

Bilanzierung von Zink und Kupfer in ausgewählten Agrarökosystemen in Nordniedersachsen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der
Naturwissenschaften am Institut für Ökologie und Umweltchemie im
Fachbereich Umweltchemie der Universität Lüneburg

Dissertation

von

Roman Kaygorodov

aus

Perm (Russland)

Tag des Kolloquiums: 19.07.2004

1. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. W. Ruck
2. Gutachterin: Prof. Dr. M. Steffensky

Vorwort

Die vorliegende Arbeit ist von September 2002 bis Juli 2004 an der Universität Lüneburg, genauer gesagt am Institut für Ökologie und Umweltchemie entstanden. Gelingen konnte sie nur durch die tatkräftige Mithilfe vieler, denen mein herzlicher Dank gebührt.

An erster Stelle möchte ich dem Ministerium für Wissenschaft und Kultur des Landes Niedersachsen danken, das die Arbeit im Rahmen des Projektes „Nachwuchswissenschaftler aus außereuropäischen Ländern nach Niedersachsen“ mit einem Stipendium förderte.

Ganz herzlich möchte ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Ruck für die Aufnahme am Institut für Ökologie und Umweltchemie, die Idee der vorliegenden Doktorarbeit und nachfolgende Unterstützung und Förderung danken.

Ich danke herzlich Thorsten Rode, der wertvolle Vorarbeiten für das Thema Projekt geleistet hat.

Danken möchte ich insbesondere Dr. Wolf Palm dafür, dass er mich in die ICP-OES-Methode eingeführt hat und auf viele Fragen konstruktive und fruchtbare Antworten gegeben hat.

Wo stünde ich jetzt ohne meinen Helfer Rafael Rochetti, der die Kontakte mit dem Bauern erfolgreich geknüpft, immer das Auto für die Probenahme rechtzeitig organisiert und bei der Probenahme geholfen hat. Er hat mit seinem Engagement zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Auch möchte ich Carsten Saal, Thomas Niemeyer und Marion Sieber dafür danken, dass sie mich während dieser Arbeit mit Rat und Tat unterstützten.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung.....	7
2. Theoretische Grundlagen.....	12
2.1 Das Agrarökosystem.....	12
2.2 Zusammensetzung der Futterzusätze in der Schweineproduktion.....	18
2.3 Verwertung von Abfallstoffe der Tierhaltung und Gülleverwertungsflächen.....	20
2.4 Einträge von Schwermetallen in Ackerböden im Rahmen des landwirtschaftlichen Düngung.....	23
2.5 Zink- und Kupferversorgung der Böden im Rahmen des landwirtschaftlichen Pflanzenbaues.....	27
2.6 Chemisches Verhalten von Zink in den Böden.....	30
2.6.1 Herkunft von Zink in Böden.....	31
2.6.2 Zinkfraktionen in Böden.....	33
2.6.3 Löslichkeit von Zink in Böden.....	34
2.6.4 Adsorption und Desorption von Zink in Böden.....	37
2.6.5 Einflus organischen Materials auf das Verhalten von Zink.....	39
2.6.6 Zink im System Boden – Pflanze.....	41
2.7 Chemisches Verhalten von Kupfer in Böden.....	44
3. Untersuchungsgebiet.....	47
3.1 Beteiligter Betrieb.....	47
3.2 Geologie und Morphologie des Untersuchungsgebietes.....	50
3.3 Bodenkungliche Beschreibung des Untersuchungsgebietes.....	52

4. Experimentelles.....	54
4.1 Probenahme.....	54
4.1.1 Wirtschaftsdünger.....	54
4.1.2 Ackerböden.....	54
4.1.3 Nutzpflanzen.....	55
4.2 Probenvorbereitung und Aufarbeitung zur Schwermetallbestimmung.....	57
4.2.1 Wirtschaftsdünger.....	58
4.2.2 Boden.....	58
4.2.2.1 Aufbearbeitung zur Bestimmung des Gesamtgehaltes von Schwermetallen.....	60
4.2.2.2 Extraktion der potentiell verfügbareb Fraktion von Zink und Kupfer.....	61
4.2.2.3 Extraktion der wasserlöslichen Fraktion von Zink und Kupfer (Bodenlösung).....	64
4.2.3 Nutzpflanzen.....	65
4.3 Analytische Methoden.....	65
4.3.1 pH-Wert-Bestimmung.....	65
4.3.2 Elementbestimmung mittels ICP-OES.....	66
4.3.3 Nachweisgrenze und Sicherstellung der Messergebnisse.....	66

5. Ergebnisse.....	69
5.1 Wirtschaftsdüngeruntersuchung.....	69
5.2 Bodenuntersuchung.....	71
5.2.1 Gesamtgehalt an Zink und Kupfer in den untersuchten Böden.....	71
5.2.2 PH-Bedingungen der untersuchten Ackerböden.....	72
5.2.3 Potentiell verfügbare Fraktion von Zink und Kupfer in den untersucheten Böden.....	73
5.2.4 Zink- und Kupferkonzentration der Bodenlösung in den untersuchten Nutzflächen.....	78
5.2.5 Gehalt an Eisen und Manganoxide in den untersuchten Böden.....	80
5.3 Pflanzenuntersuchung.....	84
5.3.1 Zink- und Kupferkonzentration in den untersuchten Nutzpflanzen.....	84
5.3.2 Erträge der untersuchten Getreide.....	90
5.4 Zink- und Kupferbilanz in den untersuchten Agrarökosystemen.....	91
5.4.1 Zink- und Kupferzufuhr über Wirtschaftsdünger.....	92
5.4.2 Zink- und Kupferabfuhr über Getreideernte.....	94
5.4.3 Bilanzierungsberechnungen für Zink und Kupfer in den untersuchten Agrarökosystemen.....	95

6. Diskussion.....	99
6.1 Zusammensetzung der Futterzusätze des untersuchten Betriebes.....	99
6.2 Belastung der untersuchten Wirtschaftsdünger mit Zink und Kupfer.....	100
6.3 Auswirkung der belasteten Wirtschaftsdünger auf die Zusammensetzung und Eigenschaften der landwirtschaftlichen Nutzflächen.....	103
6.3.1 Gesamtgehalt von Zink und Kupfer im Oberboden von untersuchten Nutzflächen.....	103
6.3.2 pH-Bedingungen der untersuchten Böden.....	106
6.3.3 Verfügbarkeit von Zink und Kupfer für die Pflanzen...107	
6.4 Aufnahme von Zink und Kupfer durch Pflanzen.....	110
6.4.1 Transferkoeffizienten.....	112
6.4.2 Abhängigkeit der Aufnahme von Zink und Kupfer durch die untersuchten Nutzpflanzen von den Bodenparametern.....	114
6.5 Zink- und Kupferbilanz in den untersuchten Agrarökosystemen.....	115
6.5.1 Wirtschaftsdüngeranfall.....	117
6.5.2 Zink- und Kupferentzug der untersuchten Nutzpflanzen.....	118
ZUSAMMENFASSUNG.....	121
AUSBLICK.....	123
LITERATURVERZEICHNIS.....	125
ABBILDUNGSVERZEICHNISS.....	137
TABELLENVERZEICHNISS.....	139
ANHANG.....	142

1. Einleitung

Metalle sind ein Bestandteil natürlicher und anthropogen veränderter irdischer System. Der Begriff „Schwermetalle“ bezeichnet die Elemente mit einer Dichten von mehr als 6 g/cm^3 . Einige dieser Metalle sind für den Menschen essentiell, andere Metalle sind sowohl essentiell als auch toxisch je nach Konzentration, wenige Schwermetalle weisen ausschließlich toxische Wirkung auf.

Das Problem der Schwermetalle in Böden erregt immer wieder Aufmerksamkeit – zum einen bedingt durch das genauere Verständnis der toxikologischen Bedeutung für Ökosysteme, Landwirtschaft und die Gesundheit des Menschen sowie aufgrund der wachsenden Aufgeschlossenheit von Wissenschaft und Öffentlichkeit für Umweltfragen.

Spätestens seit Inkrafttreten der Klärschlammverordnung [1] ist bekannt, dass bei der Düngung landwirtschaftlicher Nutzflächen die Böden mit Schwermetallen angereichert werden. Seit geraumer Zeit wird zudem nachgewiesen, dass auch Wirtschaftsdünger tierischer Herkunft teilweise hohe Schwermetallgehalte aufweisen. Speziell Gülle, die aus der Schweineproduktion kommt, ist hoch mit dem Spurenelement Zink belastet [2]. Die Belastung der Wirtschaftsdünger wird durch die Zusammensetzung der Futterzusätze in der Schweineproduktion beeinflusst. Im Ferkelbereich wird zur Verhinderung von Krankheiten Zinkoxid, als Alternative zu den verbotenen Antibiotika, eingesetzt. Deshalb hat Gülle sehr hohe Konzentrationen an Zink. Schweine- und Geflügeldung sind auch häufig an Kupfer angereichert, da in vielen Teilen der Welt Kupfersulfat zur Wachstumsförderung und zur Verbesserung der Futtermittelverwertung zugefüttert wird [3, 4]. Zink gehört zu einer Gruppe

von Spurenelementen, die eine potentielle Gefahr für die Biosphäre darstellen. Die größte Problematik im Zusammenhang mit überhöhten Zinkgehalten in Böden betrifft die mögliche Aufnahme durch Ackerpflanzen und die sich daraus ergebenden schädlichen Auswirkungen auf die Pflanzen selbst, sowie auf Weidetiere und die menschliche Nahrung. Ebenso wie Kupfer, Nickel und Chrom wirkt Zink in erste Linie phytotoxisch, und somit gibt dieses Metall vor allem Anlaß zu Besorgnis hinsichtlich des Pflanzenertrags und der Bodenfruchtbarkeit.

Im Rahmen dieser Arbeit soll untersucht werden, ob die mit dem Dünger eingetragenen Schwermetalle im Boden bleiben, oder aus dem Boden durch verschiedene Pfade, wie z.B. eine Ernte von Nutzpflanzen etc. ausgetragen werden können. Darüber hinaus soll die vorliegende Arbeit einen Beitrag dazu leisten, die Bilanz der bei der Düngung eingetragenen in Agrarökosysteme Schwermetalle besser zu verstehen.

Ein wichtiges Ziel dieser Arbeit ist deshalb die Bilanzierung der den Ackerböden mit dem Wirtschaftsdünger zugeführten Konzentrationen an Zink und Kupfer und deren Austrag durch die Ernte der untersuchten Nutzpflanzen.

Die untersuchten Proben stammen von einem Betrieb, der sich auf Ferkel- und Schweinmastproduktion spezialisiert hat. Es wurde der Wirtschaftsdünger (Gülle), der Boden und die Pflanzen (verschiedene Getreidearte) beprobt.

In einem ersten Schritt wurde der Grad der Belastung des untersuchten Wirtschaftsdüngers mit Zink sowie Kupfer ermittelt. Diese Information ist nötig, da ein Eintrag von Schwermetallen in

Agrarökosystemen in erste Linie von deren Gehalt in den Eintragsquellen abhängig ist. Der größte Teil an Schwermetallen, die den landwirtschaftlich genutzten Böden zugeführt werden, stammen aus Düngemitteln tierischer Herkunft [5]. Des Weiteren wurde der Einfluss der Wirtschaftsdüngeranwendung auf die stoffliche Zusammensetzung der untersuchten Böden ermittelt. Dies war nötig, um die Verteilung und Verlagerung des eingetragenen Zinks und Kupfers im Bodenprofil der untersuchten Nutzflächen in Abhängigkeit der wichtigsten Bodenparameter, wie Bodentyp, Bodenreaktion und Gehalt an Anionen, abzuschätzen.

Anschließend war es nötig, die Mobilisationsbedingungen für die Schwermetalle sowie den Gehalt an mobilem bzw. pflanzenverfügbarem Zink und Kupfer in den Böden zu untersuchen. Diese detaillierten Informationen lassen das chemische Verhalten der zu untersuchenden Metalle und deren Bedeutung im gesamten Agrarökosystem eindeutlicher bestimmen. Die Pflanzen können nur die Schwermetalle aus dem Boden aufnehmen, die in der mobilen Phase als Ionen oder in wenigen Fällen als niedermolekulare organische Verbindungen vorliegen. Deshalb ist die Konzentrationsbestimmung der pflanzenverfügbaren Fraktion der untersuchten Metalle ein wichtiger Teil dieser Arbeit, da nur diese Fraktion durch die untersuchten Nutzpflanzen aufgenommen werden kann. Ferner kann die wasserlöslichen Fraktionen von Schwermetalle auch mit Sickerwasser aus den Böden ausgewaschen werden.

Des Weiteren wurden die Konzentration von Zink und Kupfer in dem geernteten Getreide, sowie die Ernteerträge ermittelt. So konnte der Austrag von Schwermetallen aus dem untersuchten Agrarökosystem über die Ernte berechnet werden.

Die Bilanzierung von Schwermetallen ermöglicht es die Anreicherung von Schwermetallen oder deren Mangel in Agrarökosystemen festzustellen und somit eine Gefährdung für die tierische und menschliche Nahrungsketten sowie für die Metallversorgung der Nutzpflanzen vorherzusagen. In die Zink- und Kupferbilanz der untersuchten Agrarökosystemen wurde die Metallzufuhr über Wirtschaftsdünger und Metallabfuhr über die Ernte miteinbezogen. Die Auswaschungsverluste von Zink und Kupfer aus landwirtschaftlich genutzten Böden in Mitteleuropa wurden der Literatur [6] entnommen. Zink- und Kupferimmissionen aus der Atmosphäre, die über die Niederschläge eingetragen werden, wurden auch berücksichtigt.

Die Ergebnisse der Arbeit sollen helfen, folgende Fragen zu beantworten:

- wie stark die Wirtschaftsdünger mit Schwermetallen belastet sind,
- ob ein direkter Zusammenhang zwischen dem Einsatz von Zink als Futterzusatz und der Anreicherung der landwirtschaftlichen Nutzflächen mit diesem Element besteht,
- ob die landwirtschaftlich genutzten Böden eine Senke für Zink und Kupfer darstellen,
- in welchen Bindungsformen Zink und Kupfer in landwirtschaftlich genutzten Böden vorliegen und
- ob der Eintrag von Zink und Kupfer über Wirtschaftsdünger den Austrag u.a. über die Pflanzenproduktion übersteigt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden im Sommer 2003 die Proben genommen. Durch anschließende Untersuchungen wurden das

Verhalten von Zink und Kupfer in Böden, sowie deren Aufnahme und Entzug durch verschiedene Getreidearten, bei jährlicher Düngung mit Wirtschaftsdünger aus der Schweine- und Ferkelproduktion, bestimmt.

2. Theoretische Grundlagen

In diesem Teil der vorliegenden Dissertation werden die Literaturdaten dargestellt, die über die Herkunft von Schwermetallen in den tierischen Düngemitteln, die Menge von ausgebrachtem Wirtschaftsdünger, die Versorgung der Böden und Nutzpflanzen mit Spurenelementen eine Auskunft geben. Außerdem werden hier die wichtigsten Bodeneigenschaften erklärt, die den Kreislauf bzw. die Bilanz von Schwermetallen in Agrarökosystemen beeinflussen.

2.1 Das Agrarökosystem

Das Wirkungsgefüge einer Organismengesellschaft mit ihrem Lebensraum wird als Ökosystem bezeichnet [7]. Das Agrarökosystem stellt einen bestimmten Typ von Ökosystem dar, der bei der landwirtschaftlichen Nahrungsmittelproduktion geschaffen wird. Kultivierung bzw. Landwirtschaft umfasst sowohl den Umgang mit Nutzpflanzen als auch mit dem Lebensraum, in dem man die Pflanzen anbaut. Bodenbearbeitung, Be- oder Entwässerung und andere Maßnahmen sollen die biophysikalischen Beschränkungen des Bodens minimieren und einen Lebensraum entstehen lassen, in dem die Nutzpflanze ihr Produktionspotential ausschöpfen kann. Inwieweit Agrarökosysteme in Form und Funktion von unbewirtschafteten Ökosystemen abweichen, hängt von der Art und Intensität der landwirtschaftlichen Tätigkeit ab [2].

Das Agrarökosystem ist eine komplizierte Einheit von natürlichen und anthropogenen Komponenten. Ein landwirtschaftlich

genutzter Boden ist für das Funktionieren eines Agrarökosystems ausschlaggebend. Der Boden vereinigt alle Komponente des Ökosystems, wie Gestein (Ausgangsmaterial), Sickerwasser, Grundwasser, Bodenorganismen, Nutzpflanzen, anthropogenen (landwirtschaftliche Maßnahmen) und atmosphärischen Einfluss. Die Eigenschaften der Böden werden in erste Linie durch den interaktiven Einfluss der natürlichen Umweltbedingungen und durch die biologische Aktivität an der Oberfläche beeinflusst [7]. Durch die Intensitätsbestimmung der lokalen bodenbildenden Prozesse wurden die wichtigsten Faktoren zur Steuerung der Bodenbildung ermittelt [8]. So ist die Bodenbildung Ergebnis des Zusammenspiels von Klima, Bodenorganismen, Topografie, Bodenausgangsmaterial und Zeit. Im Agrarökosystem sind nicht nur natürlichen Faktoren von Bedeutung, sondern auch die landwirtschaftliche Tätigkeit. Die Landwirtschaft führt bewusst Veränderungen herbei, um die Ertragfähigkeit eines Standortes zu verbessern, z.B. durch Düngung, Kalkung und Entwässerung. Der Oberboden ist durch regelmäßiges Pflügen besonders stark verändert. Der Landwirt nimmt hierbei wesentlichen Einfluss auf die Zusammensetzung, das Funktionieren und die Stabilität des Systems. An jedem einzelnen Standort sind diese Kombinationen aus natürlichen und anthropogenen Prozessen unterschiedlich und führen zur Bildung von bestimmten Bodentypen mit eigenen Bodeneigenschaften. Die wichtigsten Aspekte der Bodenbildung im Bezug auf das Verhalten von Schwermetallen im Ökosystem sind [7]:

- 1) die Freisetzung der Metalle aus dem Ausgangsmaterial durch Verwitterung,

- 2) die Umlagerung und Ansammlung von metalladsorbierenden Bodenbestandteilen wie Tonen, Hydroxiden und organischem Material und
- 3) Art und Intensität der landwirtschaftlichen Tätigkeit.

Die bodenbildenden Prozesse und die Bodenbearbeitung sind für die Ausbildung von Bodenhorizonten und Bodenprofilen verantwortlich. Für das Verhältnis zwischen Pflanze und Boden in Bezug auf Metalle sind Eigenschaften und Zusammensetzung der Pflugschicht (Ap- Horizont) von besonderer Bedeutung, da dieser oberste Teil eines Profils den größten Teil der Wurzelmasse enthält. Der Ap-Horizont umfasst den ursprünglichen organischen (O) und den organisch-mineralischen (A) Horizont sowie in einigen Fällen den obersten Teil der darunterliegenden E- oder B-Horizonte. In bearbeiteten Böden haben sich diese Horizonte im Laufe der Zeit vermischt.

In Agrarökosysteme ist zur Regelung des Gehalts an Nähr- und Schadstoffe im Ackerböden oder in Nutzpflanzen die Stoffbilanzierung von besonderer Bedeutung. Bilanzen erlauben es die Einträge und Austräge verschiedenen Quellen zuzuordnen und ermöglichen damit eine Aussagen zur Anreicherung der Schadstoffe in Ökosysteme oder in dessen Teilen.

Ein Ökosystem ist ein offeneres System. Es handelt sich dabei um offene Kreisläufe. Der Stoffhaushalt eines Ökosystems besteht aus unterschiedlichen Ein- und Austrägen an Nähr- und Schadstoffen. Auch gelangen erhebliche Stoffmengen aus der Atmosphäre (atmosphärische Ablagerung) in das Ökosystem. Bei Agrarökosystemen stammt der größte Teil von Nähr- und

Schadstoffen aus Düngemitteln, der mögliche Ernteverluste kompensieren soll. Für den Stoffkreislauf in einem Agrarökosystem sind die Bodeneigenschaften von wesentlicher Bedeutung. Für den Kreislauf der Nähr- und Schadstoffe in einem Agrarökosystem ist die Fixierung von Elementen in unterschiedlichen Bindungsformen ein wesentlicher Aspekt. In den Böden liegen die Stoffe in folgender Bindung vor [9]: (a) als Salze, (b) adsorbiert bzw. austauschbar an der Oberfläche von anorganischen und organischen Adsorbentien, (c) in schwer austauschbarer Form in den Zwischenräumen von Tonmineralen, (Schwermetallen dort häufig als Komplexe), (e) in der Biomasse, (f) immobil als Gitterbaustein in Silicaten und okkuldiert im Inneren von Eisen- und Manganoxiden.

Den Übergang eines unlöslichen oder schwerlöslichen Stoffes in eine schwächere Bindungsform bzw. in die Bodenlösung bezeichnet man als Mobilisierung. Die Mobilisation ist für eine Abfuhr der Stoffe aus einem Ökosystem von großer Bedeutung. Aus der mobilen Phase können die Nähr- oder Schadstoffe ins Grundwasser gelangen und somit das Agrarökosystem verlassen. Oft werden dabei auch benachbarte, nichtlandwirtschaftlich genutzte Ökosystemen beeinflusst. Im humiden Klimabereich werden die mobilen Stoffe durch Niederschläge mit dem Sickerwasser im Boden nach unten verlagert und zum Teil aus dem Wurzelraum ausgewaschen. Der Grad der Auswaschung ist zum einen von der Konzentration des Stoffes und der Menge des Sickerwassers abhängig und zum anderen stoffspezifisch. Die Auswaschung der Mikronährstoffe ist im alkalischen bis schwach sauren Bereich gering, da hier schwerlösliche Verbindungen und starke Adsorption vorliegen. Die Auswaschung steigt mit abnehmendem pH, wie aus dem Vergleich

von Ackerstandorten und stärker saueren Waldstandorten in *Tabelle 2.1.* hervorgeht.

Tabelle 2.1

Auswaschung von einigen Mikronährstoffen in Ackerböden (bestimmt im Dränwasser und bezogen auf 200 m Sickerwasser) und Waldböden bei einem Buchen- und Fichtenbestand [6]

	Auswaschung $g\ ha^{-1}\ a^{-1}$			
	pH	Mn	Cu	Zn
Ackerböden	5 – 7	10 – 800	10 – 94	10 – 360
Waldböden	4	5800 – 9300	110	1100 – 2400

Eine weiterer Austrittspfad für Nährstoffe ist die Ernte. Der Stoffentzug ist abhängig von der Pflanzenart, der Pflanzensorte, dem Ertrag und Stoffgehalt der Böden. In den Vegetationsrückständen (Stroh, Rübenblatt, Kartoffelkraut usw.) verbleiben erhebliche Stoffmengen auf dem Boden, die nach der Mineralisierung leicht verfügbar sind und daher bei der folgenden Düngung berücksichtigt werden könnten.

Agrarökosysteme produzieren unterschiedliche Mengen organischer Abfälle, vor allem Tierexkremete oder Pflanzenreste. Diese organische Abfallprodukte enthalten unterschiedliche Mengen an Wasser, mineralischen Nährstoffen, organisches Material, sowie anderen Chemikalien, wie Pestiziden und Stoffen, die man dem Tierfutter heute zusetzt. Sie gelangen im Rahmen der Abfallentsorgung und für Versorgung der Böden mit Makro- und

Mikronährstoffen in flüssiger Form direkt auf die Nutzflächen. Mehrere Abfallprodukte, wie Gülle und Klärschlämme, enthalten erhebliche Schwermetallmenge. Das sind in erste Linie Hg, Cd, Pb, Zn, Cu, Cr und Ni. Als Beispiele seien die folgenden Spannweiten von Zinkkonzentrationen in Schlämmen genannt: 700 – 49 000 mg/kg [10], 600 – 20 000 mg/kg [11], 101 – 27 800 mg/kg [12] und 91 – 28 766 [13]. Die Mittelwerte an Zink liegen bei 4100, 1500, 2790 und 1579 mg Zn/kg i.T. Dies macht deutlich, dass die unregelmäßige Ausbringung von Abfälle auf landwirtschaftliche Böden zu einer Ansammlung von Zink und anderen Schwermetallen führen kann, die eine potentielle Gefahr für das ganze Agrarökosystem und in erste Linie für die angebauten Pflanzen und das Grundwasser darstellt.

Für Eintrag und Austrag von Schwermetallen in Böden lassen sich Bilanzen aufstellen, die im allgemeinen auf den oben erwähnten Verunreinigungsquellen für Schwermetallen beruhen und auf den mit abgeernteten Pflanzen entfernten Mengen. Für Belgien berechneten [5] ein Input-Output-Verhältnis für Zink von 7,7, was erkennen lässt, dass in landwirtschaftlich genutzten Böden eine allmähliche Anreicherung von Zink stattfindet. Dabei nimmt die Bedeutung der verschiedenen Eintragsquellen relativ in der folgenden Staffelung ab: tierischer Dung 70% > atmosphärische Deposition 25% > Mineraldünger 4,5% > Kompost 0,3% > Klärschlamm 0,2%. Der bemerkenswert geringe Eintrag über Klärschlamm erklärt sich dadurch, dass in Belgien Klärschlamm im Vergleich zu anderen Ländern in der Landwirtschaft nur sehr wenig eingesetzt wird. Aus diesem Grund lassen sich diese Daten nicht verallgemeinern. In anderen Ländern ergeben sich deutlich abweichende Verhältnisse zwischen Eintrag und Austrag von Schwermetallen, die sich hauptsächlich auf Unterschiede in der

Düngerausbringung und der Landwirtschaftsaktivität zurückführen lassen.

Im folgenden Kapitel geht es um die Zusammensetzung der Futterzusätze in der Tierproduktion. Bei der Fütterung mit metallhaltigen Zusätze gelangen die Schwermetalle in Nahrungskette von Tiere. Dann treten die Schwermetalle bei der Ausbringung tierischer Dünger ins Stoffkreislauf des Agrarökosystems. Das heißt, die Viehbetriebe, die große Mengen von mit Metallen belasteten Abfällen produzieren, stehen im Anfang des Kreislaufs von Schwermetallen in Agrarökosystemen.

2.2 Zusammensetzung der Futterzusätze in der Schweinproduktion

Es hat sich gezeigt, dass der Einsatz von Futterzusatzstoffen in der Tierproduktion ein seit geraumer Zeit umstrittenes Thema ist. Speziell die antibiotisch wirkenden Leistungsförderer stehen hier im Mittelpunkt der Kritik, da der Verdacht besteht, dass resistente Bakterien im Tier Antibiotika für humanmedizinische Zwecke wirkungslos machen [14].

In Schweden z.B. sind Antibiotika daher verschreibungspflichtig.

Aufgrund eines Beschlusses vom 14/15. Dezember 1998 hat Agrarministerrat der Europäischen Union vier antibiotische Leistungsförderer (Tylosinphosphat, Spiramycin, Virginiamycin und Zink-Bacitracin) ab 1.1. 1999 verboten [15]. Aufgrund des Verbotes Antibiotika als Futterzusatzstoffe in nutritiven Dosen zu verabreichen wird dort alternativ Zinkoxid im Ferkelbereich zur Verhinderung von

Krankheiten eingesetzt. Die Höhe der Dosierungen schwanken zwischen 3000 und 4000 mg/kg [16]. Neuere Zahlen belegen, dass auch hier die Dosen aufgrund der zu befürchtenden Überversorgung der landwirtschaftlichen Nutzflächen mit Zink aus den ausgebrachten Wirtschaftsdüngern deutlich herabgesetzt worden sind. Die Gesamtproduktion von Zink für die schwedische Schweinproduktion ist von 39 257 kg Zn/a (1997) im Jahr 1998 auf 5 280 kg Zn/a gesunken [17]. In Deutschland kommen sowohl antibiotisch wirkende Leistungsförderer als auch Spurenelemente (u.a. Zink und Kupfer) als Futterzusätze zum Einsatz. Futterrechtlich zugelassen sind in Deutschland 250 mg Zn/kg Alleinfutter (88% Trockensubstanz (TS)) (Futtermittelverordnung (FMV), Anlage 3). Allerdings ist es erlaubt Zinkverbindungen zu prophylaktisch-therapeutischen Zwecken anzuwenden. Zu beachten ist dabei aber, dass die Anwendung über das Futter lediglich bei Einzeltieren (keine Bestandbehandlung) erlaubt ist, da es sich in diesem Falle (Behandlung von Durchfällen § 21 [18] 4 Arzneimittelgesetz, AMG) um den Einsatz als Arzneimittel handelt [19].

Die Fütterung von Schweinen auch mit Kupfer in wachstumsfördernden Mengen wird in europäischen Ländern seit mehr als 30 Jahren praktiziert [20-22]. Zu diesem Zweck wird das Futter mit 125-255 mg Cu/kg in Form von Kupfersulfat angereichert. Die Zufütterung von Kupfer in hohen Dosen verbessert bei Schweinen die Gewichtszunahme und Futtermittelverwertung [23-25]. Der Zusatz dieser Spurenelemente zum Futter ist Ursache für den hohen Zink- und Kupfergehalt in der Schweinegülle. Nach der Futtermittelverordnung (Stand 2000) [26] sind folgende Futterzusätze

für Mastschweine vorgesehen: bis 16 Woche bis 175 mg Cu von 16 Woche bis 35 mg Cu und 250 mg Zn /kg Alleinfutter mit 88% TS.

Da die Schwermetalle Kupfer und Zink zu den essentiellen Mikronährstoffen gehören, und diese Elemente erst bei erheblichen Anreicherungen phytotoxisch wirken und humantoxikologisch weitgehend unbedenklich sind, erscheint bei diesen Nährelementen gegenüber den Schwermetallen Blei, Cadmium, Nickel, Chrom und Quecksilber eine abweichende Bewertung vertretbar.

2.3 Verwertung von Abfallstoffen der Tierhaltung und Gülleverwertungsfläche

Gülle gehören zu den wichtigsten Nebenprodukten bzw. Abfallstoffe der Tierhaltung. Im Zuge des Stoffwechsels werden täglich Kot- und Harnmengen von 6% (Schwein) der Lebendmasse ausgeschieden [27]. Tierische Abfallprodukte werden seit langem als Düngemittel eingesetzt. Als wirtschaftseigene Dünger spielen sie eine besondere Rolle für Erhaltung der Bodenfruchtbarkeit. In der Gülle enthaltene Verbindungen dienen in erste Linie der Ernährung von Kulturpflanzen und Bodenorganismen sowie der Reproduktion der organischen Substanz des Bodens. Die tierischen Abfallprodukte werden im Boden biochemisch mineralisiert und zum Teil zu Huminstoffen synthetisiert. Die Böden sind, wie kein anderes natürliches Medium, fürs Recycling der Abfallprodukte aus der Tierhaltung geeignet. Bodenbehandlung mit etwa $50 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$ ist das wichtigste Entsorgungsverfahren [28]. Für den Stoffkreislauf im landwirtschaftlichen Produktionsprozess bildet eine

Wechselbeziehung von Boden – Pflanze – Tier – Boden die Grundlage.

Die Wirkung von der Gülle auf den Ertrag ist in erste Linie ein Nährstoffeffekt, während die Humuswirkung weniger Bedeutung hat. Für die Gülledüngung sind besonders Hackfrüchte, aber auch mehrschnittige und einjährige Futterpflanzen geeignet. Die Ausbringung erfolgt mit Tankfahrzeugen. Dünggülle mit einem TS-Gehalt 4% kann in Kombination mit Klarwasser verregnet werden.

Gülle wird in erste Linie für die Versorgung der Pflanzen mit Stickstoff sowie mit Phosphor verwendet. In Abhängigkeit von Tierart, Fütterung, Lagerung und vor allem wegen verschiedener Gehalte an Trockensubstanz schwanken die Nährstoffgehalte in der Gülle wesentlich [7]. Die Bestimmung der Güllegaben erfolgt auf der Grundlage des N-Gehalts nach Mineraldüngeräquivalent (MDÄ). Der N-Bedarf der Pflanzen wird nur teilweise mit Gülle bedeckt. Zusätzlich müssen Mineraldüngern angewandt werden.

Die Rückführung der Gülle in den natürlichen Stoffkreislauf ist mit Umweltrisiken verbunden, vor allem wenn die bilanzierten Mengen überschritten werden. Im hängigen Gelände kann es zu einem Gülleabfluß kommen, wodurch in Bodensenken Überlastungszonen entstehen. Oberflächengewässer werden ebenfalls verunreinigt. Gülle kann im Boden versickern, wodurch die Inhaltsstoffe tiefer in das Bodenprofil eindringen können, dabei Schweinegülle infiltriert leichter als z.B. Rindergülle bei gleichem Trockensubstanzgehalt [29]. In der Literatur sind die Angaben über stoffliche Zusammensetzung von Schweinegülle unterschiedlich. Die intensive Begüllung führt zur Veränderung des Basenhaushaltes von Böden. Die relativ calcium-armen Schweine- und Rindgülle wirkt bodenversauernd. Hohe

Anionengehalte (NO^{3-}) in der Bodenlösung fördern die Kationauswaschung [30]. In der vorliegenden Arbeit wurden relativ hohe Calciumwerte in der untersuchten Ferkel- und Schweingülle gefunden, was zu einer Steigerung der pH-Werte führte.

Schwermetalle stellen natürliche Bestandteile der Geosphäre dar und sind damit auch immer natürliche Bestandteile von Boden, Wasser, Luft und Organismen. Einige Schwermetalle, wie z.B. Kupfer und Zink, zählen sogar zu den Mikronährstoffen und sind deshalb für die Pflanzennahrung essentiell. Dabei ist Zink- und Kupfermangel in vielen Gebieten der Erde die Ursache für geringere Erträge im Pflanzenbau. Für die normale Versorgung des Bodens mit Schwermetallen und die Kompensation der Verluste über die Ernte werden verschiedene spurenmittelhaltige Düngemitteln und Bodenverbesserer angewandt. Im Rahmen der Abfallentsorgung gelangen auf die landwirtschaftlich genutzten Böden in erste Linie die Wirtschaftsdünger und Sekundärenrohstoffdünger. Zu Wirtschaftsdünger gehören Dünger tierischer Herkunft, wie Gülle, Stalldung, Geflügelkot etc., die z.T. sehr hohe Zink- und Kupfergehalte aufweisen. Klärschlamme und Komposte, die zu Sekundärenrohstoffdünger zählen, sind häufig mit mehreren Schwermetallen verunreinigt. Deshalb können die geogen geprägten Schwermetallgehalte in Agrarökosystemen gegenwärtig in beträchtlichen Maße durch anthropogene Immission (z.B. bei dem Dünger) überdeckt werden. Nach Schmidt et al. [31] treten hohe Nährstoffbelastung und Anreicherung von Schwermetallen in Ackerböden auf, wo über längere Zeiträume sehr große Güllemengen auf Nutzflächen entsorgt wurden.

Bei langjähriger Begüllung verschlechtern sich nicht nur die stofflichen Eigenschaften des Bodens, sondern auch die Zusammensetzung und Leitungsfähigkeit des Edaphons und die Bodenstruktur. Eine veränderte Bodenstruktur führt wiederum zu Veränderungen des Bodenlufthaushaltes und Bodenwasserhaushaltens, des pH-Wertes und anderer Bodeneigenschaften. Durch die Wind- und Wassererosion ist ein Austrag der stark belasteten Böden in die Umgebung bzw. in Gewässer möglich. Das Aufbringen von großen Mengen Gülle verursacht auch eine Verschlammung und Verdichtung der oberen Bodenschicht [32].

Angaben über die Anzahl und Größe der Gülleverwertungsflächen in Niedersachsen liegen nicht vor. Als Anhaltspunkt sei die Situation in Brandenburg angeführt, hier gibt es ungefähr 20 Gülleverwertungsflächen, mit einer Gesamtfläche von etwa 50.000 ha.

2.4 Einträge von Schwermetallen in Ackerböden im Rahmen landwirtschaftlicher Düngung

Das Maß der Austräge ist in einem Agrarökosystem wesentlich größer als in einem natürlichen Ökosystem. Außerhalb des natürlichen Verlustes findet in den landwirtschaftlich genutzten Böden ein regelmäßiger Stoffentzug über die Pflanzenproduktion statt. Um die Nährstoffverluste über Pflanzenerträge, Auswaschung und Immobilisierung zu vermindern bzw. kompensieren, ist eine ständige Stoffzufuhr erforderlich. Aus diesen genannten Gründen werden die

verschiedenen Düngermitteln auf die Ackerböden aufgebracht. Düngungen können sowohl zu einer Verbesserung der Makro- und Mikronähr-elementversorgung des Bodens als auch dabei zu einer Zufuhr der Schadstoffe, wie z.B. Schwermetalle, beitragen. Eine vergleichende Betrachtung der Schwermetallgehalte von ausgewählten in der Landwirtschaft eingesetzten Düngern erlaubt *Tabelle 2.2.*

Tabelle 2.2.

Schwermetallengehalt in Düngermitteln, in mg/kg TS [33]

Metall	Kalk- Ammon- salpeter	Triple- Phos- phat	Kali- dünger	Rinder- gülle	Rinder- mist	Schweine- gülle	Kom- post	Klär- schla- mm
Pb	38	2	3	11	17	11	53	46
Cd	0,4	28	46	0,46	0,1	0,82	0,52	1,01
Cr	4	256	537	5	22	90	25	35
Cu	7	24	28	45	27	294	49	372
Ni	3	34	24	4	16	11	16	20
Hg	-	-	-	0,05	0,1	0,04	0,19	1,37
Zn	64	471	182	222	190	896	195	744

Es ist zu entnehmen, dass Schweinegülle und Klärschlamm die höchsten Zink- und Kupfergehalte aufweisen. Phosphat- und Kalidünger sind ebenfalls mit den Schwermetallen belastet, insbesondere mit Cadmium, Nickel, Crom. Außerdem enthalten die genannten mineralischen Düngern erhebliche Menge an Zink.

Nach anderen Angaben [34, 35] sind die Zink- und Kupfergehalte in Gülle wesentlich geringer, was aus der *Tabelle 2.3.* ersichtlich ist.

Tabelle 2.3.

Inhaltsstoffe von Gülle, in mg/kg TS (nach [34, 35] verändert)

Element	Rindergülle (7,5% TS)	Schweinegülle (7,5% TS)	Huhn (10-15% TS)
Cu	3	5	6
Zn	14	28	27

In der Arbeit von T. Rohde und W. Ruck [36] schwanken die Kupferwerte von Schweine- und Ferkelgülle zwischen 480 und 750 mg Cu/kg TS. Die Zink-gehalte in Gülle liegen zwischen 1000 – 3000 mg Zn/kg TS. Der Höchstwert beträgt dabei über 5000 mg Zn/kg TS. Aus dieser Arbeit ist es auch zu erkennen, dass die Zinkkonzentration in Gülle aus dem Bereich der Ferkelerzeugung am höchsten ist.

Über die jährliche Zufuhr an Schwermetalle in Deutschland durch die ordnungsgemäße Nitrat-Phosphor-Kali (NPK)-Mineraldüngung, sowie vom Gesetzgeber festgelegte oder nach Richtwerten empfohlene Menge an Gülle, Kompost und Klärschlamm gibt Tabelle Auskunft [33]

Tabelle 2.4.

Jährliche Zufuhr an Schwermetalle in Rahmen der Düngung, in $\text{g ha}^{-1}\text{a}^{-1}$

Element	NPK-Dünger	Rindergülle	Schweinegülle	Kühnergülle	Kompost	Klärschlamm
Pb	28	29	12	14	530	78
Cd	6	0,9	0,8	0,5	5,2	1,7
Cr	45	15	11	14	250	59
Cu	19	114	374	132	490	632
Ni	17	9	12	12	160	34
Hg	-	0,2	0,05	0,05	1,7	2,3
Zn	32	585	1009	767	1950	1256

Aus der *Tabelle 2.4.* ist ersichtlich, dass die größten Mengen von Schwermetallen, insbesondere von Kupfer und Zink, über tierischen Dünger, Klärschlamm, sowie Kompost in die landwirtschaftlich genutzten Böden eingetragen werden. Das bedeutet, dass das Problem der Belastbarkeit von Ackerböden eng mit dem Problem der Bioabfallentsorgung verbunden ist. Durch die Verwendung der schwermetallärmeren Bioabfallprodukte bzw. Wirtschafts- und Sekundärrohstoffdünger könnte die Belastbarkeit der landwirtschaftlich genutzten Böden mit den Schwermetallen verringert werden. Die Entwicklung der mittleren Schwermetallgehalte im Klärschlamm und Kompost ist in der *Tabelle 2.5.* dargestellt [33].

Tabelle 2.5. Entwicklung der Konzentrationen* von Schwermetalle in Bioabfälle

Element	Klärschlamm			Bioabfallkompost		
	Grenzwert AbfKlärV	1992	1999	Grenzwert BioAbfV	1992	1999
Pb	900	79	46	100	67	53
Cd	10 (5)	3,06	1,42	1	0,6	0,51
Cr	900	45	30	70	32	26
Cu	800	149	422	70	40	49
Ni	200	17	20	35	19	16
Hg	8	2,62	1,82	0,7	0,2	0,17
Zn	2500(2000)	1580	894	300	194	195

*mg/kg TS

Es ist belegbar, dass sich im Klärschlamm die Blei-, Cadmium-, Quecksilber- und Zinkgehalte von 1992 und 1999 deutlich verringert haben.

2.5 Cu- und Zn-Versorgung der Böden im Rahmen der Pflanzenanbau

Die Kupfergehalte der Pflanzen betragen meistens 2 – 20 mg kg⁻¹ TS. Als Ertragsgrenzwerte für Getreide wurde ein Kupfergehalte von 1,5 mg kg⁻¹ TS in den jüngsten voll entwickelten Blättern ermittelt [37]. Für verschiedene Pflanzen wurde eine Kupfertoxizität ab ca. 20 mg Cu kg⁻¹ TS festgestellt. In Nährlösungen treten bei manchen Pflanzen bei < 0,1 mg Cu l⁻¹ toxische Wirkung auf. Eine Verminderung der Mikroorganistenaktivität kann ebenfalls bereits ab 0,1 mg Cu l⁻¹ Bodenlösung einsetzen [9].

Kupfermangel tritt in Mitteleuropa besonders auf humusreichen Podsolen und frisch kultivierten Moorböden auf, selten auf Schluff-, Lehm- und Tonböden. Bei den letzteren Böden ist daher eine Kupferdüngung nicht rentabel wie aus mehr als 100 Versuchen auf deutschen Böden hervorgeht. Bei denen wurde kein Mehrertrag durch Düngung mit Kupfersulfat erzielt. Besonders empfindlich auf Kupfermangel reagieren Weizen, Hafer, Leguminosen, weniger Roggen und Gerste. Zur Behebung von Kupfermangel werden für alle Bodenarten 2-5 kg Cu ha⁻¹ in Form von Kupfersulfat oder Kupferschlackenmehl empfohlen, die für 5-8 Jahre ausreichen. Im Rahmen der für die Ausbringung von Klärschlamm erlassenen gesetzlichen Regelungen [1] wurde auf der Basis der Kupfergesamtgehalte für Böden ein Grenzwert von 100 mg/kg⁻¹ festgelegt. Für stark saure Böden mit pH <5 ist eine Erniedrigung des Kupfergrenzwertes auf 50-70 mg kg⁻¹ Boden erforderlich. Bei saurerer Bodenreaktion können infolge einer Kupfermobilisierung durch lösliche organische Komplexbildner erhöhte Kupfergehalte (über 15 mg kg⁻¹ TS) in Nutz- und Futterpflanzen auftreten, was zu toxischen Wirkungen führen kann.

Die Zinkgehalte der Pflanzen betragen meistens 5 – 100 mg kg TS. Als Ertragsgrenzwert wurde für Getreide (Hafer, Weizen) ein Zinkgehalt bei Schoßbeginn von 25 mg kg⁻¹ TS ermittelt [38]. Toxische Zinkwirkungen treten bei verschiedenen Pflanzen ab 200 mg Zn kg⁻¹ TS auf. Die Grenzkonzentration in Nährlösungen für beginnende Zinktoxizität liegt bei verschiedenen Pflanzen bei 2 mg l⁻¹. Eine vorübergehende Schädigung der Mikroorganismenaktivität findet bei etwa 50 mg l⁻¹ statt.

Zinkmangel mit deutlichen Symptomen ist in Mitteleuropa relativ selten und meistens auf carbonathaltige Böden begrenzt. Die Zinkverfügbarkeit wird dabei vor allem durch erhöhte pH-Werte vermindert. Ebenfalls können hohe Phosphatkonzentrationen im Boden zu einer erhöhten Zinkbindung und dadurch eine herabgesetzte Zn^{2+} - Konzentrationen sowie verminderte Zinkaufnahme bewirken [39, 40]. Bei Zinkmangel ist eine Düngung von etwa 5 kg Zn ha^{-1} für 3-8 Jahre vorgesehen.

Die Zinkkonzentrationen in Klärschlämmen liegen im allgemeinen über den Hintergrundwerten in Böden [7]. Es gibt daher eine Vielzahl von Versuchen, die Gefahr für die angebauten Pflanzen und die Nahrungskette von Nutztieren und Menschen durch eine Regelung der Klärschlammverwendung auf landwirtschaftliche Böden zu minimieren.

Der Zinkgehalt von Klärschlamm darf einen definierten Grenzwert nicht überschreiten. Eine EU-Richtlinie gibt eine empfohlene Grenze von 2500 mg Zn/kg TS an und eine gesetzliche Grenze von 4000 mg Zn/kg . In meisten Ländern liegen die zulässigen Höchstwerte für Schlämme zwischen $1000 - 5000 \text{ mg Zn kg}^{-1} \text{ TS}$ bei einem Mittelwert von $2500 - 3000 \text{ mg Zn kg}^{-1} \text{ TS}$ [1, 41, 42].

Als Zinkgrenzwert für Böden ist im Rahmen der Klärschlammverordnung ein Gesamtgehalt von $300 \text{ mg Zn/kg Boden}$ festgesetzt worden. Für Böden mit pH-Werten $< 5 - 6$ sollte der Zinkgrenzwert auf etwa $150 \text{ mg Zn kg}^{-1} \text{ Boden}$ wegen steigender Zinklöslichkeit und – verfügbarkeit erniedrigt werden. Dabei darf die Schwermetallbelastung landwirtschaftlich genutzter Böden einen definierten Grenzwert nicht überschreiten. Die oben genannte EU -

Richtlinie empfiehlt Werte von 175 – 550 kg Zn ha⁻¹ als maximale Zinkbelastung.

Zink gelangt auf Ackerböden nicht nur durch die Klärschlämme, sondern auch durch andere Agrochemikalien wie tierischen Dung, Mineraldünger, Kompost usw. Dabei geht die genannte EU-Richtlinie davon aus, dass die normale Hintergrundkonzentration in Böden im Mittel bei 80 mg Zn kg⁻¹ liegt und eine Zugabe von 2,5 kg Zn ha⁻¹ zu einer Erhöhung des Zinkgehalts der obersten 20 cm eines Bodens um 1 mg kg⁻¹ führt. Zink wird wahrscheinlich weniger zu Problemen führen, falls es dem Boden in mehreren geringeren Dosen über einen längeren Zeitraum zugeführt wird, als wenn die gesamte Zugabe auf einmal oder in nur wenigen Ausbringungen erfolgt. In diesem Zusammenhang empfiehlt die EU-Richtlinie eine maximale Zinkbeaufschlagung von 30 kg/ha jährlich über einen Zeitraum von 10 Jahren [42].

2.6 Chemisches Verhalten von Zink in Böden

Zink ist ein für Pflanzen, Tiere und Mensch unentbehrliches essentielles Spurenelement. Zink wirkt als katalytische oder strukturelle Komponente bei vielen Enzymen, die beim Energiestoffwechsel und der Transkription und Translation der Erbinformationen mitwirken.

Der durchschnittliche Zinkgehalt der Lithosphäre wird auf etwa 80 mg kg⁻¹ geschätzt. Die am weitesten verbreiteten Quellen von Zink sind die Zinksulfidminerale, wie Zinkblende (Sphalerit) und Wurtzit, sowie im geringeren Umfang Smithsonit (ZnCO₃), Willemit

(Zn_2SiO_4), Zincit (ZnO), Zinkosit (ZnSO_4), Franklinit (ZnFe_2O_4) und Hopeit ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) [43]. In magmatischen Gesteinen scheint Zink gleichmäßig verteilt zu sein, die mittleren Gehalte betragen zwischen 40 mg/kg in sauren Gesteinen (Graniten) und 100 mg/kg in Basalten [44]. Bei Sedimentgestein treten die höchsten Gehalte in Tonschiefern und tonigen Gesteinen auf mit 80-120 mg Zn kg^{-1} , während die Gehalte bei Sandsteinen, Kalksteinen und Dolomiten mit 10-30 mg Zn kg^{-1} meist darunter liegen.

2.6.1 Herkunft von Zink in Böden

Der Gesamtgehalt eines Bodens an Zink hängt vor allem von der Zusammensetzung des Bodenausgangsmaterials ab [45, 46, 47]. Die Spannweite der Gesamtgehalte an Zink in Böden liegt zwischen 10 – 300 mg Zn kg^{-1} bei einem Durchschnitt von 50 mg Zn kg^{-1} [43]. Kabata-Pendias et al. [45] untersuchten die Hintergrundwerte verschiedener Spurenelemente in Böden der gemäßigt humiden Zonen Europas. Innerhalb der verschiedenen Bodentypen wies Zink eine verhältnismäßig einheitliche Verteilung auf. Die niedrigsten Zinkgehalte wiesen stets Podsole (28 mg kg^{-1}) und Luvisole (35 mg kg^{-1}) auf, während höhere Gehalte in Fluvisolen (60 mg kg^{-1}) und Histosolen (58 mg kg^{-1}) gefunden wurden. Der durchschnittliche Zinkgehalt aller Böden der untersuchten Region betrug 50 mg kg^{-1} bei einer Spannbreite für die einzelnen Bodentypen von 10-105 mg kg^{-1} . Nach Scheffer und Schachtschabel [9] schwanken normale Gehalte an Zink der unbelasteten Böden häufig zwischen 10 und 80 mg kg^{-1} Boden. In norddeutschen Sandböden (podsolige Braunerden) wurde

ein Gesamtgehalt an Zink von 13-32 mg kg⁻¹ und in Lössböden (Parabraunerden, Schwarzerden) von 18 – 75 mg kg⁻¹ bestimmt [48].

Atmosphärische Depositionen stellen die wesentlichen Zinkquellen dar. Bei der Verbrennung von fossilen Brennstoffen, sowie bei Verhüttung von nicht essentiellen Metallen wird Zink als Umweltschadstoff freigesetzt. Die weltweiten Zinkkonzentrationen in der Atmosphäre ist aus folgenden Analysen von Luftproben ersichtlich (ng m⁻³): 0,002 – 0,05 am Südpol, 10 in Norwegen, 14 – 6 800 in Japan und 550 – 1 600 in Deutschland [45]. Eine Abschätzung der weltweiten Freisetzung von Zink in die Atmosphäre lässt sich anhand des globaleren Verbrauches und Bedarf an Energie und Mineralien vornehmen. Nach Kabata-Pendias [45] wird der Zinkbedarf für das Jahr 2000 auf etwa 11 Mio. t. geschätzt, was einer Verdoppelung gegenüber dem Verbrauch im Jahr 1975 entspricht. Die natürlichen Quellen wie Vulkanausbrüche und äolische Stäube können ebenfalls zur Zinkverunreinigung beitragen.

Wie es schon im *Abschnitt 2.4* besprochen wurde, werden erhebliche Mengen von Zink, sowie anderen Schwermetallen in Rahmen der landwirtschaftlichen Tätigkeit über verschiedene Agrochemikalien in die Ackerböden und in die benachbarten nichtlandwirtschaftlich benutzten Ökosysteme eingetragen. Dieser Eintrag erfolgt zusätzlich zur Freisetzung aus dem Bodenausgangsmaterial und zu den atmosphärischen Schwermetallquellen. Alle Düngemittel, sowohl anorganischer als auch organischer Natur, und Bodenverbesserer enthalten Zink, in den meisten Fällen in Form von Verunreinigungen. Die Zinkgehalte anorganischer Phosphatdünger liegen zwischen 50 – 1450 mg kg⁻¹, die von Kalksteinen zwischen 10 – 450 mg kg⁻¹ und für tierischen Dung

wurden Werte von 15 – 250 mg Zn kg⁻¹ veröffentlicht [4, 45, 49, 50]. Einige Pestizide enthalten bis zu 25% Zink und können somit zur Zinkbelastung von Böden beitragen [41].

2.6.2 Zinkfraktionen in Böden

Der Totalgehalt des Zinks in Böden ist auf einige mehr oder weniger deutlich unterscheidbare Fraktionen verteilt. Viets et al. [51] unterscheidet die folgenden fünf Reservoirs von Zink ins Boden: (1) wasserlösliches Reservoir, die in die Bodenlösung auftretende Fraktion, (2) austauschbares Reservoir, elektrostatisch an geladene Bodenpartikel gebundene Ionen, (3) adsorbiertes, chelatisiertes oder komplexgebundenes Reservoirs, an organische Liganden gebundene Metalle, (4) Reservoir der sekundären Tonmineralien und unlöslicher Metalloxide und (5) Reservoir der primären Mineralien.

Die Fraktionen von Zink, die löslich sind oder in Bodenlösung gebracht werden können, sind bioverfügbar. Die Verteilung des Zinks zwischen den löslichen und schwer- oder unlöslichen Formen wird durch die Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen bestimmt, an denen das Zink im Boden teilnimmt, nämlich (1) Fällung – Auflösung, (2) Bildung – Zerfall von Komplexen, (3) Adsorption – Desorption. Die Wechselwirkungen, die in dem betreffenden System am kritischen sind, hängen u.a. von folgenden Parametern ab: (1) Konzentration von Zn²⁺ und anderen Metallionen (Ca²⁺, Al³⁺) in der Bodenlösung, (2) Art und Menge der Adsorptionsstellen, die in der Festphase des Bodens vorhanden sind, (3) Konzentration aller Liganden, die organische Zinkkomplexe bilden können, (4) Bodenreaktion (pH-Wert) und Redoxpotential des Bodens [41]. Eine Veränderung eines

oder mehrerer Parameter führt zu einer Verschiebung des gesamten Gleichgewichts, und die Umlagerung von Zink aus der einen Form in eine andere und wird solange ablaufen, bis sich ein neues Gleichgewicht eingestellt hat. Ursachen für solche Gleichgewichtsveränderungen können sein: Zinkaufnahme durch Pflanzen, Verluste durch Auswaschung, Eintrag von Zink aus verschiedenen Quellen, Veränderungen im Feuchtigkeitsgehalt des Bodens, Änderung des pH-Wertes, Mineralisierung des organischen Materials und geänderte Redoxverhältnisse im Boden.

2.6.3 Löslichkeit von Zink in Böden

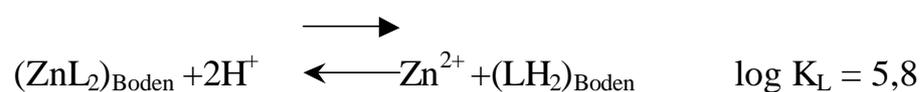
Mit Hilfe der Gesamtgehalte an Schwermetalle sind Aussagen zur Anreicherung im Boden möglich, falls die Ausgangsgehalte der Böden im unbelasteten Zustand bekannt sind. Gesamtgehalte und Anreicherungsgrad der Schwermetalle ermöglichen jedoch nur sehr eingeschränkte ökologische Vorhersage, weil je nach Metall zwischen gesamter und ökologisch wirksamer Menge erhebliche Unterschiede bestehen. Bessere Beurteilungsmöglichkeiten liefert die Bestimmung der gelösten bzw. leicht mobilisierbaren Gehalte an Schwermetalle, die im wesentlichen den ökologische Einfluss ausüben [9].

Die Zinkkonzentration in der Bodenlösung ist im Vergleich zum durchschnittlichen Gesamtgehalt an Zink in Böden (50 mg kg^{-1}) sehr gering. Hodgson et al. [52] gaben Werte von $0,03 - 3 \text{ } \mu\text{M}$ an. Wäre der gesamte Zinkgehalt eines Bodens bei einer Bodenfeuchte von 10% in Lösung, so ergäbe sich eine Zinkkonzentration von $7586 \text{ } \mu\text{M}$ [47]. Kabata-Pendias [45] zufolge schwanken die Literaturangaben zwischen 4 und $270 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$, je nach Bodenart und Verfahren, mit dem

die Lösung erhalten wurde. In sehr sauren Böden ($\text{pH} < 4$) wurden durchschnittliche Zinkgehalte in Lösung von $7137 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$ ermittelt.

Ein freies Zn^{2+} -Ion fällt aus der Bodenlösung aus, wenn das Löslichkeitsprodukt seiner Verbindung mit einem Reaktionspartner R^{m-} überschritten wird. Ausfällungsprodukte bilden sich mit Hydroxiden, Carbonaten, Phosphaten, Sulfiden, Molibdaten und verschiedenen organischen Anionen. Wenn die Konzentration dieser Anionen bekannt ist, kann die maximale Aktivität des Zn^{2+} berechnet werden.

Nach Lindsay [43, 44] lässt sich die Aktivität von Zinkionen in Böden im chemischen Gleichgewicht durch Gleichungen beschreiben, die auf den Löslichkeitsprodukten der verschiedenen anorganischen Zinkverbindungen beruhen. Bei den meisten Reaktionen, die zur Löslichkeit des Bodenzinks führen, spielt der pH-Wert eine wichtige Rolle. Aus den experimentellen Bestimmungen an einer Reihe von Böden [43, 53 – 55] wurde die Löslichkeit des Zinks in Böden nach der Reaktion erhalten:



Die Gleichgewichtslage dieser Reaktion kann auch wie folgt ausgedrückt werden:

$$\log [\text{Zn}^{2+}] = 5,8 - 2 \text{ pH} \quad \text{bzw.} \quad \text{pZn} = 2 \text{ pH} - 5,8.$$

Diese Gleichung ist zur Abschätzung der Löslichkeit von Zn^{2+} in Böden sehr nützlich. Die Aktivität von Zn^{2+} in der Bodenlösung ist direkt proportional zum Quadrat der Protonenaktivität, d.h. die

Löslichkeit von Zink nimmt mit abnehmendem Boden-pH-Wert stark zu. Der Grenz-pH-Wert für eine beginnende Mobilisierung des Zinks wurde von Blume und Brümmer [56, 57] von 6-5,5 geschätzt. Das zeigt, dass bei pH 6 schon die Mobilisierung von Zink auftritt.

In der Bodenlösung kann Zink auch in organischen Spezies auftreten. Die Summe des Zinks ist also in eine organische und eine anorganische Fraktion aufgespalten. Nach Hodgson et al. [52] lässt sich der anorganische Zinkanteil am gesamten löslichen Zink abschätzen, indem man Böden unter Zugabe von Aktivkohle extrahiert, wobei organische Zinkkomplexe absorbiert werden. Auch andere Autoren untersuchten die Löslichkeit von Zink in Böden. So bestimmte Herms [58] die Löslichkeit des Zinks experimentell als Funktion des pH-Wertes und erhielt dabei folgende empirische Gleichung:

$$\log[\text{Zn}^{2+}] = -0,5 \text{ pH} - 1,02 \quad \text{bzw.} \quad \text{pZn} = 0,5 \text{ pH} + 1,02.$$

Diese Gleichung unterscheidet sich deutlich von der oben erwähnten Formel nach Lindsay [43, 54]. Dies weist darauf hin, dass die Löslichkeit des Zinks in Böden nicht nur durch Auflösungs-/Fällungsreaktionen bestimmt wird, sondern dass andere Mechanismen wie Adsorption/Desorption und Komplexbildung hierbei ebenfalls eine Rolle spielen [41].

2.6.4 Adsorption und Desorption von Zink in Böden

Der Begriff Adsorption umfasst üblicherweise die Sorption von gelösten chemischen Spezies an die Oberfläche von Bodenpartikeln [59]. Er bezieht sich also auf alle an der Grenzschicht zwischen Lösung und Feststoff stattfindenden Prozesse. Die wichtigsten Bodenbestandteile, die zur Adsorption von Zink beitragen, sind Tonminerale, Metalloxydhydroxide und organisches Material. Alle diese Komponenten bilden die sogenannte kolloide Phase eines Bodens. Im allgemeinen ist die Oberfläche der kolloiden Phase bei normaler Bodenreaktion negativ geladen. Die negativ geladenen Adsorptionspositionen werden durch eine äquivalente Menge positiver Ladungen kompensiert, z.B. durch Protonen und andere Kationen wie Zn^{2+} . Die Adsorption von Zn^{2+} durch Feststoffpartikel aus der Bodenlösung geht im allgemeinen mit der Desorption entsprechender Mengen anderer Kationen aus der Festphase in die Lösung einher. Dieser Prozess heißt Ionenaustausch oder Äquivalentadsorption.

Die Adsorptionsprozesse von Zink in Böden wurde intensiv untersucht. Dabei ergab sich, dass Tone und organisches Material Zink sehr stark adsorbieren können. Es gibt hierbei anscheinend zwei unterschiedliche Mechanismen zur Adsorption von Zink durch Böden bzw. Bodenbestandteile [43, 60, 61]: (1) unter sauren Bedingungen läuft ein Prozess ab, der vorwiegend an den Kationenaustauschpositionen abspielt; (2) unter alkalischen Bedingungen findet vor allem Chemisorption statt, die durch organische Liganden stark beeinflusst wird.

Adsorptionsversuche mit Tonmineralien [62] und organischer Substanz [63] ergaben, dass Zink unter alkalischen Bedingungen

stärker adsorbiert wird. Shuman [64] untersuchte den Einfluss von Bodeneigenschaften auf Adsorption von Zink und stellte fest, dass Böden mit einem hohen Anteil an Tonmineralien oder organischen Stoffen über eine höhere Adsorptionskapazität für Zink verfügen als sandige Böden mit geringem organischen Gehalt. Austauschkapazität organischer Substanz ist dabei stärker von der Bodenreaktion abhängig als Tonfraktion.

Bei einer Untersuchung der pH-Abhängigkeit der Zinkadsorption zeigte sich, dass die Adsorption in sandigen Böden bei niedrigem pH-Wert stärker herabgesetzt wurde, als in Böden mit einem großen Anteil an kolloidem Material. Tonmineralien, Oxidhydroxide, organisches Material und die Bodenreaktion sind somit wohl die wichtigsten Einflussfaktoren für die Adsorption von Zink in Böden [9].

Wie von Boden zu Boden, so können ebenfalls innerhalb eines Bodenprofils erhebliche Unterschiede in der Schwermetall-Adsorption auftreten. Diese Unterschiede hängen oft sehr eng mit Bodenentwicklung zusammen. So sind die Bildung von Tonmineralen und Humus die Ursache dafür, dass ein Boden wegen einer erhöhten Kationenaustauschkapazität (KAK) meist eine höhere Adsorptionsfähigkeit hat als sein Ausgangsmaterial. Höhere KAK-Werte in Ah-Horizonten sind auf den höheren Gehalt an Huminstoffen zurückzuführen. Die Zusammensetzung der Kationen variiert im Boden mit der Tiefe. In ungedüngten, sauren Böden nimmt der Anteil an dissoziierbarem Wasserstoff und an Aluminium, sowie pH-Wert meist von unten nach oben zu, der von Calcium und Magnesium und damit die Basensättigung ab. Dies zeigt, dass die Mobilisation bzw. Desorption von Schwermetallen ebenfalls von Unter- nach

Oberboden ansteigt. Durch Kalkung sinkt der Anteil an dissoziierbarem Wasserstoff (pH-Wert) und an Aluminium, während der an Calcium und Magnesium steigt. Das bedeutet, dass die Calciumzugabe zur Begrenzung der Desorption von Schwermetallen führt [9, 41].

Aus den Untersuchungen der Adsorptionsprozessen von Schwermetallen in Böden können sich wichtige praktische Auswirkungen und Anwendungen ergeben. Für die Verringerung der Zinkaufnahme bei Pflanzen, die auf einem verunreinigten sandigen Boden wachsen, wird die Zugabe von selektiven Kationenaustauscher mit schwach sauren komplexbildenden Funktionsgruppe praktiziert [65]. Ähnliche Wirkungen wurden bei der Zugabe eines schweren tonigen Bodens beobachtet [66]. Das heißt, dass die Zugabe von Materialien, die sich positiv auf die Adsorption von Schwermetallen in Böden und somit negativ auf die Aufnahme durch Pflanzen auswirken, zur Begrenzung der toxischen Auswirkung auf die Nutzpflanzen und damit auf die Nahrungskette von Mensch angewandt werden können.

2.6.5 Einfluss organisches Materials auf das Verhalten von Zink in Böden

Organische Substanzen stellen wichtigen Bodenbestandteile dar. Sie entstehen bei der Zersetzung pflanzlicher und tierischer Produkte, die hierbei in den relativ stabilen Humus umgewandelt werden. Die Endprodukte beim Abbau biologischer Rückstände, Huminstoffe, lassen sich wie folgt unterteilen: (1) Huminsäuren, die nur unter alkalischen Bedingungen löslich sind und (2) Fulvosäuren, die sowohl

säure- als auch alkalilöslich sind. Beide Arten von Huminstoffen enthalten eine verhältnismäßig große Zahl funktioneller Gruppen wie $-OH$, $-COOH$, $-SH$ und $>C=O$, die eine hohe Affinität zu Metallionen wie Zn^{2+} aufweisen [41].

Fulvosäuren bilden mit Zinkionen über einen breiten pH-Bereich meistens Chelate und erhöhen damit die Löslichkeit und Mobilität des Elements. Ein Großteil des in der Bodenlösung und in Oberflächenwässern auftretenden Zinks scheint in einer gelblichen Verbindung mit Fulvosäureeigenschaften gebunden zu sein. Verloo [67] wies nach, dass im Eluat eines Bodens 16% des löslichen Zinks in Form von Zinkfulvaten vorliegt. Hodgson et al. [52] und Geering et al. [68] beobachteten andererseits, dass 60-75% des löslichen Zinks in löslichen organischen Komplexen auftreten.

Stabilität der Komplexe ist von der Bodenreaktion abhängig und nimmt mit dem steigenden pH-Wert zu. Verloo [67, 69] wies darauf hin, dass zwei Stabilitätsmaxima auftreten, eines etwa bei pH 6 und das andere bei pH 9. Dieser Befund könnte auf eine stufenweise erfolgende Dissoziation von Carboxy- und Hydroxygruppen der Fulvosäure zurückzuführen sein. Außerdem weisen Zinkfulvate nur schwache Kolloideigenschaften auf. Aus diesen Gründen wirken Fulvosäuren in Böden als Mobilisatoren für Zink und andere Metalle wie Kupfer, Eisen und Blei.

Huminsäuren weisen ein kompliziertes Verhalten bei Wechselwirkungen und Löslichkeit auf. Sie sind unter sauren Bedingungen unlöslich und gehen mit steigendem pH-Wert allmählich in Lösung. Deswegen werden die Wechselwirkungen zwischen Zink und Huminsäuren stark von der Bodenreaktion beeinflusst. Unter

sauerer Bedingungen ist der größte Teil des Zinks in Lösung, die Huminsäuren sind dagegen unlöslich.

Es sollte noch darauf verwiesen werden, dass einfache organische Verbindungen wie Aminosäuren und Hydroxysäuren sowie Phosphosäuren ebenfalls wirkungsvolle Komplex- und Chelatbildner für Zink darstellen und damit seine Mobilität und Löslichkeit in Böden erhöhen [59].

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass das organische Material im Boden einen wichtigen Faktor für das Verhalten von Zink in Böden darstellt. Die Fulvosäurenfraktion und niedermolekulare organische Säuren bilden mit Zink hauptsächlich lösliche Komplexe und Chelate und erhöhen auf diese Weise seine Mobilität. Zinkhumate stellen aufgrund ihrer Kolloideigenschaften ein organische Speicherreservoirs für Zink dar.

2.6.6 Zink im System Boden – Pflanze

Das Zink wird von Pflanzenwurzeln in Form Zn^{2+} bzw. solvatiertes Zn^{2+} adsorbiert. Allerdings können Pflanzen auch verschiedene Komplexe, insbesondere organische Zinkchelate aufnehmen [59, 70 – 72]. Die Verfügbarkeit von Zink in Böden wird hauptsächlich durch Bodenparameter wie Gesamtgehalt dieses Elements, pH-Wert, organisches Material, Anzahl und Art der Adsorptionspositionen, Mikrobenaktivität und Feuchtigkeitszustand beeinflusst. Andere Faktoren, wie z.B. klimatische Bedingungen sowie Wechselwirkungen zwischen Zink und anderen Makro- und Mikronährstoffen im Boden und in der Pflanze selbst, können

ebenfalls einen bedeutenden Einfluss auf die Verfügbarkeit dieses Metalls ausüben [47, 66, 73 - 75].

Der Einfluss der verschiedenen Bodenparametern und andere wesentlichen Faktoren auf die Verfügbarkeit von Zink lässt sich wie folgt zusammenfassen:

1. Eine starke Auswaschung in saueren Böden kann den Gesamtgehalt an Zink sehr vermindern, was eine Verringerung des pflanzenverfügbaren Gehaltes verursacht.
2. Die Verfügbarkeit von Zink nimmt mit steigendem pH-Wert eines Bodens ab, weil die Löslichkeit der zinkhaltigen Mineralien dann niedriger ist und die Adsorption von Zink durch negativ geladene Partikel von Bodenkolloide zunimmt.
3. In Böden mit einem geringen Anteil an organischen Stoffen wird die Verfügbarkeit von Zink direkt durch den Gehalt an organischen komplex- bzw. chelatbildenden Liganden beeinflusst.
4. Niedrige Temperaturen und Lichtintensitäten senken die Verfügbarkeit von Zink, was hauptsächlich durch verringertes Wurzelwachstum bedingt ist.
5. Hohe Phosphorgehalte im Boden können die Verfügbarkeit von Zink und seine Aufnahme durch Pflanzen herabsetzen. Dieser Zink-Phosphor-Antagonismus kann nach Smilde et al. [76] auf pflanzenphysiologische Gründe zurückgeführt werden. Er beruht im Wesentlichen auf chemischen Reaktionen in der Rhizosphäre [77].
6. Wechselwirkungen mit anderen Nährstoffen können ebenfalls die Verfügbarkeit von Zink senken. Hier ist in erste Linie der Antagonismus zwischen Zink und Eisen zu nennen,

aber auch zwischen Zink und Kupfer, Zink und Stickstoff sowie Zink und Calcium bestehen Wechselwirkungen.

Adsorption und Akkumulation von Zink durch die Pflanzen ist artspezifisch und weist große Schwankungen auf. Hier sei aber betont, dass im allgemeinen höhere Zinkgehalte im Boden auch zur Zunahme der Zinkgehalte im Pflanzengewebe führen [78, 79]. Trotz dieser Regel können Pflanzen auf Böden ähnlicher Eigenschaften und vergleichbarer Gesamtgehalte – je nach Bindungsform der Schwermetalle – ganz unterschiedliche Schwermetallgehalte in der Pflanzengewebe aufweisen. Das als Verhältnis zwischen dem Gesamtgehalt an Schwermetallen in der Pflanzensubstanz (trocken Substanz) und dem jeweiligen Bodenmaterial gebildeten Transferkoeffizient weist deshalb auch meist weite Bereiche auf. Für das Zink schwanken die Transferkoeffizienten für die Zinkaufnahme der verschiedenen Pflanzen aus Böden von 0,03 – 10 [80]. Die Zinkgehalte der Pflanzen betragen meist 5 – 100 mg kg⁻¹ TS. Als Ertragsgrenzwert wurde für Getreide (Hafer, Weizen) ein Zinkgehalt bei Schoßbeginn von 25 mg kg⁻¹ TS ermittelt [38]. Mangelsymptome treten jedoch erst bei Gehalten < 15 mg/kg TS auf. Toxischer Grenzwert für Zinkgehalt in Pflanzen wurde von 150 – 200 mg kg⁻¹ TS festgelegt.

2.7 Chemisches Verhalten von Kupfer im Boden

Kupfer ist ein für die Ernährung aller Lebewesen essentielles Element. Bei Kupferüberschuss können jedoch toxische Wirkungen bei Pflanzen und einigen Tieren auftreten. Chronische Kupfertoxizität beim Menschen ist dagegen kaum bekannt [81].

Der mittlere Kupfergehalt der kontinentalen Kruste beträgt 35 mg kg^{-1} , in Gesteinen $4 - 90 \text{ mg kg}^{-1}$. In Magmatiten und Cu-reichen Schiefern liegt Kupfer als Sulfid (Cu_2S , CuFeS_2 u.a.), nach Oxidation u.a. als Malachit [$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$] vor. Außerdem kann es anstelle von Mg^{2+} und Fe^{2+} in Silikaten gebunden sein.

Die Kupfergehalte unbelasteter Böden betragen in der Regel $2 - 40 \text{ mg kg}^{-1}$ in belasteten Böden wurden über $1000 \text{ mg Cu kg}^{-1}$ festgestellt. Untersuchungen zur Bindungsform des Kupfers in A-Horizonten von Böden des gemäßigt-humiden Bereiches mit sehr unterschiedlichen Eigenschaften und Kupfergesamtgehalten zeigen, dass 25-75% des Kupfers in organischer Bindung, 15-70% an Mangan- und Eisenoxide gebunden und 1-10% in silicatischer Bindung vorliegen [82, 83]. Bei pH-Werten unter 6 bildet die organisch gebundene Fraktion in der Regel den größten Anteil. Bei neutraler Bodenreaktion überwiegen die oxidisch gebundenen Anteile. Im Unterbodenhorizonten ist Kupfer ebenfalls vorwiegend an Oxide gebunden (bis zu 80% des Gesamtgehalts) oder im Gitter von Silicaten enthalten (bis zu 40% des Gesamtkupfers) [82, 84].

Kupfer bindet hauptsächlich an Mangan- und Eisenoxide, sowie an organisches Material, die stellen eine feste und schwer desorbierbare Bindung dar [85]. Deshalb ist der Anteil des

austauschbaren Kupfers bei pH-Werten über 5 in der Regel sehr gering (<1%). In saueren Waldböden kann der Anteil dieser Fraktion bis auf 20% steigen [82].

Die Kupferkonzentration der Bodenlösung beträgt in landwirtschaftlich genutzten Böden 0,005 – 0,080 mg l⁻¹ und in extrem saueren Waldböden 0,2 mg l⁻¹. Dabei wird die Lösungskonzentration in erste Linie durch Ad- und Desorptionsprozesse in Abhängigkeit von der Bodenreaktion sowie durch Komplexierungsvorgänge, in Abhängigkeit vom Gehalt an löslichen organischen Komplexbildner, beeinflusst. In Anwesenheit organischer Komplexbildner – vor allem der niedermolekularen Komplexbildner – liegt Kupfer bei pH-Werten über 6 fast ausschließlich (zu über 99% in Form organischer Komplexe in der Bodenlösung vor [86]. Bei pH-Werten unter 5 steigt der Anteil an Cu²⁺ - Ionen am Kupfergesamtgehalt zunehmend an. Im Gegensatz dazu kann die Abwesenheit oder Zufuhr hochmolekularer unlöslicher organischer Substanzen, wie z.B. Torf, zu einer starke Kupferfixierung und somit zu Kupfermangel bei Pflanzen führen.

Kupfer wird von den Pflanzen in Form von Cu²⁺ und wahrscheinlich auch als niedermolekulare organische Komplexe und z.T. aus anorganischen Komplexen aufgenommen. Deshalb wird die Kupferaufnahme in unbelasteten Kulturböden (bei pH>5) meist nicht oder sehr gering vom pH der Böden beeinflusst [87]. So ist Kupfermangel selbst auf calciumkarbonatreichen Böden relativ selten, weil Kupfer bei den hohen pH-Werten dieser Böden in Form organischer Komplexe oder Hydroxy- und Carbonato-Komplexe in die Bodenlösung auftritt. Dagegen kann eine hohe Phosphatkonzentration der Bodenlösung eine verminderte

Kupferaufnahme bewirken. Phosphat fördert im allgemeinen die Kupferadsorption und übt damit einen negativen Einfluss auf die Kupferlöslichkeit aus.

In belasteten Böden steigt Löslichkeit und Verfügbarkeit von Kupfer bei pH – Werten <5 deutlich an [88, 89]. Die Kupferehalte der Pflanzen betragen meistens $2-20 \text{ mg kg}^{-1}$ TS. Als Ertragsgrenzwerte für die Getreide wurde ein Kupfergehalt von $1,5 \text{ mg/kg TS}$ in den jüngsten voll entwickelten Blättern ermittelt [40]. Für andere Pflanzen ergaben sich kritische Gehalte von $2-5 \text{ mg kg}^{-1}$ TS im Blatt. Für verschiedene Pflanzen wurde Kupfertoxizität ab ca. 20 mg kg^{-1} TS festgestellt.

Eine jahrzehntelange Anwendung von kupferhaltigen Pflanzenschutzmittel [7] ($35-40 \text{ kg Cu ha}^{-1}\text{a}^{-1}$) führt zu einer starken Kupferanreicherung in Böden. Die Gehalte an gesamtem Kupfer können dabei Werte bis zu $600 \text{ mg Cu kg}^{-1}$ Boden erreichen [91, 92]. In Gebieten mit intensiver Tierhaltung führt u.a. das Ausbringen großer Mengen an Schweingülle, die durch die Verwendung von kupferangereichertem Fertigfutter ($100-850 \text{ mg kg}^{-1}$ TS) oft hohe Kupfergehalte aufweist (ca. 20 mg l^{-1}), zu einer Kupferbelastung der Böden [93].

3 Untersuchungsgebiet

3.1 Beteiligter Betrieb

Die Kontaktaufnahme zu einem beteiligtem Betrieben erfolgte über den Verein zur Förderung der Veredelungswirtschaft (VzF – Verbund), der seinen Sitz in Uelzen hat. Diesem Verband gehören die Mehrzahl der Schweinproduzenten im Untersuchungsgebiet an.

An den Untersuchungen selbst hat sich einen Betrieb beteiligt. Der Landwirt hat sich bereit erklärt sowohl die Proben des Wirtschaftsdüngers bereit zu stellen, als auch landwirtschaftliche Nutzflächen auszuweisen, auf denen die Boden- und Pflanzenproben genommen werden konnten. Zudem hat er einen Einblick in seine Ställe gewährt. Besonders das zur Verfügung stellen von Daten zum Dünge- bzw. Fütterungsvorgang ist hervorzuheben.

Im Einzelnen handelt es sich um einen Betrieb, der Ferkelerzeugung und Schweinemastproduktion unter einem Dach vereinigt hat. Bei dem beteiligten Betrieb konnten Wirtschaftsdünger (Gülle)-, Boden-; und Pflanzen-untersuchungen durchgeführt werden.

Im Folgenden werden detaillierte Angaben über die beprobten Nutzflächen des untersuchten Betriebes dargestellt.

Betrieb I: mit der gemischte Ferkel- und Schweinproduktion (FSI)

Der Betrieb liegt im westlichen Teil der Lüneburger Heide ca. 25 km süd-westlich von Lüneburg. Der Betrieb hat die beiden Schritt der Schweinproduktion vereinigt; nämlich Ferkel- und Schweinmastproduktion und verfügt über 180 Mast und 820 Ferkelplätze.

Bei diesem Betrieb wurden auch die produzierten Wirtschaftsdünger auf ihre Schwermetallgehalt untersucht. Die Wirtschaftsdüngerproben aus Ferkel- und Schweinmastproduktion wurden getrennt gezogen. Es handelt es sich um vier Ferkelgülleproben (FSI/FGI-IV) und vier Mastgülleproben (FSI/MGI-IV).

Bodenproben wurden insgesamt auf vier Ackerflächen genommen (FSI/Feld I, Feld II, Feld III und Feld _R). Dabei geht es um drei Ackerflächen, auf denen die gemischten Wirtschaftsdünger aus der Ferkelerzeugung und Schweinmastproduktion aufgebracht wurden und eine Fläche ohne Anwendung der Wirtschaftsdünger.

Außerdem wurden hierbei die Pflanzenuntersuchungen durchgeführt. Insgesamt wurden drei Pflanzen- bzw. Getreidespezies untersucht, nämlich Hafer (FSI/H), Winterweizen (FSI/WW) und Sommergerste (FSI/G), die auf untersuchten Nutflächen angebaut wurden. Die Sommergerste wurden auf einem der begüllten Felder als auch auf dem Referenzfeld (FS/G_R) beprobt. Die geografische Lage des beteiligten Betriebs und der Probenahmepunkten ist der *Abbildung 3.1.* zu entnehmen.

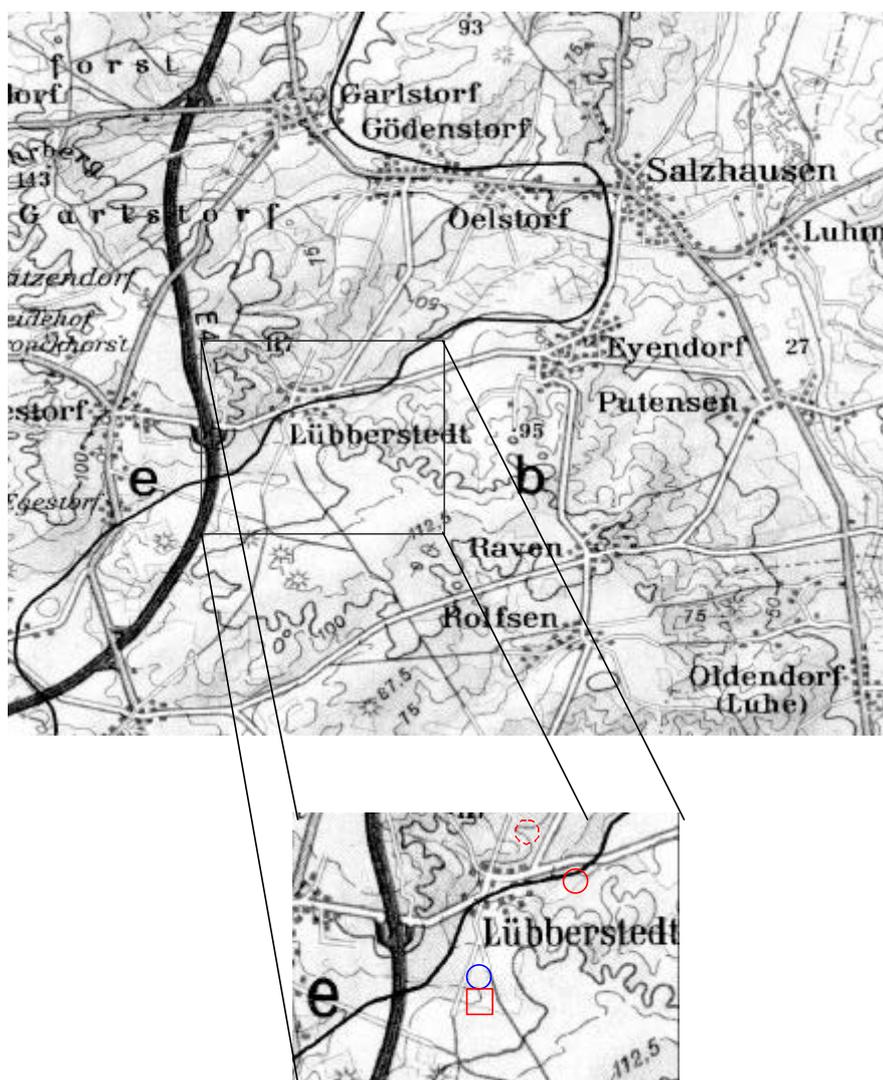


Abbildung 3.1.

Geografische Lage des Untersuchungsgebiets und der Probenahmeflächen

○ - FSI/SI, ○ - FSI/SII, ○ - FSI/SIII und □ - FSI/S_R)

3.2 Geologie und Morphologie des Untersuchungsgebietes

Die hier dargestellten geologischen und morphologischen Gegebenheiten des Untersuchungsgebietes sind, soweit nicht anders gekennzeichnet, den Arbeiten von Seedorf [94] und Schrader [95] entnommen worden.

Die Landschaftsstruktur der Norddeutschen Tiefebene ist durch die Gletschervorstöße der Eiszeiten im Pleistozän geprägt. Es werden drei Vereisungsperioden unterschieden, die einen großen Einfluss auf Nordwestdeutschland ausübten. Sie werden, in der Abfolge ihres zeitlichen Auftretens, als Elster-, Saale- und Weichselvereisung bezeichnet. Für die Oberflächengestaltung der niedersächsischen Geestlandschaft ist vorwiegend die Saalevereisung mit ihren einzelnen Stillstandslagen (Stadien) bedeutend. Der Einfluss der Vereisungsperioden auf die morphologische Struktur der Lüneburger Heide ist in *Abbildung 3.2.* erkennbar.

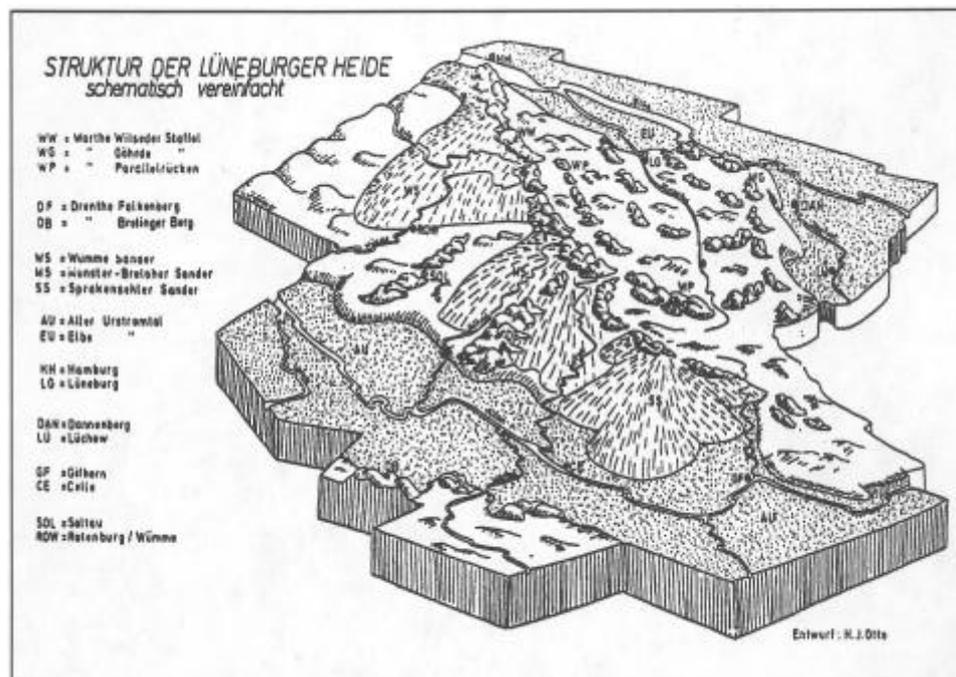


Abbildung 2-1: Struktur der Lüneburger Heide (nach Otto, 1980)

A

Abbildung 3.2

Morphologie des Untersuchungsgebietes (nach [96])

Das Gebiet der Lüneburger Heide erfährt durch die Endmoränenzungen des Wartestadiums der Saalevereisung, in der Abbildung mit (WW) gekennzeichnet, eine morphologische und hydrographische Zweiteilung. Bezeichnet werden diese als Nord- und Südheide. Während die Südheide durch die flachen Sander- und Moorflächen zwischen den Endmoränenrand und dem Allerurstromtal gekennzeichnet ist, bildet die Nord- und Hochheide eine Parallelrückenlandschaft (WP), die aus einzelnen Vereisungsstapeln besteht, deren einzelnen Ausbreitungs- und Rückzugphasen noch heute zu erkennen sind (vgl. Abb. 3.2). Der „Haupthöhenzug“ der Wilsder Berg-Staffel (WW), der sich von den Schwarzen Bergen bei Harburg über den Wilseder Berg bis zum Tal der Ise erstreckt, bildet die Wasserscheide, die die Nordheide von der Südheide trennt. Die

Flüsse der Südheide – Lehrde, Böhme, Meisse, Örtze, Lachte, Schwarzwasser und Ise – fließen nach Süden zur Aller. Die Flüsse der Nordheide – Este, Seeve, Aue, Luhe-Lopau, Ilmenau und Neetze hingegen entwässern nach Norden zur Elbe. Das Urstromtal der Elbe stellt die nördliche Begrenzung der Heide dar. Das Elbtal entstand erst in der letzten Eiszeit, der Weichselvereisung. Das als Elbmarsch bezeichnete Elbtal beginnt nördlich von Lüneburg.

Die untersuchten Nutzflächen liegen alle in dem gleichen geologischen und geografischen Gebiet – Lüneburger Mulde.

3.3 Bodenkundliche Beschreibung des Untersuchungsgebietes

Die bodenkundlichen Beschreibungen der Probenflächen (siehe *Tabelle 3.1.*) sind aus der Bodenkarten des Untersuchungsgebiets und nach den Angaben des Landwirtes entwickelt.

Aufgrund der geologischen Vielfalt des Untersuchungsgebietes unterscheiden sich räumlich relativ dicht gelegene Flächen (*Tabelle 3.1.*) in ihrer pedogenen Kennzeichnung.

Der Einfluss der geologischen Gegebenheiten und der Bodengenese des Untersuchungsgebietes auf das Elementverteilungsmuster ist für die Bewertung der Zink- und Kupferkonzentrationen sehr bedeutsam. Eine Unterscheidung zwischen geogen vorhandenen und anthropogen eingebrachten Elementen und einer eventuell daraus resultierenden Belastung der untersuchten Böden kann nur erfolgen, wenn eine Abschätzung der natürlichen Hintergrundhalte erfolgt ist.

Tabelle 3.1

Bodenkundliche Kenndaten der untersuchten landwirtschaftlichen Nutzflächen

Betriebs-kürzel	FSI/Feld I	FSI/Feld II	FSI/Feld III	FSI/Feld _R
Bodentyp	Pseudogley- Braunerde (S-B)	Pseudogley- Braunerde (S-B)	Braunerde (B)	Braunerde (B)
Bodenartlicher Profil	lehmiger Sand_ Sand (Sl_S)	sandiger Lehm (S_L)	Sand (Su//S)	Sandiger Lehm (S_L)
Geologischer Profil	Geschiebedecksand= Geschieblehm_glazi- fluviatile Ablagerungen (Sp=Lg_gf)	Geschiebedecksand= Geschieblehm_glazi- fluviatile Ablagerungen (Sp=Lg_gf)	Sandlöß// glazivluviative Ablagerungen (Los//gf)	Geschiebedecksand _Geschieblehm (Sp_Lg)
Reliefform	Platte	Platte	Platte	Platte
Kultur/ Nutzung	Ackerland (A)	Ackerland (A)	Ackerland (A)	Ackerland (A)

4. Experimentelles

4.1 Probennahme

Jede in dieser Arbeit untersuchte Nutzfläche, mit dem hier angebauten Nutzpflanzenspezies, wurde als einzelnes Agrarökosystem untersucht. Für die Durchführung der Bilanzierung von Zink und Kupfer in den untersuchten Agrarökosystemen wurden dem Wirtschaftsdünger, dem Boden und den Pflanzen Proben entnommen, sodass der Einfluss der Bodeneigenschaften auf den Austrag von Schwermetallen über die Ernte und deren Verlagerung im Bodenprofil berücksichtigt und statistisch erfasst werden konnte.

4.1.1 Wirtschaftsdünger

Bei den untersuchten Wirtschaftsdüngern handelt es sich ausschließlich um Schweine- und Ferkelgülle. Die Gülleproben wurden direkt auf dem Bauernhof entnommen. Die Ausrüstung des Betriebs lässt es zu die Gülle von Ferkeln- und Mastproduktion getrennt zu nehmen. Es wurden vier Proben (ca. 1 Liter) von jeder Gülleart in PE-Flaschen abgefüllt – insgesamt acht 1-Liter-Flaschen – und bis zur Weiterverarbeitung im Labor tiefgefroren gelagert.

4.1.2 Boden

Die Bodenproben auf allen Nutzflächen wurden nach dem gleichen Raster genommen. Von jeder zu untersuchenden Nutzfläche

wurden zur Entnahme von Bodenproben fünf Einstichen auf der Diagonalen mit einem Bohrstock bis zu einer Tiefe von 80 cm durchgeführt.

Der 80 cm lange Bohrkern wurde in folgende Abschnitte eingeteilt:

- a) 0-30 cm (Pflugschicht bzw. Ap- Horizont)
- b) 30-40 cm
- c) 40-50 cm
- d) 50-60 cm
- e) 60-70 cm
- f) 70-80 cm

Einige Einstichen erreichten wegen des erhöhten Gehaltes an Steine lediglich 60 cm tief.

Alle Bodenproben mussten zur Verminderung von Probenverunreinigung in Polyethylen-(PE)-Beutel verpackt und gelagert werden.

Die geographische Lage der Orten der Probenahme ist der *Abbildung 3.1* zu entnehmen (*Abschnitt 3.1*).

4.1.3 Nutzpflanzen

Die Probenahme von Nutzpflanzen besaß zwei verschiedenen Zielsetzungen, deren erste die Untersuchung der Aufnahme von Schwermetallen aus Böden und die zweite die Bestimmung der Biomasse bzw. Produktivität der untersuchten Pflanzen und die Berechnung des Austrages von Zink und Kupfer aus den untersuchten Agrarökosysteme über die Ernte.

Die Untersuchungen der Nutzpflanzen wurden im Jahre 2003 bei dem Betrieb mit der gemischten Ferkel- und Schweinmastproduktion (FSII) in der Lüneburger Mulde durchgeführt. Die Pflanzenproben wurden kurz vor der Erntezeit auf drei verschiedenen Nutzflächen (Schläge FSII/Feld I – III) sowie auf dem Referenzfeld (FSII/Feld _R) dieses Betriebes genommen. Hierbei wurden folgende Arten untersucht: Hafer (*Avena sativa* L.) Sort „Alfred“, Winterweizen (*Triticum aestivum* L.) Sorte „Beskay“ und Gerste (*Hordeum vulgare* L.) Sorte „Lümerit“.

Um einen Zusammenhang zwischen dem Zinkgehalt im Boden und der Konzentration dieses Elements in den untersuchten Pflanzen zu ermitteln, wurden die Pflanzenproben (insgesamt 60) direkt am jeweiligen Tiefprofilpunkt der Bodenprobenschläge (*Abschnitt 4.1.2*) genommen. In der Nähe (ca. 5-10 cm) jedes Einstichs vom Bohrstock wurden je drei Pflanzenproben entnommen und in PE-Beuteln transportiert. Jede Pflanzenprobe bestand aus fünf ganzen Getreidepflanzen.

Der *Tabelle 4.1.* ist zu entnehmen, auf welchen Nutzflächen die zu untersuchenden Getreide angebaut und mit welchem Kürzel die Pflanzenproben gekennzeichnet wurden.

Tabelle 4.1

Kennzeichnung der Pflanzenproben und ihre Angehörigkeit zu den Bodenprobenschläge(punkte)

Nutzfläche	FSI/Feld I	FSI/Feld II	FSI/Feld III	FSI/Feld _R
Getreideart	Hafer	Winterweizen	Sommergerste	Sommergerste

Die Bestimmung der Biomasse der Nutzpflanzen wurde für alle untersuchenden Getreidearte als Feldversuch durchgeführt. Mittels eines Quadrates (Fläche 0,25 m²) wurden, jeweils auf allen Nutzflächen entlang der beiden Diagonalen, an insgesamt fünf Punkten, die Pflanzen entnommen und in großen Beuteln ins Labor transportiert. Dann wurde die Rohbiomasse für jede einzelne Probe über Wiegung bestimmt, danach wurden Aliquote der gesamten Getreideproben bis zur Gewichtskonstante im Trockschrank getrocknet und dann der Feuchtigkeitverlust proportional für die gesamte Pflanzenprobe berechnet. Die Ergebnisse der Bestimmung von Biomasse untersuchten Getreide ist der Tabelle 1.8 (Anhang) zu entnehmen.

4.2 Probenvorbereitung und Aufarbeitung zur Schwermetallbestimmung

Die Probenvorbereitung ist ein fester Bestandteil der Elementanalyse und beansprucht ca. 2/3 der Experimentszeit [97]. Daher wird seit geraumer Zeit versucht, den Zeitaufwand für die Probenvorbereitung zu minimieren. Eine sehr effiziente Methode ist der mikrowelleunterstützte Druckaufschluss [98]. Neben einer Zeiteinsparung von ca. 50% [99] gegenüber dem herkömmlichen Königwasseraufschluss, wird auch der Einsatz von Mineralsäuren quantitativ deutlich verringert. Für diese Untersuchung musste dieses Verfahren nach Angaben aus der Literatur optimiert werden [100-106].

4.2.1 Wirtschaftsdünger

Die Wirtschaftsdünger wurden in Anlehnung an die VDLUFA-Methode zur Düngermitteluntersuchung behandelt [107]. Mit einem Ultra-Turrax wurden die Proben homogenisiert. Zur Bestimmung der Trockenmasse wurde ein Aliquot im Trockenschrank bei 105 °C bis zur Gewichtskonstant getrocknet. Teilweise wurden die Proben gefriergetrocknet (Beta, Fa. Christ).

Die getrockneten Proben wurden in einer Kugelschlagmühle (Planeten-Mühle, Fa. Fritsch) gemahlen. Die Aufschlüsse der Proben wurden mittels mikrowellenunterstütztes Druckaufschluss (MLS Ethos) durchgeführt. Ca. 300 mg Probenmaterial wurden in die Teflonaufschlussgefäße eingewogen. Zugegeben wurden 3 ml HCl (37% rauchend), 3 ml HNO₃ (65%) und 0,5 ml H₂O₂ (30%). Folgende Einstellungen des Mikrowellenprogramms wurden gewählt: 4 min - 300 W, 6 min - 400 W, 15 min - 700 W. Die Proben wurden nach Beendigung des Programms und Abkühlen quantitativ auf 50 ml mit Reinstwasser aufgefüllt.

4.2.2 Boden

Die Bestimmung von Schwermetallen in Böden in Rahmen dieser Arbeit hat verschiedene Zielsetzungen gehabt, deren wichtigste die Bestimmung der Elementgesamtgehalte war. Außerdem wurde eine Bestimmung der für die Pflanzen verfügbaren Fraktion durchgeführt.

Während zur Bestimmung des Gesamtgehalts von Schwermetallen in Böden ein Standard (DIN 38 414-S7) festgelegt ist, kann die Bestimmung der einzelnen Speziationen bzw. Fraktionen auf verschiedene Weisen erfolgen. Wegen der Vielzahl der praktizierten Einzel- oder Sequenzextraktionsmethoden können Ergebnisse unterschiedlicher Labore nicht ohne Weiteres verglichen werden. Dies erschwert die Einhaltung der internationalen Richtlinien über die Gehalte von Schwermetallen in der Umwelt.

In den letzten Jahren wurden eine Reihe empirisch abgeleiteter Extraktionsverfahren entwickelt, mit Hilfe derer sich die Verfügbarkeit der essentiellen und toxischen Elementen für Pflanzen simulieren lässt. Für Böden kann ein Extraktionsmittel, dessen Gehalt an einem bestimmten Element mit dem pflanzenverfügbaren Gehalt korreliert, verwendet werden. Viele Verfahren dabei eignen sich aber nur für jeweils ein Element, beziehen sich nur auf bestimmte Nutzpflanzen oder sind in ihrer Anwendung auf bestimmte Bodentypen beschränkt.

Die am häufigsten gebräuchliche Extraktionsmittel zur Bestimmung der Gehalte an pflanzenverfügbaren essentiellen wie auch potentiell toxischen Schwermetallen in Boden stellen EDTA- und DTPA- Lösungen dar. Stabilitätskonstanten von Kupfer-, Blei-, Cadmium- und Zinkhuminsäure und fulvosäure Komplexe sind deutlich niedriger als die entsprechende Stabilitätskonstanten von EDTA- und DTPA-Metallkomplexen. Somit sind die durch Humin- und Fulvosäure komplexierten Schwermetalle leichter pflanzenverfügbar als EDTA und DTPA gebundene Schwermetalle und können außerdem durch beide Chelatoren aus Boden extrahiert werden [9]. Über die Extraktion mit EDTA lässt sich der jeweilige

Anteil an wasserlöslichen, austauschbaren, sorbierten, organisch gebundenen und schwach an Oxiden bzw. sekundären Tonmineralen gebundenen bzw. potentiell verfügbaren Schwermetallen ermitteln [108 - 110].

Zur Ermittlung der nicht im Gitter von Mineralen festgelegten und damit potentiell verfügbaren Schwermetallen hat sich eine Extraktion mit 0,1 M Na₂-EDTA (pH 4,5) als geeignet erwiesen. Geringerer Anteil der gesamten potentiell verfügbaren Schwermetallfraktion werde durch 0,005 DTPA extrahiert [111, 112].

Die löslichen und leicht austauschbaren Schwermetallgehalte können nach Köster und Merkel [111] durch Extraktion mit 0,1 M CaCl₂ erfasst werden. Diese Fraktion kennzeichnet bei Zink und Cadmium gleichzeitig die für Pflanzen verfügbare Schwermetallgehalte. Außerdem können zur Analyse dieser Schwermetallfraktion Extraktionen mit 0,1 M NaNO₃ und 0,1M NH₄Cl durchgeführt werden.

Zur Bestimmung der löslichen und damit leichtverfügbaren Schwermetalle kann die Bodenlösung durch Herstellen von Bodensättigungsextrakten oder wässrigen Bodenextrakten (Boden : Wasser = 1 : 3) erhalten werden.

4.2.2.1 Aufarbeitung zur Bestimmung des Gesamtgehalts von Metallen

Die bei 105 °C getrockneten Bodenproben wurden mit einer Ultrazentrifugalmühle (Fa. Fritsch) nach DIN 38 414-S7 (1992) und teilweise in einer Kugelschlagmühle (Planeten-Mühle, Fa. Fritsch) mit einem Mahlgefäß und – kugeln aus Achat homogenisiert und

gemahlen. Teilweise wurde auch ein Mahlgefäß und – kugeln aus Sinterkorund verwendet.

Die Korngröße > 2 mm wurde mittels eines Siebes verworfen. Die Aufschlüsse des Bodens wurden analog zu den Gülleaufschlüssen hergestellt.

Die erzielten Ergebnisse sind vergleichbar mit Königwasseraufschlüssen nach DIN 38 414-S7. Die Validierung erfolgte durch Messung von zertifiziertem Material (siehe *Abschnitt 4.3.2.1*).

4.2.2.2 Extraktion der pflanzenverfügbaren Fraktion von Metallen.

Die Bestimmung der Pflanzenverfügbarkeit der Schwermetalle war auf die Extraktion mit EDTA im Gleichgewichtsverfahren nach Bestimmung mit ICP-OES erfolgt. Die Methode der Extraktion wurde der Arbeit [113] entnommen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit war es nötig, den Einsatz an Bodenmaterial und Extraktionsmitteln zu verringern um den Zeitaufwand für die Probenvorbereitung zu minimieren. Deshalb wurde die in der Literatur angegebene Methode zur Extraktion der mobilen Schwermetalle verändert.

Die Extraktion der pflanzenverfügbaren Zink und Kupfer erfolgte auf folgende Weise: 2 g luftgetrockneter Boden wurden in einem 50-ml-PE-Vial mit 20 ml 0,1 M EDTA (Titriplex III, Fa. Merck) versetzt, 90 min in einer Schüttelmaschine geschüttelt, danach 5 min bei 3000 U/min zentrifugiert und in 20 –ml-Kolben filtriert. Dann wurden die filtrierten Extrakte in 15- ml-PE- Veils umgefüllt und bis zur

Messung kühlgelagert. Der Vergleich der veränderten Methode und der in der Literatur gefundenen ist in *Tabelle 4.2* dargestellt. Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, dass die eingesetzte Menge an Proben und EDTA bei der veränderten Methode im Vergleich zur Methode aus der Literatur um den Faktor 2,5 geringer ist. Der Zeitaufwand für die Extrakttrennung ist unter Verwendung der veränderten Methode um 67 bis 75% geringer.

Tabelle 4.2

Vergleich der Extraktion nach [113] und unter Verwendung veränderter Methode

Parameter	Extraktion nach [113]	Veränderte Methode
Extraktionsmittel	EDTA	EDTA
Konzentration des Extraktionsmittels	0,1 M	0,1 M
pH-Wert des Extraktionsmittels	4,50	4,50
Probengewicht / g	5	2
Extraktionsmittelvolumen / ml	50	20
Bodenmaterial : EDTA	1 : 10	1 : 10
Extraktionsdauer / min	90	90
Extrakttrennung und Zeitaufwand	Filtration ca. 15 – 20 min pro Probe	Zentrifugieren 5 min pro Probe

Um festzustellen, ob die Konzentrationen von verfügbarem Zink und Kupfer in den Extrakten der veränderten Methode vergleichbar ist

zu der Konzentration in den Extrakten der Literaturmethode, wurden 10 Realbodenproben mit beiden Verfahren aufgearbeitet. Die Messergebnisse von beiden Verfahren sind in der *Tabelle 4.3* dargestellt.

Tabelle 4.3

Die Messergebnisse von untersuchten Bodenproben unter Verwendung der Extraktion nach und nach [113] veränderter Methode, in mg/kg Boden

Probe	Kupfer		Zink	
	Nach [113]	Veränderte Methode	Nach [113]	Veränderte Methode
Probe 1	1,15	1,16	1,81	1,82
Probe 2	0,54	0,58	0,58	0,62
Probe 3	8,18	8,27	4,73	4,83
Probe 4	3,32	3,41	4,48	4,55
Probe 5	1,41	1,37	2,73	2,81
Probe 6	2,37	2,48	3,90	3,80
Probe 7	1,71	1,82	2,62	2,70
Probe 8	1,95	1,75	1,96	1,98
Probe 9	0,89	0,86	1,22	1,28
Probe 10	0,69	0,42	0,91	0,85
Mittelwert	2,18	2,22	2,50	2,52
F-Test	PG 1,05 < Ft 2,98		PG 1,08 < Ft 2,98	
Korrelation	0,99		0,99	

PG – Prüfgröße;

Ft- F-Koeffizient aus der F-Tabelle, bei P (statistische Wahrscheinlichkeit) = 95%

Als Prüfkriterium der Vergleichbarkeit von zwei Analysenverfahren wird ein einfacher Varianztest (F-Test) der

Verfahrensstandardabweichung vorgeschlagen. Wenn Prüfgröße (PG) $<$ oder $= F$ (95%), so sind die beiden betrachteten Verfahren signifikant vergleichbar. Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass F-Test kein signifikanter Unterschied zwischen den beiden Analysenverfahren zeigt. Außerdem ist die Korrelation zwischen den Werten von beiden Varianzen sehr groß. Das bedeutet, dass die erzielten Ergebnisse unter Verwendung der veränderten Methode mit der Extraktion nach [113] signifikant vergleichbar sind.

Wie im *Abschnitt 4.2.2* schon besprochen wurde, werden mittels EDTA- Lösungen die für die Pflanzen potentiell verfügbaren Schwermetallen extrahiert. Das bedeutet, dass die in untersuchten Böden gefundenen Gehalte an mobilen Zink und Kupfer definitiv höher als die für die Pflanzen gleichzeitig zur Verfügung stehenden Mengen an diesen Schwermetalle sind.

4.2.2.3 Extraktion der wasserlöslichen Fraktion von Zink und Kupfer in den untersuchten Böden (in der Bodenlösung)

Zur Bestimmung der in untersuchten Böden löslichen bzw. leichtverfügbaren Schwermetallen mussten Bodenlösungen durch Herstellung wässrigen Bodenextrakten erhalten werden. Dazu wurden 10 g luftgetrocknetes Bodenmaterial mit 30 ml Reinstwasser 20 Minuten geschüttelt. Danach wurden die Extrakte bei 3500 U/min fünf Minuten zentrifugiert und anschließend filtriert. Die abgetrennten Extrakte wurden bis zur Messung kühlgelagert. Die Bestimmung von Schwermetallen erfolgte danach an ICP-OES.

4.2.3 Nutzpflanzen

In Pflanzenproben wurde die Bestimmung des Gesamtgehalts an Schwermetallen durchgeführt. Um die Verteilung der Schwermetallen in den verwendeten Pflanzen zu ermitteln, wurden die Pflanzen in drei Teilen – Korn, ein vegetativer Teil (Blättern und Stängeln) und Wurzeln – unterteilt.

Die verschiedenen Teile der untersuchten Pflanzen wurden in einer Kugelschlagmühle (Planeten-Mühle, Fa. Fritsch) mit einem Mahlgefäß und – kugeln aus Achat homogenisiert und gemahlen. Hierbei wurden die verschiedenen Teile von Pflanzen auf die Mahlung unterschiedlich vorbereitet. Korn und Wurzeln wurden vor der Kugelmühle in einer Kaffeemühle gemahlen. Blättern und Stängel wurden zuerst in einer Schneidmaschine und dann in Kaffeemühle verfeinert und gemahlen.

Der Aufschlüsse der Pflanzenproben mittels mikrowellenunterstütztes Druckaufschluss (MLS Ethos) erfolgte analog zu den Gülleaufschluss.

4.3 Analytische Methoden

4.3.1 pH-Wert Bestimmung

Die pH-Werte wurden nach DIN ISO 10 390 (1993) in einer 0,01 M CaCl_2 -Lösung bestimmt. Mit der 0,01 M CaCl_2 -Lösung wird eine

Bodenlösung simuliert, wie sie ähnlich in landwirtschaftlich genutzten Böden des gemäßigt-humiden Bereichs vorherrscht. Diese Simulation beruht darauf, dass Wasserstoff- und Aluminiumionen durch Calcium ausgetauscht werden. Die Salzlösung verhindert überdies den sogenannten Suspensionseffekt. Er äußert sich darin, dass der pH-Wert beim Eintauchen der Glaselektrode in die Bodensuspension durch Diffusionspotentiale an der Vergleichselektrode etwas tiefer liegt als in der überstehenden, klaren Lösung [9].

4.3.2 Elementbestimmung mittels ICP-OES.

Die Bestimmung der Gehalte an gesamten, bioverfügbaren und wasserlöslichen Mengen von Schwermetallen in den untersuchten Böden erfolgte mittels ICP-OES. Im Rahmen des Projektes wurde ein Atomemission-spektrometer Optima 3300 RL, Fa. Perkin Elmer verwendet.

4.3.2.1 Nachweisgrenzen und Sicherstellung der Messwerte

Je nach untersuchter Fraktion unterschieden sich die Konzentrationsbereiche zur Schwermetallbestimmung. Die Bestimmung des Gesamtgehaltes an Schwermetallen in den Bodenproben und in den Pflanzen erfolgte im Bereich von $0,02 \text{ mg l}^{-1}$ bis 10 mg l^{-1} . Bei der Untersuchung der wasserlöslichen Fraktion von Schwermetallen im Boden lag der Konzentrationsbereich zwischen $2 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$ und 1 mg l^{-1} .

Zur Herstellung der Kalibrierstandards wurden ICP-Multielementstandard IV (23 Elemente) und XII (8 Elemente) (Fa. Merck) verwendet.

In der *Tabelle 4.4* sind die verwendeten Wellenlängen für Elemente Zink und Kupfer sowie die Nachweisgrenzen der Methode eingetragen. Die relative Nachweisgrenze der Methode wurde als x (Mittelwert des Blindwertes) $\pm 3\sigma$ berechnet.

Tabelle 4.4

Verwendete Wellenlängen und Nachweisgrenzen der Methode

Element	Wellenlänge [nm]	Nachweisgrenze [mg/l]
Kupfer	324.754	0,025
Zink	213.856	0,17

Die Konzentrationbereiche für die Schwermetallbestimmung und Abweichung der Kalibrationsstandards sind im Anhang (*Tabellen 1.1-1.4*) dargestellt.

Im Falle der Elementen Zink und Kupfer konnten die eigenen Analyseergebnisse durch Bestimmung von Proben mit zertifizierten Schwermetallgehalten abgesichert werden. Zur Sicherstellung der Bodenanalysen wurde ein zertifiziertes Material IAEA/Soil 7 mitvermessen. Die Ergebnisse sind in *Tabelle 4.5* zu erkennen.

Tabelle 4.5.

Zertifizierte und gemessene Konzentrationen der Referenzproben IAEA/Soil 7

Element	zertifizierter Wert [mg/kg]	gemessener Wert [mg/kg]
Kupfer	9-13	7,3
Zink	101-113	86,7

5. Ergebnisse

In Wirtschaftsdüngerproben wurde eine Multielementbestimmung durchgeführt. Von allen Versuchsböden und darauf angebauten Nutzpflanzen wurden mehrere Schwermetalle bestimmt. In den Ackerböden wurden in verschiedenen Bodenschichten die Schwermetalle, einige Spuren- und Makroelemente und auch der pH-Werte, sowie in den Pflanzen die Zink- und Kupferkonzentrationen in den verschiedenen Organen bzw. Pflanzenteilen gemessen.

Im Ergebnisteil werden ausschließlich die unmittelbaren Messergebnisse dargestellt. Davon ausgehende Fragen wie z.B. Verfügbarkeit von Zink und Kupfer für die Pflanzen aber auch eigentlich die Bilanzierung von beiden Schwermetallen in untersuchten Agrarökosystemen werden im Diskussionsteil besprochen.

5.1 Wirtschaftsdüngeruntersuchung

Für die Beurteilung der Schwermetallbelastung der untersuchten Agrarökosysteme ist die Ermittlung des Schwermetallgehaltes in den Eintragsquellen bzw. verwendenden Wirtschaftsdüngern erforderlich.

Bei dem untersuchten Betrieb mit der gemischten Ferkel- und Schweinproduktion wurden die Gehalte an Zink und Kupfer in Wirtschaftsdünger, die aus beiden Teilen der Schweinproduktion vorkommen, ermittelt. Die Ergebnisse der Wirtschaftsdüngeruntersuchungen sind in der *Tabelle 5.1.* dargestellt.

Tabelle 5.1

Durchschnittliche Zink- und Kupfergehalte in den untersuchten Wirtschaftsdüngern (Schweinegülle), in mg/kg TS

Element		
	Ferkelerzeugung	Mastschweinproduktion
Zn	2626,3 ± 93,8	2372,5 ± 55,7
Cu	479,3 ± 14,0	407,0 ± 29,5

Die durchschnittlichen Kupferkonzentrationen, die in den Wirtschaftsdünger gefunden wurden, schwanken zwischen 407 und 479,3 mg Cu kg⁻¹ TS je nach Produktionsart. Die in den untersuchten Wirtschaftsdüngern ermittelten mittleren Zinkkonzentrationen betragen je nach Gülleart 2372,5 mg Zn kg⁻¹ TS bis 2626,3 mg Zn kg⁻¹ TS. Die Wirtschaftsdüngeruntersuchung ergab, dass Gülle aus dem Ferkelerzeugungsbereich im Vergleich zur Mastschweinproduktion teilweise höhere Zink- und Kupferkonzentrationen aufwies.

Die Multielementbestimmung der Metallen in den untersuchten Wirtschaftsdüngern ergab, dass die verwendeten Ferkel- und Schweinegülle stark mit Calcium angereichert war. Der Gehalt an Calcium in den verwendeten Gülleproben betrug 28 175 mg Ca kg⁻¹ TS im Ferkelbereich und 27 413 mg Ca kg⁻¹ TS in der Schweinegülle. Die Versuchsgülle wiesen auch erhebliche Konzentrationen an Eisen – von 3870 bis 3915 mg Fe kg⁻¹ TS (je nach Gülleart) – und an Mangan – von 568,8 bis 563,8 mg Mn kg⁻¹ TS (je nach Gülleart) auf (siehe auch Anhang, Tabellen 1.6 und 1.7).

5.2 Bodenuntersuchung

5.2.1 Gesamtgehalt an Zink und Kupfer in den untersuchten Ackerböden

Die Gesamtgehalte an Zink und Kupfer wurden in den Versuchsböden bis zu einer Tiefe von 80 cm ermittelt. Teilweise wurden die Bodenproben lediglich bis 60 – 70 cm tief entnommen. Die Zink- und Kupfermesswerte im Bodenprofil der Versuchsfelder sind der *Tabelle 5.2* zu entnehmen.

Es ist ersichtlich, dass die Zinkgehalte in allen Bodenprofilen der mit der Gülle gedüngten Nutzflächen, im Vergleich zu den Zinkkonzentrationen im Referenzboden, deutlich erhöht sind. Besonders ist dieser Unterschied im Ap- Horizont sichtbar.

Tabelle 5.2

Zinkgehalte in Bodenprofile der untersuchten Nutzflächen, in mg/kg
Boden

Tiefe, cm	Feld I	Feld II	Feld III	Feld R
Ap 0-30	35,9 ± 10,6	33,1 ± 8,1	30,7 ± 3,9	16,5 ± 6,3
30-40	30,3 ± 10,8	23,5 ± 2,4	22,4 ± 5,5	16,7 ± 3,8
40-50	22,3 ± 4,8	23,6 ± 4,0	21,9 ± 5,5	19,0 ± 2,7
50-60	22,0 ± 4,0	28,4 ± 4,9	28,2 ± 4,4	16,0 ± 4,7
60-70	23,5 ± 2,5	25,0 ± 0,9	25,7 ± 2,6	25,7 ± 2,5
70-80	--	25,1 ± 2,5	21,5 ± 3,4	14,6 ± 4,1

Außerdem ist in der Tabelle zu sehen, dass die Zinkkonzentrationen in den Bodenprofilen der mit der Gülle gedüngten Ackerfläche schon ab 30-40 cm deutlich sinken. Im Falle des Referenzfeldes ist der Zinkgehalt im Bodenprofil regelmäßiger verteilt.

Die Kupferehalte in den Bodenprofilen der Nutzflächen unter Begüllung (Feld I, II und III) sind im Vergleich zu den Kupferkonzentrationen im Bodenprofil des Referenzfeldes (Feld_R) 2 bis 3 mal höher, was der *Tabelle 5.3* zu entnehmen ist.

Tabelle 5.3

Kupfergehalt im Bodenprofil der untersuchten Nutzflächen, in mg/kg Boden

Tiefe, cm	Feld I	Feld II	Feld III	Feld R
Ap 0-30	12,5 ± 4,7	10,9 ± 3,1	16,78 ± 2,3	7,72 ± 2,9
30-40	13,6 ± 3,6	8,5 ± 0,9	14,38 ± 1,3	7,04 ± 2,4
40-50	7,88 ± 1,7	12,6 ± 4,8	14,68 ± 3,3	7,82 ± 1,5
50-60	80,6 ± 2,9	9,9 ± 3,2	14,10 ± 4,2	4,85 ± 1,2
60-70	10,0 ± 1,1	11,5 ± 2,2	8,67 ± 0,92	5,86 ± 0,97
70-80	--	12,9 ± 2,5	11,00 ± 3,36	4,92 ± 1,35

5.2.2 pH- Bedingungen der untersuchten Ackerböden

Die für die untersuchten Böden ermittelten pH-Werte sind in der *Tabelle 5.4* aufgetragen.

Es ist zu erkennen, dass die pH-Werte in den Böden von den Feldern unter Begüllung zwischen 5,24 und 6,00 schwanken. Die

Bodenreaktion des Bodens vom Referenzfeld ist im Vergleich dazu deutlich niedriger.

Tabelle 5.4

pH-Werte der untersuchten Ackerböden

Tiefe, cm	Feld I	Feld II	Feld III	Feld_R
Ap 0-30	5,34 ± 0,56	5,79 ± 0,55	5,24 ± 0,41	4,78 ± 0,41
30-40	5,67 ± 0,40	6,00 ± 0,09	5,51 ± 0,30	5,23 ± 0,47
40-50	5,63 ± 0,07	5,67 ± 0,64	5,82 ± 0,32	5,21 ± 0,41
50-60	5,81 ± 0,19	5,98 ± 0,16	5,84 ± 0,16	5,05 ± 0,38
60-70	5,74 ± 0,17	5,88 ± 0,40	5,91 ± 0,11	5,32 ± 0,33

5.2.3 Potentiell verfügbare Fraktion von Zink und Kupfer in den untersuchten Böden

Zur Ermittlung des nicht im Gitter von Mineralen festgelegten und damit insgesamt potentiell verfügbaren Zinks und Kupfers wurde eine Extraktion der Bodenproben mit 0,1 M EDTA (Titrplex III) (siehe auch *Abschnitt 4.2.2.2*) durchgeführt.

Die gefundenen Gehalte an potentiell verfügbaren Zink und Kupfer in den Bodenprofilen der untersuchten Nutzflächen sind in den *Tabellen 5.5.* und *5.6* dargestellt. Die durchschnittlichen Konzentrationen der mobilen Zinkfraktion liegen in den Ap-Horizonten der untersuchten Nutzflächen zwischen 2,5 und 5,3 mg Zn/kg Boden und nimmt innerhalb des Bodenprofils mit der Tiefe ab. Der Gehalt an verfügbarem Kupfer ist in den Ap-Horizonten der untersuchten Ackerböden um 30% geringer als der Gehalt an mobilem

Zink. Im Falle von Kupfer sinkt die Konzentration ab 30-40 cm Bodentiefe und dann nimmt ab der Bodenschicht 40-50 cm wieder zu.

Tabelle 5.5

Konzentration des potentiell verfügbaren Zink in untersuchten Ackerböden, in mg/kg Boden

Tiefe, cm	Feld I	Feld II	Feld III	Feld_R
Ap 0-30	3,18 + 1,08	2,48 + 0,25	3,18 + 1,02	5,34 + 1,24
30-40	2,32 + 0,31	1,36 + 0,08	0,92 + 0,24	1,01 + 0,52
40-50	1,26 + 0,12	0,66 + 0,12	0,83 + 0,16	0,57 + 0,12
50-60	0,94 + 0,07	0,44 + 0,13	0,55 + 0,07	0,29 + 0,11
60-70	0,33 + 0,10	0,36 + 0,14	0,32 + 0,18	0,32 + 0,07

Tabelle 5.6

Konzentration von potentiell verfügbaren Kupfer in untersuchten Ackerböden, in mg/kg Boden

Tiefe, cm	Feld I	Feld II	Feld III	Feld_R
Ap 0-30	2,38 + 1,21	1,76 + 0,12	2,33 + 0,72	3,83 + 1,13
30-40	1,22 + 0,95	0,71 + 0,21	0,63 + 0,27	0,66 + 0,21
40-50	1,93 + 0,86	1,44 + 0,54	0,88 + 0,31	0,74 + 0,21
50-60	1,27 + 0,21	1,04 + 0,32	1,01 + 0,73	0,82 + 0,28
60-70	0,58 + 0,17	1,63 + 0,46	1,53 + 0,87	1,10 + 0,11

Es ist zu entnehmen, dass die Gehalte an mobilen Zink und Kupfer im Ap- Horizont des Referenzfeldes im Vergleich zu den Zink- und Kupferkonzentrationen in den Pflügschichten der gegüllten Ackerböden (Feld I, II und III) deutlich höher sind.

Aus der *Abbildung 5.1* geht es hervor, dass nur ein bestimmter und meistens geringer Anteil vom Gesamtzink und -kupfer den Pflanzen

zur Verfügung steht bzw. mobil ist. Auch ist zu erkennen, dass in den Pflugschichten der untersuchten Ackerböden nur 8 bis 30 % des Gesamtzinks und 19 bis 48% des Gesamtkupfers pflanzenverfügbar sind.

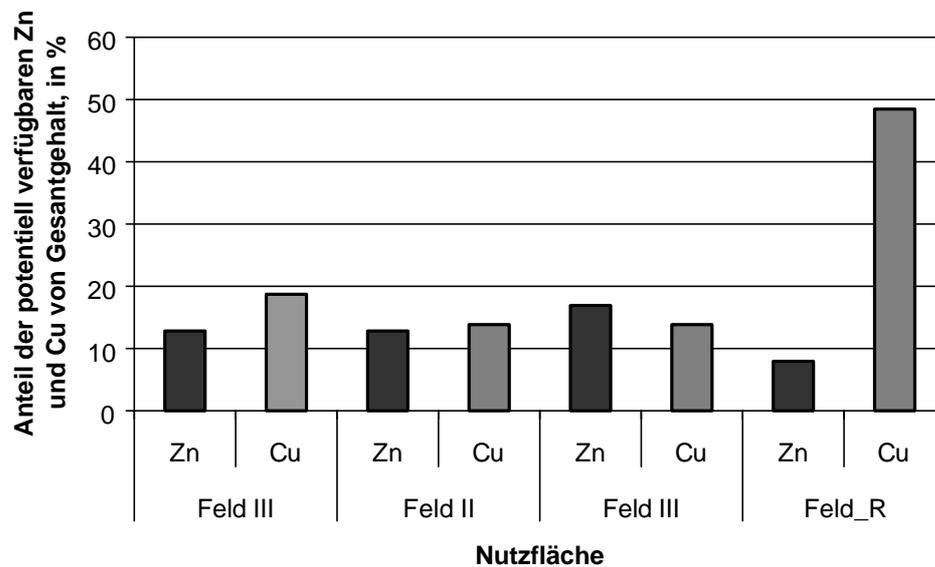


Abbildung 5.1

Anteil an verfügbaren Zink und Kupfer in den untersuchten Ackerböden (im Ap- Horizont) in % von Gesamtgehalt

Um eine Abhängigkeit der Zink- und Kupferverfügbarkeit von einigen Eigenschaften der untersuchten Ackerböden zu erkennen, wurden Korrelationsanalysen zwischen den Gehalten an potentiell verfügbaren Zink und Kupfer und den pH-Werten, sowie den Gesamtgehalten an beiden Metalle durchgeführt. Die Ergebnisse der Korrelationsanalysen sind in *Abbildungen 5.2* und *5.3*. dargestellt.

Aus der *Abbildung 5.2* ist ersichtlich, dass mit dem Anstieg des pH-Wertes im Boden die Gehalte an potentiell verfügbaren Zink und

Kupfer deutlich abnehmen. Bei pH-Werten über 5,5 ist die Verfügbarkeit der untersuchten Elemente deutlich gering.

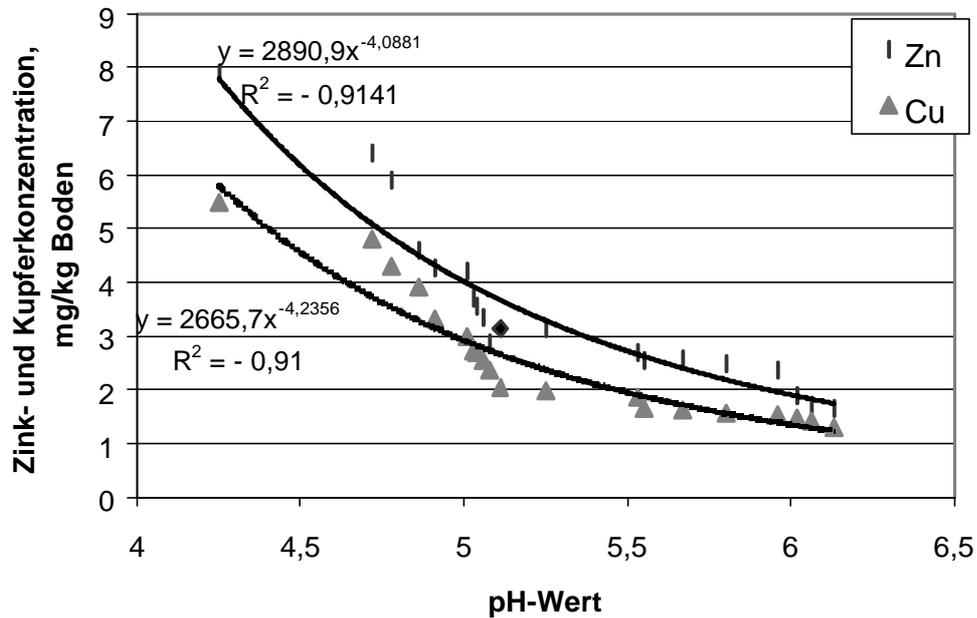


Abbildung 5.2

Konzentration von Zink und Kupfer im Ap-Horizon in Abhängigkeit vom pH-Wert der untersuchten Böden

In *Abbildung 5.3* ist zu erkennen, dass die Konzentration des potentiell verfügbaren Zinks stark mit Gesamtgehalt korreliert.

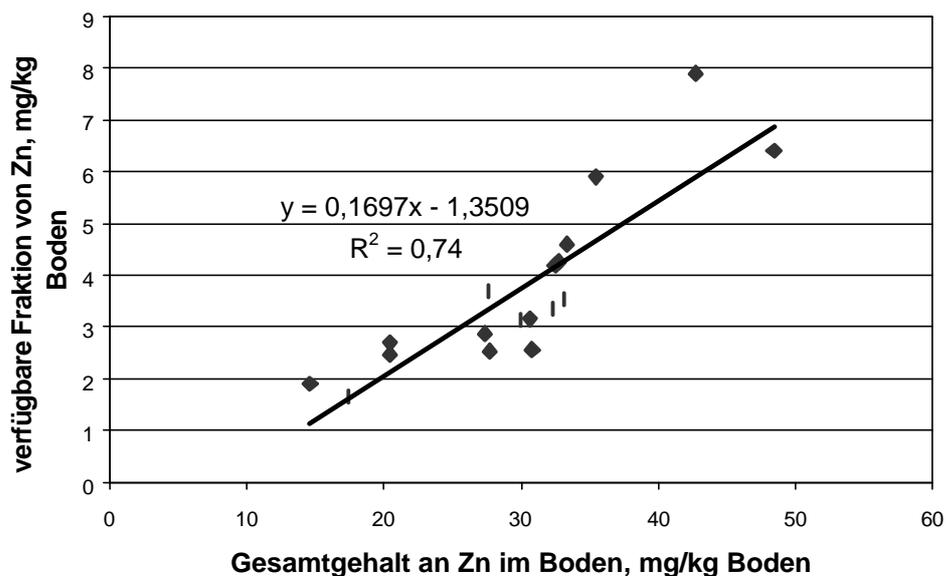


Abbildung 5.3

Konzentration von Zink im Ap- Horizont in Abhängigkeit vom Gesamtgehalt an Zink

Im Fall des Kupfers wurde keine signifikante Korrelation zwischen beiden Faktoren gefunden, was der *Abbildung 5.4* zeigt.

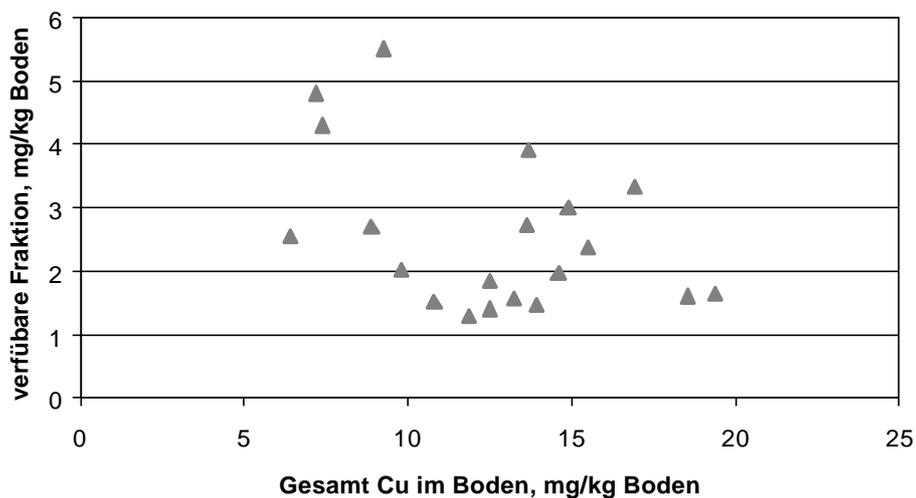


Abbildung 5.4

Konzentration von Kupfer im Ap- Horizont in Abhängigkeit vom Gesamtgehalt an Kupfer

5.2.4 Zink- und Kupferkonzentration der Bodenlösung in den untersuchten Nutzflächen

Im Wurzelraum der Nutzpflanzen der untersuchten Bodenproben wurden leicht lösliche und damit leichtverfügbare und verlagbare Zink- und Kupferkonzentrationen gefunden. In dieser Bodenschicht finden die Schwermetallaufnahme durch die Pflanzen, sowie die Auswaschung von Schwermetallen unter Einfluss des Sickerwassers in den Unterboden statt.

Die Ergebnisse der Untersuchung der wässrigen Bodenextrakte sind in die *Tabelle 5.7* aufgetragen.

Tabelle 5.7

Konzentration von Zink und Kupfer in der Bodenlösung der untersuchten Nutzflächen im Wurzelraum (Tiefe 0 – 5 cm), in mg l^{-1}

Nutzfläche	Cu	Zn
FSI/SI	0,039 ± 0,008	0,050 ± 0,016
FSI/SII	0,026 ± 0,007	0,037 ± 0,010
FSI/SIII	0,022 ± 0,003	0,043 ± 0,019
FSI/S_R	0,030 ± 0,005	0,033 ± 0,009

Während sich ein deutlicher Unterschied zwischen der Gesamtkonzentration und der Konzentration an verfügbaren Zink und Kupfer in der Ackerkrume des Referenzfeld und der Nutzflächen unter Begüllung ergibt (siehe auch *Tabellen 5.2* und *5.3*), unterscheiden sich die Konzentrationen der wasserlöslichen Fraktionen von beiden Metallen im oberen Horizont nur unbedeutend (*Tabelle 5.7*).

Im Vergleich zum gesamten Vorrat aber auch zum Gehalt an potentiell verfügbaren Zink und Kupfer ist der leicht verfügbare Anteil von beiden Metalle in untersuchten Böden wesentlich geringer, was der *Abbildung 5.5* zu sehen ist.

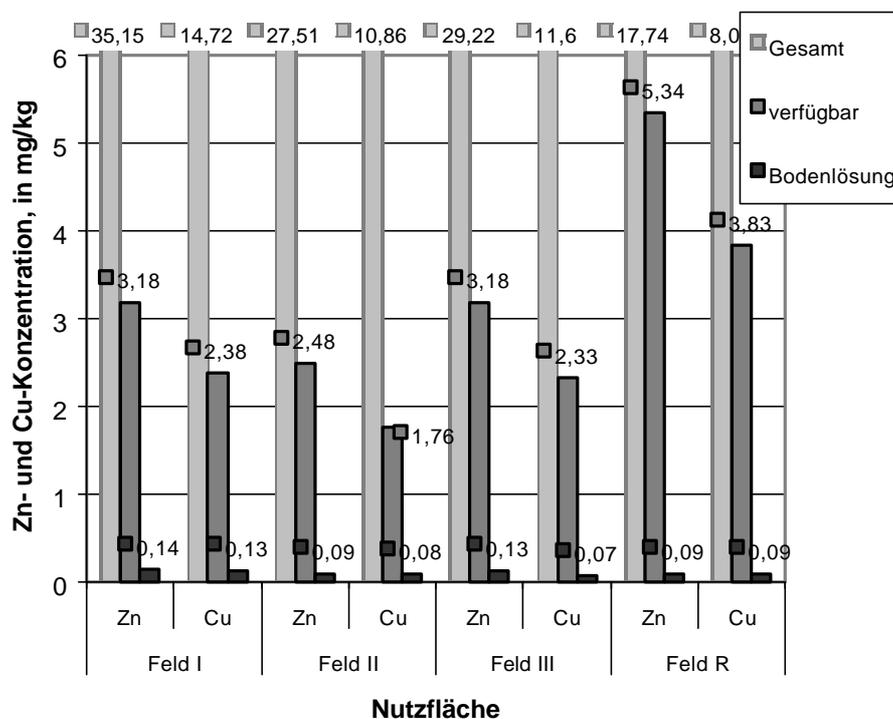


Abbildung 5.5 Zink- und kupferkonzentrationen in den verschiedenen Fraktionen des Bodens (Gesamtvorrat, potentiell verfügbare Fraktion, Gehalt in der Bodenlösung)

Es ist erkennbar, dass nur ca. 0,33 – 0,51 % des gesamten Zinks und ca. 0,60 – 1,11 % des gesamten Kupfers im Boden für das untersuchte Agrarökosystemen leicht verfügbar sind.

Die Zink- und Kupferkonzentrationen in der Bodenlösung wurden auch auf die Trockensubstanz umgerechnet und in der *Tabelle 5.8* dargestellt, ebenso wurden die Gehalte an gelösten Zink und Kupfer auf Konzentrationen pro Kilogramm umgerechnet. Diese

Berechnungen werden im *Abschnitt 5.4.3* zur Berechnung des Vorrats an leicht löslichen Zink und Kupfer in der Ackerkrumme verwendet.

Tabelle 5.8

Konzentration von Zink und Kupfer in der Bodenlösung der untersuchten Nutzflächen im Wurzelraum (Tiefe 0 – 5 cm) der verwendenden Getreide, in mg/kg Boden

Nutzfläche	Zn	Cu
FSI/SI	0,14 ± 0,04	0,12 ± 0,02
FSI/SII	0,08 ± 0,03	0,08 ± 0,02
FSI/SIII	0,12 ± 0,04	0,07 ± 0,01
FSI/S_R	0,09 ± 0,02	0,09 ± 0,02

5.2.5. Gehalt an Eisen- und Manganoxide in den untersuchten Böden

Durch Diffusionsvorgänge kann Zink – wie auch eine Reihe anderer Schwermetallen – in das Innere von Oxidpartikeln gelangen und erst nach der Auflösung der Oxide mobilisiert werden [7, 9].

In den untersuchten Bodenproben wurde der Gehalt an Fe(III)- und Mn(IV)-Oxide über die gemessenen Eisen- und Mangangesamtkonzentrationen berechnet. Die Ergebnisse sind den *Tabellen 5.9* und *5.10* zu entnehmen.

Tabelle 5.9

Gehalt an Eisenoxide (Fe_2O_3) in den untersuchten Ackerböden, in g/kg Boden

Tiefe, cm	Feld I	Feld II	Feld III	Feld_R
Ap 0-30	22,5	25,2	17,8	13,6
30-40	24,9	24,8	19,7	13,7
40-50	25,0	31,9	21,0	11,0
50-60	28,7	35,4	23,6	9,9
60-70	35,0	43,8	30,2	11,6

Tabelle 5.10

Gehalt an Manganoxide (MnO_2) in den untersuchten Ackerböden, in g/kg Boden

Tiefe, cm	Feld I	Feld II	Feld III	Feld_R
Ap 0-30	0,49	0,67	0,71	0,54
30-40	0,54	0,68	0,91	0,48
40-50	0,57	0,82	0,50	0,37
50-60	0,44	0,60	0,55	0,56
60-70	0,42	0,44	0,45	0,51

Aus der *Tabelle 5.9* ist zu erkennen, dass die Konzentration der Fe(III)-Oxiden in den Böden der Nutzflächen mit Gülledüngung, im Vergleich zum Referenzboden, wesentlich höher ist und mit der Tiefe deutlich zunimmt.

Der *Tabelle 5.10* ist zu entnehmen, dass Gehalt an Manganoxiden im Bodenprofil der Nutzflächen, wie im Falle von Eisenoxiden, unter Begüllung im Vergleich zum Boden des Referenzfeldes deutlich erhöht ist.

Der *Abbildung 5.6* ist eine Korrelation zwischen der Konzentration an Eisenoxiden und dem Gehalt an potentiell verfügbarem Zink zu beobachten

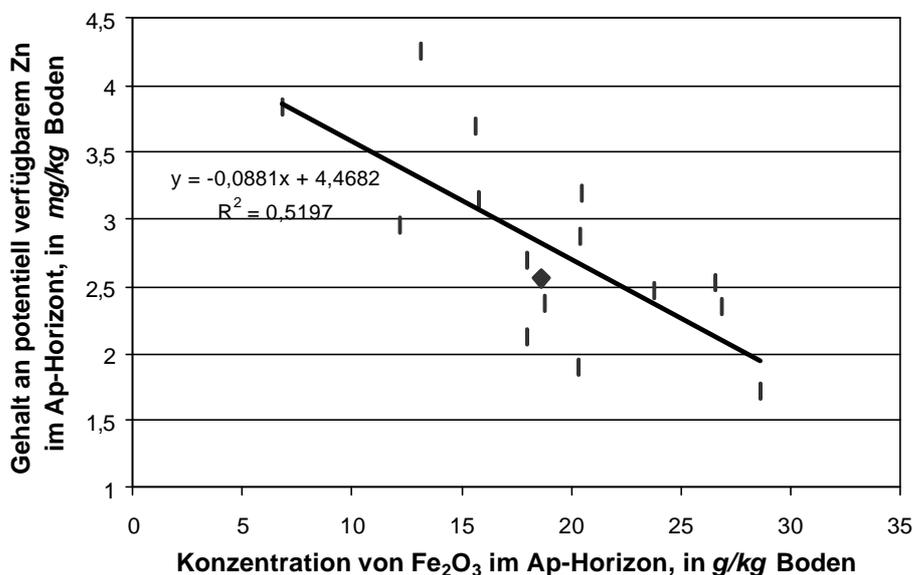


Abbildung 5.6

Konzentration von potentiell verfügbarem Zink im Boden in Abhängigkeit vom Gehalt an Eisenoxid

Es ist ersichtlich, dass der Gehalt an potentiell verfügbarem Zink in der Ackerkrumme mit steigender Fe₂O₃-Konzentration deutlich abnimmt.

Im Falle des Kupfers wurde keine deutliche Korrelation zwischen der Konzentration von Fe(III)-Oxiden in der Pflugschicht der untersuchten Nutzflächen und dem Gehalt an potentiell verfügbarem Kupfer gefunden.

Der *Abbildung 5.7* ist zu entnehmen, dass Gehalt an potentiell verfügbarem Zink im Boden mit der Konzentration von Manganoxiden, wie im Falle von Eisenoxiden, relativ stark korreliert.

Der Gehalt an potentiell verfügbarem Kupfer in der Ackerkrumme der untersuchten Nutzflächen ist ebenfalls von der Konzentration der Manganoxide abhängig, was in der *Abbildung 5.8* zu erkennen ist.

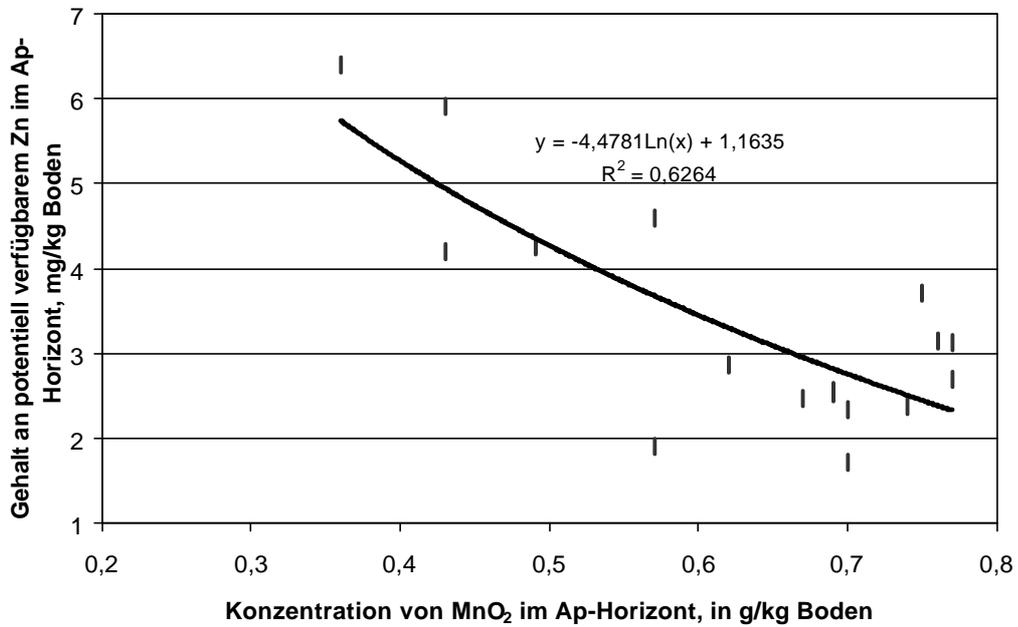


Abbildung. 4.7

Konzentration von potentiell verfügbaren Zink im Boden in Abhängigkeit vom Gehalt an Manganoxid

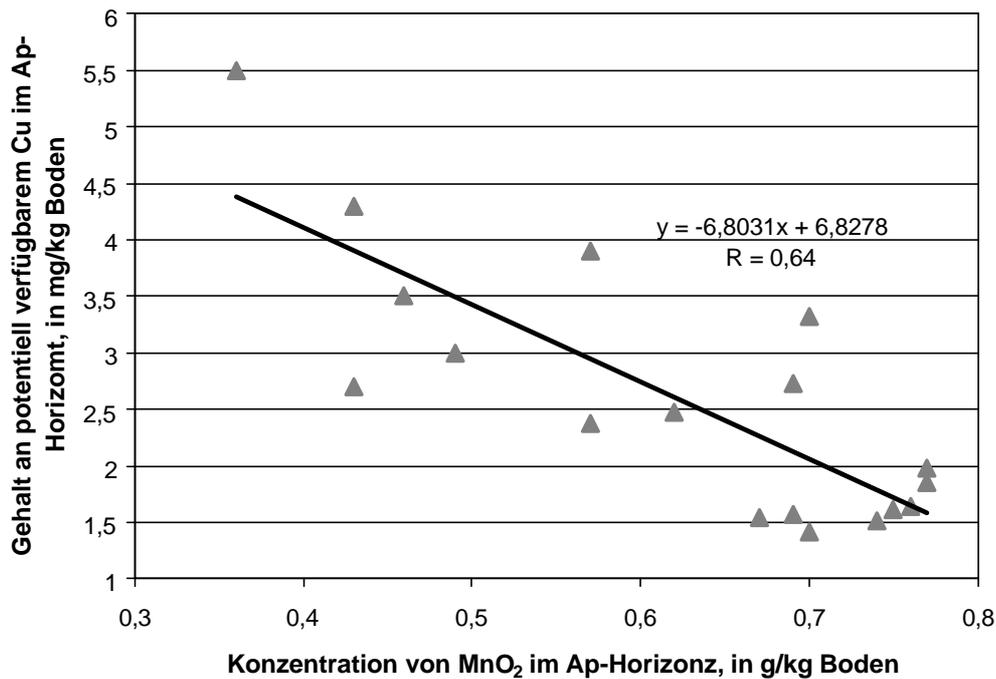


Abbildung. 5.8

Konzentration von potentiell verfügbarem Kupfer im Boden in Abhängigkeit vom Gehalt an Manganoxid

5.3 Pflanzenuntersuchung

In den weiteren Abschnitten werden die Gehalte an Zink und Kupfer in den untersuchten Nutzpflanzen, sowie der Einfluss der Bodenparameter auf die Aufnahme von Zink und Kupfer besprochen.

5.3.1 Zink und Kupferkonzentration in den untersuchten Nutzpflanzen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei verschiedenen Getreidearten von den Bodenschläge FSI/FeldI – III auf ihren Zink und Kupfergehalt untersucht. Hafer, Winterweizen und Sommergerste

wurden dabei auf den Nutzflächen unter regelmäßigen Begüßung angebaut. Als Referenzpflanzenproben wurden eine Sommergerste vom Ackerfläche ohne Anwendung der Wirtschaftsdünger (FSI/Feld_R) genommen.

Um den Austrag von Zink und Kupfer aus den untersuchten Agrarökosystemen über die Ernteprodukte eindeutig zu bestimmen, wurden die Gehalte an Zink und Kupfer in verschiedenen Pflanzenteilen ermittelt; dazu wurden die Zink und Kupferkonzentrationen im Korn und in den vegetativen Organen bzw. in den vegetativen Pflanzenteilen (Stroh) vermessen. Die Ergebnisse der Pflanzenuntersuchung sind in *Tabellen 5.11.* und *5.12.* aufgetragen

Tabelle 5.11

Zinkkonzentration in verschiedenen Organen der untersuchten Getreide, in mg/kg TS

Organen	Hafer	Win.weizen	Som.gerste	Som.gerste_R
Korn	56,37	28,27	32,82	45,51
Stroh	31,02	6,99	10,27	20,77

Es ist zu erkennen, dass die Gehalte an Zink im Korn des untersuchten Getreides, im Vergleich zur Zinkkonzentration in den vegetativen Organen (Blätter und Stroh), deutlich höher sind.

Im Falle von Kupfer sind die Kupferkonzentrationen in den vegetativen Teilen dagegen höher als im Korn der Pflanzen, was aus der *Tabelle 5.12* ersichtlich ist.

Tabelle 4.12

Kupferkonzentration in verschiedenen Organen der untersuchten Getreide, in mg/kg TS

Organen	Hafer	Win.weizen	Som.gerste	Som.gerste_R
Korn	3,35	3,03	3,10	4,84
Stroh	4,41	3,50	3,67	4,85

Nur für die Sommergerste am Referenzfeld ergibt sich kein Unterschied zwischen den Gehalten an Zink und Kupfer im Korn und in den Vegetationsrückständen.

In den nachfolgenden Abschnitten werden die Einflüsse der wichtigsten Bodeneigenschaften auf die Aufnahme von Zink und Kupfer durch die untersuchten Pflanzen besprochen. Diese werden durch die Faktoranalyse (Division) der Konzentration eines Schwermetalls in der Pflanze durch die Konzentration (gesamte und verfügbare) des selben Metalls im Bodensubstrat, speziell im Wurzelraum der Pflanze (jeweils bezogen auf Trockensubstanz) ermittelt.

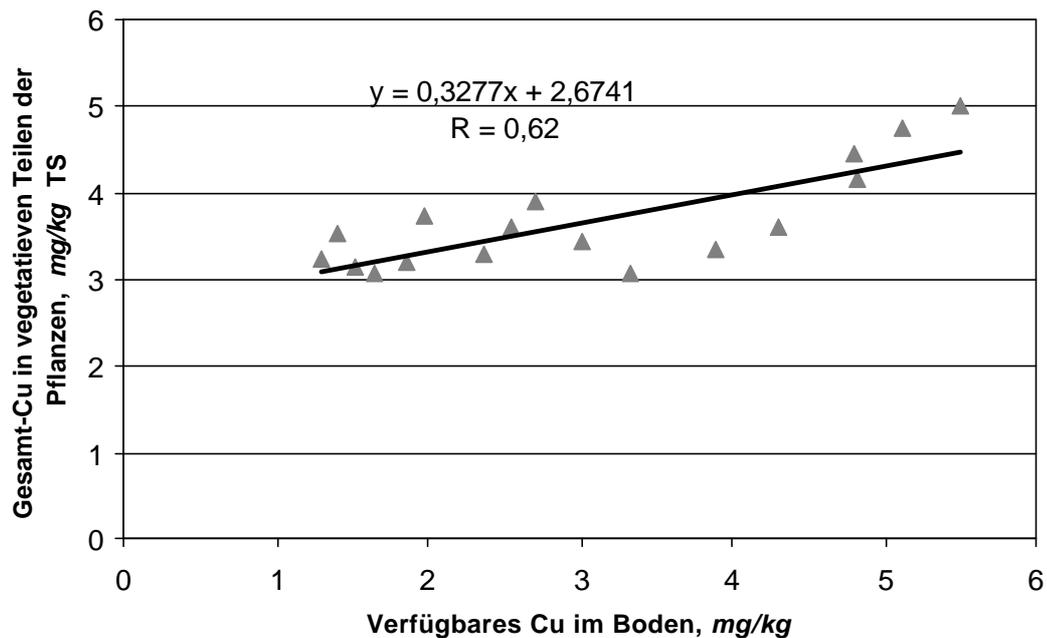


Abbildung 5.9

Konzentration an Kupfer in den Pflanzen in Abhängigkeit vom Gehalt an potentiell verfügbarem Kupfer im Boden (bezogen auf Ap-Horizont)

In der *Abbildung 5.9* ist eine Abhängigkeit des Gesamtgehaltes an Kupfer in den vegetativen Teilen der untersuchten Getreide von der Konzentration des verfügbaren Kupfers im Ap- Horizont der Nutzflächen dargestellt. Dabei ist zu beobachten, dass beim Anstieg der Konzentration von mobilem Kupfer im Boden der Kupfergehalt im Pflanzensubstanz zunimmt.

Mit zunehmender Konzentration des verfügbaren Zinks in den Böden steigt ebenfalls der Gehalt an diesem Element in den vegetativen Organen der untersuchten Pflanzen deutlich an, was aus der *Abbildung 5.10* ersichtlich ist.

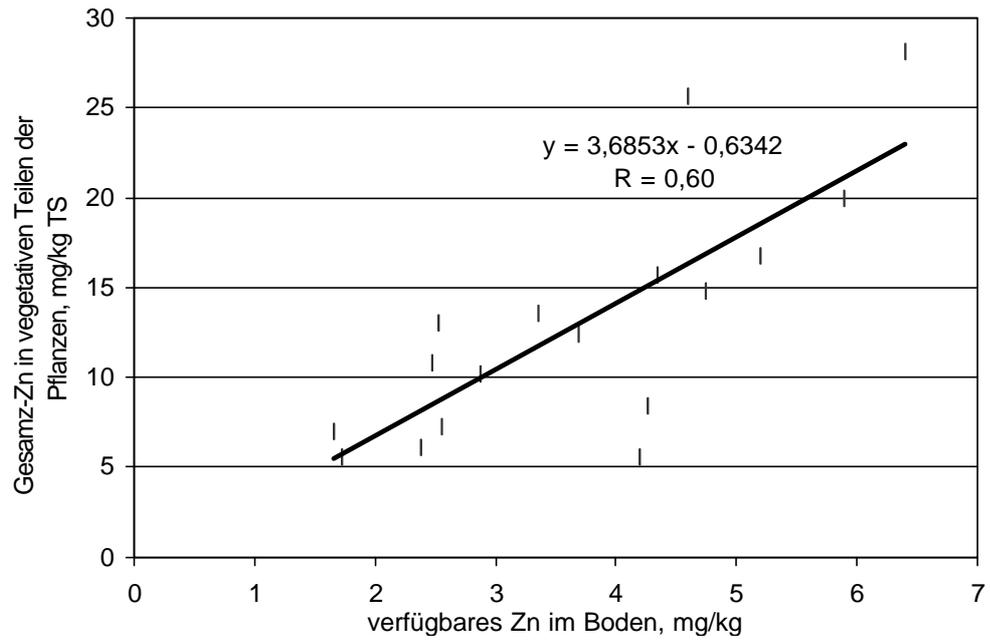


Abbildung 5.10

Konzentration von Zink in den Pflanzen in Abhängigkeit vom Gehalt an potentiell verfügbarem Zink im Boden (bezogen auf Ap- Horizont)

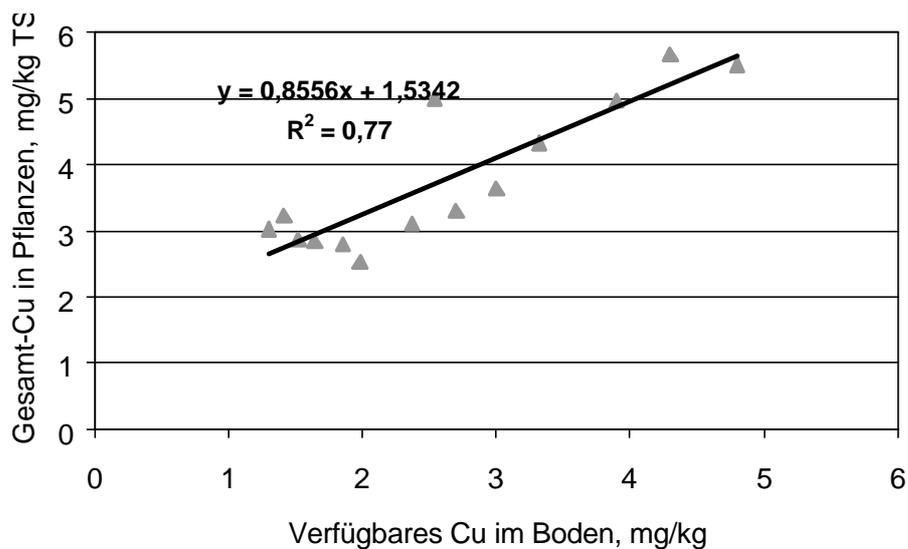


Abbildung 5.11

Konzentration von Kupfer in der Getreidekörner in Abhängigkeit vom Gehalt an potentiell verfügbarem Kupfer im Boden (bezogen auf Ap-Horizont)

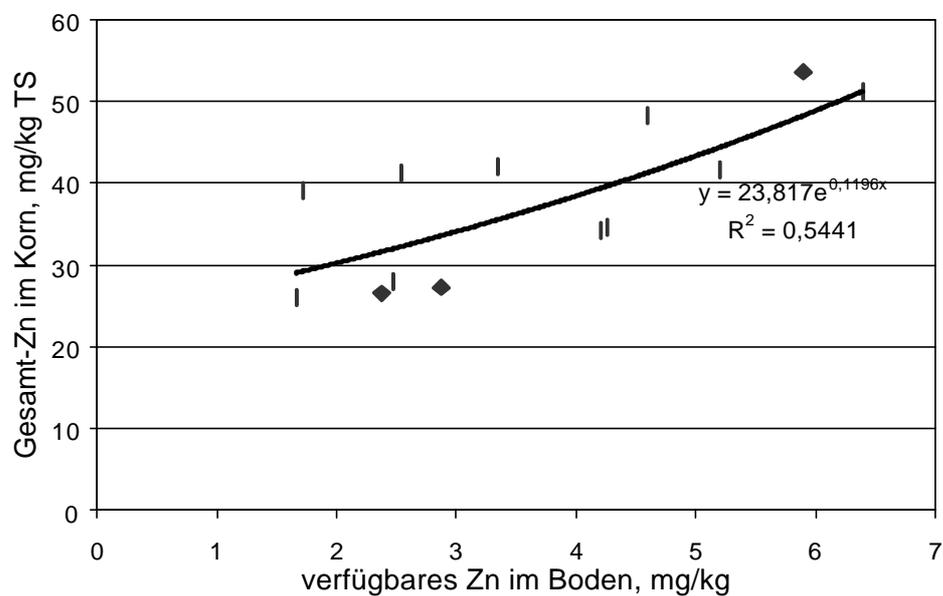


Abbildung 5.12

Konzentration von Zink im Getreidekorn in Abhängigkeit vom Gehalt an potentiell verfügbarem Zink im Boden (bezogen auf Ap-Horizont)

Für die Gehalte an Zink und Kupfer in den untersuchten Getreidekörnern wurden ähnliche Abhängigkeiten von den Konzentrationen in den Ackerböden gefunden, was auch aus den *Abbildungen 5.11* und *5.12* hervorgeht.

5.3.2 Erträge der untersuchten Getreide

In dieser Arbeit wurde der Austrag von Zink und Kupfer aus den untersuchten Agrarökosystemen über die Ernte der untersuchten Getreide bestimmt. Der Austrag von Schwermetallen über Getreide ist in erste Linie von der Biomasse bzw. dem Ertrag der Pflanzen abhängig. Zur Berechnung der Zink- und Kupferausfuhr aus den untersuchten Agrarökosystemen über die Ernte wurde die Biomasse der Getreide bestimmt.

Verschiedene Organe bzw. Teile der Nutzpflanzen haben auch unterschiedliche wirtschaftliche und damit ökologische Bedeutung für einen Stoffkreislauf in einem Agrarökosystem. Deswegen wurde die Biomasse für Korn und vegetativen Teil getrennt bestimmt. Die Gesamtbiomasse wurde in einem Laborversuch (siehe auch *Abschnitt 4.2.3*) ermittelt. Das Erntegewicht an Korn wurde vom Bauern angegeben, und darüber die Biomasse der vegetativen Teile (Blätter und Stroh) errechnet.

Das Erntegewicht der untersuchten Getreide ist in die *Tabelle 5.13* aufgetragen.

Tabelle 5.13

Erntegewicht der untersuchten Getreide (Biomasse bezogen auf verschiedene Pflanzenteile), in kg/ha TS

Getreideart	Biomasse	
	Korn	Stroh
Hafer	5700	5086
Winterweizen	5800	5411
Sommergerste	5000	4860
Sommergerste Referenz	4800	3980

Es ist zu erkennen, dass das Verhältnis von Getreidekorn zu Stroh im Bereich 1 : 0,9 bis 1 : 0,8 liegt. Das Verhältnis Korn zu den vegetativen Pflanzenteilen (Stroh) ist für den Entzug von Schwermetallen und somit für die Stoffbilanz im Boden von größter Bedeutung.

5.4. Bilanz von Zink und Kupfer in den untersuchten Agrarökosystemen

Im diesem Kapitel geht es ausschließlich um die Zufuhr von Zink und Kupfer über Gülle und die Ausfuhr über die Getreideernte, sowie um die Bilanzierungsberechnungen für Zink und Kupfer in den untersuchten Agrarökosystemen. Die hier dargestellten Ergebnisse werden im Diskussionsteil besprochen.

5.4.1. Zink und Kupferzufuhr über die Wirtschaftsdünger

Auf die untersuchten Nutzflächen werden jährlich 20-25 m³ ha⁻¹ a⁻¹ gemischte Gülle als Flüssigenphase ausgebracht. Die Begüllung findet im Frühling statt.

Da die Stoffgehalte in der Gülle, in Abhängigkeit von der Fütterung, Lagerung und vor allem wegen der verschiedenen Gehalte an Trockensubstanz und anderer Parameter, erheblich schwanken, wurden die wichtigsten Eigenschaften der untersuchten Gülle im Labor bestimmt. Die Eigenschaften der verwendenden Gülle, die bei der Bilanzierung von Schwermetallen unbedingt berücksichtigt werden müssen, sind in *Tabelle 5.14* aufgetragen.

Tabelle 5.14

Eigenschaften der Wirtschaftsdünger vom untersuchten Betrieb

Trockensubstanz, in %	Trockensubstanz kg/m ³	Dichte, g/cm ³
3,60	35,8	1,10

Der Eintrag der Trockensubstanz der untersuchten Gülle entspricht hierbei im Mittel 806 kg ha⁻¹·a⁻¹. Die durchschnittliche Konzentration an Zink in der untersuchten Gülle beträgt 2,50 g kg⁻¹ TS. Der mittlere Kupfergehalt liegt bei 0,44 g kg⁻¹ TS (*Abschnitt 5.1*). Mit den Wirtschaftsdüngern werden somit jährlich auf die untersuchten Nutflächen 2,01 kg Zn ha⁻¹ und 0,35 kg Cu ha⁻¹ ausgebracht.

In den Bilanzierungsberechnungen wird auch die Zink und Kupferzufuhr aus der Atmosphäre berücksichtigt. Die Zinkzufuhr auf landwirtschaftlich genutzten Böden in Mitteleuropa durch

Niederschläge beträgt nach Literaturangaben [9] $100 - 300 \text{ g ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$. Der atmosphärische Eintrag von Kupfer in die Böden Mitteleuropas liegen die Werte zwischen 20 und $90 \text{ g ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$. Somit beträgt, in den untersuchten Agrarökosystemen, die mittlere Zinkzufuhr $2,21 \text{ kg Zn ha}^{-1}$ und die mittlere Kupferzufuhr $0,41 \text{ kg Cu ha}^{-1}$.

Um die Konzentrationsänderung in den untersuchten Ackerböden, infolge der Anwendung der Wirtschaftsdünger, zu bestimmen, ist es weiterhin wichtig zu wissen, welche Mengen von Zink und Kupfer auf ein bestimmtes Gewicht an Ackerboden appliziert wurden. Dazu war es nötig, ein Frachtmodell zu entwickeln. Grundlage hierfür sind die Gehalte an Schwermetallen in den Düngermitteln, sowie die Lagerungsdichte und die Mächtigkeit der Ackerkrume.

Wie oben schon berechnet wurde, beträgt die Zinkzufuhr $2,21 \text{ kg Zn ha}^{-1}$ und die Kupferzufuhr $0,44 \text{ kg Cu ha}^{-1}$. Bezogen auf die Pflugschicht, die im Untersuchungsgebiet bei ca. 30 cm Mächtigkeit liegt und einer angenommen durchschnittlichen Lagerungsdichte des Bodens von $1,3 \text{ g cm}^{-3}$, führt eine Ausbringung von Gülle zur Erhöhung des Zinkgehaltes in der Ackerkrume um $0,70 \text{ mg Zn kg}^{-1}$ Boden und des Kupfergehaltes um $0,14 \text{ mg Cu kg}^{-1}$.

Diese Berechnung zeigt, dass eine Gülleausbringung zur Erhöhung des Zinkgehaltes um 2% der Gesamtkonzentration an Zink im Ap- Horizont der untersuchten Nutzflächen führt. Die Kupferkonzentration nimmt lediglich um 1% zu. Das bedeutet, dass die im *Abschnitt 5.2* besprochene Zink- und Kupferanreicherung in den Versuchsböden infolge der Gülleverwendung erst langfristig erreicht werden können. Es sei zu betonen, dass die untersuchten Nutzflächen schon 10 Jahre lang begüllt werden.

5.4.2 Zink- und Kupferabfuhr über die Ernte der untersuchten Getreide

Die Mengen an Zink und Kupfer, die über die Getreideernte aus dem Boden entzogen werden, sind in der *Tabelle 5.15* dargestellt.

Es ist zu entnehmen, dass Zink hauptsächlich über die Getreidekörner aus dem Boden abgeführt wird. Im Falle von Kupfer ergibt sich kein bedeutender Unterschied im Entzug über Korn oder Stroh der untersuchten Getreide.

Tabelle 5.15

Zink- und Kupferentzug der untersuchten Getreide im Bezug auf die Ernteerträge 2003, in g/ha

Getreideart	Zn			Cu		
	Korn	Stroh	gesamt	Korn	Stroh	gesamt
Hafer	320	165	485	20	20	40
Win.Wezen	160	40	200	17	19	36
Som.Gerste	160	50	210	16	18	34
Som.Gerste_R	218	82	300	23	19	42

Um die Auswirkung des Entzuges an Zink und Kupfer über die Pflanzen auf die stofflichen Zusammensetzung der Böden abzuschätzen, wurden die Frachtmodelle (siehe *Tabelle 5.16*) für die Zink- und Kupferabfuhr für die gesamte Ernte (Korn und vegetative Pflanzenteile) der untersuchten Getreide entwickelt. Grundlage hierfür sind die Zink- und Kupferkonzentration in Pflanzen sowie die Lagerungsdichte und die Mächtigkeit der Ackerkrume.

Tabelle 5.16

Frachtmodelle des Zink- und Kupferentzuges durch die Getreideernte und der Zink- und Kupferzufuhr über Gülle (bezogen auf die Pflugschicht 0-30 cm), in mg/kg Boden

Getreideart	Zn			Cu		
	Entzug	in % von Zufuhr	Zufuhr ¹⁾	Entzug	in % von Zufuhr	Zufuhr ¹⁾
Hafer	0,12	17,1	0,70	0,01	7,7	0,13
Win.Wezen	0,05	7,1		0,01	7,7	
Som.Gerste	0,05	7,1		0,01	7,7	
Som.Gerste_R	0,08	11,4		0,01	7,7	

¹⁾ – Zn- und Cu-Zufuhr wurden im Abschnitt 5.4.1. errechnet

5.4.3. Bilanzierungsberechnungen für Zink und Kupfer in den untersuchten Agrarökosysteme

In diesem Kapitel geht es um die gesamten Bilanzen der über die Wirtschaftsdünger eingetragenen Zink- und Kupferkonzentrationen in den untersuchten Agrarökosystemen die mit der Gülle gedüngt werden und auch in einem Agrarökosystem ohne Wirtschaftsdüngeranwendung. Die Zufuhr durch Niederschläge und Abfuhr durch Auswaschung bleiben hierbei auch nicht unberücksichtigt.

Jede Nutzfläche wurde wegen des Anbaues von verschiedenen Getreidearten, sowie der unterschiedlichen Bodeneigenschaften, wie Zink- und Kupfergesamtgehalt, pH-Werte, usw., als einzelnes Agrarökosystem untersucht.

Die Bilanzierungsberechnungen sollen erklären, welcher Anteil von Schwermetallen (Zink und Kupfer), die über die Gülle in die

untersuchten Böden eingetragen werden, im Agrarökosystem bleibt, aber auch welcher Anteil über die Ernte der untersuchten Getreide aus dem Boden ausgetragen wird und somit das Agrarökosystem verlässt. Im weiteren sind die untersuchten Agrarökosysteme gekennzeichnet als:

Feld I (mit Hafer) – **Agrarökosystem I**,

Feld II (mit Winterweizen) - **Agrarökosystem II**,

Feld III (mit Sommergerste) - **Agrarökosystem III** und

Feld_R (mit Sommergerste) - **Agrarökosystem IV_R**.

Die Bilanzierberechnungen für Zink sind der *Tabelle 5.17* zu entnehmen.

Tabelle 5.17

Bilanzierungsberechnungen für Zink in den untersuchten Agrarökosystemen, in kg/ha Boden

Öko-system	Zufuhr		Abfuhr		Vorüber-gehende Fixierung in den Vegetationsrückstände	Bilanz
	über Gülle ¹⁾	aus der Atmosphäre	über die Ernte ¹⁾	durch Auswaschungen		
I	2,01	0,20	0,48	0,19	0,16	+1,7
II			0,20		0,04	+1,9
III			0,21		0,05	+1,9
IV_R			0,30		0,08	-0,21

¹⁾ Abfuhr über Korn und vegetative Organe

Es ist zu erkennen, dass sich für die Versuchsfelder unter Begüllung positive Zinkbilanzen ergeben. Das bedeutet, dass der Eintrag von Zink über die Gülle den Austrag durch die Ernte der untersuchten Getreide, aber auch durch die durchschnittliche Auswaschung mit Niederschläge, deutlich überschreitet. Für das Referenzfeld wurde eine negative Zinkbilanz gefunden, da kein Zinkeintrag über die Gülle vorhanden war.

Im Falle von Kupfer ergibt sich ebenfalls für die begüllten Felder eine positive Kupferbilanz (Tabelle 5.18)

Tabelle 5.18

Bilanzierungsberechnungen fürs Kupfer in untersuchten Agrarökosystemen, in kg/ha Boden

Öko-system	Zufuhren		Abfahren		Vorüber-gehende Fixierung in den Vegetationsrückstände	Bilanz
	über Gülle ¹⁾	aus der Atmosphäre	über die Ernte ¹⁾	durch Auswaschungen		
I	0,350	0,060	0,041	0,050	0,022	+0,34
II			0,037		0,019	+0,34
III			0,034		0,018	+0,34
IV_R			0,042		0,019	-0,013

¹⁾ Abfuhr über Korn und vegetative Organe

Um abzuschätzen welcher Anteil an untersuchte Metalle durch die Pflanzen direkt aus der Bodenlösung bzw. aus dem leicht

verfügbaren Reservoirs entzogen wurden, wurde ein weiteres Frachmodell entwickelt. Grundlage hierfür sind die Schwermetallgehalte in der wässrigen Phase bezogen auf das Bodengewicht mit einer angenommenen durchschnittlichen Lagerungsdichte des Bodens von $1,3 \text{ g cm}^{-3}$. Die Ergebnisse sind in den *Tabellen 5.19* und *5.20* dargestellt.

Tabelle 5.19

Vorrat an leicht verfügbaren Zink in den Versuchsböden und Entzug über die Pflanzen, in kg ha^{-1}

Ökosystem	Vorrat	Entzug ¹⁾
I	0,55	0,48
II	0,31	0,20
III	0,47	0,21
IV_R	0,35	0,30

¹⁾- Entzug durch gesamte Biomasse der oberirdischen Pflanzenteile

Tabelle 5.20

Vorrat an leicht verfügbaren Kupfer in den Versuchsböden und Entzug über die Pflanzen, in kg ha^{-1}

Ökosystem	Vorrat	Entzug ¹⁾
I	0,47	0,041
II	0,31	0,037
III	0,27	0,034
IV_R	0,35	0,042

¹⁾- Entzug durch gesamte Biomasse der oberirdischen Pflanzenteile

6. Diskussion

6.1 Zusammensetzung der Futterzusätze des untersuchten Betriebes

Am Anfang der Kette des Zink- und Kupferkreislaufs in den untersuchten Agrarökosystemen steht der landwirtschaftliche Betrieb, der durch die Tierhaltung Abfälle produziert und diese als Düngemitteln einsetzt. Die Konzentration an Schwermetallen in Gülle ist damit direkt von der Zusammensetzung des Futters abhängig. Die beim untersuchten Betrieb angewendeten Futtermittel sind für die Ferkel- und Schweinproduktion, je nach Inhalt- und Zusatzstoffen, unterschiedlich, was aus der *Tabelle 5.1.* ersichtlich ist. Nach der Futtermittelverordnung (FMV, Anlage 3) sind in Deutschland 250 mg Zn kg⁻¹ Alleinfutter (TS) und 125-255 mg Cu kg⁻¹ Alleinfutter (TS) zur Fütterung von Nutztieren zugelassen.

Ferkelaufzuchtsfutter darf nur an Ferkel bis zum Alter von 16 Wochen bzw. bis etwa 20 kg Lebendgewicht verfüttert werden. Futtermittel für Mastschweine wird ab 35 kg Lebendgewicht eingesetzt.

Die Schwermetalle, die in den Futterzusätzen zur Schweineproduktion enthalten sind, treten bei der Fütterung zuerst in den Organismus der Schweine ein und werden dann über die Verdauung als Gülle ausgeschieden. Aus der *Tabelle 6.1* ist zu erkennen, dass die höchsten Gehalte an Zink und Kupfer im Bereich der Ferkelerzeugung eingesetzt werden. Es ist deshalb zu erwarten,

dass der höchste Eintrag von Zink und Kupfer in die untersuchten Böden aus dem Ferkelbereich kommt (siehe auch *Abschnitt 5.1*).

Tabelle 6.1

Zusammensetzung der Futterzusätze des untersuchten Betriebes

Element	Futterart	
	für Ferkeln	für Mastschweine
Zink	220	-
Kupfer	160	25

6.2 Belastung der untersuchten Wirtschaftsdünger mit Zink und Kupfer

Aufgrund erheblicher Zink- und Kupferzusätze im Futter gelangen hohe Zink- und Kupfermengen über die Gülle in die landwirtschaftlich genutzten Böden. Düngemittel sollen einem Düngemitteltyp entsprechen, der durch Rechtsverordnung zugelassen ist. Dies gilt nicht für Wirtschaftsdünger, wie Stallmist, Gülle, Jauche, Kompost sowie Stroh und ähnliche Reststoffe aus der Pflanzenproduktion. Nur die Klärschlammverwendung unterliegt dem Abfallrecht bzw. der Klärschlammverordnung [1]. Andere Dünger, wie Mineraldünger usw., werden vom Düngemittelgesetz erfasst. Deshalb darf eine Kontrolle der ausgebrachten Wirtschaftsdünger mittels der Schwermetall-grenzwerten für Klärschlamm durchgeführt werden.

Ein Vergleich der in den untersuchten Wirtschaftsdünger gefundenen Zink- und Kupferkonzentrationen mit den Grenzwerten nach Klärschlammverordnung, sowie zu den durchschnittlichen Gehalten an Zink und Kupfer in Schweinegülle nach Literaturangaben [2] ist in der *Abbildung 6.1.* dargestellt

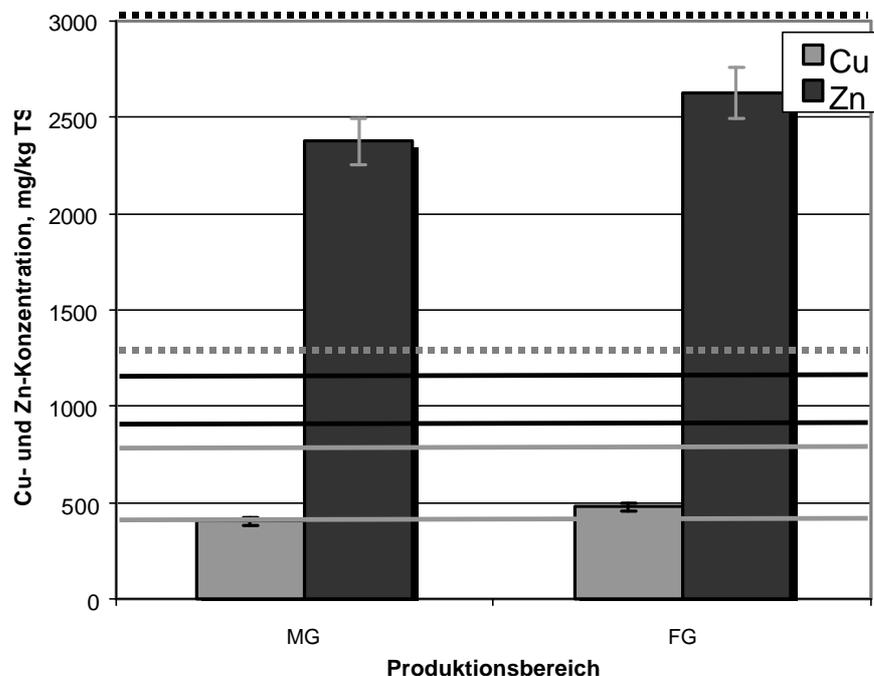


Abbildung 6.1 Zink- und Kupfergehalt in den untersuchten Gülle

Richtwerte [1] ······ - Zn ; - - - - - Cu;

Schwankungsbreite ——— - für Zn, ——— - für Cu (nach [2]); MG - Schweinemastgülle, FG-Ferkelgülle

Vorrat an leicht verfügbaren Zink in den Versuchsböden und Entzug über die Pflanzen, in kg/ha

Die Zink- und Kupfergrenzwerte sind in der Klärschlammverordnung festgelegt. Aus der *Abbildung 6.1.* ist ersichtlich, dass die Zink und Kupferkonzentrationen in den verwendeten Wirtschaftsdünger unter den Grenzwerten nach

Klärschlammverordnung (AbfKlärV) von $3000 \text{ mg Zn kg}^{-1} \text{ TS}$ und $1200 \text{ mg Cu kg}^{-1} \text{ TS}$ liegen.

Aus den Literaturquellen ergibt sich ein breiter Bereich für die Gehalte an Zink und Kupfer in den Wirtschaftsdünger, speziell in der Gülle. So haben [33] für Zink Wert von 1009 mg kg^{-1} , für Cu 374 mg kg^{-1} festgestellt. In der Arbeit [36] wurden durchschnittliche Zinkkonzentrationen im Güllefeststoff von $1000 - 3000 \text{ mg Zn kg}^{-1}$ je nach Betriebsform mit dem Höchstwert von über $5000 \text{ mg Zn kg}^{-1}$ ermittelt, die Kupferkonzentrationen schwankten zwischen $250\text{--}430 \text{ mg Cu kg}^{-1}$. Als Orientierungsdaten können die Schwankungsbereiche von Zink und Kupfer in Gülle (in der *Abbildung 6.1.* ist als volle Linien markiert) der Aufstellung [2] benutzt werden. Aus der *Abbildung 6.1.* ist auch ersichtlich, dass der Einsatz von Kupfer im untersuchten Betrieb innerhalb der in der Literatur angegebenen Schwankungsbreite liegt.

Im Falle von Zink sind die gefundenen Konzentrationen in den untersuchten Gülle zweimal höher als die in der Literatur angegebenen Werten.

6.3 Auswirkung der belasteten Wirtschaftsdünger auf die Zusammensetzung und die Eigenschaften der landwirtschaftlichen Nutzflächen

6.3.1 Gesamtgehalt von Zink im Oberboden der untersuchten Nutzflächen

Analysen des Elementgesamtgehaltes liefern eine Grundkenntnis der Bodenbestandteile, aufgrund derer die Veränderungen der Bodenzusammensetzung durch Auswaschung, Verunreinigung, Aufnahme durch Pflanzen oder landwirtschaftliche Bearbeitung beurteilt werden können. Für die Agrarökosysteme ist die Schwermetallkonzentration im Pflughorizont ein wichtiger Parameter, da einerseits die Ausbringung von Gülle auf landwirtschaftlichen Ackerfläche zu einer Ansammlung von Schwermetallen in erste Linie in den oberen Bodenschichten führen kann und andererseits die Aufnahme von Metallen durch Nutzpflanze gerade im Pflughorizont stattfindet.

In der *Abbildung 6.2* sind Zink- und Kupfergehalte in den Ap - Horizonten der untersuchten Ackerböden dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Zink- und Kupferkonzentrationen in den mit Gülle gedüngten Ackerböden im Vergleich zum Referenzboden deutlich erhöht sind.

Der Vergleich der gefundenen Zinkkonzentrationen in der Pflugschicht der untersuchten Ackerböden mit dem Hintergrundwert (in der *Abbildung 6.2* ist durch volle schwarze Linie gekennzeichnet) für unbelasteten norddeutschen sandigen Ackerböden zeigt, dass im Falle von Felder I, II und III, die mit Gülle gedüngt sind, die Zinkkonzentrationen im Bereich der oberen Grenze des Hintergrundwerts liegen und teilweise diesen überschreiten. Diese Anreicherung mit Zink lässt sich auf die erhöhten Zinkgehalte in den verwendeten Gülle zurückführen. Die Zinkkonzentration in der Ackerkrumme des Referenzfeldes liegt bei dieser Untersuchung deutlich unter der Grenze des Hintergrundwertes.

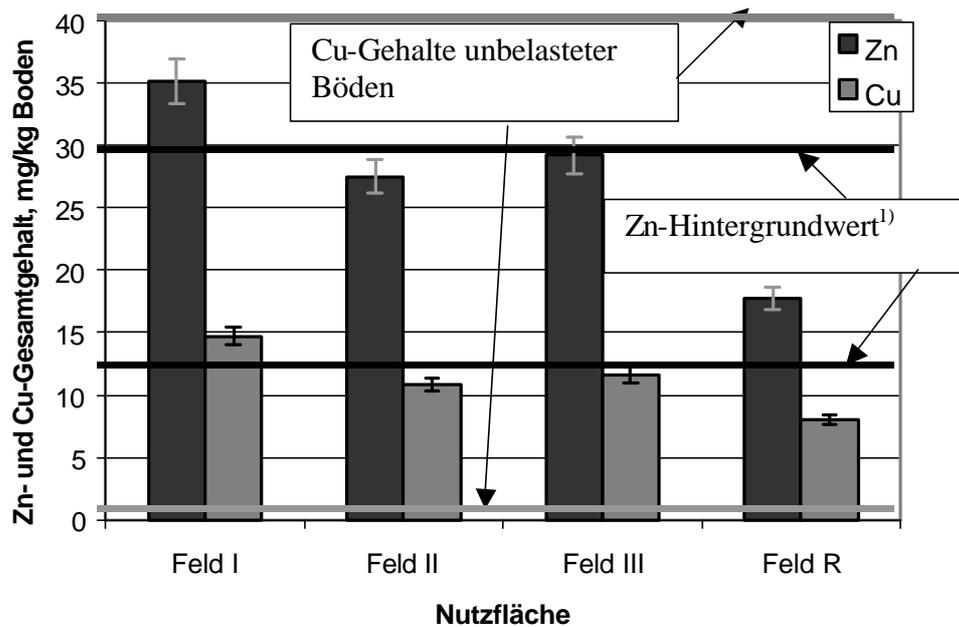


Abbildung 6.2 Gesamtgehalt an Zn und Cu in den Ap- Horizonten der untersuchten Nutzflächen; ¹⁾Hintergrundwert = Zinkgehalt in unbelasteten Norddeutschen Sandackerböden nach [48].

Kupfergehalte in der Ackerkrumme von unbelasteten Ackerböden schwanken zwischen 2 und 40 mg Cu kg⁻¹ Boden [48]. Die in der vorliegenden Arbeit gefundenen Kupferkonzentrationen liegen im Rahmen dieses Bereiches, was aus der *Abbildung 6.2* ersichtlich ist.

Die durchgeführten Bodenuntersuchungen zeigen auch, dass die ganzen Bodenprofile (bis 70 cm tief) von den mit Gülle gedüngten Nutzflächen im Vergleich zum Referenzboden höher mit Zink und Kupfer angereichert sind (siehe auch *Abschnitt 5.2.1.*).

Wie im Falle von Düngemittel und Bioabfälle, werden Zink- und Kupfergehalte in Ackerböden mittels der Grenzwerte nach Klärschlammverordnung regelmäßig kontrolliert. In der *Tabelle 6.2*

sind Grenzwerte bzw. tolerierbare Konzentrationen, gemessene Konzentrationen und häufige Gehalte an Zink und Kupfer aufgetragen.

Tabelle 6.2 Gefundene Zink- und Kupferkonzentrationen und Orientierungsdaten (Grenzwerte nach der Klärschlammverordnung für Böden und häufiger Bereich von Gesamtgehalten in Kulturböden), mg/kg Boden

Element	Grenzwert Böden AbfklärV	gemessene Werte	häufig
Kupfer	100	8 – 15	1 - 20
Zink	300	18 – 35	3 –50

Es ist zu entnehmen, dass die gemessenen Zink- und Kupferwerte im Boden im Bereich von häufigen Konzentrationen und weit unterhalb der gesetzlich festgelegten, tolerierbaren Konzentrationen liegen.

Erst der Vergleich der Messergebnisse der mit Gülle gedüngten Böden und dem Referenzboden, aber auch ein Vergleich zu den Zinkhintergrundwerten ergab, dass die untersuchten Gülleverwertungsflächen mit Zink und Kupfer angereichert sind.

6.3.2 pH- Bedingungen der untersuchten Böden

Der pH-Wert bzw. die Bodenreaktion ist ein wichtiger Parameter des Bodens, der die Mobilisation bzw. Pflanzenverfügbarkeit der Schwermetalle und deren Verhalten in den Ökosystemen beeinflusst.

Im allgemeinen sind die Schwermetalle unter sauren Bedingungen am mobilsten. Die Erhöhung des pH-Werts verringert ihre Bioverfügbarkeit.

Wie schon dargestellt wurde (*Abschnitt 5.2.2*), sind die pH-Werte der mit Gülle gedüngten Ackerböden im Vergleich zum Referenzboden wesentlich erhöht. Dieser Anstieg der pH-Werte in den Böden der Gülleverwertungsflächen lässt sich auf die erhöhten Gehalte an Calcium in den angewendeten Wirtschaftsdüngern (der mittlere Calciumgehalt in den Wirtschaftsdüngern liegt bei 28 000 mg Ca kg⁻¹ TS; (siehe Anhang *Tabelle 1.5*) zurückführen. Es ist bekannt, dass Kalk- bzw. Calciumzufuhr zur Steigerung des pH-Wertes führt und damit für die Festlegung von Schwermetallen von besonderer Bedeutung ist. Außerdem wird eine erhebliche Menge an organischer Substanz infolge der Begüllung in den untersuchten Böden zugeführt. Der Anfall an organischer Substanz über die Schweinegülle beträgt im durchschnittlichen 2 550 kg TS a⁻¹ [34]. Da die Begüllung die genannten bodenchemischen Eigenschaften, insbesondere den pH-Wert und den Gehalt an organischer Substanz beeinflussen kann, kann sie damit auch die Schwermetallverfügbarkeit teilweise steuern. Hohe pH-Werten und erhöhte Gehalte an organischen Stoffe im Boden sind für die Festlegung von Schwermetallen von besonderer Bedeutung [7, 114].

6.3.3 Verfügbarkeit von Zink und Kupfer für die Pflanzen

Für die Bestimmung der Belastung der Böden mit Schwermetallen wird meistens die Ermittlung des Gesamtgehaltes durchgeführt. Mit Hilfe des Gesamtgehaltes an Schadstoffe sind

Aussagen zur Schadstoffanreicherung in den Böden oder in den Ökosystemen möglich. Gesamtmenge und Anreicherungsgrad der Schadstoffe ermöglichen jedoch nur sehr eingeschränkte ökologische Aussagen, weil je nach Schadstoff erhebliche Unterschiede zwischen gesamter und ökologisch wirksamer Menge bestehen [9].

Es war deshalb im Rahmen dieser Arbeit erforderlich, nicht nur den Gesamtgehalt von Zink und Kupfer zu ermitteln, sondern auch ihre mobile bzw. die für die Pflanzen verfügbare Fraktion. Die Bodenanalyse spielt daher eine wichtige Rolle für die Voraussage der Elementaufnahme durch die Pflanzen und bei der Vorhersage und Diagnose von Mangelerscheinung bei Nutzpflanzen, sowie bei der Beurteilung von Toxizitätsfragen in Landwirtschaft und Umwelt [41].

Für die Schwermetallaufnahme der Pflanzen sind die wasserlösliche und austauschbare Fraktionen von Bedeutung. In geringem Maß vermögen manche Böden auch nichtaustauschbare Schwermetalle abzugeben [9]. Es bedarf deshalb einer Bestimmung der potentiell verfügbaren Schwermetallkonzentration in den Böden. Der Anteil an gelösten Schwermetallen bzw. die Konzentration in der Bodenlösung ist bei den meisten Metallen sehr gering.

Die Messergebnisse der Untersuchung der potentiell verfügbaren Fraktion von Zink und Kupfer in den Versuchsböden wurden im *Abschnitt 5.2.3* dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Zink- und Kupferkonzentrationen in der verfügbaren Phase erhebliche Schwankungen je nach Nutzfläche aufwiesen. Die Unterschiede im Gehalt an mobilen Zink und Kupfer in den Böden der untersuchten Nutzflächen lassen sich vor allem auf die Bodeneigenschaften, wie Gesamtmenge an Schwermetallen, Bodenreaktion (*Abschnitte 5.2.1*

und 5.2.2) usw., sowie auf die Eigenschaften der Metalle, wie Grenz-pH- Wert der Mobilisierung zurückführen.

In *Tabelle 6.3* sind die Grenz-pH-Werte für eine beginnende Mobilisierung und relative Verfügbarkeit von Zink und Kupfer aufgeführt.

Tabelle 6.3

Grenz-pH-Werte einer Mobilisierung und die relative Verfügbarkeit von Zink und Kupfer (nach [56]; verändert)

Element	Grenz- pH-Wert	Verfügbarkeit (relativ)
Zn	6,0 – 5,5	meistens relativ hoch
Cu	4,5 – 4,0	meistens mittel

Zink wird jedoch bereits bei pH-Werten ab 6 und tiefer zunehmend löslich und besitzt einer relativ hohen Verfügbarkeit für die Pflanzen, während Kupfer erst unterhalb von pH 4,5 mobil wird und weniger für die Pflanzen verfügbar ist. Wie schon im *Abschnitt 5.2.2* dargestellt wurde, liegen die pH-Werte der untersuchten Böden zwischen 4,78 und 6,00. Deswegen ist Zink für die untersuchten Nutzpflanzen relativ leicht verfügbar und im Falle des Kupfers kann die Aufnahme dieses Elements aus dem Boden durch Pflanzen erschwert sein. Größtenteils werden die in die Böden gelangten Schwermetalle in unlösliche Bindungsformen überführt [8].

Ein erheblicher Anteil von Schwermetallen wird im Boden an Mangan und Eisenoxiden gebunden (siehe auch *Abschnitt 5.2.5*). Der größere Anteil von Eisen liegt im Boden am Ort der Verwitterung

oder nach Verlagerung in Form von Fe(III)-Oxiden vor. Die Fe(III)-Oxide treten in Böden gleichmäßig verteilt oder akkumuliert in Form von Aggregatüberzügen, Flecken, Konkretionen und Horizonten auf [114].

Mangan wird unter aeroben Bedingungen überwiegend als schwerlösliches Mn(IV)-Oxid gefällt. Manganoxide treten in Böden genau wie Fe(III)-Oxide, in Flecken, Aggregatüberzügen, Konkretionen und Krusten auf [116].

Im *Abschnitt 5.2.5* sind die Korrelationen zwischen dem Gehalt an potentiell verfügbarem Zink und Kupfer und der Konzentration an Eisen- und Manganoxiden in den Versuchsböden dargestellt. Es ist zu erkennen, dass Oxide von Eisen und Mangan die Verfügbarkeit von Zink und Kupfer im Wesentlichen beschränken.

In der vorliegenden Arbeit bleibt die Bindung von Zink und Kupfer in den untersuchten Böden an organischer Substanz unberücksichtigt. Dieses Problem war jedoch im *Abschnitt 2.6.5* teilweise besprochen worden.

Der wasserlösliche Anteil von Zink und Kupfer, der dem Boden durch die Ernte entzogen werden kann oder ihn infolge der Auswaschung verlassen, ist in den Versuchsböden sehr gering (*siehe Abschnitt 5.2.4*). Außerdem ergibt sich, dass kein bedeutender Unterschied zwischen den gelösten Zinkkonzentrationen in den Böden der verschiedenen untersuchten Nutzflächen gefunden wurde, dies gilt auch für Kupfer.

Somit zeigen die Bodenuntersuchungen, dass die Güllegaben keine Anreicherung der verfügbaren und leicht löslichen Fraktion des Bodens mit Zink und Kupfer verursachen.

6.4 Aufnahme des Zinks und Kupfers durch Pflanzen

Die Mobilisierung bzw. die Verfügbarkeit von Schwermetallen spielt eine bedeutende Rolle für die Aufnahme durch die Pflanzen und für die Anreicherung in der Pflanzensubstanz (siehe auch *Abschnitt 5.3.1*), aber auch für das Verhalten der Schwermetallen im ganzen Agrarökosystem.

Es ergibt sich auch, dass die Schwermetalle in den Böden so stark festgehalten werden, dass ihre Aufnahme durch Pflanzen nur bei ganz extrem hohen Bodenreicherungen von toxikologischer Bedeutung ist. Das gilt auch für Kupfer, obwohl dies leichter als z.B. Arsen, Crom, Quecksilber und Blei aufgenommen wird. Nur Zink wird von einigen Pflanzen aus dem Boden angereichert und bedürft daher besonderer Aufmerksamkeit [7]. Die Tatsache, dass Pflanzen verschiedener Arten und Sorten sowohl Nährstoffe als auch Schwermetalle in unterschiedlichem Mase aufzunehmen vermögen, ist seit langem bekannt [117-119]. Die in dieser Arbeit verwendeten Pflanzen zeigen im Aufnahmeverhalten bezüglich der Konzentration von verschiedenen Metalle (Zink und Kupfer), der Verteilung bei verschiedenen Pflanzenarten, aber auch des Substrats, deutliche Unterschiede.

Die Messergebnisse der Untersuchung der Nutzpflanzen sind im *Abschnitt 5.3.1* dargestellt. Die hier gefundenen Werte liegen in der unteren Hälfte von 2 – 15 mg Cu kg⁻¹ TS [9] des normalen Versorgungsbereiches der Kupfer-versorgung von Pflanzen.

Dabei beträgt der für die Getreide festgestellten Zinkwert im Korn 25 mg kg⁻¹ TS. Die gemessenen Zinkkonzentrationen in den Versuchspflanzen übersteigen teilweise dies Wert. Die

Toxizitätsgrenze für Zink in Pflanzen liegt bei Gehalten über 300 mg kg⁻¹ TS [38] und in neueren Literaturangaben bei 150-200 mg Zn kg⁻¹ TS [9].

Der Vergleich der Zink und Kupferkonzentrationen in dem untersuchten Getreide zeigt, dass der Gehalt an Zink in den Pflanzen deutlich höher war und dass ein Entzug des Zinks aus dem Boden hauptsächlich durch das Korn erfolgte (siehe auch *Abschnitt 5.3.1*).

Die Pflanzenuntersuchung ergab auch, dass die Zink und Kupferkonzentrationen in den Pflanzen des Referenzfeldes, im Vergleich zu den Pflanzen der mit Gülle beschickten Nutzflächen, um 15 – 30 % erhöht waren und dass die Zink- und Kupferkonzentrationen im Korn und in den vegetativen Teilen bei der Referenzgerste, im Vergleich zu dem anderen untersuchten Getreide, relativ hoch waren. Der erhöhte Zink- und Kupferentzug der Referenzgerste lässt sich auf die sauerere Bodenreaktion und die erhöhte Konzentration der mobilen Fraktion an Zink und Kupfer im Boden des Referenzfeldes zurückführen.

6.4.1 Transferkoeffizienten

Wie schon diskutiert wurde, ist die Aufnahme von Schwermetallen artspezifisch und je nach Element unterschiedlich. Zur Bewertung der Anreicherung eines Stoffes in einer Pflanze im Bezug auf einem Bodensubstrat wird ein so genannter Transferkoeffizient verwendet. Dies ist besonders wichtig für die Beschreibung des Bodens- Pflanzen- Pfads, weil Pflanzen aufgenommene Stoffe gegenüber dem Boden ab- oder anreichern können.

Der Transferkoeffizient errechnet sich aus dem Verhältnis der gesamten Konzentration des Elements in den Pflanzen (in

Trockensubstanz) zu der verfügbaren Menge dieses Elements im jeweiligen Bodenmaterial (Wurzelraum der Pflanzen). Nach anderen Literaturangaben [9, 80] wird Transferkoeffizient als Quotient aus den Gesamtgehalten an Stoff in der Pflanzen- und in dem jeweiligen Bodenmaterial gebildet.

Die Größe des Transferkoeffizienten gibt eine Aussage über die Intensität der Aufnahme des Stoffes durch die Pflanzen aus dem Boden. Bei einem Transferkoeffizienten > 1 findet eine Anreicherung in den Pflanzen statt.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Transferkoeffizienten für Zink und Kupfer aus dem Verhältnis der Zink- und Kupferkonzentration in den vegetativen Teilen des untersuchten Getreides zur Konzentration an verfügbaren Zink und Kupfer im Wurzelraum der Ackerböden berechnet. Die Pflanzen- und Bodenproben wurden gleichzeitig am jeweiligen Standort entnommen. Die Bodenproben stellen somit den Raum dar, aus dem die Pflanzen die direkt verfügbaren Stoffe aufnehmen.

Die Transferkoeffizienten für die Zink- und Kupferaufnahme der untersuchten Pflanzen aus den Böden sind in der *Tabelle 6.4.* dargestellt.

Tabelle 6.4

Transferkoeffizienten für Zink- und Kupfeaufnahme der untersuchten Getreide (für die vegetativen Teilen)

Getreideart	Zn	Cu
Hafer	5,0	1,5
Winter Weizen	3,1	2,1
Sommer. Gerste	3,4	1,4
Sommer. Gerste Referenz	4,0	1,0
Häufige Bereiche Der T- Werten der verschiedenen Pflanzen (nach [80])	0,03 – 10	0,01 – 2

Die in dieser Arbeit verwendeten Getreide gehören zu den Pflanzen, die viel Zink- und Kupfer aus den Böden aufnehmen können, was der Vergleich der für die untersuchten Getreide gefundenen T-Werten zu häufigen Bereichen der T-Koeffizienten für Pflanzen ersichtlich macht. Aus der Tabelle geht ebenfalls hervor, dass die Zinkaufnahme der untersuchten Getreide zu einer erheblichen Zinkanreicherung im Pflanzengewebe gegenüber der Konzentration im Boden führt. Die Transferkoeffizienten für Kupfer sind in den untersuchten Böden geringer als für Zink, was sich vor allem auf die Bodenreaktion der untersuchten Ackerböden, aber auch auf die Grenz-pH-Werte der Mobilisierung von Cu (siehe auch *Tabelle 6.3*) zurückführen lässt. Dabei ist zu beobachten, dass Kupfer in den Böden

bis pH 4,5 nur wenig mobilisierbar ist und erst ab 4,5 und tiefer eine starke Zunahme der Löslichkeit findet statt.

Die hohen Zinkaufnahmen durch das untersuchte Getreide lassen sich entweder auf die physiologische Bedarf der Pflanzen an diesem Metall oder auf die erhöhten Zinkzufuhr durch die Begüllung der Nutzflächen zurückführen.

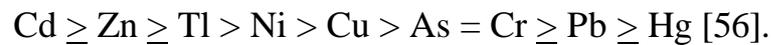
6.4.2 Abhängigkeit der Aufnahme von Zink und Kupfer durch die untersuchten Nutzpflanzen von Parametern des Bodens

Die Bodenparametern, die die Löslichkeit und somit Verfügbarkeit für die Pflanzen von Schwermetallen in den Böden bestimmen, sind ebenfalls für die Aufnahme bzw. Versorgung der Pflanzen von wesentlicher Bedeutung [7, 9] und spielen somit eine wichtige Rolle für das Verhalten der Schwermetalle im System Boden-Pflanze bzw. für die Schwermetallbilanz in einem Ökosystem.

Im *Abschnitt 5.3.1* sind die Korrelationen zwischen den Zink- und Kupfer-konzentrationen im Korn und Stroh des untersuchten Getreides und den Gehalten an potentiell verfügbaren Zink und Kupfer im Boden dargestellt. Die Zink- und Kupferkonzentrationen in Pflanzen sind somit als Ergebniss der Konzentrationen der verfügbaren Fraktionen im Boden zusehen.

Die Verfügbarkeit bzw. Löslichkeit von Schwermetallen ist aber auch eine Funktion von einer Reihe der Bodenparameter und der Intensität von landwirtschaftlicher Nutzung, was schon im *Abschnitt 2.1* besprochen wurde. Beispielweise nehmen die ökologisch wirksamen Mengen der Schwermetalle im Boden in der Regel mit einer erhöhten Schwermetallzufuhr zu. Insgesamt sinkt bei

den Schwermetallen die Löslichkeit bei gleichen adsorbierten Gehalten im Allgemeinen in der folgenden Reihe:



Dabei bildet sich bei vielen Schwermetallen ein Gleichgewicht zwischen gelösten und in mobilisierbarer Form adsorbierten Schwermetallanteilen aus. Mit zunehmenden Mengen an adsorbierten Schwermetallen steigen ebenfalls deren Lösungskonzentration an. Lage und Reversibilität der Gleichgewichte werden von den Eigenschaften der jeweiligen Schwermetalle und Böden bestimmt [9].

6.5 Bilanz des Zinks und Kupfers in den untersuchten Agrarökosystemen

Schwermetalle können dem Boden durch die Ernte entzogen werden oder ihn infolge der Auswaschung und mit dem Dränwasser verlassen. Ein Teil bleibt jedoch immer im Boden zurück [7]. Die Bilanzierungsberechnungen sollen helfen abzuschätzen, in welchem Maße ein Boden aus dem Stoffkreislauf des Ökosystems Schwermetalle zu entfernen vermag.

Die Bilanzen von Schwermetallen in einem Agrarökosystem besteht damit aus den unterschiedlichen Schwermetallzufuhren über die vielfältigen Quellen und den Schwermetallabfuhr durch verschiedenen Pfaden. Die Schwermetall-bilanz landwirtschaftlich genutzter Böden ist dabei in Abhängigkeit von der Höhe der Schwermetallimmission im Rahmen von landwirtschaftlicher Tätigkeit, der Art von Bodennutzung und je nach Schwermetall sehr

unterschiedlich. Wenn auch die verstärkte Düngung in den letzten Jahrzehnten wesentlich zur Steigerung der Erträge beigetragen hat, so darf doch nicht übersehen werden, dass nicht nur ein zu geringer, sondern bei einigen Stoffen auch ein zu hoher Gehalt die Pflanzenqualität ungünstig beeinflussen kann [9].

Die Bilanzierung von Schwermetallen in Agrarökosystemen ist daher für die Vorhersage der Anreicherung von Schwermetallen in einem Ökosystem und der damit eng verbundenen Belastung der Nahrungskette von Nutztieren und Mensch oder aber für die Diagnose des Mangels an einem Element von großer Bedeutung.

In der vorliegenden Arbeit wurden in die Zink- und Kupferbilanz die Zink- und Kupferzufuhr über gemischte Schweinegülle und die Zink- und Kupferabfuhr über die Ernteprodukte der untersuchten Getreidearten miteinbezogen. Die Auswaschungsverluste von Zink und Kupfer, sowie deren Zufuhr durch Niederschläge, wurden aus der Literatur entnommen. Die Schwermetallzufuhr in die untersuchten Ackerböden über andere Quellen (Pestizide, Mineraldünger usw.) blieben unberücksichtigt.

6.5.1 Wirtschaftsdüngeranfall

Die Gülle muss vor der Ausbringung gut durchmischt werden, sonst kann sich eine feste Schwimmdecke an der Oberfläche absetzen. Die Höhe der Gülleaufgabe soll dabei $30 - 50 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$ nicht überschreiten [7]. Die Schwermetallzufuhr über Gülle (Wirtschaftsdünger) unterliegt keiner gesetzlichen Vorschrift. Orientierungswerte zur Regelung der Schwermetall-immission in

landwirtschaftlich genutzten Böden können die Grenzwerte nach Klärschlammverordnung, sowie die Immissionen in anderen Regionen, darstellen.

Der Vergleich der gefundenen Zink- und Kupferzufuhr über Gülle des untersuchten Betriebes zur zulässigen Zufuhr nach Klärverordnung ist der *Tabelle 6.5* zu entnehmen.

Tabelle 6.5 Gefundene Zink- und Kupferzufuhr und durchschnittliche Zufuhr über Klärschlamm, sowie Orientierungsdaten über Zink- und Kupfereinträge mit Schweinegülle, in $\text{g ha}^{-1} \text{a}^{-1}$

Element	Gefundene Zufuhr	Durchschnittl. Zufuhr über Klärschlamm¹⁾	Orientierungsdaten²⁾
Zn	2 010	2 100	1009
Cu	443	443	374

¹⁾ Werte für Baden-Württemberg; Quelle: [120]

²⁾ Zn- und Cu-Zufuhr über die Schweinegülle im Bundesland Mecklenburg-Vorpommern; Quelle:[33]

Die gefundene Zinkzufuhr ist zweimal höher als die Zinkimmission über die Gülle in Mecklenburg-Vorpommern und liegt beim Grenzwert der maximal zulässigen Schwermetallzufuhren nach [1]. Der Tabelle ist auch zu entnehmen, dass die Kupferzufuhr auf den untersuchten Flächen mit den durchschnittlichen Schwermetallzufuhren durch Klärschlamm, sowie mit den Orientierungsdaten vergleichbar ist.

6.5.2 Zink- und Kupferentzug durch die untersuchten Nutzpflanzen

Die mit dem Dünger zugeführten Mengen an Schwermetallen verteilen sich in verschiedenen Teilen eines Agrarökosystems. Schwermetalle können dem Boden durch die Ernte entzogen werden oder ihn infolge von Auswaschung und mit dem Sickerwasser wieder verlassen. Ein Teil der durch Pflanzen aufgenommenen Schwermetalle kann sich über die Ernterückständen wieder in den Boden zurückkehren. Es gelangen aber auch bei ackerbaulicher Nutzung leicht lösliche Salze über den kapillaren Aufstieg aus dem Grundwasser in den Boden.

In der vorliegenden Arbeit wurde der Austrag von Zink und Kupfer aus den untersuchten Agrarökosystemen über die Getreideernte bestimmt. Der Entzug von Schwermetalle über die Pflanzen ist in erste Linie von der Biomasse bzw. dem Ertrag und von dem Gehalt an Schwermetallen in den Pflanzen abhängig.

In der *Tabelle 6.6.* sind die Zink- und Kupferabfuhr ausschließlich über das Korn dargestellt. Aus der *Tabelle 6.6* ist ersichtlich, dass die gefundenen Zink-entzüge durch die Ernte im Bereich der in der Literatur angegebenen durchschnittlichen Entzüge liegen. Im Falle von Kupfer sind die Kupferentzüge durch das untersuchte Getreide geringer als die in der Literatur angegebenen Werte.

Tabelle 6.6 Gefundene und in der Literatur angegebene durchschnittliche Entzüge von Cu und Zn durch Ernte (Ernteprodukte nur Korn), in $\text{kg ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$

Element	Getreide	gefundenen Entzug	durchschnittl. Entzug¹⁾
Zn	Hafer	0,32	0,1 – 0,5
	Winweiz.	0,16	
	Sommerst.	0,16	
	Sommerst_Ref	0,22	
Cu	Hafer	0,019	0,03 – 0,15
	Winweiz.	0,018	
	Sommerst.	0,016	
	Sommerst_Ref	0,023	

1) durchschnittlicher Entzug der Getreide - Quelle: [121]

Durch die Vegetationsrückstände von Getreide (Stroh) werden auch erhebliche Menge an Zink und Kupfer den untersuchten Böden entzogen (*Abschnitte 5.3.1* und *5.4.3*). Im Falle von Zink beträgt der Entzug durch Stroh um die 20-34% von gesamten entzogenem Zink. Im Fall von Kupfer liegt dieser Wert bei 50%. Die absoluten Werten des Zink- und Kupferentzugs durch Stroh sind der *Tabelle 5.15* zu entnehmen.

Die verschiedenen Teile des Getreides haben unterschiedliche wirtschaftliche und ökologische Bedeutung. Ein Teil des Zinks und Kupfers schneidet durch den Verkauf der Ernteprodukte aus dem Betrieb aus und gelangt nicht wieder auf die gleiche Nutzfläche zurück. In den Vegetationsrückständen (Stroh) verbleiben erhebliche Zink- und Kupfermengen auf dem Boden, die nach der Mineralisierung leicht verfügbar sind.

Die Bilanzierungsberechnungen (*Abschnitt 5.4.3.*) ergaben, dass die untersuchten Ackerböden, die mit der Gülle gedüngt wurden, positive Zink- und Kupferbilanzen aufweisen. Nur ein relativ geringer Anteil des eingetragenen Zinks und Kupfers verlässt somit das Ökosystemen durch die Getreideernte. Diese Schlussfolgerung entspricht auch den Bodenuntersuchungen, die ganz geringe Konzentrationen von verfügbaren Zink und Kupfer in den untersuchten Ackerböden ergaben. Die Frachtmodelle zum Vorrat an den leicht löslichen Zink und Kupfer in der Ackerkrumme zeigen ebenfalls, dass das zur Verfügung stehenden Zink und Kupfer durch die Pflanze nicht in vollem Masse aus der Bodenlösung aufgenommen wurden, dies gilt insbesondere im Falle von Kupfer. Der restliche Anteil der gelösten Metalle wird dem Boden durch andere Pfade, wie z.B. durch Auswaschung, verlassen.

ZUSAMMENFASSUNG

Ziel dieser Arbeit war es, durch die Untersuchung der verschiedenen Komponenten von Agrarökosystemen, wie Abfälle aus der Tierhaltung, Ackerböden und Nutzpflanzen, eine Bilanzierung für Zink und Kupfer durchzuführen. Außerdem sollte der Einfluss der Bodeneigenschaften, wie Gesamtgehalt an Zink und Kupfer, pH-Bedingungen und Gehalt an Eisen- und Manganoxide, auf die Mobilisation und damit auf die Aufnahme des Zinks und Kupfers durch Nutzpflanzen oder auf ihre Immobilisierung im Boden bestimmt werden, was für die Bilanz der Schwermetalle von besonderer Bedeutung ist.

Die untersuchte Gülle weist relativ hohe Gehalt an Zink und Kupfer auf. Die Wirtschaftsdüngeruntersuchung ergab auch, dass die gefundenen Zink- und Kupferkonzentrationen die in der Literatur angegebenen Werte für Schweinegülle deutlich überschritten und mit den durchschnittlichen Gehalten in Klärschlämmen vergleichbar sind.

Die Bodenuntersuchung zeigt, dass die Zink- und Kupfergesamtgehalte in den mit der Gülle gedüngten Ackerböden im Vergleich zum Referenzboden deutlich erhöht sind. Das gilt für die gesamten Bodenprofile der untersuchten Nutzflächen. Der Vergleich der gefundenen Zinkkonzentrationen mit dem Hintergrundwert für Zink in den unbelasteten Ackerböden zeigt auch, dass die mit Gülle gedüngten Böden relativ hoch mit Zink angereichert sind.

Größenteils liegen Zink und Kupfer in den untersuchten Böden in ungelöster oder schwer löslicher Form vor. Nur sehr geringerer Anteil an Zink und Kupfer ist relativ mobil bzw. extrahierbar mit EDTA und leicht wasserlöslich.

Pflanzenuntersuchungen zeigen, dass der mobile Anteil an Zink und Kupfer im Boden für die Pflanzen ausreichend vorhanden ist. Dabei zeigen die untersuchten Pflanzen einen deutlichen Unterschied in der Aufnahme und Verteilung des Zinks und Kupfers in ihren Organismen. Im Allgemeinen wird wesentlich mehr Zink als Kupfer durch die Pflanzen aufgenommen und meistens im Korn gelagert. Kupfer konzentriert sich mehr im Stroh des untersuchten Getreides.

Die Bilanzierungsberechnungen ergaben, dass nur um die 7 – 17 % Zink und um die 8% Kupfer der mit der Gülle zugeführten Mengen durch die Ernte dem Boden entzogen wird. Ein erheblicher Anteil verbleibt jedoch im Boden.

Auch hat das Frachtmodell sehr anschaulich aufgezeigt, dass die einmalige Ausbringung der untersuchten Gülle zur Steigerung des Zinkgehaltes nur um 2% vom Gesamtgehalt führt. Im Falle von Kupfer steigt dabei die Konzentration im Boden nur um 1% an.

Die oben erwähnte Anreicherung der Böden mit Zink und Kupfer ist nur langfristig bzw. infolge einer mindestens 10 Jahre lang durchgeführten Begüllung erreicht worden. Die durchgeführte Untersuchung ergab keine Anreicherung in der mobilen und wasserlöslichen Phase der Böden mit Zink und Kupfer infolge der mehrjährigen Gülleanwendung des untersuchten Betriebes. Der Boden stellt somit eine Senke für das eingetragene Zink und Kupfer dar.

AUSBLICK

Diese Arbeit konnte einige grundlegende Teilaspekte des Verhaltens von Schwermetallen in den Agrarökosystemen beleuchten. Einige Fragen konnten nicht abschließend beantwortet werden und viele Fragen sind im Laufe dieser Arbeit erst aufgeworfen worden. Es ergibt sich also ein weites Feld für anschließende Forschungsarbeiten. Die folgende Liste von Vorschlägen soll als Ideensammlung verstanden werden:

- **Einfluss des Bodentypes auf die Adsorption bzw. Festlegung von Zink und Kupfer.** In dieser Arbeit wurden insgesamt vier Nutzflächen mit verschiedenen Bodentypen untersucht. Um den Einfluss der unterschiedlichen Bodeneigenschaften auf ein Aussagenskraft der Messergebnisse zu vermindern, wäre das Gefäßversuch mit dem gleichen Boden zur Bestimmung der Zink und Kupferkonzentration des Boden in Abhängigkeit von der Zink- und Kupferzufuhr z.B. über Gülle und an den Kontrollvarianten durchzuführen.
- **Zeitliche Entwicklung der Zink- und Kupferkonzentration des Bodens.** Beim untersuchten Betrieb wurden die Bodenproben nur einmalig kurz vor der Ernte genommen. Für die Ermittlung der zeitlichen Entwicklung der Konzentrationen des Zinks und Kupfers im Boden wäre die Probenahme und Konzentrationsbestimmung in der verschiedenen Zeitperioden zu machen: z.B. vor der Begüllung, kurz nach der Begüllung, spät nach Begüllung usw. Das gilt aber auch für die Pflanzenuntersuchung.

- **Bindungsformen von Zink und Kupfer im Boden.** In dieser Arbeit wurde nur die Auswirkung von pH-Werten und Metalloxiden auf die Mobilisation oder Festlegung des Zinks und Kupfers bestimmt. Aber im Boden liegt ein breiter Spektrum an Stoffen die Zink und Kupfer fixieren können, wie z.B. organische Verbindungen und Anionen, vor. Im Weiteren wäre eine eindeutligere Bestimmung der Zusammensetzung des Bodens durchzuführen.
- **Bestimmung der Pufferdauer des Bodens für Schwermetalle.** In dieser Arbeit aufgezeigt wurde, dass die Böden den Übergang des Zinks und Kupfers in die Bodenlösung beschränken. Die Frage ist offen, wie lange der Boden die zugeführten Schwermetalle zu puffern vermag. Dazu wäre eine mehrjährige Bodenuntersuchung zur Bestimmung der langfristigen Dynamik der Konzentration von Zink und Kupfer notwendig.

Literaturverzeichnis

- [1] *Klärschlammverordnung – AbfKlärV* vom 25. 6. 1982, in Kraft getreten 1.4.1983: Bundesgesetzblatt, Jg. 1982, Teil I, Seiten 734 – 738.
- [2] Wilcke, W und Döhler, H: *Schwermetalle in der Landwirtschaft: Quelle, Flüsse und Verbleib*. Seiten 1 –98. KTBL Arbeitspapier 217. 1995.
- [3] Kornegey, ET., Hedges, JD, Martens, DC., Kramer., CY.: *Plant. Soil* **45** Seiten 151-162. 1976.
- [4] Anderson, MA., McKenna, JR., Martens, DC., Donohue, SJ., Komegay, ET., Lindemann, MD.: *Commun Soil Sci Plant Anal* **22** Seten 993-1002. 1991.
- [5] Verloo, M., Tack, F.: *In Grondontleding en bemestingsadviezen*. Genootschap Plantenproductie en Ekosfeer, KIVI, Antwerpen, Seite 6. 1988.
- [6] Mayer, R. und Heinrichs, H.: *Pflanzenernähr. Bodenk.* **143**, Seiten 232 – 246. 1980.
- [7] *Umweltprobleme der Landwirtschaft: Sondergutachten März 1985*; 423 S. Der Rat von Sachverständigen für Umweltfragen. Stuttgart, 1985.
- [8] Janny, R.: *The Factors of soil Formation*. McGraw-Hill, New-York, 1941.
- [9] Scheffer, F und Schachtschabel, P: *Lehrbuch der Bodenkunde*. Seiten 221 – 351. Stuttgart: Enke. 1989.

- [10] Webber, MD; Kloke, A; Tjell JC: *Prozessing and Use of Sewage Sludge*. In. L'Hermite, P. und Ott H. (Herausgeber): Reidel, Seiten 371. Dordrecht, 1984.
- [11] Davis; RD: *Control of Contamination Problems in the Treatment und Disposal of Sewage Sludge*. In: WRC Technical Report TR, Seiten 156. Stevenage, 1980.
- [12] Dowdy, R.J., Larson, R.E., Epstein, E.: In: Proc Soil Conservation Society of America. AnkenyIIA, Seiten 118. 1976.
- [13] O'Riordan, E.G.: *Itern.r J Agric Res* 25, Seten 239. 1986.
- [14] Rupalla, R.: *Futterzusatzstoffe: Nicht alles über einen Kamm scheren*. DLG-Mitteilungen **112** , Seiten 12-15. 1997
- [15] Umweltministerium Mecklenburg-Vorpommern (Hrsg.): *Umweltbericht*, 1999.
- [16] Süphke, E.: *Pro Leistungsfördere*. DLG-Mitteilungen **112**, Seite 16. 1997.
- [17] Wejdemar, K.: *Läkemedel för inblandning i foder*. Jordbruksverket Rapport 4. Seite 8. 1999.
- [18] UNA-HAKRA.: *UNA-HAKRA-Fertigfutter für Schweine*, Stand 8/98, Seite 1. 1998.
- [19] Heinritzi, K.: Fragen zum Einsatz von Zinkoxid beim Ferkel. Tierärztliche Praxis. Zeitschrift für den Tierarzt **21** , Seiten 183-184. 1993.
- [20] International Copper Assn.: *Crop Response to Higt Levels of Copper Application*. Final Report, ICA Projekt No 292. 1993.
- [21] Batey TE, Berryman C, Line C: *J Brit Grassld Soc* 27: Seiten 139 – 143, 1972

- [22] Lexmond, ThM und de Haan, FAM: In: *Proc Internatl Seminar on Soil, Environ and Fertility Management in Intensive Agric.* Seiten 3 – 15. Tokyo, Japan, 1977.
- [23] Nrigu, JO (Hrgs.): *Copper in the Environment, Teil 2: Healt Effects.* Wiley, New York, 1979.
- [24] Thornton, I., Webb, JS.: In: Davies, BE (Hrgs) *Applied Soil Trace Elements.* Wiley, New York, Seiten 381-439. 1980.
- [25] Kornegay, ET., Hedges, JD., Martens, DC., Kramer, CY.: *Plant Soil* **45**. Seite 151-162. 1976.
- [26] Futtermittelverordnung
- [27] Rauhe, K.: Über die Bedeutung der tierischen Exkrementen im Stoffkreislauf. *Wiss. Beitr. M.-Luhter-Univ. Halle-Wittenberg* **50** , Seiten 7-17. 1980.
- [28] Kramer, D.: *Schutz der Trinkwasserressourcen.* Inst. f. Wasserwirtschaft, Berlin, 1983.
- [29] Bischoff, K: *Infiltration von Rinder- und Schweinegülle auf verschiedenen Substraten.* Seiten 659 – 664. In: *Archiv für Acker- und Pflanzenbau und Bodenkunde*, 28, 1984.
- [30] Werner, W.: *Nährstoffhaushalt begüllter Böden: Besonderheiten und Probleme.* 37 Hochschultagung der Landw. Fakultät der Univ. Bonn. Bonn. 1984.
- [31] Schmid, R.: *Die Klärschlammverordnung aus der Sicht eiens beratenden Untersuchungslabors.* *Müll und Abfall* 15, Seiten 314-320. 1983.
- [32] Pfaff, F und Schützel, G.: *Auswirkungen von Güllehochlastflächen in den neuen Ländern auf Böden und Gewässer*

und Entwicklung von Maßnamen zur Minderung der davon ausgehenden Umweltbelastungen. Berlin (UBA-Texte 17/95). 1995.

[33] *Bodensbericht des Landes Mecklenburg-Vorpommern: Phase I des Bodenschutzprogramm.* Sieten. 171 –?? . Landesamt für Umwelt, Naturschutz und Geologie (Herausgeber). Bearb.: Böttcher, G. Güstrow: Landesamt für Umwelt, Naturschutz und Geologie. 2002.

[34] Vetter, H. und Klasink, A.: *Einfluß starker Wirtschaftsdüngergaben auf Boden, Wasser und Pflanzen.* Landwirtschaftliche Forschung 28 (3). Seiten 249 – 268. 1975.

[35] Koriath, H.: *Gülewirtschaft, Gülledüngung.* DLV, Berlin. 1983.

[36] Rohde, T und Ruck, W: *Verhindern Schwermetalle die nachhaltige Nutzung von Wirtschaftsdüngern?.* VDLUFA – Schriftenreihe 53. 2000.

[37] Robson, AD., Lonergan, JF., Gartrell, JW., Snowball, K.: *Austr. J. Agric. Res* 35 , Seiten 347-358. 1984

[38] Frank, E., Finck, A.: *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 143 , Seiten 38-46. 1980.

[39] Marschner, H: *The Mineral nutrition of higher plants.* Academic Press, London, 1986.

[40] Norvell, W.A., Dobkowska-Naskret, H., Cary, E.E.: *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 51, Seiten 584-588. 1987.

[41] Alloway, J: *Schwermetalle in Böden: Analytik, Konzentrationen, Wechselwirkungen.* Berlin; Heidelberg; New York; Barcelona; Hongkong; London; Mailand; Paris; Singapur; Tokio: Springer, 1999.

- [42] Webber, MD; Kloke, A; Tjell JC: *Prozessing and Use of Sewage Sludge*. In. L'Hermite, P. und Ott H. (Herausgeber): Reidel, Seiten 371. Dordrecht, 1984.
- [43] Lindsay, WL.: *Adv Agron* **24**. Seite 147. 1972
- [44] Lindsay, WL.: *Soil Sci Soc of America (Madison)*, Kap 2. 1991.
- [45] Kabata-Pendias, A., Dudka, S., Chipecka, A., Gawinsowska, T. : *Biogeochemistry of Trace Metals*. In: Adriano, DC (Hrgs), Lewis, Boca Raton/FL, Kap 3. 1992.
- [46] Graham, ER.: *Soil Sci* **75**, Seite 333. 1953.
- [47] Sillanpää, M: *Trace Elements in Soils and Agriculture*. In: *Soils Bulletin*, FAO Rom, 1972.
- [48] Beyme, B.: *Diss. Universität Hannover*. 1970
- [49] Kloke, A. *Gesunde Pflanz* **32**, Seten 239, 1980.
- [50] Adriano, DC: *Trace Elements in the Terrestrial Enviroment*. Berlin Heidelberg, New York, Tokyo, Springer; 1986.
- [51] Viets
- [52] Hodsof, JF., Lindsay, WL., Trierweiler, JF.: *Soil Sci Soc Amer Proc* **30**, Seite 723. 1966.
- [53] Lindsay, WL., Norvell, WA.: *Agron Abstr* **61**, Seite 84. 1969.
- [54] Lindsay, WL.: *Chemical Equilibra in Soils*. Wiley Interscience, New York. 1979.
- [55] Norvell, WA.: In. Mordvedt, JJ., Giordano, P., Lindsay, WL (Hrgs) *Micronutriens in Agriculture*. *Soil Sci Soc of America*, Madison, Kap 6. 1991.

- [56] Blume, H.-P. und Brümmer, G: *Mitt. Dtsch. Bodenkundl. Ges.* 53, Seiten 111 – 117. 1987.
- [57] Sanders, JR.: *J. Soil Sci.* 33, Seiten 679 689. 1982
- [58] Herms, U.: *Untersuchungen zur Schwermetallöstlichkeit in kontaminierten Böden und kompostierten Siedlungsabfällen in Abhängigkeit von Bodenreaktion, Redoxbedingungen und Stoffbestand.* Diss, Univ Kiel, 1982.
- [59] Kabata-Pendias, A; Dudka, S; Chipetcka, A; Gawinowska, T: In: Adriano, DC (Herausgeber) *Biogeochemistry of Trace Metals.* Kap 3. Lewis, Boca Raton/FL, 1992.
- [60] Farrah, H., Pickering, WF.: *Aust J Chem* 30 , Seite 1417. 1997.
- [61] Wada, K., Abd-Elfattah, A: *J Soil sci Plant Nutr* 24, Seite 417. 1978.
- [62] Jurinak, JJ., Bauer, N., *Soil Sci Soc Amer Proc* 20, Seite 446. 1956
- [63] Randhawa, NS., Broatbent, FE.: *Soil Sci* 99, Seite 362. 1965.
- [64] Shuman, LM.: *Soil Sci Soc Amer Proc* 39. Seite 454. 1975.
- [65] Van Assche, C., Jansen, G.: *Landwirtsch Forsch* 34, Seite 215. 1978.
- [66] Kiekens, L.: *Pro 1st Int ISAMA Symp Gent*, Seite 4. 1985.
- [67] Geering, HR., Hodson, JF.: *Soil Sci Soc Amer Proc* 33, Seite 54. 1969.
- [68] Verloo, MG: *Komplexforming van sporenelementen met organische bodemkomponenten.* Doktorat Thesis, Gent, 1974.

- [69] Verloo, MG.: In: Cottenie, A(Hrgs) *Essential and Non-essential Trace Elements in the System Soil-Water-Plant*. State University. Gent, Seite 7. 1979.
- [70] Lonergan, JF.: *Trace Elements in Soil-Plant-Animal Systems*. Academic Press, London. 1979.
- [71] Tiffin, LO.: In: Mordvet, JJ, Giordano, P, Lindsay, WL (Hrgs) *Micronutrients in Agriculture*. Soil Sci Soc of America, Madison, Kap 9. 1991.
- [72] Weinberg, ED.: In. *Microorganisms and Minerals*. Marcel Dekker, New York, 1977.
- [73] Hodson, JF.: *Adv Agron* **15**, Seite 119. 1963.
- [74] Mitchell, RL.: In: Bear, FE (Hrgs) *Chemistry of the Soil*. Reinhold, New York. 1964.
- [75] Lucas, RL., Knezek, BD.: In: Mordvet, JJ, Giordano, P, Lindsay, WL (Hrgs) *Micronutrients in Agriculture*. Soil Sci Soc of America, Madison, Kap 12. 1991.
- [76] Smilde, KW., Kuokuolakis, P., van Luit, B.: *Pl Soil* **41**, Seite 445. 1974.
- [77] Olsen, SR.: In: Mordvet, JJ, Giordano, P, Lindsay, WL (Hrgs) *Micronutrients in Agriculture*. Soil Sci Soc of America, Madison, Kap 11. 1991.
- [78] Falahi-Ardakani, A., Bouwkamp, Jc., Guoin, FR, Chaney, RL.: *J. Environ. Hort*: **5**, Seite 112. 1987.
- [79] Henry, CL. und Harrison, RB: In: Adriano, DC (Herausgeber) *Biogeochemistry of Trace Metals*. Kap 7. Lewis, Boca Raton/FL, 1992.

- [80] Sauerbeck, D.: "Welche Schwermetalle in Pflanzen dürfen nicht überschritten werden, um Wachstumsbeeinträchtigungen zu vermeiden?," Landwirt. Forsch. Sonderh. **39**. Seiten 108-129. 1982.
- [81] Merian, E: *Metalle in der Umwelt*; 722 S. Verlag Chemie, Weinheim, 1984.
- [82] Dües, G: *Hamburger Bodenkundliche. Arbeiten Bd. 9*; 266 S. 1987.
- [83] Sims, J.Th.: Soil Sci Soc Amer. J **50**, 367-373.
- [84] Grimme, H.: Pflanzenernähr. Bodenk. **116**, Seiten 125-123, 207-222. 1967.
- [85] McLaren, R.G., Williams, R.S., Swift, R.S.: Soil Sci. **34**, *Seiten 325-331*.
- [86] McBride, M.B. Bouldin, D.R.: Soil Sci Soc Amer. J **48**, Seiten 56-59.
- [87] Beyme, B.: Pflanzenernähr. Bodenk. **130**, Seiten 256-270. 1971.
- [88] Herms, U und Brümmer, G: *Pflanzennähr. Bodenk. 147*, Seiten 400 – 424, 1984.
- [89] Sanders, J.R.: J. Soil Sci **34**, Seiten 315-323. 1983.
- [90] Hekens, Ch.H. Landw. Forsch. Sonderh. 16, Seiten 56-66. 1962
- [91] Schwertmann, U., Huit, M: Pflanzenernähr. Bodenk. **138**. Seiten 397-405. 1975.
- [92] Scholl, W., Enkelmann, R.: Landw. Forsch. **37**, Seiten 286-297. 1984
- [93] Sauerbeck, D: *Funktionen, Güte und Belastbarkeit des Bodens aus agrikulturchemischer Sicht*; 259 S. Kohlhammer, Stuttgart, 1984.

- [94] Seedorf, HH: *Topographischer Atlas Niedersachsen und Bremen*. Seiten . In: Niedersächsisches Landesverwaltungsamt-Landvermessung (Herausgeber). 1997.
- [95] Schrader, E.: Die Landschaften Niedersachsen- Bau, Bild und Deutung der Landschaften. In. Niedersächsisches Landesverwaltungsamt-Landvermessung (Hrgs.). 1970.
- [96] Otto, H-J.: Die forstliche Wuchsbedingungen der Lüneburger Heide, *Allgemeine Forstzeitschrift*, **35**, Seiten 252-253. 1980
- [97] Sengutta, U.: *Mikrowellenaufschluss für die Elementanalyse*. LaborPraxis-November, Seiten 78 – 81 1996.
- [98] Dunemann, L.: *Mikrowellenaufschluss*. In. Stoeppler, M(Hrsg): Probenahme und Aufschluss. Berlin, Heidelberg, 1994.
- [99] Lautenschläger, W. und Kopp, G.: *Totalaufschluss von Bodenproben in der Mikrowelle*. LaborPraxis-März. Seiten 64 –66. 1997.
- [100] Bettinelli, M und Baroni, U: *A Microwave Oven Digestion Method for Determination of Metals in Sewage Sludges dy ICP-AES and GFAAS*. Intern. Journ. of Enviroment. Analytic. Chemi. 43, Seiten 33 – 40. 1990.
- [101] Randt, C., Anken, A., Merz, W.: *Einsatz der Mikrowellentechnik im Vergleich zu DIN-Methoden beim nasschemischen Aufschluß von abwasser zur bestimmung von schwermetallen*. Vom Wasser 77, Seiten 57 – 65. 1991.
- [102] Krishnamurti, GSR., Huang, KCJ., Van Rees, L:M., Kozak., Rostad, HPW.: *Microwave Digestion Technique for the*

Determination of Total Cadmium in Soils. Communication in Soil Science and Plant Analysis 25, Seiten 615-625. 1994.

[103] Krause, P., Erblöh, R., Niedergesäß, R., Pepelink, R und Prange, A.: *Comparative Study of different Digestion Procedures using Supplementary Analytical Methods for Multielements-Screening of more than 50 Elements in Sediments of the River Elbe.* Fresenius Journal of Analytical Chemistry 353, Seiten 3-11.

[104] De Abreu, M.F., Berton, R.S. und de Andrade, J.C.: *Comparison of Methods to Evaluate Heavy Metals in Organic Wastes.* Communukation in Soil Science and Plant Ahalysis 27, Seiten 1125 – 1135. 1996.

[105] Moral, R., Vavarro Pedreno, I., Gomez, , Mataix, J.: *Quantitative Analysis of Organic Wastes: Effect of Sample Preparation in the Determination of Metals.* Communication in Soil Science and Plant Analysis 27, Seiten 753-761. 1996.

[106] Hislop, J.E., Hornbeck J.W., Bailey S.W und Hallet R.A. *Development of Internal Forest Soil Reference Samples and Testing of Digestion Methods.* Communukation in Soil Science and Plant Ahalysis 29, Seiten 1991 – 1996. 1998.

[106] Hislop, J.E., Hornbeck J.W., Bailey S.W und Hallet R.A. *Development of Internal Forest Soil Reference Samples and Testing of Digestion Methods.* Communukation in Soil Science and Plant Ahalysis 29, Seiten 1991 – 1996. 1998.

[107] Severin, K: *Düngermitteluntersuchung.* In: VDLUFA (Herausgeber). 1985.

- [2] Wilcke, W und Döhler, H: *Schwermetalle in der Landwirtschaft: Quelle, Flüsse und Verbleib*. Seiten 1 –98. KTBL Arbeitspapier 217. 1995.
- [108] Viets, FG: *J Agric FD Chem*, 10: 147. 1962.
- [109] Tiller, KG., Honeysett, JL. und De Vries, MPG: *Soil Sci*, **10**: 165. 1972.
- [110] Jones, KC., Peterson PJ. und Davies, BE: *Geoderma*, **33**: 157. 1984.
- [111] Köster, W und Merkel D: *Landw. Forsch. Sonderh. 39*, Seiten 245 – 254, Forschungsberichte LUFA, Hameln, 1983.
- [112] Hornburg, V und Brümmer, W: *Mitt. Dtsch. Bodenkundl. Ges. 55/I*, Seiten 357 – 362. 1987.
- [113] Schlichting, E., Blume, H-P. und Stahr, K: *Bodenkundliches Praktikum: eine Einführung in pedologisches Arbeiten für Ökologen, insbesondere Land- und Forstwirte und für Geowissenschaftler*. Seiten - ???. Berlin: Blackwell. 1985.
- [114] Schlichting, E.: *Böden puffern Umwelteinflüsse*. Umschau in Wissenschaft und Technik 72, Seiten 50-52. 1972.
- [115] Stucki, J.W., Goodman,B.A., Schwertmann, U.: *Iron in soils and clay minerals*, Reidel,Dordrecht, 893 S. 1987.
- [116] Schwertmann, U.: *Adv. Agron*, 1. Seiten 172-200. 1985.
- [117] Rosopulo, A., Diez, Th.: *Die Anreicherung von Schwermetallen verschiedener auf kontaminierten Böden angebaute Pflanzen*. Landwirt, Forsch. Sonderh. **38**, Seiten 751-767. 1981.

- [118] Sauerbeck , D.: *Probleme der Bodenfruchtbarkeit in Ballungsräumen*. Mitt. Dtsch. Bodenk. Ges (Göttingen) 33, Seiten 179-193. 1982.
- [119] Berrow, M.L., Burridge, J.C.: *Aufnahme Verteilung und Wirkung bei Pflanzen*. In. Merian, E (Hrsg): *Metalle in der Umwelt*. Verlag Chemie, 1984.
- [120] Schmid, R.: *Die Klärschlammverordnung aus der Sicht eines beratenden Untersuchungslabors*. In: Müll und Abfall **15** (12). Seten 314 – 320. 1983.
- [121] El Bassam, N.: *Kontamination von Pflanzen, Böden und Grundwasser durch Schwermetalle aus Industrie- und Siedlungsabfällen*. Gas- und Wasserfach 8gwf)-Wasser/Abwasser **123** (11), Seiten 539-549. 1982.

ABBILDUNGSVERZEICHNISS

3.1 Geographische Lage des Untersuchungsgebietes und Probennameflächen.....	49
3.2 Morphologie des Untersuchungsgebietes.....	51
5.1 Anteil verfügbarer Zink und Kupfer in den untersuchten Ackerböden (bezogen auf Ap- Horizont) in % von Gesamtgehalt.....	75
5.2 Konzentration von Zink und Kupfer im Ap-Horizont (0-30 cm) in Abhängigkeit vom pH-Wert der untersuchten Böden....	76
5.3 Konzentration von Zink im Ap- Horizont (0-30 cm) in Abhängigkeit vom Gesamtgehalt an Zink.....	77
5.4 Konzentration von Kupfer im Ap- Horizont (0-30 cm) in Abhängigkeit vom Gesamtgehalt an Kupfer.....	78
5.5 Zink und Kupferkonzentrationen in den verschiedenen Fraktionen des Bodens (Gesamtvorrat, potentiell verfügbare Fraktion, Gehalt in der Bodenlösung).....	79
5.6 Konzentration von potentiell verfügbaren Zink im Boden in Abhängigkeit vom Gehalt an Eisenoxid.....	82
5.7 Konzentration von potentiell verfügbaren Zink im Boden in Abhängigkeit vom Gehalt an Manganoxid.....	83
5.8 Konzentration von potentiell verfügbaren Kupfer im Boden in Abhängigkeit vom Gehalt an Manganoxid.....	84
5.9 Konzentration von Kupfer in den Pflanzen in Abhängigkeit vom Gehalt an potentiell verfügbaren Kupfer im Boden (bezogen auf Ap-Horizont).....	87

5.10 Konzentration von Zink in den Pflanzen in Abhängigkeit vom Gehalt an potentiell verfügbaren Zink im Boden (bezogen auf Ap-Horizont).....	88
5.11 Konzentration von Kupfer im Getreidekorn in Abhängigkeit vom Gehalt an potentiell verfügbaren Kupfer im Boden (bezogen auf Ap-Horizont).....	89
5.12 Konzentration von Zink im Getreidekorn in Abhängigkeit vom Gehalt an potentiell verfügbaren Zink im Boden (bezogen auf Ap-Horizont).....	89
6.1 Zn- und Cu-Gehalt in untersuchten Gülle.....	101
6.2 Gesamtgehalt an Zn und Cu in den Ap- Horizonten der untersuchten Nutzflächen.....	104

TABELLENVERZEICHNISS

2.1 Auswaschung von einigen Mikronährstoffen in Ackerböden und Waldböden bei einem Buchen- und Fichtenbestand.....	16
2.2 Schwermetallengehalt in Düngermitteln.....	24
2.3 Inhaltsstoffe von Gülle.....	25
2.4 Jährliche Zufuhr an Schwermetalle im Rahmen der Düngun.....	26
2.5 Entwicklung der Konzentrationen von Schwermetalle in Bioabfälle.....	27
3.1 Bodenkundliche Kenndaten der untersuchten landwirtschaftlichen Nutzflächen.....	53
4.1 Kennzeichnung der Pflanzenproben und ihre Angehörigkeit zu den Bodenprobenschläge.....	54
4.2 Vergleich der Extraktion nach und unter Verwendung veränderter Methode.....	62
4.3 Die Messergebnisse von untersuchten Bodenproben unter Verwendung der Extraktion nach und nach der veränderten Methode.....	63
4.4 Verwendete Wellenlängen und Nachweisgrenzen der Methode....	67
4.5 Zertifizierte und gemessene Konzentrationen der Referenzproben IAEA/Soil 7.....	68
5.1 Durchschnittliche Zn- und Cu-Gehalt in den untersuchten Wirtschaftsdünger (Schweine Gülle).....	69
5.2 Zn- Gehalte in Bodenprofile der untersuchten Nutzflächen.....	71
5.3 Cu- Gehalte in Bodenprofile der untersuchten Nutzflächen.....	72
5.4 pH-Werte der untersuchten Ackerböden.....	73

5.5 Konzentration des potentiell verfügbaren Zink in den untersuchten Ackerböden.....	74
5.6 Konzentration des potentiell verfügbaren Kupfer in den untersuchten Ackerböden.....	74
5.7 Konzentration von Cu und Zn in der Bodenlösung der Böden von untersuchten Nutzflächen im Wurzelraum (Tiefe 0 – 5 cm) der verwendeten Getreide (in <i>mg/l</i>).....	78
5.8 Konzentration von Cu und Zn in der Bodenlösung der Böden von untersuchten Nutzflächen im Wurzelraum (in <i>mg/kg</i> Boden (Tiefe 0 – 5 cm) der verwendenden Getreide.....	80
5.9 Gehalt an Eisenoxide in den untersuchten Ackerböden.....	81
5.10 Gehalt an Manganoxide in den untersuchten Ackerböden.....	81
5.11 Zinkkonzentration in den verschiedenen Organen der untersuchten Getreide.....	85
5.12 Kupferkonzentration in den verschiedenen Organen der untersuchten Getreide.....	85
5.13 Erträge der untersuchten Getreide (Biomasse bezogen auf verschiedene Pflanzenteile).....	91
5.14 Eigenschaften der Wirtschaftsdünger des untersuchten Betriebes.....	92
5.15 Zink- und Kupferentzug der untersuchten Getreide bei den gefundenen Erträge.....	94
5.16 Frachtmodelle der Zink-und Kupferentzug durch die Getreideernte und der Zufuhr über Gülle (bezogen auf die Pflugschicht 0-30 cm).....	95
5.17 Bilanzierungsberechnungen fürs Zink in den untersuchten Agrarökosystemen.....	96

5.18 Bilanzierungsberechnungen fürs Kupfer in den untersuchten Agrarökosystemen.....	97
5.19 Vorrat am leicht verfügbaren Zn in den Versuchsböden und Entzüge der Pflanzen.....	98
5.20 Vorrat am leicht verfügbaren Cu in den Versuchsböden und Entzüge der Pflanzen.....	98
6.1 Zusammensetzung der Futterzusätze des untersuchten Betriebes.....	100
6.2 Gefundene Zink- und Kupferkonzentrationen in der Gülle und Orientierungsdaten (Grenzwerte nach der Klärschlammverordnung für Böden und häufiges Bereich von Gesamtgehalten in Kulturböden).....	105
6.3 Grenz-pH-Werte einer Mobilisierung und die relative Verfügbarkeit von Zink und Kupfer.....	108
6.4 Transferkoeffizienten für Cu- und Zn- Aufnahme der untersuchten Getreide (für die vegetativen Teilen).....	113
6.5 Gefundene Werte und Orientierungsdaten über die Zink und Kupferzufuhren.....	117
6.6 Gefundene und in der Literatur angegebene durchschnittliche Entzüge von Zink und Kupfer durch Ernte (Ernteprodukte nur Korn).....	119

ANHANG

Tabellenverzeichnis:

1.1. Sicherstellung der Kalibrierstandards für die Bestimmung des Gesamtgehalts, potentiell verfügbares Zink im Boden und Zinkgesamtkonzentration in Pflanzen.....	144
1.2. Sicherstellung der Kalibrierstandards für die Bestimmung des Gesamtgehalts potentiell verfügbares Kupfer im Boden und Kupfergesamtkonzentration in Pflanzen.....	144
1.3. Sicherstellung der Kalibrierstandards für die Bestimmung des wasserlöslichen Zink im Boden.....	145
1.4. Sicherstellung der Kalibrierstandards für die Bestimmung des wasserlöslichen Kupfer Boden.....	145
1.5. Ergebnisse der Wirtschaftsdüngeruntersuchung von Betrieb FSI (Zink- und Kupfergehalt in Ferkel- und Schweinegülle.....	146
1.6. Gehalt an Eisenoxid in den untersuchten Ackerböden.....	147
1.7. Gehalt an Manganoxid in den untersuchten Ackerböden.....	148
1.8. Erträge der untersuchten Nutzpflanzen.....	149

Tabelle 1.1

Sicherstellung der Kalibrierstandards für die Bestimmung des Gesamtgehalts, potentiell verfügbares Zink im Boden und Zinkgesamtkonzentration in Pflanzen

Element, Wellenlänge	notwendige Standardskonzentrationen, mg/l	gemessene Standardskonzentrationen, mg/l
Zn 217.857	0,01	0,009
	0,02	0,019
	0,1	0,09
	0,4	0,39
	2,0	2,02
	10,0	9,98

Tabelle 1.2

Sicherstellung der Kalibrierstandards für die Bestimmung des Gesamtgehalts, potentiell verfügbares Kupfer im Boden und Kupfergesamtkonzentration in Pflanzen

Element, Wellenlänge	notwendige Standardskonzentrationen, mg/l	gemessene Standardskonzentrationen, mg/l
Cu, 324.752	0,01	0,008
	0,02	0,021
	0,1	0,11
	0,4	0,41
	2,0	1,98
	10,0	10,05

Tabelle 1.3

Sicherstellung der Kalibrierstandards für die Bestimmung des wasserlöslichen Zink im Boden

Element, Wellenlänge	notwendige Standardskonzentrationen, µg/l	gemessene Standardskonzentrationen, µg/l
Zn 217.857	4	3,96
	8	8,11
	20	19,95
	40	39,89
	100	99,95
	400	400,00
	1000	999,93

Tabelle 1.4

Sicherstellung der Kalibrierstandards für die Bestimmung des wasserlöslichen Kupfer im Boden

Element, Wellenlänge	notwendige Standardskonzentrationen, µg/l	gemessene Standardskonzentrationen, µg/l
Cu 324.752	4	4,05
	8	7,98
	20	20,10
	40	39,91
	100	100,12
	400	400,05
	1000	1000,21

Tabelle 1.5

Ergebnisse der Wirtschaftsdüngeruntersuchungen, in mg/kg TS.

Element	Schweinmastproduktion				Ferkelproduktion			
	FG1	FG2	FG3	FG4	MG1	MG2	MG3	MG4
Al 396.153	1440,0	1480,0	1460,0	1470,0	1620,0	1580,0	1610,0	1600,0
Ca 317.933	28500	27900	28100	28200	26900	28700	27200	26850
Cd 228.802	0,4	0,2	0,2	0,2	0,3	0,9	0,2	0,3
Cr 267.716	13,0	11,9	12,2	11,8	14,2	17,9	15,2	16,4
Cu 324.752	394,0	417,0	389,0	428,0	485,0	469,0	475,0	488,0
Fe 259.939	3890	3820	3870	3900	4050	3850	3840	3920
K 766.490	3460	3390	3520	3380	3610	3440	3510	3625
Mg 279.077	14100	13500	13600	13400	13900	14200	14100	14500
Mn 260.568	566,0	573,0	572,1	564,0	594,0	534,0	543,2	584,0
Ni 231.604	9,3	8,7	9,2	9,0	6,9	11,3	7,2	6,8
Pb 220.353	-	-	-	-	-	-	-	-
Sr 232.235	55,3	56,4	57,1	51,8	48,60	51,30	47,5	52,6
Zn 213.857	2330	2360	2410	2390	2670	2670	2545	2620

Tabelle 1.6

Gehalt an Eisenoxid (Fe_2O_3) in den untersuchten Ackerböden,
in g kg^{-1} Boden

Tiefe, cm	FSI/SI				
	FSI/SI 1	FSI/SI 2	FSI/SI 3	FSI/SI 4	FSI/SI 5
0-30	19,9	20,5	24,4	22,2	25,4
30-40	24,5	34,1	20,6	21,6	23,9
40-50	23,9	26,5	23,7	26,8	24,2
50-60	16,9	41,9	25,0	30,5	29,1
60-70	34,5	31,8	34,7	37,5	36,5
Tiefe, cm	FSI/SII				
	FSI/SII 1	FSI/SII 2	FSI/SII 3	FSI/SII 4	FSI/SII 5
0-30	26,9	28,6	20,3	23,8	26,6
30-40	26,6	24,4	26,8	24,7	21,7
40-50	27,4	34,8	35,3	32,1	30,0
50-60	34,5	39,1	29,0	29,4	44,9
60-70	43,4	40,3	43,5	44,6	47,2
Tiefe, cm	FSI/SIII				
	FSI/SIII 1	FSI/SIII 2	FSI/SIII 3	FSI/SIII 4	FSI/SIII 5
0-30	18,8	20,4	18,6	15,8	15,6
30-40	23,1	24,1	18,6	16,9	15,8
40-50	29,4	27,3	25,7	14,6	21,2
50-60	27,6	25,2	18,2	16,3	17,5
60-70	26,6	27,2	29,2	34,6	33,3
Tiefe, cm	FSI/S_R				
	FSI/S_R 1	FSI/S_R 2	FSI/S_R 3	FSI/S_R 4	FSI/S_R 5
0-30	18,0	18,0	12,2	13,1	6,8
30-40	13,0	14,1	14,4	13,9	13,2
40-50	11,7	11,8	9,1	8,6	13,8

50-60	10,0	9,7	9,4	10,3	9,9
60-70	13,2	11,3	11,4	11,8	10,4

Tabelle 1.7

Gehalt an Manganoxid (MnO_2) in den untersuchten Ackerböden, in g kg^{-1} Boden

Tiefe, cm	FSI/SI				
	FSI/SI 1	FSI/SI 2	FSI/SI 3	FSI/SI 4	FSI/SI 5
0-30	0,36	0,43	0,57	0,67	0,43
30-40	0,52	0,50	0,57	0,50	0,59
40-50	0,40	0,57	0,60	0,54	0,72
50-60	0,40	0,52	0,36	0,50	0,40
60-70	0,48	0,49	0,37	0,46	0,54
Tiefe, cm	FSI/SII				
	FSI/SII 1	FSI/SII 2	FSI/SII 3	FSI/SII 4	FSI/SII 5
0-30	0,70	0,70	0,57	0,67	0,69
30-40	0,70	0,71	0,71	0,65	0,64
40-50	0,67	0,55	1,10	1,00	0,80
50-60	0,36	0,51	0,76	0,73	0,65
60-70	0,39	0,38	0,41	0,45	0,58
Tiefe, cm	FSI/SIII				
	FSI/SIII 1	FSI/SIII 2	FSI/SIII 3	FSI/SIII 4	FSI/SIII 5
0-30	0,74	0,62	0,69	0,76	0,75
30-40	0,55	1,27	1,18	0,84	0,71
40-50	0,45	0,49	0,16	0,71	0,69
50-60	0,47	0,58	0,44	0,76	0,49
60-70	0,49	0,44	0,49	0,38	0,45
Tiefe, cm	FSI/S_R				
	FSI/S_R 1	FSI/S_R 2	FSI/S_R 3	FSI/S_R 4	FSI/S_R 5

0-30	0,77	0,77	0,46	0,49	0,22
30-40	0,48	0,41	0,49	0,46	0,56
40-50	0,45	0,40	0,28	0,22	0,49
50-60	0,70	0,60	0,61	0,60	0,27
60-70	0,45	0,47	0,50	0,51	0,61

Tabelle 1.8

Erträge der untersuchten Nutzpflanzen (oberirdische Teile)

Getreideart	Schläge				
	1	2	3	4	5
Hafer	9 743	11 486	10 510	10 942	11 251
Winterweizen	7 276	11 752	11 860	11 332	13 836
Sommergerste	8 458	9 896	10 560	9 875	10 482
Sommergerste (Referenz)	8 966	7 685	9 323	8 670	9 254

*Biomasse bzw. Ernte von Korn der untersuchten Getreide wurde vom Bauern angegeben (kg ha^{-1}). Ernte von vegetativen Organe wurde durch Abziehen der Biomasse der Körner von durchschnittlicher Gesamtebiomasse der Getreide berechnet