soil Science* 32. Elsevier Publishers, Amsterdam, The Netherlands. Pp. 495-520.
- Kudell, A. (1999): Beeinflussung von Regenwurm-Populationen durch den Einsatz kupferhaltiger Pflanzenschutzmittel unter spezieller Berücksichtigung des Weinbaus. Gutachten, Hamburg, 7 S.
- Kühle, J.C. (1986): Modelluntersuchungen zur strukturellen und ökotoxikologischen Belastung von Regenwürmern in Weinbergen Mitteleuropas (Oligochaeta: Lumbricidae). Dissertation Univ. Bonn, 390 S.
- Kühne, S. & Friedrich, B. (2003): Pflanzenschutz im ökologischen Landbau – Probleme und Lösungsansätze. Alternativen zur Anwendung von Kupfer als Pflanzenschutzmittel. Forschungsstand und neue Lösungsansätze. *Berichte der BBA* 118: 11-16.
- Kula, C., Heimbach, F., Riepert, F. & Römbke, J. (2006): Technical recommendations for the update of the ISO Earthworm Field Test Guideline (ISO 11268-3). *J. Soils Sediment* 6: 182-186.
- LABO (Bund/Länderarbeitsgemeinschaft Bodenschutz) (2003) Hintergrundwerte für anorganische und organische Stoffe in Böden. In: *Handbuch des Bodenschutzes*. Rosenkranz, D. et al. (eds.), E. Schmidt Verlag, Berlin. 39. Lfg XII/03, Nr. 9006, 51 S.
- Langdon, C.J., Pearce, T.G., Meharg, A.A., Semple, K.T. (2001): Resistance to copper toxicity in populations of the earthworms *Lumbricus rubellus* and *Dendrodrilus rubidus* from contaminated mine wastes. *Environmental Toxicity Chemistry* 20: 2336-2341.
- Langdon, C.J., Pearce, T.G., Meharg, A.A., Semple, K.T. (2003): Inherited resistance to arsenate toxicity in two populations of *Lumbricus rubellus*. *Environmental Toxicity Chemistry* 22: 2344-2348.
- Lehmann, R.G. & Harter, R.D. (1984): Assessment of copper-soil bond strength by

- desorption kinetics. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 48: 769-772.
- Lemercier, B., Ablain, F. & Cluzeau, D. (o.J.): Bibliographical review of the impact of copper on earthworms. Report. University of Rennes, CNRS, Fédération de Recherche, 227 S.
- Lock K, Janssen C.R. (2003): Influence of aging on copper bioavailability in soils. *Environ. Toxicol. Chem.* 22: 1162–1166.
- Ma, W.-C. (1983): Biomonitoring of soil pollution: ecotoxicological studies of the effect of soil-borne heavy metals on lumbricid earthworms. Annual Report 1982 Research Institute for Nature Management, Arnhem, The Netherlands. 97 pp.
- Ma, W.-C. (1988): Toxicity of copper to lumbricid earthworms in sandy agricultural soils amended with Cu-enriched organic waste materials. *Ecol. Bull.* 39: 53-56.
- Maboeta, M.S., Reinecke, S.A., Reinecke, A.J. (2002): The relation between lysosomal biomarker and population responses in a field population of *Microchaetus sp.* (*Oligochaeta*) exposed to the fungicide copper oxychloride. *Ecotoxicol. Environ. Safety* 52: 280-287.
- Maboeta, M.S., Reinecke, S.A., Reinecke, A.J. (2003): Linking lysosomal biomarker and population responses in a field population of *Aporrectodea caliginosa* (*Oligochaeta*) exposed to the fungicide copper oxychloride. *Ecotoxicol. Environ. Safety* 56: 411-418.
- Maraldo, K., Christensen, B., Strandberg, B., Holmstrup, M. (2006): Effects of copper on enchytraeids in the field under differing soil moisture regimes. *Environ. Toxicol. Chem.* 25: 604-612.
- Marinussen, M.P.J.C., Van der Zee, S.E.A.T.M. & De Haan, F.A. (1997): Cu Accumulation in the earthworm *Dendrobaena veneta* in a heavy metal (Cu, Pb, Zn) contaminated site compared to Cu accumulation in laboratory experiments. *Environ. Poll.* 96: 227-233.
- Morgan, J.E. & Morgan, A.J. (1990): The distribution of cadmium, copper, lead, zinc and calcium in the tissues of the earthworm *Lumbricus rubellus* sampled from one uncontaminated and four polluted soils. *Oecologia* 84: 559-567.
- Moser H. & Römbke J. (2009): Ecotoxicological characterisation of waste - Results and experiences from an European ring test. Springer Ltd., New York.
- Nagel I., Düwel O., Utermann J. (2003) Hintergrundwerte für Schwermetalle in Böden Europas – Resümee einer europaweiten Datenauswertung. *Bodenschutz* 3, 68-73.

- Nagel, R.F. (1996): Die Bedeutung von Regenwürmern für den C- und N-Umsatz in einer heterogenen Agrarlandschaft. Dissertation Ludwig-Maximilians-Universität, München: 1-126.
- Naidu, R., Semple, K.T., Megharaj, M., Juhasz, A.L., Bolan, N.S., Gupta, S-K., Clothier, B.E. & Schulin, R. (2008): Bioavailability: Definition, assessment and implications for risk assessment. In: Chemical Bioavailability in Terrestrial Environments. Naidu, R., Bolan, N.S., Megharaj, M., Juhasz, A.L., Gupta, S.K., Clothier, B.E. & Schulin, R.(eds.). Developments in Soil Science 32. Elsevier Publishers, Amsterdam, The Netherlands. Pp. 39-51.
- Niklas, J. & Kennel, W. (1978): Lumbricidenpopulationen in Obstanlagen der Bundesrepublik Deutschland und ihre Beeinflussung durch Fungizide auf Basis von Kupferverbindungen und Benzimidazolderivaten. Z. Pflanzenkrankheiten und Pflanzenschutz 85: 705-713
- Paoletti, M.G., Sommagio, D., Faretto, M.R., Petruzelli, G. Pezzarosa, B. & Barbaferi, M. (1998): Earthworms as useful bioindicators of agroecosystem sustainability in orchard and vineyards with different inputs. Applied Soil Ecology 10: 137 – 150.
- Pedersen, M.B., Axelsen, J.A., Strandberg, B., Jensen, J., Attrill, M.J. (1999): The impact of a copper gradient on a microarthropod field community. Ecotoxicology 8: 467-483.
- Peijnenburg W.J.G.M. (2002): Bioavailability of metals to soil invertebrates. In: Bioavailability of Metals in Terrestrial Ecosystems: Importance of Partitioning for Bioavailability to Invertebrates, Microbes, and Plants. Allen, H.E. (ed.). SETAC Publ., Pensacola, USA. Pp. 49-112.
- Peijnenburg W.J.G.M., Baerselman R., de Groot A.C., Jager T. Posthuma L., Van Veen R.P.M. (1999b): Relating environmental availability to bioavailability: soil-type dependant metal accumulation in the oligochaete *Eisenia andrei*. Ecotoxicol. Environ. Safety 44: 294-310.
- Peijnenburg W.J.G.M., Posthuma L., Zweers P.G.P.C., Baerselman R., de Groot A.C., Van Veen R.P.M., Jager T. (1999a) Prediction of metal bioavailability in Dutch field soils for the Oligochaete *Enchytraeus crypticus*. Ecotoxicol. Environ. Safety 43: 170-186.
- Pernin, C., Ambrosi, J-P., Cortet, J., Joffre, R., Le Petit, J., Tabone, E., Torre, F. & Krogh, P.H. (2006): Effects of sewage sludge and copper enrichment on both soil mesofauna and decomposition of oak leaves (*Quercus suber*) in a mesocosm. Biol. Fert. Soils 43: 39-50.

- Raw, F. (1962): Studies of earthworm populations in orchards. I. Leaf burial in apple orchards. *Ann. Appl. Biol.* 50: 389.
- Römbke J., Jänsch S. (2007) Überprüfung der Vorsorgewerte im Hinblick auf den Schutz der Bodenorganismen sowie von Validierung von Bodenuntersuchungsverfahren. Bericht zum F+E Vorhaben des Umweltbundesamtes. FKZ 206 33 206.
- Römbke J., Jänsch S., Schallnaß H.-J., Terytze K. (2005) Zusammenstellung und statistische Bearbeitung vorhandener Daten zur Wirkung von ausgewählten Verbindungen auf Bodenorganismen und Ableitung von Bodenwerten für den Pfad „Boden – Bodenorganismen“. Abschlussbericht zum F+E Vorhaben des Umweltbundesamtes. FKZ 202 73 266.
- Römbke J., Waichman A.V., Garcia M.V.B (2008) Risk assessment of pesticides for soils of the central Amazon, Brazil: Comparing outcomes using temperate and tropical data. *Integ. Environ. Assess. Manag.* 4: 94-104.
- Salminen, J. Haimi, J. (2001): The asexual enchytraeid worm *Cognettia sphagnetorum* (Oligochaeta) has increased Cu resistance in polluted soil. *Environmental Pollution* 113: 221-224.
- Sauvé, S. (2002): Speciation of metals in soils. In: *Bioavailability of Metals in Terrestrial Ecosystems: Importance of Partitioning for Bioavailability to Invertebrates, Microbes, and Plants*. Allen, H.E. (ed.). SETAC Publ., Pensacola, USA. Pp. 7-38.
- Schruff, G., Ulshöfer, U. & Wegner, G. (1982): Faunistisch-ökologische Untersuchungen von Regenwürmern (Lumbricidae) in Rebanlagen. *Die Wein-Wissenschaft* 37: 11-35.
- Scott-Fordsmand, J.J., Krogh, P.H. & Weeks, J.M. (1997): Sublethal toxicity of copper to a soil-dwelling springtail (*Folsomia fimetaria*) (Collembola: Isotomidae). *Envir. Toxicol. Chem.* 16: 2538-2542.
- Scott-Fordsmand, J.J., Maraldo, K. & van den Brink, P. (2008): The toxicity of copper contaminated soil using a gnotobiotic Soil Multi-species test System (SMS). *Environment International* 34: 524-530.
- Scott-Fordsmand, J.J., Weeks, J.M. & Hopkin, S.P. (2000): Importance of contamination history for understanding toxicity of copper to earthworm *Eisenia fetida* (Oligochaeta: Annelida), using neutral-red assay. *Environ. Toxicol. Chem.* 19: 1774-1780.
- Sjögren, M., Augustsson, A. & Rundgren, S. (1995): Dispersal and fragmentation of the enchytraeid *Cognettia sphagnetorum* in metal polluted soil. *Pedobiologia* 39: 207-218.
- Smith, B., Greenberg, B., Ma, W.K., Siciliano, S. & Stephenson, G. (2008): Comparison of a

- simulated earthworm gut (SEG) surrogate measures of metal bioavailability in field soils. Poster Abstract, SETAC North America Conference, Tampa, USA.
- Spurgeon, D.J. & Hopkin, S.P. (1999): Comparisons of metal accumulation and excretion kinetics in earthworms (*Eisenia fetida*) exposed to contaminated field and laboratory soils. *Applied Soil Ecology* 11: 227-243.
- TGD (2003). Technical Guidance Document on Risk Assessment in support of Commission Directive 93/67/EEC on risk assessment of new notified substances, Commission Regulation (EC) No 1488/94 on risk assessment for existing substances and Directive 98/8/EC of the European Parliament and of the Council concerning the placing of biocidal products on the market. Part III. European Commission Joint Research Centre. EUR 20418 EN/3.
- UMEG GmbH (1998): Bodenzustandsbericht Großraum Mannheim / Heidelberg. Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg. 108 S.
- Van Gestel, C.A.M., Van Dis, W.A., Van Breemen, E.M., Sparenburg, P.M. (1989): Development of a standardized reproduction toxicity test with the earthworm species *Eisenia fetida andrei* using copper, pentachlorophenol and 2,4-dichloroaniline. *Ecotox. Envir. Safety* 18: 305-312.
- Van Gestel, C.A.M. (2008): Physico-chemical and biological parameters determine metal bioavailability in soils. *Science of the Total Environment* 406: 385-35.
- Van Rhee, J.A. (1967): Development of earthworm populations in orchard soils. In: Graff, O., Satchell, J.E. (eds.): *Progress in soil biology*. North Holland Publ. Comp., Amsterdam: 360-371.
- Van Sprang, P., Van Gheluwe, M., Van Hyfte, A., Oorts, K., Heijerick, D., Vandenbroele, M. & Verdonck, F. (2008): Voluntary Risk Assessment. *Environmental Risk Characterization*, Chapter 3, Part 3.
- Veltmann, K., Huijbregts, M.A.J., Vijver, M.G., Peijnenburg, W.J.G.M., Hobelen, P.H.F., Koolhaas, J.E., Van Gestel, C.A.N., Van Vliet, P.C.J. & Hendriks, A.J. (2007): Metal accumulation in the earthworm *Lumbricus rubellus*. Model predictions compared to field data. *Environmental Pollution* 146: 428-436.
- Vijver M, Jager T, Posthuma L, Peijnenburg W. (2001) Impact of metal pools and soil properties on metal accumulation in *Folsomia candida* (Collembola). *Environ Toxicol Chem* 20: 712-720.
- Vijver M. (2000): The impact of soil characteristics on metal bioavailability. Ph.D. Thesis,

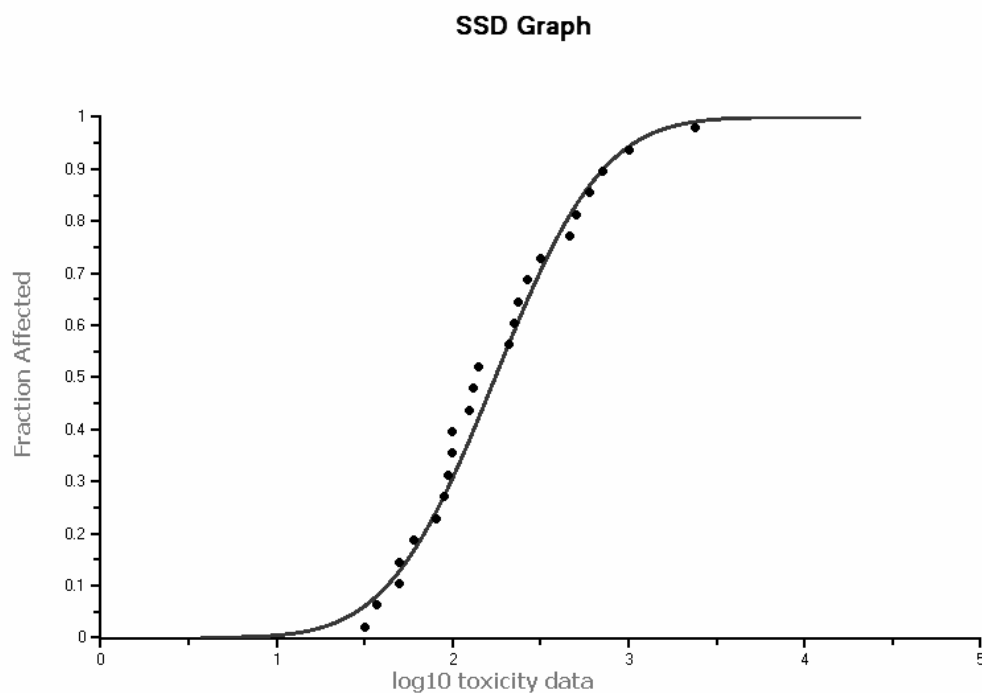
Free University Amsterdam, 90 pp.

Vijver, M., Vink, J.P.M., Miermans, C.J.H. & Van Gestel, C.A.M. (2003): Oral sealing using glue: a new method to distinguish between intestinal and dermal uptake of metals in earthworms. *Soil Biology Biochemistry* 35: 125-132.

## Anhang 1: Datengrundlagen Laborebene

### Anhang 1.1: Auszug aus Römbke & Jänsch (2007): Datenbasis NOEC/EC10

Mit Daten zu 24 verschiedenen Spezies bzw. mikrobiellen Funktionen ist die Datenlage für Kupfer als gut anzusehen (Tab. 2; Abb. 1). Auffällig ist die im Vergleich zu anderen Metallen hohe Zahl von Bodentieren, die über die Hälfte der verfügbaren Daten ausmachen (13), gefolgt von mikrobiellen Prozessen (7) und Pflanzen (4). Die Empfindlichkeit schwankt in allen drei Organismengruppen, bewegt sich jedoch mit Ausnahme einiger sehr unempfindlicher Arthropoden in ähnlichen Grenzen. Der Datensatz ist somit als ausgewogen zu betrachten und die abgeleitete HC5 auch angesichts des engen Vertrauensintervalls als belastbar anzusehen.



**Abbildung 1: SSD-Kurve für Kupfer basierend auf NOEC/EC10-Daten (Römbke & Jänsch 2007)**

**Tabelle 2: Datengrundlage und Ableitung der HC5 für Kupfer (Römbke & Jänsch 2007)**

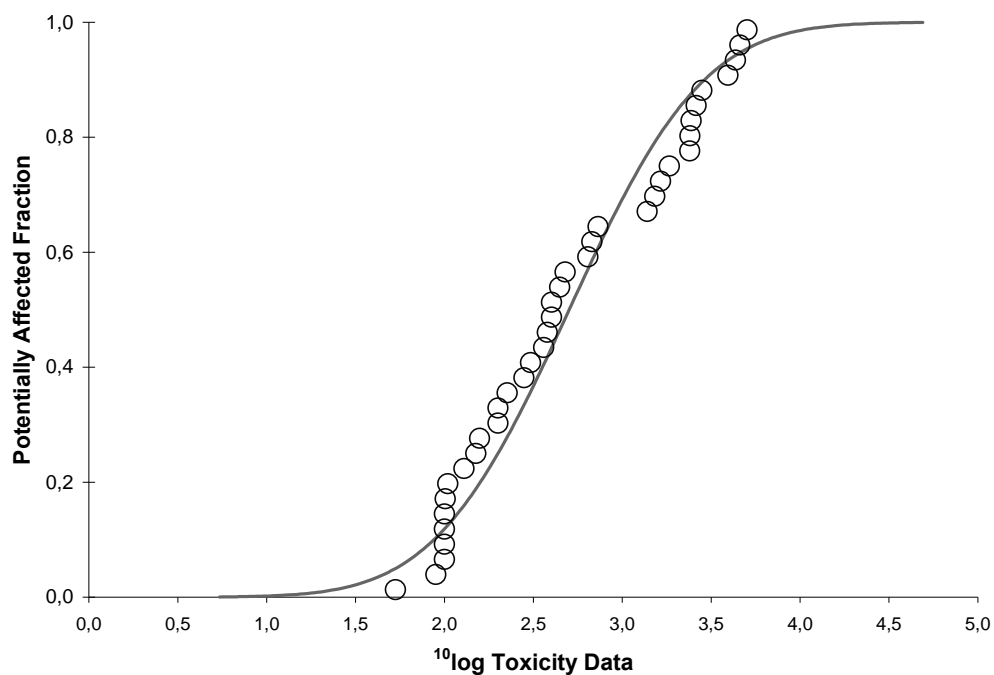
| <b>Parameter</b>                      | <b>Median<br/>NOEC/EC10<br/>[mg/kg]</b> | <b>Anzahl<br/>NOEC/EC10</b> | <b>log<br/>(NOEC/EC10)</b> |
|---------------------------------------|---|-----------------------------|----------------------------|
| Arginin-Ammonifikation                | 140                                     | 1                           | <b>2,146</b>               |
| ATP-Gehalt                            | 266,65                                  | 2                           | <b>2,426</b>               |
| CO <sub>2</sub> -Abgabe               | 80,9                                    | 5                           | <b>1,908</b>               |
| Nitrifikation                         | 208,75                                  | 2                           | <b>2,320</b>               |
| N-Mineralisation                      | 317,5                                   | 1                           | <b>2,502</b>               |
| SIR                                   | 50                                      | 1                           | <b>1,699</b>               |
| Ureaseaktivität                       | 225                                     | 4                           | <b>2,352</b>               |
| <i>Lolium perenne</i>                 | 50                                      | 1                           | <b>1,699</b>               |
| <i>Panicum milliaceum</i>             | 600                                     | 2                           | <b>2,778</b>               |
| <i>Solanum tuberosum</i>              | 125                                     | 2                           | <b>2,097</b>               |
| <i>Zea mais</i>                       | 95                                      | 2                           | <b>1,978</b>               |
| <i>Aporrectodea caliginosa</i>        | 59,9                                    | 2                           | <b>1,777</b>               |
| <i>Aporrectodea tuberculata</i>       | 100                                     | 1                           | <b>2,000</b>               |
| <i>Cognettia sphagnetorum</i>         | 237                                     | 8                           | <b>2,375</b>               |
| <i>Dendrobaena rubida</i>             | 100                                     | 2                           | <b>2,000</b>               |
| <i>Eisenia fetida/andrei</i>          | 37                                      | 22                          | <b>1,568</b>               |
| <i>Enchytraeus albidus</i>            | 130                                     | 1                           | <b>2,114</b>               |
| <i>Folsomia candida</i>               | 462,5                                   | 2                           | <b>2,665</b>               |
| <i>Folsomia fimetaria</i>             | 717                                     | 5                           | <b>2,856</b>               |
| <i>Lumbricus rubellus</i>             | 90                                      | 4                           | <b>1,954</b>               |
| <i>Onychiurus folsomi</i>             | 1000                                    | 4                           | <b>3,000</b>               |
| <i>Plectus acuminatus</i>             | 32                                      | 1                           | <b>1,505</b>               |
| <i>Porcellio scaber juv.</i>          | 2400                                    | 2                           | <b>3,380</b>               |
| <i>Sinella communis</i>               | 500                                     | 1                           | <b>2,699</b>               |
| <hr/>                                 |   |                             |                            |
| Mittelwert                            | <b>Xm</b>                               |                             | <b>2,242</b>               |
| Standardabweichung                    | <b>s</b>                                |                             | <b>0,480</b>               |
| Sicherheitswahrscheinlichkeit 50%     | <b>ks median</b>                        |                             | <b>1,668</b>               |
| Sicherheitswahrscheinlichkeit 95%     | <b>ks lower</b>                         |                             | <b>2,326</b>               |
| Sicherheitswahrscheinlichkeit 5%      | <b>ks upper</b>                         |                             | <b>1,205</b>               |
| Anzahl der Datensätze                 | <b>m</b>                                |                             | <b>24</b>                  |
| HC5 zum Schutz von 95% der Organismen | <b>HC5</b>                              |                             | <b>27,66</b>               |
| Unterer 95%-Vertrauensbereich         | <b>lower c.l.</b>                       |                             | <b>13,38</b>               |
| Oberer 95%-Vertrauensbereich          | <b>upper c.l.</b>                       |                             | <b>46,12</b>               |

**Anhang 1.2: Auszug aus Römbke et al. (2005): Datenbasis EC50**

Kupfer ist mit 37 zur Verfügung stehenden Medianwerten der hinsichtlich seiner Wirkung auf Bodenorganismen im Boden am besten untersuchte Stoff (Tab. 3; Abb. 2). Zugleich ist es das Metall, bei dem die meisten Werte (19) aus Tests mit Invertebraten stammen, während Mikroorganismen und Pflanzen mit jeweils 9 EC50-Werten immer noch gut abgedeckt sind. Diese im Vergleich zu anderen im Boden vorkommenden Stoffen überraschende Verteilung ist darauf zurückzuführen, dass – unter anderem aufgrund von Beobachtungen nach der Ausbringung kupferhaltiger Fungizide im Weinbau – schon früh die schädlichen Wirkungen



von Kupfer auf Regenwürmer bekannt wurden (Kühle, 1986; Van Gestel et al., 1989). Demzufolge stammen acht der Invertebratenwerte auch von Regenwürmern und verwandten Oligochaeten wie Enchytraeen. Die Empfindlichkeitsverteilung zwischen den drei Organismengruppen ist dennoch recht ausgeglichen – bei allen kommen EC50-Werte im niedrigen dreistelligen Bereich, aber auch deutlich oberhalb von 1000 mg/kg vor. Nur ein Medianwert liegt unterhalb der berechneten HC5 (53,0 mg/kg für die Dehydrogenaseaktivität). Allerdings liegen die Werte für einige Regenwurmartensorten und Nematoden um weniger als den Faktor zwei höher.



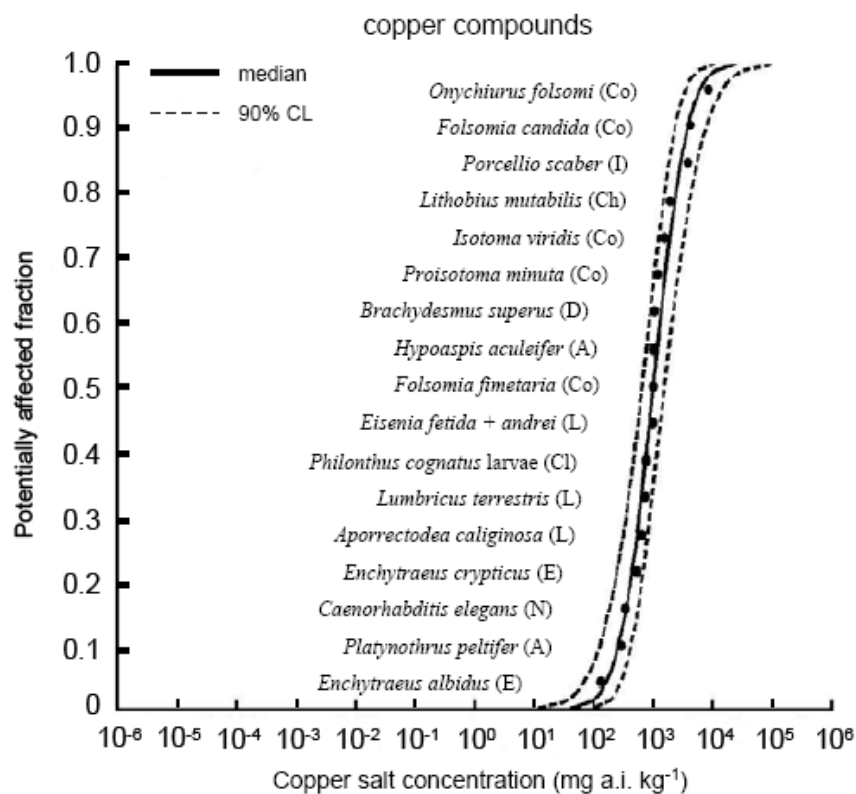
**Abbildung 2: SSD-Kurve für Kupfer basierend auf EC50-Daten (Römbke et al. 2005)**

**Tabelle 3: Datengrundlage und Ableitung der HC5 für Kupfer (Römbke et al. 2005)**

| <b>Parameter</b>                       | <b>Median EC50<br/>[mg/kg]</b> | <b>Anzahl<br/>EC50</b> | <b>log(EC50)</b> |
|--|--------------------------------|------------------------|------------------|
| Arginin Ammonifikation                 | 280                            | 1                      | <b>2,447</b>     |
| Arylsulfataseaktivität                 | 1843                           | 10                     | <b>3,266</b>     |
| ATP-Gehalt                             | 2603,5                         | 2                      | <b>3,416</b>     |
| CO2-Abgabe                             | 444,5                          | 4                      | <b>2,648</b>     |
| Dehydrogenaseaktivität                 | 53                             | 1                      | <b>1,724</b>     |
| Nitrifikation                          | 200                            | 1                      | <b>2,301</b>     |
| Phosphataseaktivität                   | 2440                           | 9                      | <b>3,387</b>     |
| SIR                                    | 200                            | 1                      | <b>2,301</b>     |
| Ureaseaktivität                        | 1525                           | 4                      | <b>3,183</b>     |
| <i>Aporrectodea caliginosa</i>         | 89,5                           | 6                      | <b>1,952</b>     |
| <i>Aporrectodea tuberculata</i>        | 400                            | 1                      | <b>2,602</b>     |
| <i>Cognettia sphagnetorum</i>          | 362                            | 6                      | <b>2,559</b>     |
| <i>Dendrobaena rubida</i>              | 100                            | 1                      | <b>2,000</b>     |
| <i>Eisenia fetida/andrei</i>           | 104,5                          | 14                     | <b>2,019</b>     |
| <i>Enchytraeus albidus</i>             | 305                            | 1                      | <b>2,484</b>     |
| <i>Enchytraeus crypticus</i>           | 477                            | 1                      | <b>2,679</b>     |
| <i>Folsomia candida</i>                | 730,5                          | 4                      | <b>2,864</b>     |
| <i>Folsomia fimetaria</i>              | 129                            | 1                      | <b>2,111</b>     |
| <i>Heterocephalobus pauciannulatus</i> | 100                            | 1                      | <b>2,000</b>     |
| <i>Hypoaspis aculeifer</i>             | 674                            | 1                      | <b>2,829</b>     |
| <i>Longidorus elongatus</i>            | 100                            | 1                      | <b>2,000</b>     |
| <i>Lumbricus rubellus</i>              | 225,5                          | 6                      | <b>2,353</b>     |
| <i>Onychiurus folsomi</i>              | 3931,5                         | 4                      | <b>3,595</b>     |
| <i>Philonthus cognatus</i>             | 641                            | 1                      | <b>2,807</b>     |
| <i>Porcellio scaber</i>                | 2400                           | 2                      | <b>3,380</b>     |
| <i>Proisotoma minuta</i>               | 157,5                          | 1                      | <b>2,197</b>     |
| <i>Sinella communis</i>                | 400,3                          | 1                      | <b>2,602</b>     |
| <i>Xiphinema diversicaudatum</i>       | 100                            | 1                      | <b>2,000</b>     |
| <i>Agropyron dasystachyum</i>          | 1644                           | 1                      | <b>3,216</b>     |
| <i>Cucumis sativa</i>                  | 5037                           | 1                      | <b>3,702</b>     |
| <i>Hordeum vulgare</i>                 | 2809                           | 1                      | <b>3,449</b>     |
| <i>Lactuca sativa</i>                  | 379                            | 3                      | <b>2,579</b>     |
| <i>Medicago sativa</i>                 | 4591                           | 1                      | <b>3,662</b>     |
| <i>Panicum milliaceum</i>              | 1382                           | 3                      | <b>3,141</b>     |
| <i>Raphanus sativus</i>                | 2401                           | 1                      | <b>3,380</b>     |
| <i>Solanum tuberosum</i>               | 150                            | 1                      | <b>2,176</b>     |
| <i>Zea mays</i>                        | 4332                           | 1                      | <b>3,637</b>     |
| Mittelwert                             | <b>Xm</b>                      |                        | <b>2,720</b>     |
| Standardabweichung                     | <b>s</b>                       |                        | <b>0,590</b>     |
| Sicherheitswahrscheinlichkeit 50%      | <b>ks median</b>               |                        | <b>1,660</b>     |
| Sicherheitswahrscheinlichkeit 95%      | <b>ks lower</b>                |                        | <b>2,166</b>     |
| Sicherheitswahrscheinlichkeit 5%       | <b>ks upper</b>                |                        | <b>1,278</b>     |
| Anzahl der Datensätze                  | <b>m</b>                       |                        | <b>37</b>        |
| HC5 zum Schutz von 95% der Organismen  | <b>HC5</b>                     |                        | <b>55,01</b>     |
| Unterer 95%-Vertrauensbereich          | <b>lower c.l.</b>              |                        | <b>27,65</b>     |
| Oberer 95%-Vertrauensbereich           | <b>upper c.l.</b>              |                        | <b>92,44</b>     |

### Anhang 1.3: Auszug aus Frampton et al. (2006): Datenbasis LC50

Im Unterschied zu den oben dargestellten Ansätzen verwendeten Frampton et al. (2006) ausschließlich akute Effektdaten (LC50) zu Bodeninvertebraten, also keine Pflanzen oder mikrobielle Funktionsparameter (Abb. 3). Dementsprechend ist die Gesamtzahl der in die Berechnung eingehenden Spezies (17) geringer. Auch wenn die verwendete Datenbasis nicht direkt vergleichbar ist ordnet sich die berechnete HC5 mit 183,3 (80,3 – 316,3) erwartungsgemäß deutlich oberhalb der auf NOEC/EC10- bzw. EC50-Basis abgeleiteten HC5-Werte ein. Aus der Darstellung in Frampton et al. (2006) wird auch die hohe Empfindlichkeit der Oligochaeten (Lumbriciden und Enchytraeen) deutlich, die sich sämtlich im unteren Kurvenverlauf einordnen.



**Abb. 3: SSD-Kurve für Kupfer basierend auf LC50-Daten (Frampton et al. 2006)**

Daher sollte der Schwerpunkt bei der Bearbeitung von Freilandstudien auch auf dieser Organismengruppe liegen.

## Anhang 2: Datengrundlagen Freilandstudien

### Anhang 2.1: Abundanz, Biomasse und Artanzahl der Regenwürmer in 32 Böden deutscher Weingegenden aber mit unterschiedlicher Landnutzung (Kühle 1986)

| Land-<br>nutzung | Bodentyp      | Textur | pH  | Abundanz<br>[ind./m <sup>2</sup> ] | Biomasse<br>[g TG/m <sup>2</sup> ] | Arten-<br>zahl | Standort        |
|------------------|---------------|--------|-----|------------------------------------|------------------------------------|----------------|-----------------|
| Acker            | Braunerde     | sL     | 6,0 | 29,3                               | 1,2                                | 5              | Eltville AII    |
| Acker            | Parabraunerde | sL     | 7,2 | 85,8                               | 7,3                                | 3              | Eltville AIII   |
| Acker            | Pseudogley    | tL     | 7,1 | 18                                 | 2,6                                | 3              | Eltville AIV    |
| Acker            | Pararendzina  | sL     | 7,6 | 22                                 | 1,2                                | 3              | Eltville AVI    |
| Grünland         | Vega          | L      | 6,5 | 348                                | 14,1                               | 8              | Eltville GVII   |
| Gehölz           | Auengley      | IT     | 6,9 | 336                                | 10,9                               | 6              | Eltville GIX    |
| Bachufer         | Bachschlamm   | IT     | 6,7 | 304                                | 2,8                                | 4              | Eltville GX     |
| Weinbau          | Auenboden     | tL     | 6,9 | 95                                 | 8,5                                | 4              | Eltville WVII   |
| Weinbau          | Pelosol       | IT     | 7,3 | 75                                 | 23                                 | 3              | Eltville WVIII  |
| Weinbau          | Pararendzina  | L      | 7,5 | 50,5                               | 9,4                                | 2              | Eltville WVI    |
| Weinbau          | Pseudogley    | IT     | 6,8 | 82,6                               | 8,3                                | 2              | Eltville WIV    |
| Weinbau          | Parabraunerde | uL     | 6,7 | 104                                | 11,3                               | 2              | Eltville WIII   |
| Weinbau          | Braunerde     | sL     | 5,7 | 29                                 | 5                                  | 2              | Eltville WII    |
| Weinbau          | Ranker        | sL     | 5,3 | 0                                  | 0                                  | 0              | Eltville WI     |
| Weinbau          | Rendzina      | sL     | 7,5 | 48                                 | 20,7                               | 3              | Thüngersheim I  |
| Weinbau          | Rendzina      | tL     | 7,4 | 32                                 | 4,0                                | 2              | Thüngersheim II |
| Wald             | Rendzina      | sL     | 7,2 | 38                                 | 2,5                                | 3              | Randersacker N  |
| Weinbau          | Braunerde     | tL     | 7,4 | 20                                 | 8,2                                | 1              | Randersacker W  |
| Obstbau          | Braunerde     | LS     | 7,3 | 18                                 | 1,2                                | 4              | Güntersleben O  |
| Weinbau          | Braunerde     | LS     | 7,3 | 12                                 | 0,8                                | 2              | Güntersleben W  |
| Wald             | Pseudogley    | tL     | 7,5 | 244                                | 9,4                                | 6              | Untereisenh. N  |
| Weinbau          | Pseudogley    | tL     | 7,2 | 0                                  | 0                                  | 0              | Untereisenh. W  |
| Wald             | Braunerde     | sL     | 5,4 | 204                                | 8,8                                | 4              | Brauneberg N    |

| <b>Land-<br/>nutzung</b> | <b>Bodentyp</b> | <b>Textur</b> | <b>pH</b> | <b>Abundanz<br/>[ind./m<sup>2</sup>]</b> | <b>Biomasse<br/>[g TG/m<sup>2</sup>]</b> | <b>Arten-<br/>zahl</b> | <b>Standort</b>  |
|--------------------------|-----------------|---------------|-----------|--|--|------------------------|------------------|
| Weinbau                  | Auenlehm        | sL            | 5,8       | 4  | 0,1                                      | 1                      | Brauneberg W     |
| Wald                     | Ranker          | sL            | 4,3       | 16                                       | 4,8                                      | 2                      | Marienthal N     |
| Weinbau                  | Braunerde       | sL            | 6,5       | 0  | 0  | 0                      | Marienthal W     |
| Wald                     | Ranker          | sL            | 5,8       | 114                                      | 4,1                                      | 2                      | Oberdollend. N   |
| Weinbau                  | Braunerde       | sL            | 6,1       | 7  | 0,6                                      | 3                      | Oberdollend. WI  |
| Weinbau                  | Braunerde       | sL            | 6,1       | 0  | 0  | 0                      | Oberdollend. WII |
| Wald                     | Pararendzina    | LS            | 7,5       | 64                                       | 3,6                                      | 5                      | Zellertal N      |
| Weinbau                  | Braunerde       | LS            | 7,6       | 79                                       | 16,5                                     | 4                      | Zellertal WI     |
| Weinbau                  | Pararendzina    | tL            | 8,2       | 22                                       | 5,7                                      | 4                      | Zellertal WII    |

**Anhang 3: Zusammenfassung Datenbank****Anhang 3.1: Monitoring-Studien**

| Referenz              | Organismen    | Substanz                        | Nutzung                    | Boden-pH                        | Organischer Gehalt                    | Bodenart   | Kupferkonzentration                               | Abundanz (% der Vergleichsfläche) |
|-----------------------|---------------|---------------------------------|----------------------------|---------------------------------|---------------------------------------|--|---|-----------------------------------|
| Holmstrup et al. 2007 | Acari         | Kupfersulfat (Holzschutzmittel) | Brache                     | 6,5 (Kontrolle); 6,5 (belastet) | 6,6% (Kontrolle); 9,3% (belastet)     | stark lehmiger Sand  | 395 mg/kg   | 89% (Frühjahr und Herbst)         |
| Holmstrup et al. 2007 | Acari         | Kupfersulfat (Holzschutzmittel) | Brache                     | 6,5 (Kontrolle); 6,0 (belastet) | 6,6% (Kontrolle); 10,5% (belastet)    | stark lehmiger Sand  | 890 mg/kg   | 187% (Frühjahr)*; 321% (Herbst)*  |
| Filser et al. 1995    | Collembola    | Kupfer-Fungizide                | Winterweizen, Sommergerste | 6,0 (Kontrolle); 6,1 (belastet) | 1,1% C (Kontrolle); 1,6% C (belastet) | mittel sandiger Lehm (Kontrolle); stark lehmiger Sand (belastet) | 149,8 mg/kg                                       | deutlich reduziert                |
| Holmstrup et al. 2007 | Collembola    | Kupfersulfat (Holzschutzmittel) | Brache                     | 6,5 (Kontrolle); 6,5 (belastet) | 6,6% (Kontrolle); 9,3% (belastet)     | stark lehmiger Sand  | 395 mg/kg   | 73% (Frühjahr); 106% (Herbst)     |
| Holmstrup et al. 2007 | Collembola    | Kupfersulfat (Holzschutzmittel) | Brache                     | 6,5 (Kontrolle); 6,0 (belastet) | 6,6% (Kontrolle); 10,5% (belastet)    | stark lehmiger Sand  | 890 mg/kg   | 133% (Frühjahr); 146% (Herbst)    |
| Pedersen et al. 1999  | Collembola    | Kupfersulfat (Holzschutzmittel) | Brache                     | 6,0 - 7,1                       | 4,5%                                  | stark lehmiger Sand  | 200-499 mg/kg                                     | Abnahme des Diversitätsindex*     |
| Pedersen et al. 1999  | Collembola    | Kupfersulfat (Holzschutzmittel) | Brache                     | 6,0 - 7,1                       | 4,5%                                  | stark lehmiger Sand  | 500-999 mg/kg                                     | Abnahme des Diversitätsindex*     |
| Maraldo et al. 2006   | Enchytraeidae | Kupfersulfat (Holzschutzmittel) | Brache                     | 6,5 (Kontrolle); 6,5 (belastet) | 6,6% (Kontrolle); 9,3% (belastet)     | stark lehmiger Sand  | 395 mg/kg   | 10% (Frühjahr)*; 42% (Herbst)*    |
| Maraldo et al. 2006   | Enchytraeidae | Kupfersulfat (Holzschutzmittel) | Brache                     | 6,5 (Kontrolle); 6,0 (belastet) | 6,6% (Kontrolle); 10,5% (belastet)    | stark lehmiger Sand  | 890 mg/kg   | 44% (Frühjahr)*; 63% (Herbst)     |
| Belotti & Becker 2001 | Lumbricidae   | Kupfer-Fungizide                | Weinberg                   | 6,1-7,3                         | 2,3-5,2                               | lehmiger bis sandiger Ton  | 797-2086 µg/kg (NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> ) | >50%                              |
| Filser et al. 1995    | Lumbricidae   | Kupfer-Fungizide                | Winterweizen, Sommergerste | 6,0 (Kontrolle); 6,1 (belastet) | 1,1% C (Kontrolle); 1,6% C (belastet) | mittel sandiger Lehm (Kontrolle); stark lehmiger Sand (belastet) | 149,8 mg/kg                                       | deutlich reduziert                |
| Ma 1983               | Lumbricidae   | Kupfer-Fungizide?               | Obstplantage               |                                 |                                       |  | 60-80 mg/kg                                       | Keine Regenwurmfauna vorhanden    |
| Ma 1988               | Lumbricidae   | Kupfersulfat                    | Grünland                   | 4,8-5,2                         | 4-6%                                  | Sandig   | 62 mg/kg  | 89%                               |
| Ma 1988               | Lumbricidae   | Kupfersulfat                    | Grünland                   | 4,8-5,2                         | 4-6%                                  | Sandig   | 118 mg/kg   | 78%                               |
| Ma 1988               | Lumbricidae   | Kupfersulfat                    | Grünland                   | 4,8-5,2                         | 4-6%                                  | Sandig   | 197 mg/kg   | 41%                               |
| Ma 1988               | Lumbricidae   | Kupfersulfat                    | Grünland                   | 4,8-5,2                         | 4-6%                                  | Sandig   | 230 mg/kg   | 20%                               |

\* statistisch signifikant unterschiedlich zur Vergleichsfläche

### Anhang 3.2: Freilandtests

| Referenz            | Organismen     | Substanz                              | Nutzung  | Boden-pH                            | Organischer Gehalt | Bodenart                 | Kupferkonzentration | Testdauer    | Abundanz (% der Kontrolle) |
|---------------------|----------------|---------------------------------------|----------|-------------------------------------|--------------------|--------------------------|---------------------|--------------|----------------------------|
| Ma 1983             | Lumbricidae    | Kupfersulfat                          | Grünland |                                     |                    | Sandig                   | 36 mg/kg            | 5 Jahre      | 90%                        |
| Ma 1983             | Lumbricidae    | Kupfersulfat                          | Grünland |                                     |                    | Sandig                   | 60 mg/kg            | 5 Jahre      | 77%                        |
| Ma 1983             | Lumbricidae    | Kupfersulfat                          | Grünland |                                     |                    | Sandig                   | 88 mg/kg            | 5 Jahre      | 51%                        |
| Ma 1983             | Lumbricidae    | Kupfersulfat                          | Grünland |                                     |                    | Sandig                   | 115 mg/kg           | 5 Jahre      | 20%                        |
| Ma 1983             | Lumbricidae    | Schweinegülle                         | Grünland |                                     |                    | Sandig                   | 22 mg/kg            | 5 Jahre      | 75%                        |
| Ma 1983             | Lumbricidae    | Schweinegülle                         | Grünland |                                     |                    | Sandig                   | 45 mg/kg            | 5 Jahre      | 49%                        |
| Ma 1983             | Lumbricidae    | Schweinegülle                         | Grünland |                                     |                    | Sandig                   | 73 mg/kg            | 5 Jahre      | 42%                        |
| Ma 1988             | Lumbricidae    | Schweinegülle                         | Grünland | 4,8-5,2                             | 4-6%               | Sandig                   | 28 mg/kg            | 3-4 Jahre    | 77%                        |
| Ma 1988             | Lumbricidae    | Schweinegülle                         | Grünland | 4,8-5,2                             | 4-6%               | Sandig                   | 68 mg/kg            | 3-4 Jahre    | 102%                       |
| Ma 1988             | Lumbricidae    | Schweinegülle                         | Grünland | 4,8-5,2                             | 4-6%               | Sandig                   | 78 mg/kg            | 3-4 Jahre    | 39%                        |
| Ma 1988             | Lumbricidae    | Schweinegülle                         | Grünland | 4,8-5,2                             | 4-6%               | Sandig                   | 111 mg/kg           | 3-4 Jahre    | 33%                        |
| Maboeta et al. 2003 | Lumbricidae    | "Effekto Virikop"<br>Kupferoxychlorid | Grünland | 6,4 (Kontrolle);<br>6,0 (Treatment) | 6,2%               | schwach<br>lehmiger Sand | 18,2 mg/kg          | 1 Monat      | 34%                        |
| Maboeta et al. 2003 | Lumbricidae    | "Effekto Virikop"<br>Kupferoxychlorid | Grünland | 6,4 (Kontrolle);<br>5,8 (Treatment) | 6,2%               | schwach<br>lehmiger Sand | 30,3 mg/kg          | 2 Monate     | 100%                       |
| Maboeta et al. 2003 | Lumbricidae    | "Effekto Virikop"<br>Kupferoxychlorid | Grünland | 6,4 (Kontrolle);<br>6,0 (Treatment) | 6,2%               | schwach<br>lehmiger Sand | 46,7 mg/kg          | 3 Monate     | 100%                       |
| Maboeta et al. 2003 | Lumbricidae    | "Effekto Virikop"<br>Kupferoxychlorid | Grünland | 6,4 (Kontrolle);<br>6,4 (Treatment) | 6,2%               | schwach<br>lehmiger Sand | 8,5 mg/kg           | 9 Monate     | 43%*                       |
| Maboeta et al. 2002 | Microchaetidae | "Effekto Virikop"<br>Kupferoxychlorid |          | 5,3 (Kontrolle);<br>4,9 (Treatment) | 6,4%               | schwach<br>toniger Sand  | 21,0 mg/kg          | 2 Monate     | 79%                        |
| Maboeta et al. 2002 | Microchaetidae | "Effekto Virikop"<br>Kupferoxychlorid |          | 5,5 (Kontrolle);<br>4,8 (Treatment) | 6,4%               | schwach<br>toniger Sand  | 29,8 mg/kg          | 3 Monate     | 43%*                       |
| Maboeta et al. 2002 | Microchaetidae | "Effekto Virikop"<br>Kupferoxychlorid |          | 5,5 (Kontrolle);<br>4,5 (Treatment) | 6,4%               | schwach<br>toniger Sand  | 58,6 mg/kg          | 6 Monate     | 37%                        |
| Maboeta et al. 2002 | Microchaetidae | "Effekto Virikop"<br>Kupferoxychlorid |          | 5,4 (Kontrolle);<br>5,5 (Treatment) | 6,4%               | schwach<br>toniger Sand  | 21,6 mg/kg          | 18<br>Monate | 43%*                       |

**Anhang 3.2: Freilandtest (Fortsetzung)**

| Referenz             | Organismen | Substanz     | Nutzung              | Boden-pH                            | Organischer Gehalt | Bodenart                                 | Kupferkonzentration                       | Testdauer | Abundanz (% der Kontrolle) |
|----------------------|------------|--------------|----------------------|-------------------------------------|--------------------|--|---|-----------|----------------------------|
| Korthals et al. 1996 | Nematoda   | Kupfersulfat | Mais/Kartoffel-Acker | 3,9 (Kontrolle);<br>4,0 (Treatment) | 2,1% Corg          | reiner Sand bis schwach schluffiger Sand | 65 mg/kg; 0,32 mg/L (CaCl <sub>2</sub> )  | 10 Jahre  | 100%                       |
| Korthals et al. 1996 | Nematoda   | Kupfersulfat | Mais/Kartoffel-Acker | 3,9 (Kontrolle);<br>3,9 (Treatment) | 2,1% Corg          | reiner Sand bis schwach schluffiger Sand | 100 mg/kg; 0,77 mg/L (CaCl <sub>2</sub> ) | 10 Jahre  | 70%                        |
| Korthals et al. 1996 | Nematoda   | Kupfersulfat | Mais/Kartoffel-Acker | 3,9 (Kontrolle);<br>3,8 (Treatment) | 2,1% Corg          | reiner Sand bis schwach schluffiger Sand | 134 mg/kg; 1,40 mg/L (CaCl <sub>2</sub> ) | 10 Jahre  | 30%*                       |
| Korthals et al. 1996 | Nematoda   | Kupfersulfat | Mais/Kartoffel-Acker | 4,3 (Kontrolle);<br>4,3 (Treatment) | 2,1% Corg          | reiner Sand bis schwach schluffiger Sand | 78 mg/kg; 0,18 mg/L (CaCl <sub>2</sub> )  | 10 Jahre  | 100%                       |
| Korthals et al. 1996 | Nematoda   | Kupfersulfat | Mais/Kartoffel-Acker | 4,3 (Kontrolle);<br>4,3 (Treatment) | 2,1% Corg          | reiner Sand bis schwach schluffiger Sand | 104 mg/kg; 0,36 mg/L (CaCl <sub>2</sub> ) | 10 Jahre  | 81%                        |
| Korthals et al. 1996 | Nematoda   | Kupfersulfat | Mais/Kartoffel-Acker | 4,3 (Kontrolle);<br>4,3 (Treatment) | 2,1% Corg          | reiner Sand bis schwach schluffiger Sand | 151 mg/kg; 0,71 mg/L (CaCl <sub>2</sub> ) | 10 Jahre  | 52%*                       |
| Korthals et al. 1996 | Nematoda   | Kupfersulfat | Mais/Kartoffel-Acker | 5,1 (Kontrolle);<br>5,0 (Treatment) | 2,1% Corg          | reiner Sand bis schwach schluffiger Sand | 74 mg/kg; 0,08 mg/L (CaCl <sub>2</sub> )  | 10 Jahre  | 91%                        |
| Korthals et al. 1996 | Nematoda   | Kupfersulfat | Mais/Kartoffel-Acker | 5,1 (Kontrolle);<br>4,7 (Treatment) | 2,1% Corg          | reiner Sand bis schwach schluffiger Sand | 108 mg/kg; 0,18 mg/L (CaCl <sub>2</sub> ) | 10 Jahre  | 89%                        |
| Korthals et al. 1996 | Nematoda   | Kupfersulfat | Mais/Kartoffel-Acker | 5,1 (Kontrolle);<br>4,8 (Treatment) | 2,1% Corg          | reiner Sand bis schwach schluffiger Sand | 160 mg/kg; 0,25 mg/L                      | 10 Jahre  | 81%                        |
| Korthals et al. 1996 | Nematoda   | Kupfersulfat | Mais/Kartoffel-Acker | 5,7 (Kontrolle);<br>5,4 (Treatment) | 2,1% Corg          | reiner Sand bis schwach schluffiger Sand | 65 mg/kg; 0,06 mg/L (CaCl <sub>2</sub> )  | 10 Jahre  | 89%                        |
| Korthals et al. 1996 | Nematoda   | Kupfersulfat | Mais/Kartoffel-Acker | 5,7 (Kontrolle);<br>5,5 (Treatment) | 2,1% Corg          | reiner Sand bis schwach schluffiger Sand | 119 mg/kg; 0,10 mg/L (CaCl <sub>2</sub> ) | 10 Jahre  | 111%                       |
| Korthals et al. 1996 | Nematoda   | Kupfersulfat | Mais/Kartoffel-Acker | 5,7 (Kontrolle);<br>5,4 (Treatment) | 2,1% Corg          | reiner Sand bis schwach schluffiger Sand | 168 mg/kg; 0,14 mg/L (CaCl <sub>2</sub> ) | 10 Jahre  | 104%                       |

\* statistisch signifikant unterschiedlich zur Kontrolle