

Sylvia Kratz, Silvia Haneklaus, Ewald Schnug

Kupfergehalte in Acker- und Grünlandböden und das Verhältnis dieser Gehalte zu den durch Pflanzenschutz ausgebrachten Kupfermengen

Copper Contents in Crop and Grassland Soils and their Relation to Copper Loads from Plant Protection

112

Zusammenfassung

Mittlere Kupfer-Gesamtgehalte unbelasteter Ackerböden in Deutschland (Hintergrundgehalte) liegen zwischen 8 und 42 mg Cu/kg Boden (TM), ein Großteil der Böden (90. Perzentil) unterschreitet einen Gehalt von 70 mg Cu/kg deutlich. Aufgrund seiner geringen Mobilität reichert sich Kupfer, welches über den Pflanzenbedarf hinaus zugeführt wird, im Boden an. Als kritische Kupfer-Gesamtgehalte in Böden gelten nach derzeitiger Rechtslage [(BBodSchV (ANONYM, 1999), AbfklärV (ANONYM, 1992), BioAbfV (ANONYM, 1998)] Werte >60 mg/kg Cu. Kupferinträge in der Landwirtschaft entstammen vor allem dem Einsatz von Mineral- und Wirtschaftsdüngern sowie Pflanzenschutzmitteln. Mit der Düngung werden üblicherweise Frachten in der Größenordnung von 10-500 g Cu/ha·a ausgebracht. Diese liegen weit unter den für die Verwendung Cu-haltiger Pflanzenschutzmittel erlaubten Frachten, die nach EU-Recht bis zu 6000 g Cu/ha·a betragen dürfen. Dem steht die auf ökotoxikologischer Basis abgeleitete zulässige Zusatzfracht nach BBodSchV gegenüber, die nur 360 g Cu/ha·a beträgt.

Stichwörter: Kupfer-Hintergrundwerte, Kupferfrachten, Düngung, Ackerböden

Abstract

Mean Cu contents of uncontaminated agricultural soils in Germany (background values) are between 8 and 42 mg

Cu/kg soil (DM), with most of the soils (90-percentile) staying below 70 mg Cu/kg. Due to its low mobility copper accumulates in the soil if it is added above plants' requirements. According to current law (soil protection ordinance, sewage sludge ordinance, biowaste ordinance), total copper contents >60 mg Cu/kg are to be seen as critical. Copper inputs into agriculture mainly stem from the use of mineral fertilizers and farmyard manures as well as the application of pesticides. Typical Cu loads from fertilization range between 50-500 g Cu/ha·a. These are well below the loads allowed for the application of copper containing pesticides, which may be up to 6000 g Cu/ha·a according to EU legislation. In contrast to this, the German soil protection ordinance defines a tolerable additional load of 360 g Cu/ha·a based on ecotoxicological grounds.

Key words: Copper background values, copper loads, fertilization, agricultural soils

Einleitung

Das Element Kupfer gehört zusammen mit Silber und Gold zur Gruppe IB im Periodensystem der Elemente. Mit einer spezifischen Dichte von 8,93 g/cm³ ist es ein Schwermetall, welches sowohl in metallischer Form, als auch als ein- oder zweiwertiges Kation in Verbindungen vorkommt. Im Stoffwechsel pflanzlicher und tierischer Organismen spielt es als essenzielles Spurenelement insbesondere bei der Biosynthese Cu-haltiger Proteine und Enzyme eine lebenswichtige Rolle. In zu hohen Konzent-

Institut

Julius Kühn-Institut – Bundesforschungsinstitut für Kulturpflanzen, Institut für Pflanzenbau und Bodenkunde, Braunschweig

Kontaktanschrift

Dr. Sylvia Kratz, Julius Kühn-Institut – Bundesforschungsinstitut für Kulturpflanzen, Institut für Pflanzenbau und Bodenkunde, Bundesallee 50, 38116 Braunschweig, E-Mail: sylvia.kratz@jki.bund.de

Zur Veröffentlichung angenommen

Februar 2009

rationen weist es jedoch zugleich die für Schwermetalle charakteristische Biotoxizität auf.

Hintergrundgehalte

Typische Kupfer-Gesamtgehalte in unbelasteten Böden liegen zwischen 2 und 100 mg Cu/kg (Tab. 1).

REIMANN et al. (2003) ermittelten Medianwerte (Gesamtgehalte) von 8 für Ober- und 7 mg Cu/kg für Unterböden in Nordeuropa. Höchstwerte von 142 bzw. 276 mg Cu/kg wurden in den entsprechenden Bodenschichten bestimmt.

Kritische Kupfergehalte in Böden finden Ausdruck im Vorsorgewert der BBodSchV (Gesamtgehalt in mg Cu/kg), der für Sand bei 20, Lehm/Schluff bei 40 und Ton bei 60 mg Cu/kg Boden (TM) liegt. Die Aufbringung von Klärschlamm auf landwirtschaftlich oder gärtnerisch genutzte Böden ist nach Maßgabe von § 4 Abs. 8 AbfKlärV nur erlaubt, sofern der Gesamt-Cu-Gehalt im Boden unter 60 mg/kg liegt, das Gleiche gilt nach § 9 Abs. 2 BioAbfV für die Aufbringung von Bioabfällen.

Kupfer entstammt primären, meist dunklen (Fe- und Mn-haltigen) Mineralen sowie sekundären Kupfermine-

ralen (sulfidische und oxidische Erze, z.B. Cu_2S und CuFeS_2 in Magmatiten). Entsprechend der geologischen Situation können die Hintergrundgehalte in Ackerböden stark variieren (Tab. 2).

Durch Verwitterung freigewordenes ebenso wie durch Düngung zugeführtes Cu^{2+} wird im Boden stark sorbiert / fixiert bzw. ausgefällt, insbesondere an Fe- und Mn-Oxiden, bzw. durch Komplexbildung (Chelatisierung) mit hochmolekularer unlöslicher organischer Substanz (Humus) (AMBERGER, 1996; FINCK, 2007). In Ackerböden liegt es zu etwa 60% in organischer Bindung vor (SCHILLING, 2000).

Der austauschbare Anteil des Kupfers ist bei pH-Werten >5 in der Regel kleiner als 1% des Gesamtgehaltes und wird mit 0,2-2 mg Cu/kg angegeben, er liegt als Cu^{2+} oder CuOH^+ vor (SCHEFFER/SCHACHTSCHABEL 1998; FINCK, 2007).

Verlässliche Methoden zur Bestimmung des pflanzenverfügbaren Cu-Gehaltes im Boden auf Basis der Beziehung zum Cu-Gehalt der Kulturpflanzen stellen die Extraktionen mittels 0.43 M HNO_3 nach WESTERHOFF (1954) und in 0.1 M HCl nach BOENIG und HEIGENER (1956) dar. Extraktionsverfahren mit nur geringer Extraktionskapazität wie z. B. CaCl_2 sind vergleichsweise am schlechtesten geeignet, da sie den tatsächlich pflanzenverfügbaren Anteil an Cu im Boden unterschätzen.

Aufgrund seiner geringen Mobilität reichert sich Kupfer im Boden an. Entsprechend sind auf langjährig für Wein- oder Hopfenanbau (Kulturen bei denen üblicherweise hohe Mengen Cu-haltiger Fungizide zum Einsatz kommen) genutzten Böden Kupfergehalte typisch, die deutlich über den geogenen Hintergrundwerten und auch über den Vorsorgewerten der BBodSchV (20-60 mg Cu/kg) liegen: So geben SCHOLL und ENKELMANN (1984, zitiert nach BERGMANN, 1993) Gehalte von 129-420 mg/kg Gesamt-Cu für badische Rebböden an, in Südtirol wurden bis zu 1100 mg Cu/kg in der Krume von Rebböden

Tab. 1. Spannweiten von Kupfer-Gesamtgehalten in „unbelasteten“ Böden nach verschiedenen Autoren

Cu-Gehalt im Boden (mg/kg)	Referenz
2 - 40	SCHEFFER / SCHACHTSCHABEL (1998)
4 - 100	SCHILLING, (2000)
5 - 100	FINCK, (2007)
5 - 50	AMBERGER, (1996)

Tab. 2. Hintergrundgehalte von Kupfer in deutschen Acker-Oberböden nach LABO (2003)

Ausgangsgestein	königswasserlösliches Cu (mg/kg) im Oberboden	
	50. Perzentil	90. Perzentil
Fluss- und Schotterablagerungen	14	31
Sande	8,5	13
Geschiebemergel/-lehme im Wechsel mit sandigen Deckschichten	7,5	13
Torfe	9,5	26
Geschiebemergel/-lehme	8,4	13
Lösse	15	24
Sandlöss	10	20
Periglaziäre Deckschichten über ...		
...Carbonatgesteinen	21	45
...Tongesteinen	23	45
...Sandsteinen	10	23
...basischen Magmatiten und Metamorphiten	42	69
...sauren Magmatiten und Metamorphiten	21	40

gefunden (BERGMANN, 1993). In Oberböden mehrere Jahrzehnte genutzter Hopfengärten wurden Gehalte zwischen 234 bis über 500 mg Cu/kg gemessen (SCHWERTMANN, 1973 und BACHTHALER et al., 1974; zitiert nach BERGMANN, 1993).

Cu-Ernährung der Pflanzen / Ernteentzüge

Kupfer wird von Pflanzen überwiegend als Cu²⁺ bzw. in Form von Chelaten aufgenommen. Die meisten Böden sind ausreichend mit verfügbarem Kupfer versorgt, Mangel kann allenfalls auf leichten humosen Böden oder anderen Cu-armen oder -fixierenden Standorten (z.B. Moorböden) auftreten (FINCK, 2007). Die Düngung erfolgt dann in Form von Cu-Salzen wie z. B. CuSO₄ zum Boden, oder als Blattspritzung mit Cu-Sulfat bzw. Cu-Chelat. Kritische Cu-Gehalte in Kulturpflanzen sind in Tab. 3 zusammenfassend dargestellt.

Mit Cu-Mangel ist bei Blattgehalten von <5 mg Cu/kg zu rechnen. Eine ausreichende Versorgung liegt bei den meisten Kulturpflanzen bei Gehalten von 5-20 mg Cu/kg vor, während Gehalte von >15 bei empfindlichen, >30 bei Obstbäumen und >50 mg Cu/kg bei weniger empfindlichen Kulturen wie Mais auf Cu-Toxizität hinweisen. Cu-Verbindungen weisen durch die Störung der Photosynthese ein ernst zu nehmendes Potential der Phytotoxizität auf (OMRI, 2001).

Generell gilt, dass die Pflanzenanalyse ein Verfahren zur exakten Bestimmung des Versorgungsgrades von Kulturpflanzen mit Nährelementen ist, während die Bodenanalyse nur Näherungswerte liefern kann. Auf Standorten mit geogen oder anthropogen erhöhten Cu-Gehal-

ten lässt sich so die Auswirkung auf die Cu-Aufnahme der Pflanzen verlässlich abschätzen.

Die Cu-Gehalte in Ernteprodukten liegen im Mittel bei 4,1 mg/kg (TM) für Mais, 4,2 mg/kg (TM) für Kartoffeln, 5,2 mg/kg (TM) für Weizen, 8,9 mg/kg (TM) für Zuckerrüben und 12 mg/kg (TM) für Grünland (GROENENBERG et al., 2006).

Durchschnittliche Cu-Entzüge über Ernteprodukte variieren zwischen 30 (Getreide) und 140 (Zuckerrüben) g Cu/ha-a (AMBERGER, 1996). Diese Angaben stimmen mit denen von GROENENBERG et al. (2006) überein. Der Cu-Gehalt von Wein (Trauben) liegt im Mittel bei 0,5 mg/kg Trauben (FM), so dass bei einem Ertrag von 15 t/ha nicht mehr als 7 g/ha Cu entzogen werden (CHRISTENSEN, 2008). LUNDSGAARD et al. (2002) fordern, dass die im Ökolandbau angewandten Cu-Mengen den Entzug nicht übersteigen sollten, um Anreicherungen im Boden zu vermeiden.

Cu-Einträge mit der Düngung

Neben der gezielten Cu-Düngung zur Deckung des Cu-Bedarfs der Kulturpflanzen werden auch beachtliche Mengen an Cu als Nebenbestandteil von Düngemitteln mineralischer und organischer Herkunft bzw. über die Ausbringung von Klärschlamm oder Komposten eingetragen. Typische Kupfergehalte verschiedener Düngemittel sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Cu-Frachten aus der Düngung wurden von LAZAR und KNAPPE (2006) für 42 deutsche Modellregionen bilanziert. Berechnet wurden die Cu-Einträge für vier unterschiedliche Düngungsstrategien:

Tab. 3. Kritische Werte für die Cu-Versorgung von Kulturpflanzen (REUTER und ROBINSON, 1997; MILLS und BENTON JONES, 1996; SCHNUG und HANEKLAUS, 2008)

Kulturart	Cu-Mangel	Ausreichende Cu-Versorgung (mg/kg)	Cu-Toxizität
Gerste	3,0	2,8 – 3,5	14 – 25
Kartoffel	<8,0	11 – 20	>20
Kichererbse	-	4 – 35	>35
Mais	<2,0	6 – 20	>50
Raps	<3,0	4 – 25	16
Weizen	<1,6	5 – 10	>18
Zuckerrübe	<2,0	6 – 15	17
Hopfen	-	6 – 12	-
Wein	<3,0	6 – 11	-
Apfel	<4,0	6 – 20	-
Birne	<5,0	9 – 20	>50
Kirsche	<3,0	5 – 16	>30
Pfirsich	<3,0	5 – 16	>30
Pflaume	<4,0	6 – 16	>30

Bemerkung: Gehalte in Blattmasse bzw. Blattstielen bei Wein zur Blüte – für spezifische Angaben zu Pflanzenteil, Wachstumsstadium sowie Einzelreferenzen s. REUTER und ROBINSON (1997)

Tab. 4. Typische Kupfergehalte von Düngemitteln (Mittelwerte und Spannweiten), Quelle: Datensammlung von JKI-PB (KRATZ et al., 2005) [k.A. = keine Angabe]

Düngemittel	Cu (mg/kg)	
	Mittelwert	Spannweite
Superphosphat	24,8	3,4 – 57,0
Triple-Superphosphat	5,2	1,6 – 25,4
NPK-Dünger (teilweise mit Spurennährstoffen)	172,0	1,0 – 1768,0
Schweinegülle konventionell	225,0	65,0 – 1374,0
Schweinegülle ökologisch	191,0	183,0 – 209,0
Rindergülle konventionell	54,0	10,2 – 746,0
Rindergülle ökologisch	25,0	5,9 – 82,0
Klärschlamm zur landwirtschaftlichen Verwertung	304,0	k.A.
Bioabfallkompost	58,0	k.A.
Gärrückstände flüssig	158,0	k.A.
Gärrückstände fest	53,0	k.A.

Tab. 5. Cu-Frachten in g/ha·a bei der konventionellen Bewirtschaftung von Ackerflächen (42 Modellregionen) und Grünland (3 Bewirtschaftungsformen) nach LAZAR und KNAPPE (2006) [MD = Mineraldünger, WD = Wirtschaftsdünger, WD-S = WD mit Schweinegülle, KS = Klärschlamm, Ko = Kompost, n.b. = nicht berechnet]

	MD	WD	WD-S	KS	Ko
Acker-Min.	11,3	8,8	246	282	98,6
Acker-Max.	34,6	220	391	514	398
Acker-Median	25,4	106	329	397	387
Acker-Mittelwert	25,2	109	312	402	361
Grünland-Mittelwert	23,7	112	n.b.	n.b.	n.b.

- Düngung mit Mineraldüngern
- Düngung mit Wirtschaftsdüngern, bei Bedarf ergänzt mit mineralischer Düngung
- Düngung mit Klärschlamm, bei Bedarf ergänzt mit mineralischer Düngung
- Düngung mit Bioabfallkompost, bei Bedarf ergänzt mit mineralischer Düngung

Je nach Strategie liegen die mit der Düngung eingetragenen Kupferfrachten im Mittel zwischen rund 25 und 400 g Cu/ha·a (Tab. 5).

GROENENBERG et al. (2006) berechneten einen Cu-Eintrag von 150-300 g/ha·a über Wirtschaftsdünger auf Grünland und Ackerstandorten; über mineralische Düngemittel werden ihren Berechnungen zufolge 10-35 g/ha·a Cu eingetragen. Hinzu kommt ein Eintrag von ca. 11 g/ha·a Cu über atmosphärische Deposition (GROENENBERG et al., 2006). OMRI (2001) berechnete einen Anstieg der Cu-Gehalte in der obersten Bodenschicht (0-5 cm) von ca. 0,5 mg/kg durch die Zufuhr von 1 kg Cu pro ha. Eine gute Übereinstimmung zwischen Zufuhr an Cu als Fungizid im Weinbau und der Cu-Anreicherung im Boden bestätigen die Untersuchungen von MAGALHAES et al. (1985).

Im Vergleich dazu sind die für den Einsatz Cu-haltiger Pflanzenschutzmittel im Ökolandbau erlaubten Frachten von maximal 3000 (deutsches Privatrecht – Verbands-

richtlinien) bzw. 6000 (EU-Recht) g Cu/ha·a um ein Vielfaches höher. Dies gilt auch für die im Strategiepapier angegebenen durchschnittlichen tatsächlichen Aufwandsmengen von 2500 g Cu/ha·a. Die auf ökotoxikologischer Basis abgeleitete zulässige Zusatzfracht nach BBodSchV liegt bei 360 g/ha·a Cu, d.h. rund ein Zehntel dessen, was die deutschen Ökoverbände als Pflanzenschutzmittel (PSM) erlauben.

Cu-Austräge

GROENENBERG et al. (2006) ermittelten Auswaschungsraten von 17-61 g Cu/ha·a aus landwirtschaftlich genutzten Böden. Die Auswaschungsraten beziehen sich auf den 0-10 cm Bodenhorizont für Grünland und die 0-30 cm Bodenschicht für Ackerland. Die Höhe der Auswaschung von Cu liegt damit im Bereich der Zufuhr über mineralische Düngung.

Cu-Anreicherung auf landwirtschaftlichen Böden sowie Cu-Auswaschung und der unvermeidliche Cu-Eintrag in benachbarte Ökosysteme und Wasserkörper ist aus den nachfolgenden Gründen kritisch zu bewerten: Gesteigerte Mengen an Cu, die dem Boden zugeführt wurden, reduzierten die mikrobielle Aktivität signifikant (EL-RAMADY, 2008).

Hiervon betroffen waren in der vorliegenden Untersuchung die Anzahl an heterotrophen Bakterien, Actinomyceten und Pilzen. EL-RAMADY (2008) fand zudem eine um bis zu 56% reduzierte Dehydrogenase-Aktivität bei Mais und 62% bei Raps nach Zufuhr gesteigerter Cu-Mengen. Die alkalische Phosphatase-Aktivität verringerte sich in den Böden um ca. 17% bei beiden Kulturen (EL-RAMADY, 2008). Die Ursache für die Toxizität von Cu auf Pilze wird in seiner Fähigkeit zur Denaturierung von Proteinen und Reduzierung der Enzymaktivität vermutet. Besondere Beachtung sollten den Untersuchungen von BERG et al. (2005) geschenkt werden, die eine signifikante Häufung antibiotika-resistenter Bakterienstämme auf Cu-behandelten Flächen nachweisen konnten. Die weitläufige Anwendung von Cu-Sulfat führte in den Untersuchungen von PIMENTAL (1981) zur vollständigen Eliminierung großer Regenwürmer.

KNOLLE (2008) fand in seinen Untersuchungen mit 102 µg Cu/L signifikant erhöhte Kupfergehalte in Trinkwässern im Vergleich zu Mineralwässern mit im Mittel 3,45 µg Cu/L und interpretierte dieses Ergebnis dahingehend, dass neben Kupferleitungen die Verwendung Cu-haltiger Düngemittel und Pflanzenschutzmittel einen bedeutenden Eintrittspfad darstellt. Insbesondere in Weinanbaugebieten in Hanglagen sollten nicht nur die Cu-Verluste über Auswaschung, sondern auch die über Erosion Beachtung finden. So ermittelten FARSANG et al. (2005) einen mittleren Anreicherungsfaktor von Cu in ausgewaschenen Sedimenten im Vergleich zum Boden von 1,15 in einem hügeligen Weinanbaugebiet in Ungarn. Nicht nur bei Böden, sondern auch bei Wasser ist eine Anreicherung von Cu kritisch zu betrachten, da erhöhte Mengen an Cu in Trinkwasser bei Säuglingen zu chronischer Kupfervergiftung und dadurch ausgelösten Lebererkrankungen führen können (KITTEL, 2006). Auch bei weniger kupferexponierten Personen beobachtete KITTEL (2006) eine echte Hypercuprämie.

Literatur

- AMBERGER, A., 1996: Pflanzenernährung. Stuttgart, Verlag Eugen Ulmer, ISBN 3-8252-0846-X.
- ANONYM, 1992: Klärschlammverordnung (AbfKlärV) vom 15. April 1992, BGBl. I S. 912, geändert am 6.3.1997, BGBl. I S. 446; geändert am 6.3.1997, BGBl. I S. 446 (I.VzÄ).
- ANONYM, 1998: Verordnung über die Verwertung von Bioabfällen auf landwirtschaftlich, forstwirtschaftlich und gärtnerisch genutzten Böden (Bioabfallverordnung - BioAbfV) vom 21. September 1998, BGBl. I S. 2955.
- ANONYM, 1999: Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) vom 12. Juli 1999 (BGBl. I, S. 1554).
- BERG, J., A. TOM-PETERSEN, O. NYBROE, 2005: Copper amendment of agricultural soil selects for bacterial antibiotic resistance in the field. *Letters Appl. Microbiol.* 40, 146-151.
- BERGMANN, W., 1993: Ernährungsstörungen bei Kulturpflanzen. Jena/Stuttgart, Gustav Fischer Verlag, ISBN 3-334-60414-4.
- CHRISTENSEN, P., 2008: Monitoring and meeting wine grape mineral nutrition needs in Santa Cruz district. http://www.vascm.org/pdf/GGTSPU-styx2.bba.de-25087-5866078-DAT/santa_cruz_nutrition2.pdf (extrahiert am 23.9.2008)
- EL-RAMADY, H., 2008: A contribution on the bio-actions of rare earth elements in the soil/plant environment. PhD thesis, TU-Braunschweig.
- FARSANG, A., G. KITKA, K. BARTA, 2005: Modelling of soil erosion and nutrient transport to serve watershed management: a case study in a subwatershed of Lake Velence in Hungary. *Geophysic. Res. Abstracts*, 7, 01921.
- FINCK, A., 2007: Pflanzenernährung und Düngung in Stichworten. Berlin/Stuttgart, Gebrüder Borntraeger Verlagsbuchhandlung, ISBN 978-3-443-03116-9.
- GROENENBERG, J.E., P.F.A.M. RÖMKENS, W. DE VRIES, 2006: Prediction of the long term accumulation and leaching of copper in Dutch agricultural soils: a risk assessment study. *Aterra-rapport* 1278, Wageningen.
- KITTEL, J., 2006: Symptome und Zeichen der chronischen Kupfervergiftung. *Diss. Med. Fak. München.*
- KNOLLE, F., 2008: Ein Beitrag zu Vorkommen und Herkunft von Uran in deutschen Mineral- und Leitungswässern. *Diss. TU Braunschweig*, (im Druck).
- KRATZ, S., J. REINHOLD, J. FLECKENSTEIN, E. SCHNUG, 2005: Abschlussbericht zum UBA-Vorhaben „Begrenzung von Schadstoffeinträgen bei Bewirtschaftungsmaßnahmen in der Landwirtschaft bei Düngung und Abfallverwertung – Teil 1: Stoffuntersuchungen“, FKZ 202 33 305 (Zusammenfassung veröffentlicht als UBA-Texte 30-07).
- LAZAR, S., F. KNAPPE, 2006: Vergleichende Auswertung von Stoffeinträgen in Böden über verschiedene Eintragungspfade. UBA F+E Vorhaben FKZ 203 74 275. *Endbericht* (unveröffentlicht).
- LABO, 2003: Hintergrundwerte für anorganische und organische Stoffe in Böden. <http://www.uba.de/boden-und-altlasten/boden/downloads/GGTSPU-styx2.bba.de-25087-5998126-DAT/Hintergrundwerte.pdf>
- LUNDGAARD, K., V. PROCHAZKA, N. FUCHS, 2002: Kupfer ist mehr als ein Schwermetall – Kupfer als Pflanzenschutzmittel im biologischen Rebbau. http://www.sektion-landwirtschaft.org/uploads/media/GGTSPU-styx2.bba.de-25087-6259652-DAT/Kupfer_ist_mehr_als_ein_Schwermetall_01.pdf.
- MAGALHAES, M.J., E.M. SEQUEIRA, M.D. LUCAS, 1985: Copper and zinc in vineyards of central Portugal. *Water, Air, and Soil Pollution* 26, 1-17.
- OMRI, 2001: Copper sulfate – Crops - for use as algicide and invertebrate pest control. *NOSB TAP Review* compiled by OMRI, pp. 1-17.
- PIMENTAL, D., 1981: *Handbook of pest management in agriculture*. Vol. III, page 53. CRC Press, Boca Raton, FL.
- SCHACHTSCHABEL, P., H.P. BLUME, G. BRÜMMER, K.H. HARTGE, U. SCHWERTMANN, 1998: SCHEFFER/SCHACHTSCHABEL – Lehrbuch der Bodenkunde. Stuttgart, Ferdinand Enke Verlag, ISBN 3-432-84774-2.
- SCHILLING, G., 2000: Pflanzenernährung und Düngung. Stuttgart, Verlag Eugen Ulmer, ISBN 3-8252-8189-2.
- SCHNUG, E., S. HANEKLAUS, 2008: Evaluation of the Relative Significance of Sulfur and Other Essential Mineral Elements in Oilseed Rape, Cereals, and Sugar Beet Production. In: *Sulfur: A Missing Link Between Soils, Crops, and Nutrition*. B. Crops and Sulfur. J. Jez (Ed), CSSA-ASA-SSSA (in press).
- STEINER, R., 1996: „Kupferabschlussspritzung nach wie vor aktuell“. *Der Badische Winzer* 7, 24.